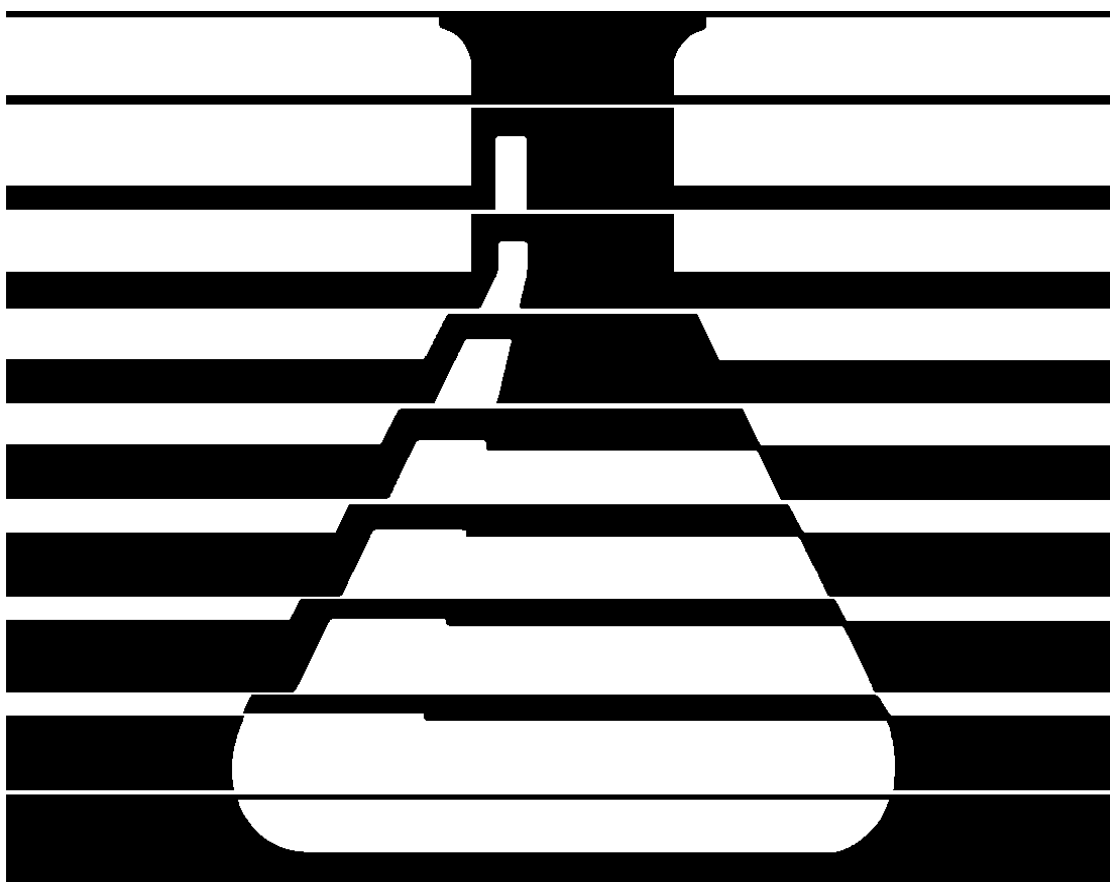


Band 8

34. Chemie-Olympiade 2002

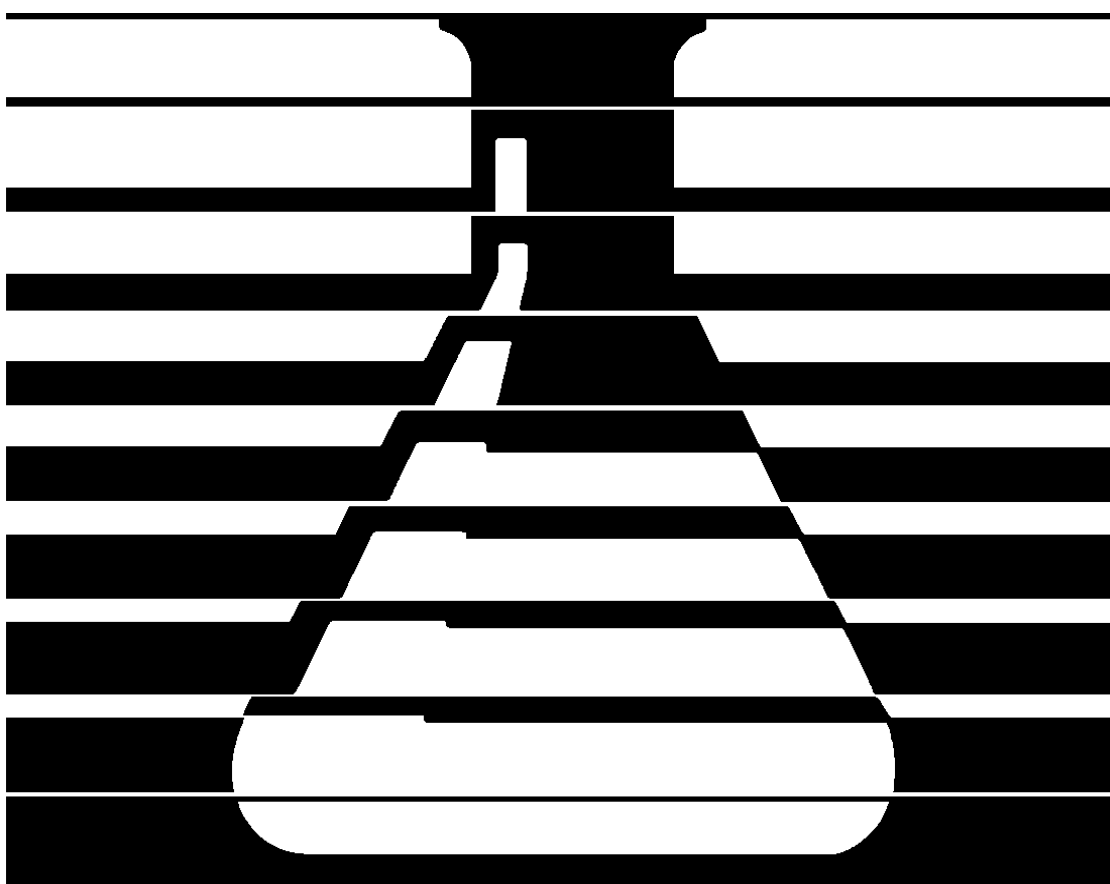
in Groningen





34. Chemie-Olympiade 2002

in Groningen



Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an Schülerinnen und Schüler der gymnasialen Oberstufe richtet. Es gibt dabei ein vierstufiges Auswahlverfahren, in dem sich die vier Besten für die Teilnahme an der internationalen Endrunde, die 2002 in Groningen stattfand, qualifizieren.

Das Auswahlverfahren für die deutsche Mannschaft wird im Auftrage des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie vom Leibnitz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften an der Universität Kiel (IPN) durchgeführt.

Verantwortlich für die Aufgaben des Auswahlverfahrens sind Dr. Wolfgang Bündler und Studiendirektor Wolfgang Hampe.

Die Aufgaben der ersten beiden Runden werden zu Hause gelöst - d.h. für ihre Bearbeitung steht ein großer Zeitraum zur Verfügung und es dürfen beliebige Bücher benutzt werden.

Im Gegensatz dazu müssen die Klausuren der folgenden Runden ohne Hilfsmittel (abgesehen von einem nicht programmierbaren Taschenrechner und einem Periodensystem) und innerhalb von fünf Zeitstunden geschrieben werden. Dieser Zeitraum reicht in der Regel nicht allen Teilnehmern zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglicht aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Olympiade 2002 in Groningen, Holland, zusammengestellt.

Weitere Informationen über die Chemie-Olympiade erhalten Sie im Internet:

www.fcho.de

In einem Anhang befinden sich die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Groningen.

Wolfgang Hampe, Dr. Wolfgang Bündler

Danksagung

Neben vielen Helfern, die Ideen zu Aufgaben lieferten, bin ich den Korrektoren, die Druckfehler, Fehler und Zweideutigkeiten in den Formulierungen bis hin zu Denkfehlern in den Lösungen aufspürten, sehr zu Dank verpflichtet. Besonders möchte ich dabei Prof. Dr. Carsten Schmuck, bei dem ich trotz großer Arbeitsbelastung immer ein offenes Ohr fand, sowie Christoph Lönarz und Mark Sevecka erwähnen.

Ohne die Mitarbeit der Landesbeauftragten und der vielen Mitgestalter der 3. und 4. Runde erreichte das Auswahlverfahren nicht seine Vielfältigkeit und sein Niveau. Dank sagen möchte ich dafür Thomas Bark, Stephan Bernadotte, Dr. Franziska Gröhn, PD Dr. Wolfgang Hampe (jun.), Christoph Kiener, Prof. Dr. Gerd Meyer, Prof. Dr. Carsten Schmuck, Dr. Günter Schumacher und vielen anderen.

Wolfgang Hampe

Kontaktadressen:

IPN, Universität Kiel, z.H. Dr.Bünder
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

Telefon: 0431-880-5013 (3168)
Fax: 0431-880-5468
email: buender@ipn.uni-kiel.de

StD. Wolfgang Hampe
Habichtweg 11
24147 Klausdorf

Telefon: 0431-79433
email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade

Christoph Jacob
Erlenweg 4
61138 Niederdorfelden

Telefon: 06101 - 33100
email: chjacob@web.de

Seite im Internet :

www.fcho.de

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 6
Zweite Runde	Seite 8
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 12
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 19
Vierte Runde (Theorie)	Seite 26
Vierte Runde (Praxis).....	Seite 38

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 42
Zweite Runde	Seite 47
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 54
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 63
Vierte Runde	Seite 70

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur	Seite 81
Lösungen	Seite 99
Praktische Klausur	Seite 104

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Groningen	Seite 110
--	-----------

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1

Eine gesättigte Carbonsäure wird aus 1,00 g eines primären Alkohols hergestellt. Die Ausbeute beträgt 80,6 %. Die gebildete Carbonsäure wird durch 99,0 cm³ Natronlauge ($c = 0,11 \text{ mol/L}$) neutralisiert.

- Geben Sie die Summenformel der gebildeten Carbonsäure an.*
- Zeichnen Sie ihre Strukturformel, wenn es Isomere gibt, geben Sie alle Strukturen und Namen an.*

Aufgabe 1-2

Bei $T = 298 \text{ K}$ ist ein zylindrisches Gefäß ($r = 1,10 \text{ m}$, $h = 2,00 \text{ m}$) bis 10 cm unterhalb des oberen Randes mit Wasser ($\text{pH} = 7,00$) gefüllt.

In dieses Gefäß fällt ein Tropfen ($V = 0,017 \text{ cm}^3$) reine Schwefelsäure ($\rho = 1,831 \text{ g/cm}^3$).

- Berechnen Sie den pH-Wert, nachdem gleichmäßige Verteilung erreicht wurde.*
- Wieviel Tropfen Eisessig (= reine Essigsäure, $\rho = 1,050 \text{ g/cm}^3$) müsste zu der Ausgangsportion Wasser gegeben werden, um die gleiche pH-Wertänderung hervorzurufen? Nehmen Sie gleiche Tropfengröße an.*

$\text{pK}_a(\text{HSO}_4^-) = 1,92$

$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$

Aufgabe 1-3

4 Proben von Legierungen (je 7 g) wurden in ein Labor gebracht. Leider hatten sich die Etiketten gelöst, sodass man nur noch wusste, dass es sich um Legierungen aus

Zn-Al, Zn-Cu, Fe-Cr, Zn-Mg handelte.

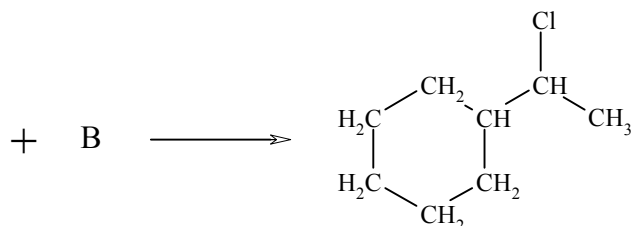
Es war außerdem bekannt, dass in allen Legierungen das Massenverhältnis 2 : 3 war, leider wusste man aber nicht, welchem Metall die 2, welchem die 3 zugeordnet werden muss.

Zur Identifikation wurde eine Probe mit überschüssiger Salzsäure zur Reaktion gebracht und das entstandene Wasserstoffvolumen festgestellt: 3,82 L bei 25°C und 1013 hPa.

Um welche Legierung handelte es sich?

Aufgabe 1-4

Die nachfolgende Cyclohexanverbindung C kann in einer einstufigen Reaktion aus genau zwei Verbindungen A und B in hoher Ausbeute dargestellt werden. (Zur Durchführung der Reaktion werden außer einem Lösungsmittel keine weiteren Reagenzien benötigt.)

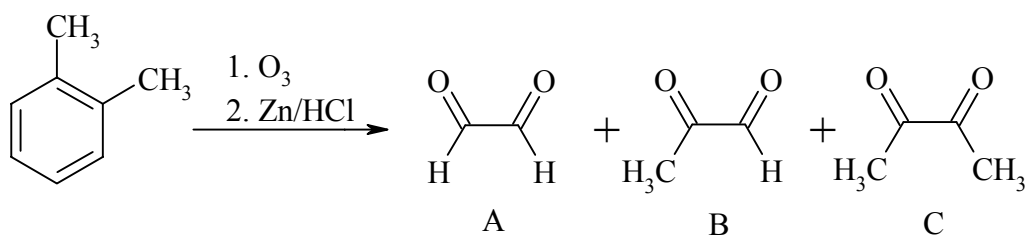


Die Summenformel der Verbindung A lautet C_8H_{14} .

1. Bestimmen Sie die beiden Ausgangsverbindungen A und B.
2. Begründen Sie die gute Ausbeute der Cyclohexanverbindung C, indem Sie den Reaktionsmechanismus der Reaktion skizzieren.

Aufgabe 1-5

In den dreißiger Jahren wurde 1,2-Dimethylbenzen (*o*-Xylol, siehe unten) durch eine Ozonolyse untersucht. Es wurden die folgenden Ozonolyseprodukte A, B und C erhalten:



1. In welchem Verhältnis erwarten Sie die obigen Ozonolyseprodukte A bis C bei *o*-Xylol? Begründen Sie Ihr Ergebnis.
2. Geben Sie einzelne Schritte der Ozonolyse allgemein wieder.

Zweite Runde

Aufgabe 2-1

1.Versuch: 1,984 g eines kristallwasserhaltigen Metallsalzes $\text{Me}_x\text{A}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ werden mit einem Überschuss SOCl_2 umgesetzt. Die bei der Reaktion entstehenden Gase werden mit einem trockenen Stickstoffstrom in eine Vorlage übergetrieben, mitgerissenes SOCl_2 wird dabei mit einer Kühlfalle abgetrennt. In der Vorlage befindet sich ausreichend wasserstoffperoxidhaltige Bariumchloridlösung. Es entstehen 11,669 g eines Niederschlags, der einen Schwefelgehalt von 13,74 Massenprozent hat.

2.Versuch: Eine weitere Probe des Salzes von 1,253 g wird in Wasser gelöst und auf 100cm^3 verdünnt. 20 cm^3 dieser Lösung werden mit Silbernitratlösung titriert ($c = 0,200\text{ mol/L}$), wobei ein Niederschlag entsteht. Der Endpunkt wird konduktometrisch festgestellt, Verbrauch $10,50\text{ cm}^3$. Die Masse des entstandenen Niederschlags beträgt 0,301 g

(Bei allen Angaben handelt es sich um Versuchsergebnisse)

Bestimmen Sie die mögliche(n) Summenformel(n) des Salzes.

Geben Sie dabei die abgestimmten Gleichungen der ablaufenden Reaktionen sowie alle Ihre Rechnungen und Überlegungen, die zur Lösung führen, an. Verwenden Sie bei Ihren Berechnungen alle gemachten Angaben.

Aufgabe 2-2

Stickstoffmonoxid ist einerseits ein Grundstoff für weitere Synthesen, andererseits ist es ein umweltschädliches Gas. Es zerstört die Ozonschicht durch katalytische Zersetzung von Ozon.

Herstellung von Stickstoffmonoxid

- a) *Geben Sie die Elektronenformel von Stickstoffmonoxid ggf. unter Berücksichtigung von Resonanzformeln an.*
- b) *Geben Sie an, wie Stickstoffmonoxid heute technisch hauptsächlich hergestellt und wozu es verwendet wird (mit Reaktionsgleichungen).
Geben Sie an, wie Stickstoffmonoxid im Labor hergestellt werden kann (mit Reaktionsgleichung)*

Die Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff im Lichtbogen war früher ein großtechnisches Verfahren zur Herstellung von Stickstoffmonoxid.

- c) *Zeigen Sie mit Hilfe der unten gegebenen Daten, dass diese Reaktion bei **Standardbedingungen** (298,15 K und 1,000 bar) nicht freiwillig abläuft (endergonisch ist). Berechnen Sie unter diesen Bedingungen die Gleichgewichtskonstante K_p . Begründen Sie qualitativ, warum die Synthese im Lichtbogen nennenswerte Ausbeuten ergibt.*

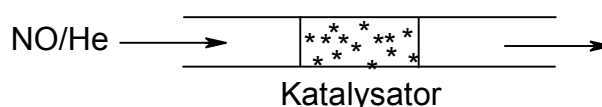
- d) Berechnen Sie K_p bei 1000 K, 2000 K, 3000 K, 4000 K und 5000 K. Nehmen Sie dazu vereinfachend an, dass sich ΔH und ΔS bei den höheren Temperaturen nicht verändern.
- e) Berechnen Sie, wieviel Volumenprozent Stickstoffmonoxid sich bei diesen Temperaturen aus normaler Luft (20% Sauerstoff, 80% Stickstoff) unter Gleichgewichtsbedingungen bilden.
- Stellen Sie die Volumenprozent Stickstoffmonoxid als Funktion der Temperatur grafisch dar.

Zersetzung von Stickstoffmonoxid

Neben der Wirkung auf die Ozonschicht wird Stickstoffmonoxid leicht zu Stickstoffdioxid oxidiert, das dann Teil des photochemischen Smogs ist. Es wird deshalb nach wirksamen Katalysatoren gesucht, die NO wieder in Sauerstoff und Stickstoff zerlegen.

Es wurde gefunden, dass ein Molekularsieb mit Kupfer ein wirksamer Katalysator des Zerfalls von NO ist. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass der damit katalysierte Zerfall von NO bei hohen Temperaturen und sehr kleinem Partialdruck eine Reaktion 1. Ordnung darstellt.

Katalysatoraktivitäten werden oft in Festbettreaktoren wie im unten gezeigten Bild untersucht.



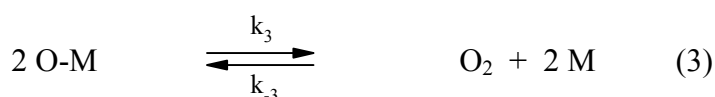
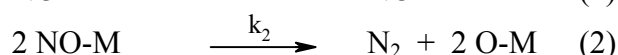
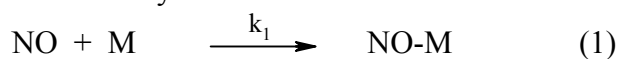
NO wird dabei zusammen mit einem inerten Gas, z.B. Helium, in das Katalysatorbett eingebracht, wo es dann reagiert. In einem Experiment, bei dem der Anteil von NO im Gasgemisch 4% betrug, waren die Durchflussrate $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ (bezogen auf Normbedingungen, 0°C und 1 bar) und die Aufenthaltsdauer im Katalysator 20 s. Dabei wurde festgestellt, dass in dieser Zeit bei 400°C bzw. bei 450°C durchschnittlich pro aktiver Katalysatorstelle 1,91 bzw. 5,03 Moleküle NO zersetzt wurden.

- f) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie für den Zerfall von NO. Geben Sie Ihren Rechenweg und die Voraussetzungen, die Sie bei der Rechnung machen, an.

Unter den Versuchsbedingungen von f) betrug der Gehalt an aktiven Stellen (Cu^+) auf der Oberfläche des Katalysators $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

- g) Berechnen Sie die Umsatzungsrate (in %) bei 450°C .

Der folgende Mechanismus wird für den Zerfall von NO vorgeschlagen, dabei sei M die aktive Stelle des Katalysators:



Die Adsorption von NO ist gering, deshalb kann die Konzentration von NO-M bei der Gesamtkonzentration aller Spezies von M vernachlässigt werden.

- h) Zeigen Sie, dass dieser Mechanismus bei sehr kleinem Sauerstoffpartialdruck zu einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für den Zerfall von NO führt.

Tabelle (Daten bei Standardbedingungen 298,15 K und 1,000 bar):

	N ₂	O ₂	NO
ΔH_f^0 in kJ/mol	0	0	90,25
S_f^0 in J/mol·K	191,61	205,13	210,76

Aufgabe 2-3

Gegeben ist eine komplexe organische Verbindung X der Summenformel C₁₅₀H₂₁₆O₉, die Gegenstand von synthetischen und theoretischen Untersuchungen ist. Die Verbindung X gehört zur Familie der sogenannten Annulene. Es handelt sich bei X um ein Derivat des [24]-Annulen.

- Zeichnen Sie jeweils eine der möglichen Lewisstrukturen von [4]-Annulen, [6]-Annulen, [8]-Annulen und [10]-Annulen und bezeichnen Sie diese nach IUPAC.
- Warum bilden z. B. das [12]-Annulen und das [16]-Annulen besonders stabile Di-Anionen?

Im Folgenden ist eine Syntheseroute für X beschrieben:

Verbindung A ist ein mit drei gleichen n-Alkylgruppen (R = C₁₀H₂₁) veretherter aromatischer Aldehyd der Summenformel C₃₇H₆₆O₄. Aus dem NMR-Spektrum erhält man folgende Informationen: A ist ein symmetrisches Molekül und die Alkoxygruppen OR sind benachbart. A reagiert mit Methylmagnesiumbromid zur racemischen Verbindung B. Verbindung B reagiert mit (C₆H₅)₃P·HBr in einer Substitutionsreaktion unter Wasserabspaltung zur salzartigen Verbindung C.

- Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis C.

Ein zweiter Synthesebaustein F kann ausgehend von 7-Brom-1-methylnaphthalin (D) dargestellt werden. Verbindung D reagiert mit N-Bromsuccinimid (NBS) zu Verbindung E mit einer Molmasse von 300,00 u. E wird mit Nitropropan in alkalischem Medium zum Aldehyd F mit der Summenformel C₁₁H₇BrO umgesetzt. F reagiert mit C in einer Wittig-Reaktion zu zwei isomeren Verbindungen G₁ und G₂. Durch Bestrahlung von G₁ und G₂ bildet sich unter oxidativem Ringschluß eine einzige Verbindung H. Verbindung H wird mit Butyllithium und Dimethylformamid umgesetzt zu Verbindung I mit einer Molmasse von 739,1 u. Verbindung I zeigt im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 9,5 ppm eine Protonenresonanz. I wird mit Anilin zu J umgesetzt. Drei Moleküle J kondensieren schließlich im alkalischen zu dem Zielmolekül X.

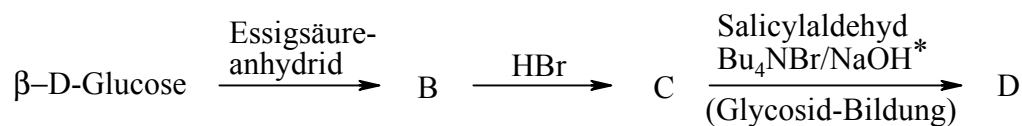
Die sich dabei bildenden Doppelbindungen sind alle trans-konfiguriert.

- c) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen D bis X.
 d) Warum reagieren beide Isomere G_1 und G_2 zur einzigen Verbindung H?

Aufgabe 2-4

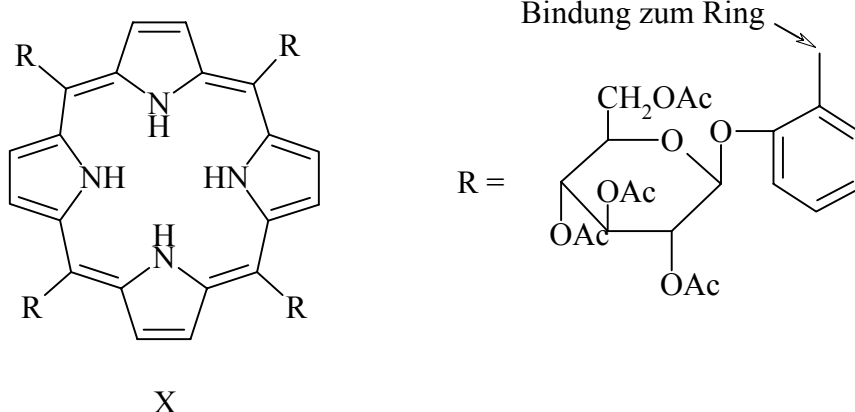
Nachfolgend wird die organische Synthese einer biochemisch aktiven Substanz beschrieben. (Stickwort: drug – delivery). Die Substanz ist in der Lage, direkt in kranke Zellen einzudringen und die Zellen abzutöten.

Synthese der Substanz:



(* = Tetrabutylammoniumbromid in Natronlauge als Lösungsmittel)

Verbindung D reagiert mit Pyrrol in Dichlorethen in einer Kondensationsreaktion zur gesuchten Substanz X.



- a) Geben Sie die Strukturformeln (nach Haworth) der Verbindungen B, C und D wieder.
 b) Geben Sie für die Kohlenstoffatome C1 und C2 der $\beta\text{-D-Glucose}$ an, ob R- oder S-Konfiguration vorliegt.
 c) Welche Struktur hat $\alpha\text{-D-Galactose}$ (Haworth-Formel)? Worin unterscheiden sich $\alpha\text{-D-Galactose}$ und $\beta\text{-D-Glucose}$?
 d) Erklären Sie, warum Substanz X zuerst hydrolysiert werden muß, bevor sie in der Lage ist, in die Zelle einzudringen.

Dritte Runde, Klausur 1

Für die beiden Klausuren der 3.Runde steht die folgende Formelsammlung und ein Periodensystem zur Verfügung:

FORMELN und DATEN

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = - \Delta E \cdot z \cdot F$$

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K_{th}$$

$$S^0(T) = S^0(298) + C_p \cdot \ln(T/298)$$

$$K_{th} = K_p \cdot p_o^{-\Delta n};$$

$$K_{th} = K_c (\text{mol/l})^{-\Delta n}$$

$$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = -\Delta H/R \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Nernstsche Gleichung: $E = E_0 + R \cdot T/z \cdot F \cdot \ln (c_{Ox}/c_{Red})$

Sonderformen für Metalle

$$c_{Red} = 1 \text{ mol/L}$$

für Nichtmetalle

$$c_{Ox} = 1 \text{ mol/L}$$

Geschwindigkeitsgesetze

0.Ordnung $c = c_o - k \cdot t$

1.Ordnung: $c = c_o \cdot e^{-k_1 \cdot t}$

2.Ordnung $c^{-1} = k_2 \cdot t + c_o^{-1}$

Arrhenius Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}$$

mit A Stoßfaktor, präexponentieller Faktor,

E_a Aktivierungsenergie

Braggsche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin \vartheta$$

Lambert-Beersches Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

mit ε molare Extinktion

d Länge der Küvette

c Konzentration des farbigen Stoffes

Henrysches Gesetz für die Auflösung von Gasen in Wasser ($A(g) \rightleftharpoons A(aq)$)

$$K_H = \frac{c(A(aq))}{p(A(g))}$$

K_H : Henrykonstante

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$F = 96487 \text{ Cmol}^{-1}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$p_o = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Aufgabe 3-1

Geben Sie bei den folgenden Fragen die Buchstaben der richtigen Antwort(en) an!

a) Gegeben seien die folgenden Standardreduktionspotentiale: $\text{Cu}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} : + 0,52\text{V}$, $\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} : + 0,15\text{V}$, $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})} : - 0,41\text{V}$. Welche Kombination ergibt bezogen auf diese Werte die größte Spannung?				
A) Cu^+ und Sn^{2+}	B) Cu^+ und Cr^{2+}	C) Cu und Sn^{4+}	D) Cu^+ und Cr^{3+}	E) Sn^{4+} und Cr^{2+}

b) Gegeben seien die Umschlags-pH-Werte einiger Indikatoren. Welcher Indikator sollte bei der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure benutzt werden?			
A) 2,4-Dinitrophenol: 3,5	B) Bromthymolblau: 7,0	C) Kresolrot: 8,0	D) Alizarinengelb: 11,0

c) Welches Kation (in 0,1 M Lösung) ergibt mit jedem der gegebenen Anionen (je in 0,1 M Lösung) einen Niederschlag? Anionen: OH^- CO_3^{2-} SO_4^{2-}				
A) Ba^{2+}	B) Fe^{2+}	C) Mg^{2+}	D) Pb^{2+}	E) Cu^{2+}

d) Welches Element der 3. Gruppe ist den anderen am wenigsten ähnlich?				
A) B	B) Al	C) Ga	D) In	E) Tl

e) Oxalsäuredihydrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wird oft zur Einstellung von Natriumhydroxidlösungen benutzt. Mögliche Gründe: Es ist zweiprotonig (I), es ist eine stabile Verbindung, die an der Luft gewogen werden kann (II), es ist in reiner Form erhältlich (III). Was gilt?			
A) nur (III)	B) nur (I) und (II)	C) nur (II) und (III)	D) (I), (II) und (III)

f) Wasser kondensiert an einer Scheibe (I), Zucker löst sich in Wasser (II), CaCO_3 zerfällt in CaO und CO_2 (III), Für welche dieser Prozesse ist ΔS negativ?			
A) nur (I)	B) nur (I) und (II)	C) nur (II) und (III)	D) (I), (II) und (III)

g) Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ beträgt bei einer bestimmten Temperatur 278. Wie groß ist K für die Reaktion $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ bei der gleichen Temperatur?			
A) $1,8 \cdot 10^{-3}$	B) $3,6 \cdot 10^{-3}$	C) $6,0 \cdot 10^{-2}$	D) $1,4 \cdot 10^{-3}$

h) Wird NO_2 in einen Behälter gefüllt, stellt sich das Gleichgewicht $2\text{NO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$ schnell ein. Bei gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur und Erniedrigung des Druckes wird die Farbe dunkler. Welche der folgenden Aussagen ist danach richtig?			
A) Die beschriebene Reaktion ist exotherm und NO_2 hat eine dunklere Farbe als N_2O_4			
B) Die beschriebene Reaktion ist exotherm und N_2O_4 hat eine dunklere Farbe als NO_2			
C) Die beschriebene Reaktion ist endotherm und NO_2 hat eine dunklere Farbe als N_2O_4			
D) Die beschriebene Reaktion ist endotherm und N_2O_4 hat eine dunklere Farbe als NO_2			

Aufgabe 3-2

Ein Salzhydrat (= Kristallwasser enthaltendes Salz) enthält 7,04% Wasserstoff, 4,20% Kohlenstoff und 16,07% eines unbekannten Elementes A (alle Angaben in Massenprozent w/w). Beim Erhitzen auf 400°C bildet sich ein Oxid, das 25,81% Sauerstoff enthält. Erhitzt man das Salzhydrat auf niedrigere Temperaturen entsteht ein Zwischenprodukt, das 11,33% Kohlenstoff, 43,33% A und 45,29% Sauerstoff enthält.

- Bestimmen Sie die chemischen Formeln des Oxids, des Zwischenproduktes und des Salzhydrates.
- Geben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Bildung des Zwischenproduktes und die Bildung des Oxids aus dem Zwischenprodukt an.

Aufgabe 3-3

Für diese Aufgabe werden die folgenden Abkürzungen benutzt:

$^+ \text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$: Gly $^+$, $^+ \text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$: Gly, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$: Gly $^-$.

Gegeben seien die folgenden Säurekonstanten: $K_{a1}(\text{Gly}^+) = 4,6 \cdot 10^{-3}$ und $K_{a2}(\text{Gly}) = 2,5 \cdot 10^{-10}$. Es sollen Lösungen von Glycin (Gly), Glycinhydrochlorid (Gly $^+\text{Cl}^-$) und vom Natriumsalz des Glycins (Na $^+\text{Gly}^-$) zur Verfügung stehen, jede jeweils mit der Konzentration 0,200 mol/L.

- Berechnen Sie den pH-Wert der Gly-Lösung.
- Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung, die durch Mischen von gleichen Volumina der Gly-Lösung und der Gly $^-$ -Lösung entstand.
- Bestimmen Sie den pH-Wert der Gly $^+$ -Lösung.
- Es soll eine Pufferlösung mit dem pH-Wert 9 hergestellt werden. Dazu wird eine Lösung von NaOH ($c = 1,00 \text{ mol/L}$) zu 100 mL Gly-Lösung gegeben. Berechnen Sie das Volumen der NaOH-Lösung, das zugegeben werden muss.

Aufgabe 3-4

Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) zersetzt sich bei 400 K in der Gasphase. Dabei entstehen $\text{CO}_2(\text{g})$ und Ameisensäure ($\text{HCOOH}(\text{g})$). Die Kinetik dieser Reaktion wurde in einem geschlossenen Gefäß durch die Messung des Gesamtdruckes nach einer konstanten Zeit untersucht. Dies erfolgte bei verschiedenen Ausgangsdrücken der Oxalsäure wie in der Tabelle angegeben.

$p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ in hPa bei $t = 0 \text{ s}$	p_{gesamt} in hPa nach $t = 2,0 \cdot 10^4 \text{ s}$
6,67	9,59
9,33	13,37
11,24	16,01

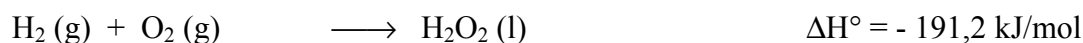
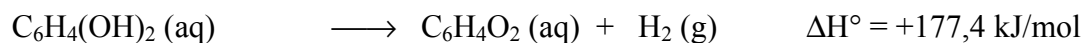
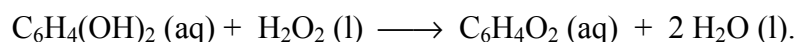
- Geben Sie das Reaktionsschema an.

- b) Prüfen Sie, ob es sich bei dieser Reaktion um ein Geschwindigkeitsgesetz 0., 1. oder 2.Ordnung handelt. Nehmen Sie alle drei Prüfungen vor.

Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante (mit Einheiten) und geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz an.

Aufgabe 3-5

Der Bombardierkäfer bekämpft seine Feinde, indem er sie mit einer Lösung von Chinon beschießt. Diese Lösung wird durch eine explosionsartig ablaufende Reaktion erzeugt:



- a) Konstruieren Sie aus den angegebenen Daten eine Reaktionsfolge, aus der mittels des Hessschen Satzes ΔH für diese Reaktion berechnet werden kann und berechnen Sie ΔH .

- b) Gegeben sind die Standardbildungsenthalpie von Silber(I)-oxid $\Delta H_f^\circ = -31,05 \text{ kJ/mol}$ und die Entropieänderung für den Zerfallsprozess $\Delta S^\circ = 66,3 \text{ J/(Kmol)}$.

(i) Berechnen Sie die Freie Enthalpie (Gibbs-Energie, ΔG) für die thermische Zersetzung von Silber(I)-oxid bei 298 K.

(ii) Bei welcher Temperatur ist diese Reaktion spontan?

(Betrachten Sie ΔH_f° und ΔS° hier als temperaturunabhängig)

Für die Reaktion $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$ gilt bei 298 K und 1 bar

$$\Delta G_f^\circ (\text{CO}) = -137,3 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f^\circ (\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) = -394,4 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -394,5 \text{ kJ/mol}$$

- c) (i) Berechnen Sie K_p bei 298 K.
(ii) Berechnen Sie K_p bei 1073 K.

(Betrachten Sie auch hier ΔH_f^0 und ΔS^0 als temperaturunabhängig)

Aufgabe 3-6

Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei getrennten Halbzellen, die durch eine Salzbrücke verbunden sind. Die linke Seite (bezogen auf das Zelldiagramm) besteht aus einem Zinkstab, der in eine 0,200 M Zinknitratlösung eintaucht, die rechte aus einem Silberstab, der in eine 0,100 M Silbernitratlösung eintaucht. Jede der beiden Lösungen hat das Volumen $V = 1,00 \text{ L}$ und eine Temperatur von 25°C .

- Geben Sie ein Zelldiagramm und die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen an. Geben Sie an, wo Oxidation, wo Reduktion stattfindet.
- Berechnen Sie die Elektromotorische Kraft (EMK) der Zelle und geben Sie bei Zellentladung ablaufende Gesamtreaktion an.

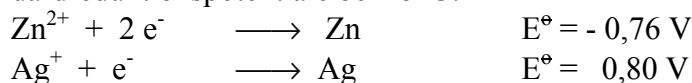
Nehmen Sie an, die Zelle kann sich ganz entladen und Zink ist im Überschuss vorhanden.

- Berechnen Sie für diesen Fall die insgesamt transportierte Ladung (in Coulomb)

In einem anderen Versuch wurde die ursprüngliche Zelle genommen und 0,300 mol festes Kaliumchlorid in die rechte Halbzelle gegeben. Es bildete sich ein Niederschlag von Silberchlorid und die EMK änderte sich. Sie betrug jetzt 1,04 V. Nehmen Sie an, dass bei dieser Operation keine Volumenänderung stattgefunden hat.

- Berechnen Sie aus diesen Daten das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid. (Das Ergebnis stimmt nicht mit dem in 3-7 gegebenen Wert überein)

Standardreduktionspotentiale bei 25°C :



Aufgabe 3-7

- In einem Becherglas wird destilliertes Wasser auf ein Pulver, das ein Gemisch aus Silberiodid und Silbernitrit ist, gegossen.

Berechnen Sie die Konzentrationen von Silber-, Iodid- und Nitriten, nachdem sich in der Lösung das Gleichgewicht eingestellt hat.

- 3,4000 g Silbernitrat werden in ein Becherglas gegeben, in dem sich 100 cm^3 einer Lösung von Kaliumchlorid und Kaliumiodid befinden. Die Anfangskonzentration jedes dieser beiden Salze betrug $0,050 \text{ mol/dm}^3$.

Berechnen Sie die Konzentrationen von Silber-, Chlorid- und Iodidionen im Gleichgewicht.

Löslichkeitsprodukte $K_L(\text{AgNO}_2) = 5,86 \cdot 10^{-4}$ $K_L(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$ $K_L(\text{AgI}) = 1,50 \cdot 10^{-16}$.

Aufgabe 3-8

Die Elementaranalyse eines reinen Kohlenwasserstoffs mit einer Einwaage von $m = 0,68 \text{ g}$ ergab $2,20 \text{ g CO}_2$ und $0,72 \text{ g H}_2\text{O}$. Die relative Dampfdichte des Kohlenwasserstoffes gegenüber Wasserstoff beträgt 34. Die Verbindung entfärbt Bromwasser.

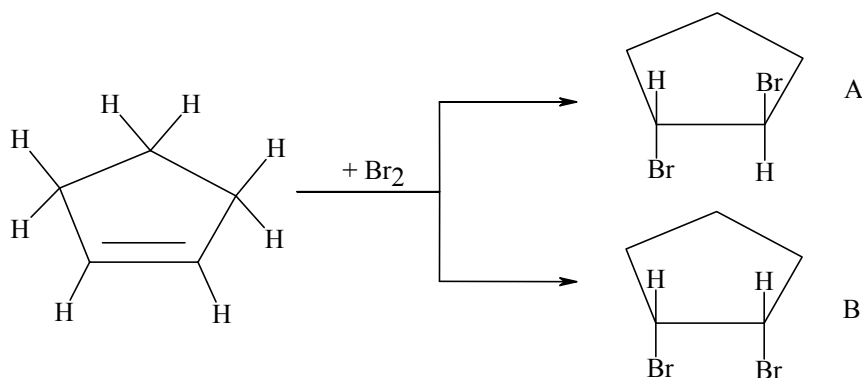
- Ermitteln Sie die Summenformel der Verbindung.
- Zeichnen Sie mindestens 10 Strukturisomere, die zu der ermittelten Summenformel passen. Bezeichnen Sie die Verbindungen nach IUPAC. Zeichnen Sie mögliche Stereoisomere zu den einzelnen Strukturisomeren.

In weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß genau 1 Äquivalent Wasserstoff quantitativ mit dem gesuchten Kohlenwasserstoff reagiert. Das Massenspektrum zeigt keinen Peak bei $M - 15$ (M = Masse des Molekülions).

- Um welche Verbindung handelt es sich demnach?

Aufgabe 3-9

Die Addition von Brom (Br_2) an Cyclopenten könnte prinzipiell zu den folgenden zwei Produkten führen (evtl. Enantiomere sind nicht aufgeführt):



Führt man die Reaktion durch, findet man dagegen nur das Produkt A vor, bei welchem die beiden Bromsubstituenten auf den verschiedenen Seiten des Ringes liegen.

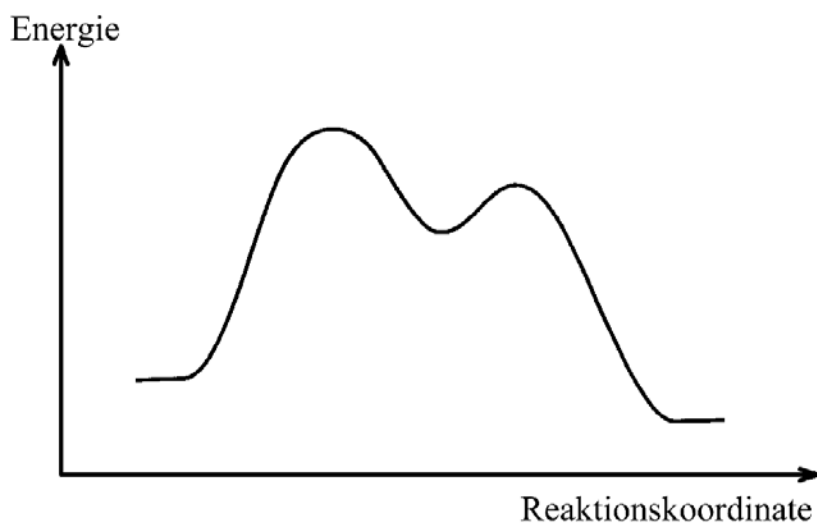
- Geben Sie den IUPAC-Namen der Verbindung A wieder. Beachten Sie dabei die räumliche Anordnung der Bromsubstituenten.
- Machen Sie einen Vorschlag für den Reaktionsmechanismus, der spezifisch zu Produkt A führt. Formulieren Sie das entscheidende Zwischenprodukt und bezeichnen Sie es.
- Welche(s) Produkt(e) entsteht (entstehen), falls 1,2-Dimethylcyclohexen mit Chlor umgesetzt wird? Schreiben Sie das entsprechende Reaktionsschema nieder.

- d) Welche(s) Produkt(e) entsteht (entstehen), falls 1,2-Dimethylcyclohexen mit HCl umgesetzt wird? Schreiben Sie das entsprechende Reaktionsschema nieder. Begründen Sie Ihr Reaktionsschema, indem Sie einen entsprechenden Reaktionsmechanismus formulieren.

Aufgabe 3-10

Elektrophile aromatische Substitution führt von Benzol aus zu einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen ausgehend von Benzol, die zu
 1) Brombenzol
 2) Ethylbenzol
 3) Nitrobenzol führen.
- b) Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Umsetzung zu Brombenzol wieder. Formulieren Sie dabei auch die zwischenzeitlich entstehende instabile Zwischenstufe. Wie nennt man eine derartige Zwischenstufe?
- c) Zeichnen Sie in einem Energiediagramm einer elektrophilen Substitution die Ausgangsverbindungen, das instabile Zwischenprodukt und das Endprodukt der Reaktion zu Brombenzol ein. Erläutern und begründen Sie Ihre Entscheidung.



Hat das Benzol bereits einen Substituenten und soll weiter substituiert werden, gibt es verschiedene Möglichkeiten. So ergibt die Nitrierung von Propylbenzol sowohl 1-Nitro-2-propylbenzol (ca. 60 %) wie auch 1-Nitro-4-propylbenzol (ca. 35 %). Auf der anderen Seite würde eine entsprechende Alkylierung von Nitrobenzol zu 1-Nitro-3-propylbenzol führen.

- d) Begründen Sie diese Bildung der zwei Möglichkeiten der Zweitsubstitution, indem Sie die jeweiligen instabilen Zwischenverbindungen der Reaktion formulieren.
- e) Formulieren Sie die Synthese von 4-Brom-1-nitro-2-propylbenzol aus Benzol. Beschreiben Sie die Probleme, die die Synthese beinhaltet und einen möglichen Lösungsweg.

Dritte Runde, Klausur 2

(Es stand dieselbe Formelsammlung wie bei Klausur 1 und ein Periodensystem zur Verfügung)

Aufgabe 3-11

Für die Reaktion $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ soll die Gleichgewichtskonstante K bestimmt werden.

Man kann dazu die unterschiedliche UV-Absorption der Ionen CrO_4^{2-} und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bei $\lambda = 345 \text{ nm}$ ausnutzen und mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes die Konzentrationen bestimmen.

Eine bestimmte Menge Kaliumdichromat wurde in Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 1 L verdünnt und bei dem jeweils gegebenen pH-Wert gepuffert. Dann wurde die Extinktion in einer 1 cm langen Küvette gemessen:

$$\text{pH} = 1,0 \quad n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad E = 0,214$$

$$\text{pH} = 12,0 \quad n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad E = 0,736$$

$$\text{pH} = 5,6 \quad n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad E = 0,827$$

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K .

Aufgabe 3-12

Nickelcarbonyl kann man durch Überleiten von Kohlenmonoxid über feinverteiltes Nickel bei 50°C herstellen (Mondprozess): $\text{Ni(s)} + 4 \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$.

Umgekehrt zerfällt Nickelcarbonyl bei 250°C wieder. Auf diese Weise kann sehr reines Nickel hergestellt werden.

- Geben Sie die Oxidationszahl von Nickel in Nickeltetracarbonyl an.
- Geben Sie einen Term für die Berechnung von K_p für den Zerfall von Nickeltetracarbonyl an. Welche Einheit hat K_p ?
- Auf welchen Anteil der ursprünglichen Konzentration muss die von Kohlenmonoxid zurückgegangen sein, wenn die Konzentration von Nickeltetracarbonyl im Gleichgewicht halbiert ist?

Eine Möglichkeit Kohlenmonoxid industriell herzustellen besteht darin, eine Mischung aus Erdgas und Wasserdampf bei 1100°C unter Druck über einen Nickelkatalysator zu schicken. Eine äquimolare Mischung aus Wasserdampf und Methan mit einem Gesamtdruck von 10 bar wird bei konstantem Druck bis zur Gleichgewichtseinstellung sich selbst überlassen. Die Gleichgewichtsmischung enthält 22 Volumen-% Kohlenmonoxid (CO).

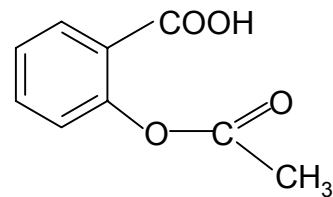
- Berechnen Sie K_p .

Zwei binäre Carbonylverbindungen sind Fe(CO)_5 und Ru(CO)_5 .

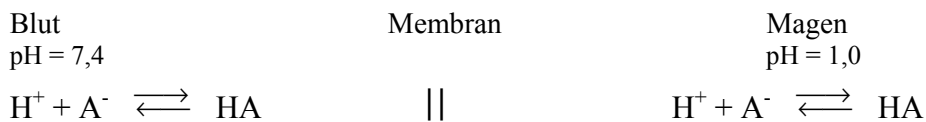
- e) Leiten Sie eine Beziehung zwischen der Elementnummer des Metalls (z_m), der Elementnummer des nachfolgenden Edelgases (z_{gas}) und der Zusammensetzung des Metallcarbonyls $Me(CO)_y$ her.
- f) Benutzen Sie diese Beziehung, um die Formeln für Chrom- bzw. Wolframcarbonyl aufzustellen.

Aufgabe 3-13

Aspirin ist ein allgemein genutztes Medikament um Fieber zu senken, Schmerzen zu stillen, das Herzinfarktrisiko zu mindern und anderes mehr. Chemisch betrachtet ist es eine schwache organische Säure HA ($pK_a = 3,0$), leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser. Die Struktur ist angegeben.



Ein Modell, wie Aspirin ins Blut kommt, wird durch die folgende Skizze beschrieben:



Dabei wird angenommen, dass die Ionen H^+ und A^- die dünne Membran des organischen Gewebes nicht durchdringen können, wohl aber die Moleküle HA. Danach stellt sich ein Gleichgewicht ein, so dass auf beiden Seiten der Membran die gleiche Konzentration an HA vorliegt. Wegen der unterschiedlichen Protolyse ist aber die verfügbare Konzentration des Medikaments $[c(A^-) + c(HA)]$ im Blut und im Magen unterschiedlich.

- a) Berechnen Sie das Verhältnis $\frac{\text{verfügbare Konzentration im Blut}}{\text{verfügbare Konzentration im Magen}}$.

Wird Aspirin in Natronlauge gegeben, zerfällt es in Salicylat und Acetat.

- b) Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für diese Hydrolyse an.

Um den Gehalt von Aspirin in Tabletten zu bestimmen wird der folgende Weg beschritten: 10 Tabletten mit der Gesamtmasse $m = 4,950$ g werden pulverisiert. 1,24 g dieses Pulvers werden in 50,0 mL Natronlauge ($c = 0,450$ mol/L) am Rückflusskühler bis zur vollständigen Umsetzung gekocht. Die Lösung wird in einen 100 mL Messkolben überführt und bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Es werden dann mehrmals 20,00 mL Portionen (Aliquots) mit Salzsäure ($c = 0,500$ mol/L) gegen Phenolphthalein als Indikator titriert.

Verbrauchte Mengen Salzsäure: $V_1 = 5,40$ mL, $V_2 = 5,35$ mL, $V_3 = 5,40$ mL.

- c) Geben Sie den ungefähren Umschlagspunkt (-bereich) von Phenolphthalein an. Berechnen Sie den Aspiringehalt der Tabletten.

($pK_{a1}(\text{Salicylsäure}) = 2,98$, $pK_{a2}(\text{Salicylsäure}) = 13,1$, $pK_a(\text{Essigsäure}) = 4,78$).

Aufgabe 3-14

Es gibt verschiedene Typen von Leuchtkörpern, bei denen Licht dadurch erzeugt wird, dass in einer mit Quecksilberdampf gefüllten Röhre eine Gasentladung erzeugt wird. Es wurde gefunden, dass die Lichterzeugung optimal ist, wenn der Quecksilberdampfdruck (p_{Hg}) in der Gasentladungsröhre zwischen 1 und 4 Pa liegt. In einem Typ A von solchen Leuchtkörpern wird der Quecksilberdampf durch einen Tropfen von flüssigem Quecksilber in der Röhre erzeugt.

Für die Änderung der Gibbs-Energie für den Vorgang $\text{Hg}_{(l)} \longrightarrow \text{Hg}_{(g)}$ gilt die Formel

$$\Delta G_{\text{Verdampf.}} = \Delta H_{\text{Verdampf.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{p^0} \quad \text{mit} \quad \Delta H_{\text{Verdampf.}}^0 = 61,5 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

$$p^0 = 1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

Die Siedetemperatur von Quecksilber beträgt 357° C, die Erstarrungstemperatur – 39° C.

- a) Berechnen Sie aus den gegebenen Angaben $\Delta S_{\text{Verdampf.}}^0$ für den Vorgang $\text{Hg}_{(l)} \longrightarrow \text{Hg}_{(g)}$ bei dem Druck von 1 bar.

(Sollten Sie Aufgabe a) nicht lösen können, gehen Sie bei den weiteren Aufgaben von $\Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 = 97 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ aus. Das ist aber nicht der Wert, der sich bei der Berechnung in a) ergibt.)

- b) Berechnen Sie das Temperaturintervall, in dem eine Lampe des Typs A mit einem Quecksilbertropfen optimale Lichtausbeute besitzt.
Berechnen Sie den Quecksilberdampfdruck in einer solchen Lampe bei 25° C.
Gehen Sie bei diesen Berechnungen immer von einem Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigem Quecksilber aus.

Da die Innentemperatur eines Typs B dieser Art von Leuchtkörpern höher ist als die in Typ A, wird nicht reines Quecksilber sondern eine Lösung von Quecksilber in einem anderen Metall wie z.B. Indium verwendet. Diese Lampen sind als Energiesparlampen im Handel. Für die Auflösung von flüssigem Quecksilber in flüssigem Indium, also für

$$\text{Hg}_{(l)} \longrightarrow \text{Hg}(\text{In})_{(l)} \quad \text{gilt} \quad \Delta G_{\text{Lös.}} = \Delta H_{\text{Lös.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln \chi_{\text{Hg}} \quad \text{mit}$$

$$\Delta H_{\text{Lös.}}^0 = -9000 \text{ J/mol}, \quad \chi_{\text{Hg}} = \text{Molenbruch von Hg in der flüssigen In-Hg-Legierung}$$

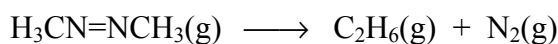
- c) Geben Sie eine Gleichung für die Änderung der Gibbs-Energie für die Verdampfung von flüssigem Quecksilber aus einer flüssigen In-Hg-Legierung mit χ_{Hg} an, also für den Vorgang $\text{Hg}(\text{In})_{(l)} \longrightarrow \text{Hg}_{(g)}$.
- d) Es sei $\chi_{\text{Hg}} = 0,03$. Berechnen Sie das Temperaturintervall, in dem eine Lampe des Typs B optimale Lichtausbeute besitzt.
Berechnen Sie den Quecksilberdampfdruck in einer solchen Lampe bei 25° C unter der Annahme, dass die Legierung bei dieser Temperatur nicht erstarrt.
Gehen Sie bei diesen Berechnungen immer von einem Gleichgewicht zwischen der flüssigen In-Hg-Legierung und gasförmigem Quecksilber aus.

Tatsächlich erstarrt die In-Hg-Legierung knapp unter der Erstarrungstemperatur von reinem Indium bei 156°C. Dann löst sich Quecksilber in dem Indiumkristall. Die intermolekularen Kräfte zwischen Quecksilber und Indium im Kristall und in der Lösung sollen als gleich angenommen werden.

- e) *Geben Sie an und begründen Sie, ob der Quecksilberdampfdruck bei 25° C unter diesen Bedingungen größer, kleiner oder gleich dem in Aufgabenteil d) für diese Temperatur berechneten ist.*
- f) *Geben Sie einen Grund dafür an, warum in solchen Lampen immer Quecksilberlegierungen benutzt werden, die knapp unterhalb der Arbeitstemperatur erstarren.*

Aufgabe 3-15

Der thermische Zerfall von Azomethan (Verbindung A) erfolgt nach der Gleichung



Der Zerfall wird in einem Gefäß mit konstantem Volumen bei 298,0° C durchgeführt. Der Gesamtdruck im Gefäß nach verschiedenen Zeiten ist in der Tabelle zu sehen:

t in Minuten	10,0	21,0	35,0	□
p _{gesamt} in hPa	655,7	731,6	812,7	1148,4

Bei t = 0 Minuten befindet sich nur Azomethan im Kolben.

- a) *Zeigen Sie, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Berechnen Sie den Durchschnittswert der Geschwindigkeitskonstanten bei 298,0 °C.*
- b) *Die Halbwertszeit von Azomethan bei 320,6° C beträgt 9,5 Minuten. Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion.*

Aufgabe 3-16

Analog zum Kohlenstoff bildet Zinn das Chlorid SnCl₄. Im Gegensatz zum Kohlenstoff kann Zinn Verbindungen bilden, deren Koordinationszahl größer als 4 ist.

- a) *Zeichnen Sie zwei denkbare Geometrien von SnCl₄ anschaulich (z.B. Oktaeder oder planar usw.) und bezeichnen Sie die Strukturen namentlich.*

Lewis-Säuren wie beispielsweise SnCl₄ reagieren mit Lewis-Basen wie beispielsweise Cl⁻-Ionen oder Aminen. Für das Chloridion werden die beiden folgenden Reaktionen beobachtet:

$$\text{SnCl}_4 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{SnCl}_5^- \quad \text{und} \quad \text{SnCl}_4 + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{SnCl}_6^{2-}$$

- b) *Zeichnen Sie drei prinzipiell denkbare Geometrien von SnCl₅⁻ anschaulich und bezeichnen Sie die Strukturen namentlich.*
- c) *Versuchen Sie mit Hilfe des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells (VSEPR) die bevorzugte Geometrie des SnCl₅⁻ vorherzusagen.*

- d) Zeichnen Sie drei denkbare Geometrien von SnCl_6^{2-} anschaulich und bezeichnen Sie die Strukturen namentlich.
- e) Welche Geometrie wird auf Grund des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells (VSEPR) von SnCl_6^{2-} bevorzugt?

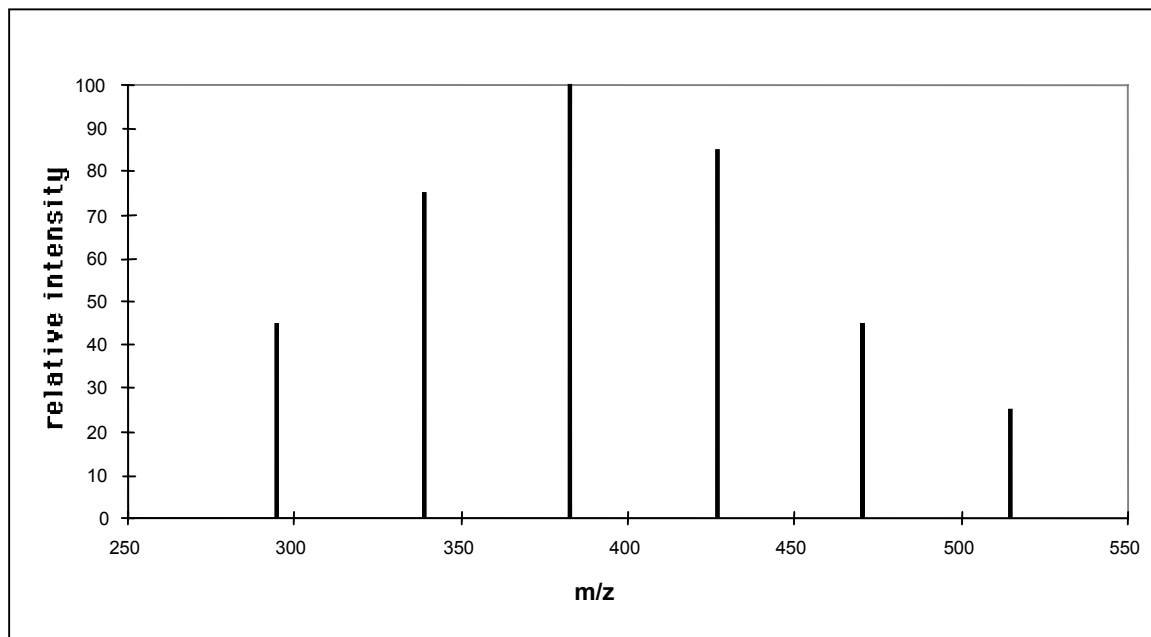
Eine Lösung von SnCl_6^{2-} (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) wurde mittels Anionen-Elektronenspray-Massenspektroskopie (ESMS) untersucht. Das Spektrum enthält ein einziges Signal bei $m/z = 295$. Nehmen Sie dabei an, dass die Verbindung nur aus den Nukliden ^{120}Sn und ^{35}Cl besteht.

- f) Geben Sie die Summenformel der unter den Messbedingungen resultierenden detektierten Verbindung an.

Eine Lösung von SnBr_6^{2-} (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) wurde mittels Anionen-Elektronenspray-Massenspektroskopie (ESMS) untersucht. Das Spektrum enthält ein einziges Signal bei $m/z = 515$. Nehmen Sie dabei an, dass die Verbindung nur aus den Nukliden ^{120}Sn und ^{79}Br besteht.

- g) Geben Sie die Summenformel der durch diese Methode detektierten zinnhaltigen Verbindung an.

Das ESMS Spektrum einer Lösung äquimolarer Mengen von SnCl_6^{2-} und SnBr_6^{2-} (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalze) weist auf die Anwesenheit von 6 Hauptkomponenten hin:

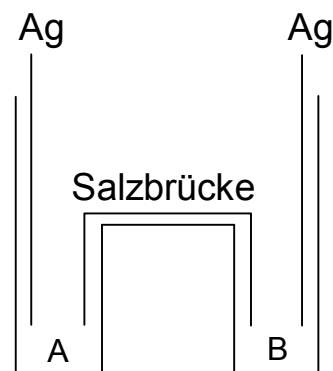


- h) Notieren Sie für jede der vier zusätzlich resultierenden Verbindungen eine Summenformel.

Aufgabe 3-17

Bei einem Experiment im Mikromaßstab wird die nebenstehende Zelle aufgebaut. Die Halbzelle A enthält 20 Tropfen Silbernitratlösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$), in Halbzelle B wird ein Tropfen derselben Silbernitratlösung wie in A gegeben und dazu 19 Tropfen Natriumchloridlösung ($c = 0,200 \text{ mol/L}$).

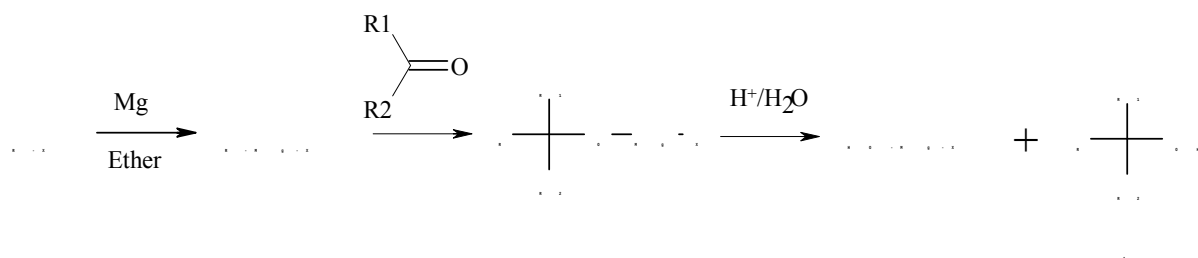
Normalpot. $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,80 \text{ V}$, $T = 298 \text{ K}$, alle Tropfen haben das gleiche Volumen.



- Geben Sie an, was bei der Zugabe der Kochsalzlösung in Halbzelle B beobachtet wird.
- Geben Sie an, ob die Silberelektrode in Halbzelle B Plus- oder Minuspol ist und begründen Sie Ihre Entscheidung.
- Die Zellspannung beträgt $0,47 \text{ V}$. Berechnen Sie die Silberionenkonzentration in Halbzelle B.
- Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid.

Aufgabe 3-18

Metallorganische Verbindungen wie Grignard-Reagenzien R-Mg-X (R = organischer Rest; X = Halogenid wie Bromid oder Chlorid) reagieren in guter Ausbeute und teilweise sehr spezifisch zu verschiedenen neuen Verbindungen. Nachfolgend wird eine entsprechende Reaktionsabfolge schematisch wiedergegeben:



- Geben Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus wieder, der zu Verbindung A führt.
- Welche Verbindung erhält man, wenn Ethylbromid im ersten Schritt mit elementarem Magnesium, im zweiten Schritt mit Propanal und anschließend mit verdünnter Säure umgesetzt wird?

Folgendes Reaktionsschema ist gegeben:



- Bestimmen Sie R , B und Y .

Wird Methylmagnesiumbromid in äquimolaren Mengen mit 4-Hydroxycyclohexanon umgesetzt, bilden sich zwei Verbindungen M und N. M und N sind nicht identisch mit der Verbindung O aus Aufgabenteil e) identisch sind.

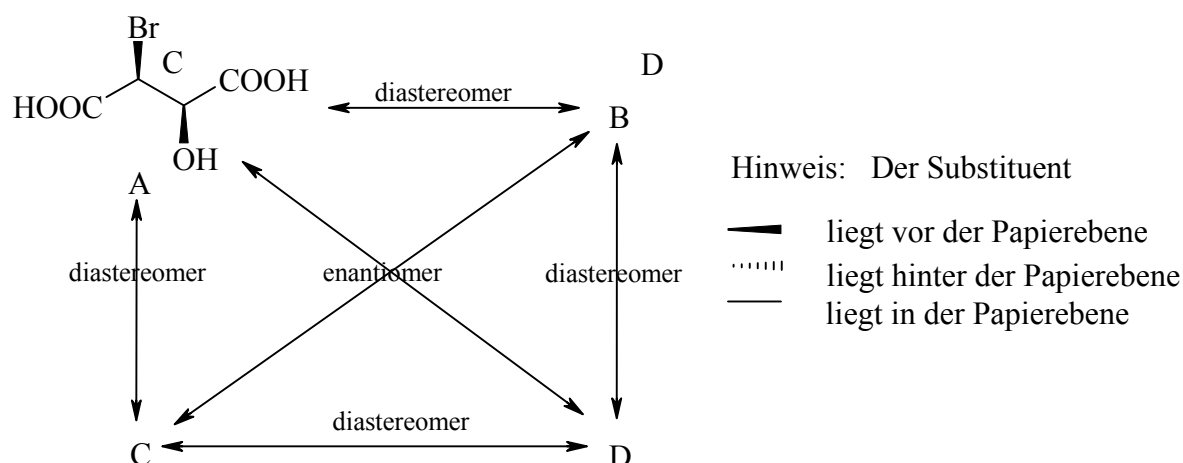
d) Geben Sie das Reaktionsschema wieder.

In einem weiteren Experiment wird 4-Hydroxycyclohexanon wird mit einem großen Überschuss an Methylmagnesiumbromid umgesetzt und anschließend hydrolysiert.

e) Geben Sie die Strukturformel und den Namen der entstandenen Verbindung O wieder. Handelt es sich dabei um eine chirale Verbindung? Falls ja, benennen Sie sie nach der CIP-Nomenklatur.

Aufgabe 3-19

Ergänze das nachfolgende Schema mit den entsprechenden Verbindungen B, C und D.

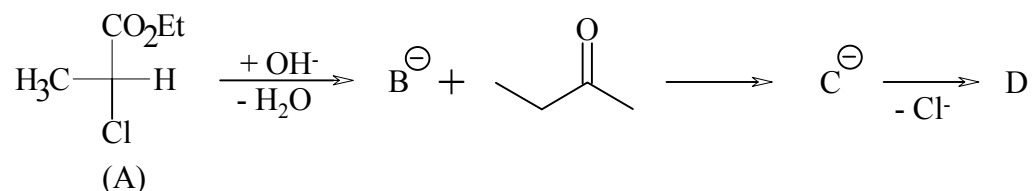


a) Zeichne die räumlichen Anordnungen der Verbindungen B, C und D.

b) Geben Sie die vollständigen Namen der Verbindungen A, B, C und D an (CIP-Regeln!).

Aufgabe 3-20

Verbindung D bildet sich über die nachfolgenden Reaktionsschritte (Et = C₂H₅):



Verbindung A ist als einfache Strukturformel und nicht als Fischer-Projektionsformel gezeichnet. B ist ein negativ geladenes reaktives Zwischenprodukt. D beinhaltet als Strukturelement einen Dreiring.

a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Zwischenstufen B und C und der Verbindung D.

b) Verbindung D kann in verschiedenen stereoisomeren Formen vorkommen. Zeichnen Sie diese. Um welche Art von Stereoisomerie handelt es sich jeweils?

Vierte Runde (Theorie)

(Es stand dieselbe Formelsammlung wie in der 3.Runde und ein Periodensystem zur Verfügung)

Aufgabe 4-1

Eine Lösung enthält Bariumchlorid und Strontiumchlorid, wobei die Konzentrationen je 0,01 mol/L betragen. Die Kationen sollen durch Zugabe von konzentrierter Natriumfluoridlösung getrennt werden. Eine Trennung gilt als akzeptabel, wenn mindestens 99,9% des Sr^{2+} als SrF_2 ausgefallen sind und das Bariumfluorid mit nicht mehr als 0,1% des SrF_2 verunreinigt ist.

$$K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2) = 1,7 \cdot 10^{-6} \quad K_{\text{sp}}(\text{SrF}_2) = 2,8 \cdot 10^{-9}$$

a) Prüfen Sie, ob diese Trennungsmethode akzeptabel ist.

Fluor bildet mit vielen anderen Elementen Verbindungen, in denen Atombindung vorliegt. Zur Vorhersage der räumlichen Anordnung der Elemente innerhalb eines solchen Moleküls kann man das von Gillespie entwickelte VSEPR-Modell (Elektronenabstoßungsmodell) anwenden.

b) Geben Sie die nach diesem Modell erwarteten räumlichen Anordnungen an von S_2F_2 (2 Isomere), SF_4 , SF_6 , S_2F_{10} .

c) Geben Sie die nach diesem Modell erwarteten räumlichen Anordnungen an von ClF_3 , ClF_5 und ClF_7 .

(Berücksichtigen Sie bei Ihren Zeichnungen, dass freie Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als solche in einer Bindung.)

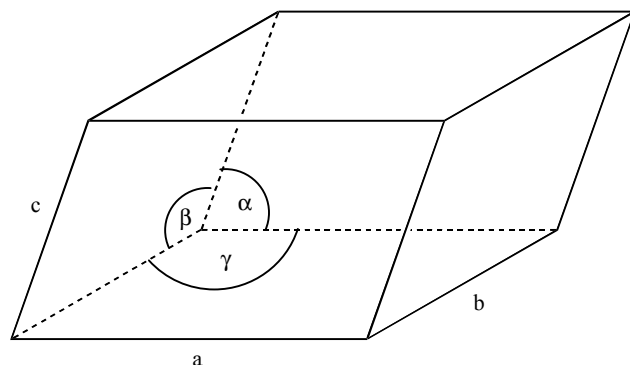
Aufgabe 4-2

Elementarzellen können die folgende Form haben:

Handelt es sich um eine hexagonale Zelle, ist

$$a = b \neq c \text{ und}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$



In diesem System kristallisieren z.B. die Wasserstoffspeichernden Legierungen LaNi_5 , LaCo_5 und CeCo_5 .

Die Elementarzelle von LaNi_5 hat die Abmessungen $a = 511 \text{ pm}$ und $c = 397 \text{ pm}$ und enthält eine Formeleinheit LaNi_5 .

a) Berechnen Sie die Dichte der Legierung.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Die LaNi_5 -Legierung kann Wasserstoff bei einem Druck von mehr als 4 bar aufnehmen, bei einem kleineren Druck wieder abgeben. In der Elementarzelle gibt es Oktaeder- und sechs Tetraederlücken. Normalerweise werden die sechs Tetraederlücken mit Wasserstoffatomen besetzt, die Zusammensetzung lautet dann LaNi_5H_6 . Nehmen Sie an, das Volumen der Einheitszelle ändere sich durch die Wasserstoffatome nicht.

- b) Berechnen Sie die Dichte von Wasserstoff in der Legierung und vergleichen Sie sie mit der von gasigem (bei Standardbedingungen) und flüssigem Wasserstoff ($\rho = 70 \text{ g/L}$ bei 20 K).

Seltenerdmetalllegierungen können als Wasserstoffspeicherelektroden in Nickel-Hydrid-Akkus verwendet werden.

Diese Elektroden bilden in solchen Zellen den negativen Pol. Die positive Elektrode besteht aus Nickelhydroxidoxid $[\text{NiO}(\text{OH})]$. Als Elektrolyt wird Kaliumhydroxidlösung verwendet. Nach dem Entladevorgang liegt u.a. Nickel(II)-hydroxid als Feststoff vor.

- c) Geben Sie an, welcher Vorgang beim Entladen eines solchen Akkus an der Anode, welcher an der Kathode und welcher insgesamt abläuft.

- d) Berechnen Sie die Zellspannung unter folgenden Annahmen:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\text{pH} = 13$$

$$p(\text{H}_2) = 100,0 \text{ kPa (Standarddruck)}$$

Aktivitäten von H^+ und OH^- = deren Konzentrationen

Weiterhin seien die Standardpotentiale gegeben:

$$E^\circ(2 \text{ H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ[\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2] = 0,49 \text{ V}$$

- e) Berechnen Sie ΔG der Zellreaktion unter diesen Bedingungen.

Aufgabe 4-3

Stickstoffdioxid entsteht spontan, wenn Sauerstoff und Stickstoffmonoxid in ein evakuiertes Gefäß eingeleitet werden.

- a) Geben Sie eine Reaktionsgleichung dafür an.

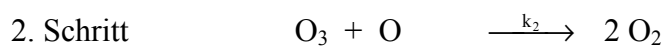
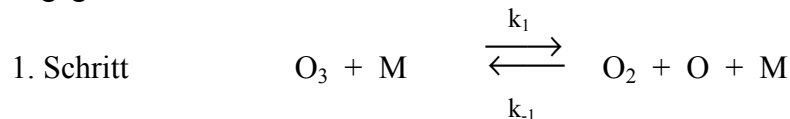
Die folgenden Ergebnisse wurden bei zahlreichen Experimenten bei 25°C erhalten:

	$c(\text{NO})$ in mol/L	$c(\text{O}_2)$ in mol/L	anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1)	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$
2)	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$
3)	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$	$6,24 \cdot 10^{-9}$
4)	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$9,19 \cdot 10^{-8}$
5)	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-9}$

- b) Bestimmen Sie die Reaktionsordnung in Bezug auf O_2 , in Bezug auf NO und insgesamt.

Begründen Sie Ihr Ergebnis. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.

Die Chemie des Ozons in der Atmosphäre ist recht komplex. Von besonderer Bedeutung sind die Wege, auf denen es sich zersetzt. Auf einem dieser Wege glaubt man gefunden zu haben, dass der Energietransport von einem Ozonmolekül auf ein drittes Teilchen wie z.B. ein Sauerstoff- oder Stickstoffmolekül eine Rolle spielt. Die Schritte dieses Mechanismus sind unten angegeben. M steht dabei für das dritte Teilchen.



Im 1. Schritt stellt sich schnell ein Gleichgewicht ein, der 2. Schritt ist dagegen langsam.

c) *Leiten Sie ein Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall von Ozon nach diesem Mechanismus ab, das nur die Größen $c(\text{O}_3)$, $c(\text{O}_2)$ und ggf. $c(\text{M})$ sowie die k -Werte enthält.*

Für die Reaktion $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$
wurde als Geschwindigkeitsgesetz $\vec{v} = -dc(\text{H}_2)/dt = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$ gefunden.
Als Aktivierungsenergie bestimmte man 170 kJ/mol.
Bei 373,15 K ist die Konstante $k = 8,74 \cdot 10^{-15} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

d) *Berechnen Sie k bei 473,15 K.*

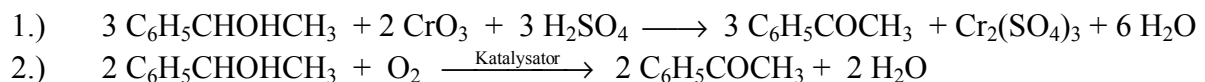
Aufgabe 4-4

Um die Umweltfreundlichkeit von Produktionsprozessen einzuschätzen, hat man u.a. zwei Begriffe eingeführt, die „atom utilisation (Atomeffizienz)“ und den „E-Faktor“.

Die Atomeffizienz eines Prozesses erhält man, wenn man die molare Masse des gewünschten Produktes dividiert durch die Summe der molaren Massen aller produzierten Stoffe entsprechend der (den) Reaktionsgleichung (en).

Der E-Faktor ist die Masse (in kg) der Nebenprodukte pro kg Produkt.

Acetophenon ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$) kann auf zwei Wegen hergestellt werden:



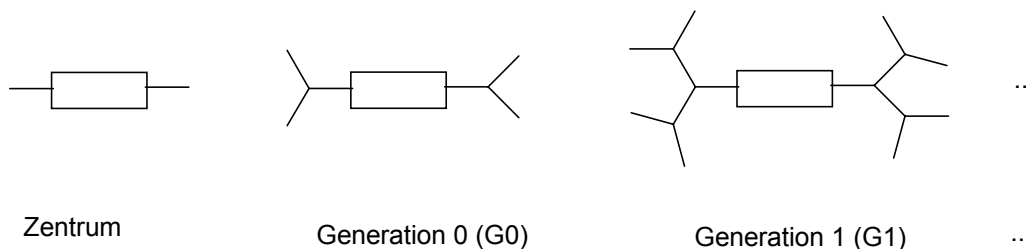
Berechnen Sie die Atomeffizienz und den E-Faktor für beide Prozesse.

Aufgabe 4-5

In der Polymerforschung sind zur Zeit sogenannte Dendrimere Gegenstand aktueller Forschung. Dendrimere sind Makromoleküle, die regelmäßig aufgebaut sind, und durch fortlaufende Verzweigung immer größer gemacht werden können (wie z. B. bei einem Stammbaum)

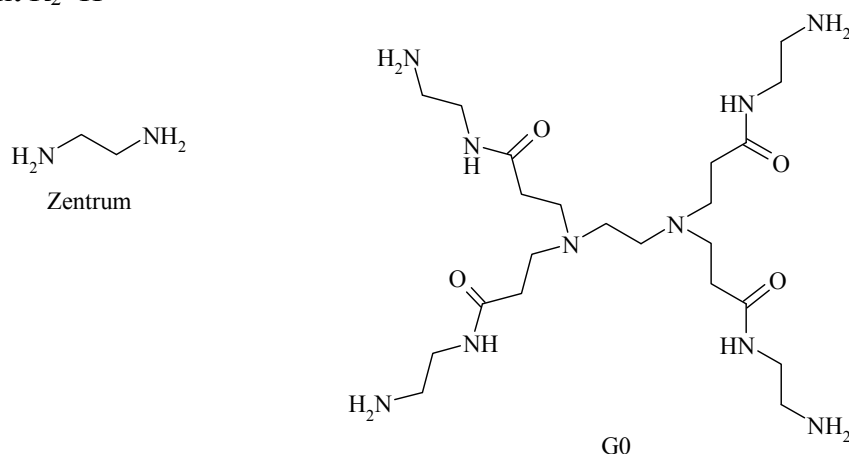
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Schematische Darstellung:



In dieser Aufgabe werde die Moleküle mit GX (statt Generation X) bezeichnet

Im folgenden konkreten Beispiel besteht das Zentrum aus einer $(R_1)_2NCH_2CH_2N(R_1)_2$ -Gruppe, und die einzelnen Verzweigungen aus $-CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(R_2)_2$. Für eine Endgruppe gilt $R_2=H$



- Zeichnen Sie die Strukturformel für das Molekül G1
- Geben Sie die Anzahl der Endgruppen (auch Oberflächengruppen genannt) der Dendrimere in Abhängigkeit von der Generation X an.

In einer wässrigen Lösung des Dendrimers kann man davon ausgehen, dass nur die terminalen NH_2 -Gruppen protoniert sind, die Stickstoffatome, die sich im Inneren des Dendrimers befinden jedoch nicht.

- Welchen pH-Wert besitzt jeweils eine 0,001 molare Lösung der Dendrimere G0, G2 bzw. G4? (Annahme: vollständige Protonierung aller terminalen NH_2 -Gruppen)
- Berechnen Sie (so einfach wie möglich !) die molaren Massen von G1, G2 und G7 ($M(N)=14,00$ g/mol, $M(C)=12,01$ g/mol, $M(O)=16,00$ g/mol, $M(H)=1,008$ g/mol)
- Berechnen Sie mit der Annahme von c) und den Ergebnissen aus d) die pH-Werte von wässrigen Lösungen der Dendrimere G1, G2 und G7 mit einem Massengehalt von jeweils 0,01 g Dendrimer/L.

Der experimentell bestimmte pH-Wert der G7-Lösung aus e) ist 9,42.

- Berechnen Sie den Besetzungsgrad α der terminalen NH_2 -Gruppen der G7-Moleküle (auch hier wird eine Protonierung der inneren Stickstoffatome vernachlässigt).

10 mL einer wässrigen Dendrimerlösung von G7 der Konzentration wie in e) wird nun soviel Goldsäure (HAuCl_4) zugesetzt, dass pro Endgruppe des Dendrimers ein AuCl_4^- -Ion kommt.

g) *Wieviel Gramm Goldsäure sind hierfür nötig ?*

Im folgenden wird in der Lösung von g) die Goldsäure durch Zugabe von Natriumborhydrid (NaBH_4) im Alkalischen zu Gold reduziert.

h) *Geben Sie hierfür die Reaktionsgleichung an, und berechnen Sie, wie viel Gramm NaBH_4*

zur vollständigen Reduktion der Goldsäure benötigt wird, wenn die Reduktion nur eine Ausbeute von 50% besitzt.

Die Reduktion der Goldsäure erfolgt so, dass die an einem G7-Molekül angelagerten AuCl_4^- -Ionen zu einem einzigen „Minigoldnugget“ reduziert werden.

i) *Welche Masse hat ein solches „Minigoldnugget“ und welchen Durchmesser besitzt es, wenn man von einem kugelförmigen Nugget ausgeht ? ($\rho(\text{Gold})=19,32 \text{ g/cm}^3$)*

Aufgabe 4-6

UV-VIS-Spektrometrie wird benutzt, um Konzentrationen in farbigen Lösungen zu bestimmen. Das Lambert-Beersche Gesetz gibt an, dass die Konzentration direkt proportional zu Absorption A (= Extinktion E) bei einer gegebenen Wellenlänge ist: $A = \epsilon \cdot c \cdot l$, wobei ϵ der Extinktionskoeffizient in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, l die Länge des Weges durch die zu messende Lösung und $A = {}^{10}\log(I_0/I)$ sind.

Gegeben sei ein Farbstoff mit $\epsilon = 10000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 520 \text{ nm}$.

a) *Berechnen Sie die niedrigste Konzentration dieses Farbstoffs, die in einer 1 cm Küvette bestimmt werden kann, wenn gerade noch 3% Differenz der Lichtintensität bei einem bestimmten Gerät gemessen werden kann.*

Die Zusammensetzung von Metallkomplexen $[\text{ML}_n]^{m+}$ kann ebenfalls spektrometrisch bestimmt werden. Dazu benutzt man die Methode der kontinuierlichen Variation der Konzentrationen. Die Summe der Konzentrationen von M und L wird dabei konstant gehalten, ihr Verhältnis aber variiert. Die Angabe erfolgt mit Hilfe der Molfraktion von M,

$$x(\text{M}) = \frac{c(\text{M})}{c(\text{M}) + c(\text{L})}$$

Hier soll die Zusammensetzung des Komplexes zwischen Fe^{2+} und Phenanthrolin (Phe), $[\text{Fe}(\text{Phe})_n]^{2+}$ bestimmt werden.

Es ist $c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Phe}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\lambda = 500 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$.

$x(\text{Fe}^{2+})$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
A	0	0,167	0,332	0,360	0,313	0,262	0,209	0,155	0,102	0,049	0

(Diese Messungen wurden mit einem Gerät mit größerer Genauigkeit als in a) durchgeführt)

b) *Zeichnen Sie einen Graphen in angemessenem Maßstab.*

c) *Geben Sie an und begründen Sie, welche der Stoffe Fe^{2+} , Phe, $[\text{Fe}(\text{Phe})_n]^{2+}$ Licht der angegebenen Wellenlänge absorbiert.*

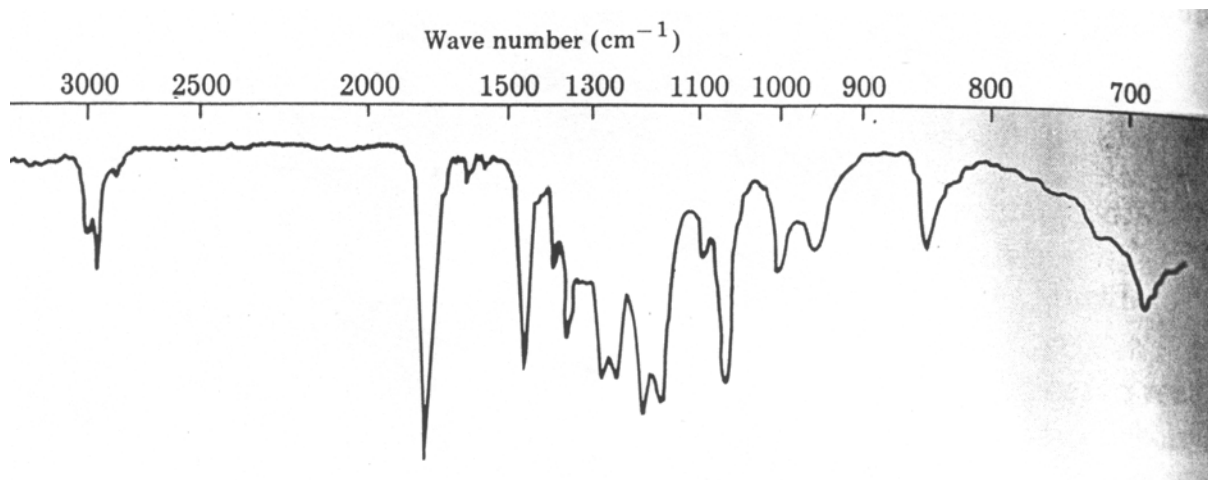
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- d) Bestimmen Sie die Zusammensetzung des Komplexes, begründen Sie Ihr Ergebnis.
- e) Bestimmen Sie ϵ .
- f) Berechnen Sie die Komplexbildungskonstante, zeigen Sie Ihren Rechenweg. Falls Sie hier ϵ benötigen, benutzen Sie $\epsilon = 3350 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- g) Bestimmen Sie, wieviel Prozent des eingefallenen Lichtes bei $x(\text{Fe}^{2+}) = 0,5$ durch die Lösung hindurchgehen.
- h) Bei welcher Molfraktion von Fe^{2+} werden 35% des Lichtes absorbiert?

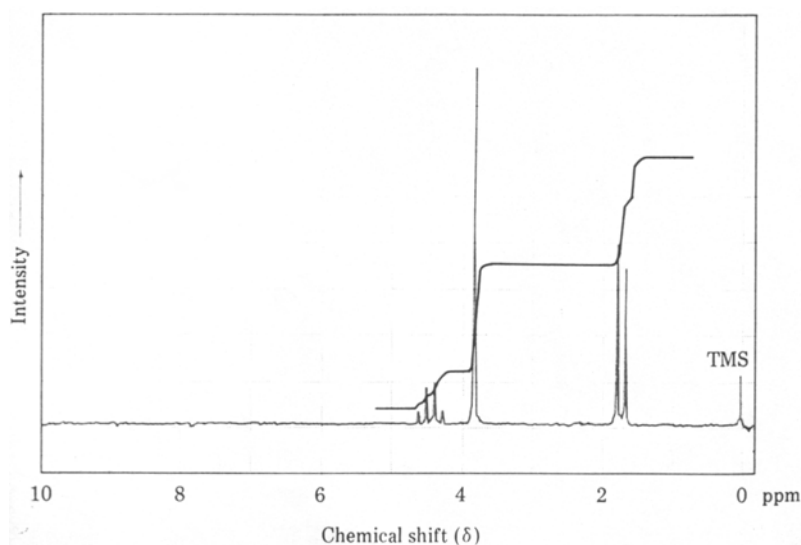
Aufgabe 4-7

Die Untersuchung einer organischen Verbindung X ergab folgende Ergebnisse:

- A. Durch qualitative und quantitative Untersuchungen ergaben sich folgende Atomverhältnisse für die Verbindung X: $\text{C} : \text{H} : \text{Cl} : \text{O} = 4 : 7 : 1 : 2$
- B. Im Massenspektrum wird der höchste Peak mit $m/z = 122.5$ gefunden.
- C. Das IR-Spektrum der Verbindung ergab folgendes Bild:

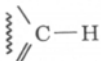
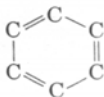


- D. Nachfolgendes ^1H -NMR wurde aufgenommen:



- Geben Sie die Summenformel der Verbindung X an.
- Ordnen Sie mit Hilfe der im Anhang angegebenen Tabellen charakteristische Strukturelemente der beiden Spektren zu, indem Sie diese in die Spektren einzeichnen.
- Geben Sie einen Strukturvorschlag für die Verbindung X an.
- Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsschemata.

TABLE 12.1 Characteristic Infrared Absorptions of Some Functional Groups

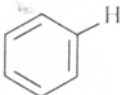
Functional group class	Band position (cm ⁻¹)	Intensity of absorption
Alkanes, alkyl groups C—H	2850–2960	Medium to strong
Alkenes =C—H C=C	3020–3100 1650–1670	Medium Medium
Alkynes ≡C—H —C≡C—	3300 2100–2260	Strong Medium
Alkyl halides C—Cl C—Br C—I	600–800 500–600 500	Strong Strong Strong
Alcohols O—H C—O	3400–3640 1050–1150	Strong, broad Strong
Aromatics 	3030	Medium
	1600, 1500	Strong
Amines N—H C—N	3310–3500 1030, 1230	Medium Medium
Carbonyl compounds ^a C=O	1670–1780	Strong
Carboxylic acids O—H	2500–3100	Strong, very broad
Nitriles C≡N	2210–2260	Medium
Nitro compounds NO ₂	1540	Strong

^aAcids, esters, aldehydes, and ketones.

TABLE 13.4 Correlation of ^1H Chemical Shift with Environment

Type of proton	Formula	Chemical shift (δ)
Reference peak	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0
Saturated primary	$-\text{CH}_3$	0.7–1.3
Saturated secondary	$-\text{CH}_2-$	1.2–1.4
Saturated tertiary	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C---H} \\ \diagdown \end{array}$	1.4–1.7
Allylic primary	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \end{array}$	1.6–1.9
Methyl ketones	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---CH}_3 \end{array}$	2.1–2.4
Aromatic methyl	Ar---CH_3	2.5–2.7
Alkyl chloride	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl---C---H} \\ \diagdown \end{array}$	3.0–4.0
Alkyl bromide	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Br---C---H} \\ \diagdown \end{array}$	2.5–4.0
Alkyl iodide	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{I---C---H} \\ \diagdown \end{array}$	2.0–4.0
Alcohol, ether	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---O---C---H} \\ \diagdown \end{array}$	3.3–4.0
Alkynyl	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5–2.7
Vinylic	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \text{---} \text{H} \\ \diagdown \quad \end{array}$	5.0–6.5
Aromatic	Ar---H	6.5–8.0
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---H} \end{array}$	9.7–10.0
Carboxylic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---H} \end{array}$	11.0–12.0
Alcohol	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C---O---H} \\ \diagdown \end{array}$	Extremely variable (2.5–5.0)

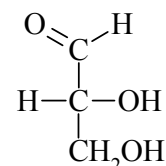
TABLE 13.5 Regions of the ^1H NMR Spectrum

Region (δ)	Proton type	Comments
0–1.5	$\begin{array}{c} & \\ -\text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & \end{array}$	Protons on carbon next to saturated centers absorb in this region. Thus, the alkane portions of most organic molecules show complex absorption here.
1.5–2.5	$\begin{array}{c} & \\ =\text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & \end{array}$	Protons on carbon next to unsaturated centers (allylic, benzylic, next to carbonyl) show characteristic absorptions in this region, just downfield from other alkane resonance.
2.5–4.5	$\begin{array}{c} \\ \text{X}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	Protons on carbon next to electronegative atoms (halogen, O, N) are deshielded because of the electron-withdrawing ability of these atoms. Thus, the protons absorb in this midfield region.
4.5–6.5	$\begin{array}{c} & \text{H} \\ & \\ \diagup & \text{C}=\text{C} \\ \diagdown & \end{array}$	Protons on double-bond carbons (vinylic protons) are strongly deshielded by the neighboring pi bond and therefore absorb in this characteristic downfield region.
6.5–8.0		Protons on aromatic rings (aryl protons) are strongly deshielded by the pi orbitals of the ring and absorb in this characteristic low-field range.

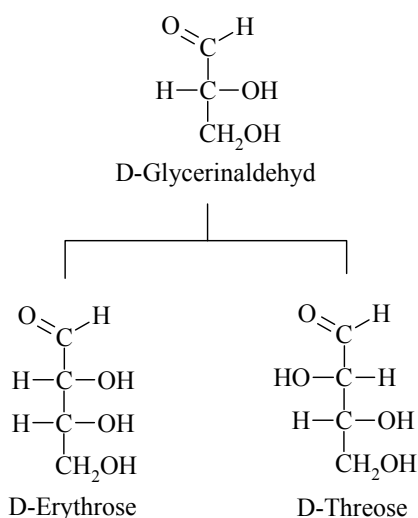
Aufgabe 4-8

Von Emil Fischer wurde Glycerinaldehyd als Modellsubstanz für die Struktur von Monosacchariden eingeführt:

Den Aufbau der Strukturen der Monosaccharide kann man sich demnach derart vorstellen, daß jeweils eine neue CH_2OH -Gruppe hinzugefügt wird:



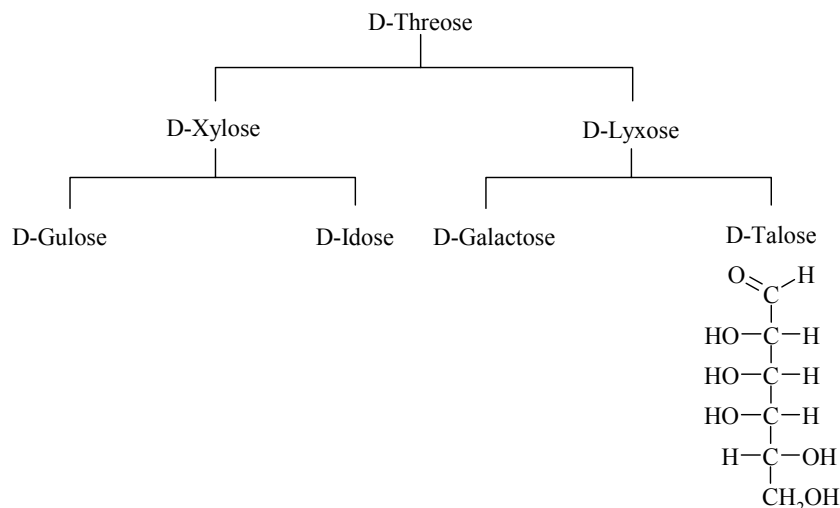
D-Glycerinaldehyd



- a) Markieren Sie die chiralen Kohlenstoffatome mit einem Stern (*). Zeichnen Sie die jeweiligen Enantiomeren von D-Threose und D-Erythrose. Wie heißen sie? Welche Verbindungen stehen in diastereomerer Beziehung zueinander?

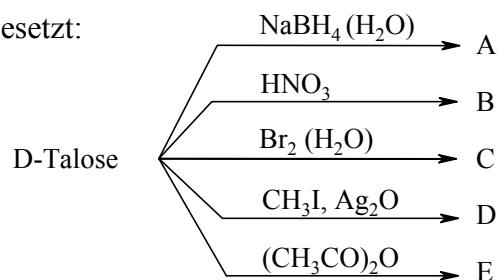
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Der Aufbau von Monosacchariden durch Hinzufügen von weiteren CH_2OH -Gruppen zu D-Threose führt zu nachfolgenden Zuckern:

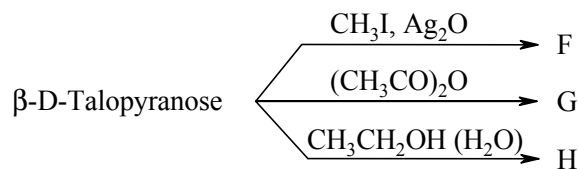


- b) Geben Sie die Strukturformeln (nach Fischer) von D-Xylose, D-Lyxose sowie D-Gulose, D-Idose und D-Galactose an.

D-Talose wird mit einer Reihe von Reagentien umgesetzt:



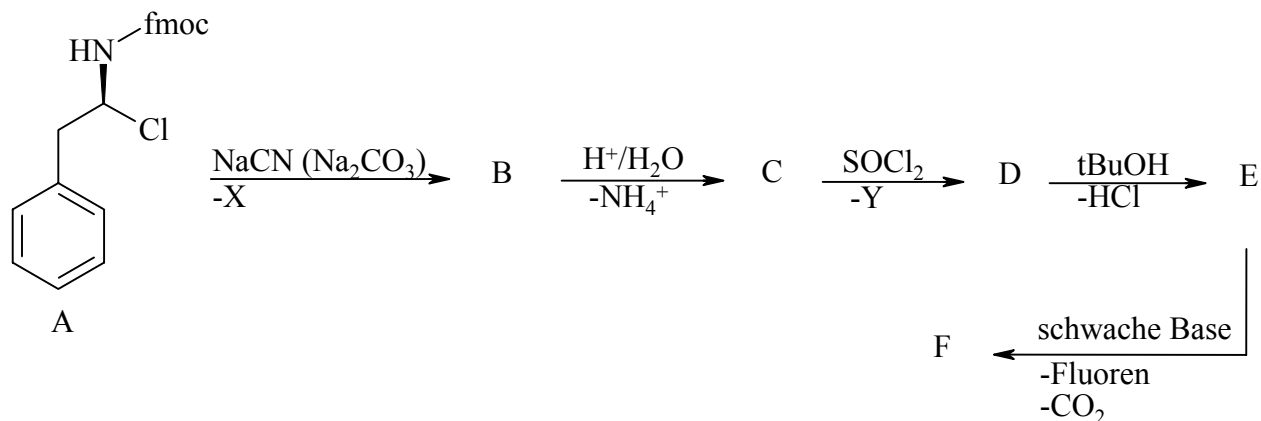
- c) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Produkte nach Fischer für die angegebenen Reaktionen.
- d) Zeichnen Sie β -D-Talopyranose in Ringform und in der Haworth-Projektion.
- e) Welche Produkte werden erhalten, wenn β -D-Talopyranose in folgenden Reaktionen umgesetzt wird:



Zeichnen Sie die Strukturformeln von F, G und H jeweils in Ringform.

Aufgabe 4-9

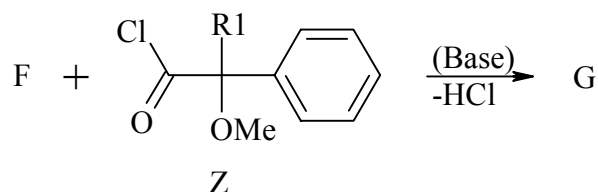
Das Produkt F wird nach folgendem Reaktionsschema synthetisiert:
(Die fmoc-Gruppe ist eine Schutzgruppe für Amine und Amide)



F ist eine veresterte Aminosäure. Die Reaktion von A nach B verläuft nach einem S_N2 -Mechanismus.

a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen B bis F und die Formeln X und Y an.

F reagiert weiter mit Z zu einem Peptid G:



b) Geben Sie die Strukturformel von G an. Markieren Sie eventuell vorhandene chirale Kohlenstoffatome von G mit einem Stern (*).

Z ist ein Racemat und hat bezogen auf das (+)-Enantiomere eine „optische Reinheit“ von 66,7 %. Das stereoisomere Gemisch, das aus F und Z entstand, wurde mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde im ersten Fall R1 durch CF_3 ersetzt:

1. Fall: $\text{R1} = \text{CF}_3 \Rightarrow$ 2 Signale der Methoxygruppe von G im Verhältnis 1:2
2. Fall: $\text{R1} = \text{H} \Rightarrow$ 4 Signale der Methoxygruppe von G im Verhältnis 1:1:2:2

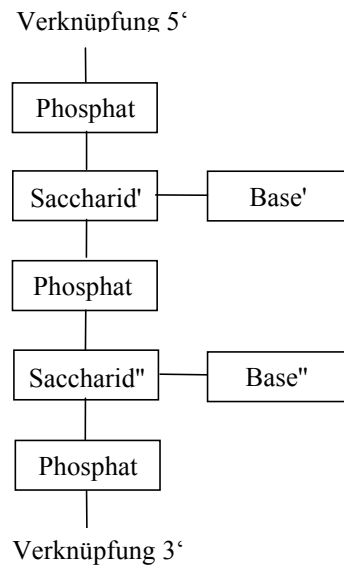
c) Interpretieren Sie die Ergebnisse der NMR-Untersuchung beider Fälle.

d) In welchem Verhältnis stehen in der Verbindung G mit R1 als CF_3 die ^{19}F -NMR-Signale zueinander?

Aufgabe 4-10

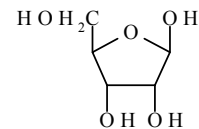
Die Strukturen von DNA und RNA bestehen aus Ketten, bestehend aus einer Phosphateinheit, einem Monosaccharid und einer Nucleobase.

Schema:

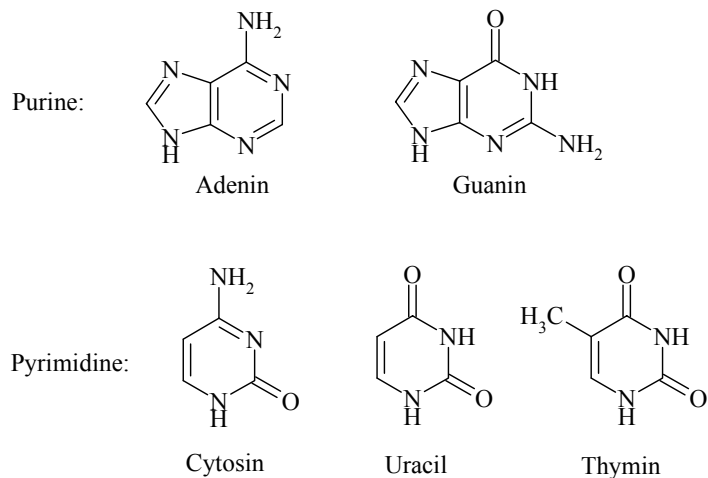


Ein Saccharid, aus dem sich die Ketten bilden können, ist die Ribose:

a) Zeichnen Sie die Strukturformel von 2-Desoxyribose.



Mögliche Basen der Ketten sind:



- b) Zeichnen Sie die DNA-Struktur des Dinucleotids A-G und benennen Sie die beiden Nucleotide.
- c) Zeichnen Sie die RNA-Struktur des Dinucleotids U-C und benennen Sie beide Nucleotide.

Nach Watson/Crick bildet die DNA-Kette eine Doppelhelix. Dabei können sich Adenin und Thymin und Guanin und Cytosin gegenüberstehen.

d) Erklären Sie mit Hilfe der Strukturformeln der jeweiligen Basen, zwischen welchen Atomen sich Bindungen ausbilden. Um welche Bindungsart handelt es sich dabei?

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 1 Titration

In dieser Aufgabe soll die Stoffmengenkonzentration an Maleinsäure (cis-Butendisäure) bestimmt werden, die sich in Ihrem Messkolben befindet.

Maleinsäure ist eine zweiprotonige Säure, die in zwei Stufen dissoziiert:

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 1,8$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 6,0$$

Zur Gehaltsbestimmung können daher sowohl der 1. und 2. Äquivalenzpunkt herangezogen werden.

Die folgende Indikatoren stehen zur Verfügung:

Umschlagpunkt bei pH:

Dimethylgelb	(blau → gelb)	2,9 – 4,0
Methylorange	(rot → orange)	3,1 – 4,1
Bromthymolblau	(gelb → blau)	6,0 – 7,6
Phenolphthalein	(farblos → rosa)	8,2 – 10,0

Zur Titration der Maleinsäure muss eine genau eingestellte NaOH-Lösung (etwa 0,1 mol/L) hergestellt werden.

1. Teil: Titer der hergestellten NaOH-Lösung in mol/L

Wiegen Sie in einem 250 ml Messkolben die entsprechende Masse an festem NaOH ab, um eine NaOH-Lösung von ca. 0,1 mol/L zu erhalten.

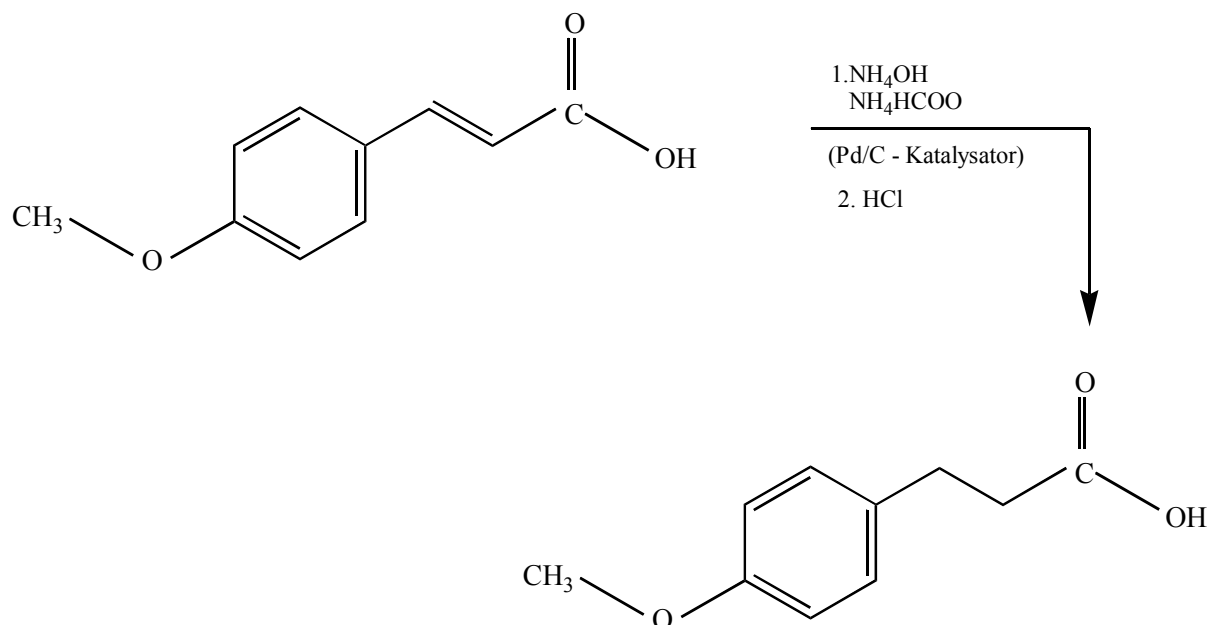
Bestimmen Sie den Titer ihrer NaOH-Lösung im Messkolben durch Titration mit der vorgegebenen 0,050 mol/L Schwefelsäure.

2. Teil: Bestimmung des Gehaltes an Maleinsäure (in mol/L) im Messkolben

Benutzen Sie dazu 25 ml-Aliquote der Maleinsäure aus Ihrem Kolben. Titrieren Sie sowohl auf den 1. wie auf den 2. Äquivalenzpunkt der Maleinsäure um die Stoffmengen-Konzentration der Ihnen zur Verfügung gestellten Maleinsäure zu bestimmen.

Geben Sie den Gehalt der Maleinsäure im Kolben in mol/L an.

Aufgabe 2: Synthese



900 mg 4-Methoxyzimtsäure (siehe Zweihalskolben) werden in 15 ml Wasser suspendiert. Hinzugegeben werden langsam 1 ml konz. Ammoniaklösung. Nach 5 Min. werden 0,03 g des Katalysators (Pd-Kohlenstoff) und ca. 1 g Ammoniumformiat hinzugegeben. Die Lösung wird unter Rückfluß (Heizpilz) ca. 45 Min. gekocht. Danach wird die Reaktion beendet. Es liegt nun eine klare Lösung vor.

Die Vollständigkeit der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen. Dazu werden die Ausgangssubstanz und die Reaktionslösung miteinander verglichen.

Laufmittel Heptan / Ethylacetat / Ameisensäure im Verhältnis 99/99/4 (siehe Vorratsgefäß). Die Reaktionslösung wird nach Ablauf der Reaktion auf Zimmertemperatur gekühlt und vom Katalysator abfiltriert. Der Katalysatorniederschlag wird ca. 4-mal mit einigen ml Wasser gewaschen. Das klare Filtrat wird dann mit etwa 1 ml Salzsäure (10 M) auf einen pH-Wert von $\text{pH} = 2$ gebracht. Der weiße Niederschlag wird unter Vakuum abgesaugt, mit wenig Wasser (ca. 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet.

Der möglichst trockene Niederschlag wird dann aus Ethanol in der Hitze (Rückfluß) umkristallisiert. Dabei wird die farblose Lösung evtl. vom Rückstand abdekantiert. Aus der Lösung kristallisiert dann das Produkt im Eisbad aus. Filtrieren (unter Vakuum) und Trocknen führt zum Reinprodukt.

- Bestimmen Sie die Ausbeute des Reinproduktes in mg und in % der theoretischen möglichen Ausbeute.
- Bestimmen Sie den Schmelzbereich des Reinproduktes.
- Stellen Sie ein DC-Diagramm des Roh- und Reinproduktes her und kommentieren Sie Ihr Ergebnis.

Aufgaben 4.Runde (Praxis)

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Die Lösungen sind ausführlicher dargestellt, als es von den Schülern erwartet wird. Es soll denen, die ein Fachgebiet nicht so gut beherrschen, helfen, die Lösungswege nachzuvollziehen.

Die Lösungen der ersten Runde

Lösung Aufgabe 1-1

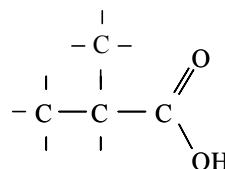
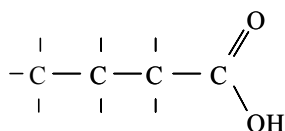
Stoffmenge des umgesetzten Alkohols = Stoffmenge der entstandenen Säure
= Stoffmenge des verwendeten Natriumhydroxids.

$$n(\text{NaOH}) = 0,099 \text{ L} \cdot 0,11 \text{ mol/L} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$M(\text{Alkohol}) = \frac{m(\text{Alkohol})}{n(\text{Alkohol})} = \frac{1\text{g} \cdot 0,806}{1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 74 \text{ g/mol}$$

a) Der Alkohol mit Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ und der Molmasse 74 g/mol hat die Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, die daraus entstehende Carbonsäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

b) Butansäure 2-Methylpropansäure



Lösung Aufgabe 1-2

a) Bei dieser großen Verdünnung ist Schwefelsäure vollständig protolysiert.

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ aus Schwefelsäure}) &= 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{Wasser}) \\ &= 2 \cdot m(\text{H}_2\text{SO}_4) / (M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{Wasser})) \\ &= 2 \cdot V(\text{Tropfen}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) / (M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (h-1 \text{ dm})) \\ &= 8,79 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Bei einer so kleinen Konzentration ist die Autoprotolyse des Wassers die den pH-Wert bestimmende Reaktion. (Rechnete man hier $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+ \text{ aus Schwefelsäure})$ ergäbe sich $\text{pH} = 7,1$ - ein unsinniger Wert, denn durch Zugabe von Säure wird die Lösung nicht basisch)

$$\begin{array}{ccccc} 2 \text{ H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{H}_3\text{O}^+ & + & \text{OH}^- \\ \text{vorher in mol/L} & & 1,00 \cdot 10^{-7} & & 1,00 \cdot 10^{-7} \\ \text{nach Zugabe in mol/L} & & (8,79 \cdot 10^{-8} + 1,00 \cdot 10^{-7} - x) & & 1,00 \cdot 10^{-7} - x \end{array}$$

(x = Konzentration von H_3O^+ , die sich mit OH^- nach der Zugabe von Schwefelsäure umgesetzt hat, um die Gleichgewichtsbedingung wieder zu erfüllen.)

Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) &= 1,00 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \\ (8,79 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} + 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} - x) \cdot (1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} - x) &= 1,00 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \end{aligned}$$

$$x_1 = 25,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (\text{nicht sinnvoll, führt zu } c(\text{H}_3\text{O}^+) < 0)$$

$$x_2 = 3,47 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 8,79 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} + 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} - x_2$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,53 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 6,8$$

b) Auch Essigsäure protolysiert bei dieser Verdünnung praktisch vollständig.

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot V(\text{Tropfen}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) / (M(\text{H}_2\text{SO}_4))$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{CH}_3\text{COOH}) / M(\text{CH}_3\text{COOH}) \quad \text{mit } y = \text{Anzahl der Tropfen}$$

$$= y \cdot V(\text{Tropfen}) \cdot \rho(\text{CH}_3\text{COOH}) / M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Zusammengefasst und nach y umgestellt:

$$y = \frac{2\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$y = 2,13, \quad \text{2 Tropfen Essigsäure}$$

Lösung Aufgabe 1-3

1. Zn-Al – Legierung: Anteil Al = 2/5 $n(\text{Al}) = \frac{7\text{g} \cdot 2}{5 \cdot 26,98\text{g/mol}} = 0,104\text{mol},$

das ergibt $1,5 \cdot 0,104 \text{ mol H}_2$, das sind 3,81 L. Das ist aber schon **zu viel**, denn auch Zn ergibt noch Wasserstoff. Anteil Al = 3/5 braucht deshalb nicht geprüft zu werden.

2. Zn-Cu – Legierung: Anteil Zn = 3/5 $n(\text{Zn}) = \frac{7\text{g} \cdot 3}{5 \cdot 65,39\text{g/mol}} = 0,064\text{mol},$

das ergibt 0,064 mol H_2 , das sind 1,57 L, viel **zu wenig**.

3. Zn-Mg – Legierung: Anteil Mg = 2/5 $n(\text{Mg}) = \frac{7\text{g} \cdot 2}{5 \cdot 24,31\text{g/mol}} = 0,115\text{mol},$

Anteil Zn = 3/5 $n(\text{Zn}) = \frac{7\text{g} \cdot 3}{5 \cdot 65,39\text{g/mol}} = 0,064\text{mol},$

ergeben zusammen 0,179 mol H_2 , viel **zu viel** (siehe 1.).

Beim Anteil Mg = 3/5 ergibt sich noch mehr Wasserstoff.

4. Fe-Cr – Legierung: Anteil Fe = 3/5 $n(\text{Fe}) = \frac{7\text{g} \cdot 3}{5 \cdot 55,85\text{g/mol}} = 0,075\text{mol},$

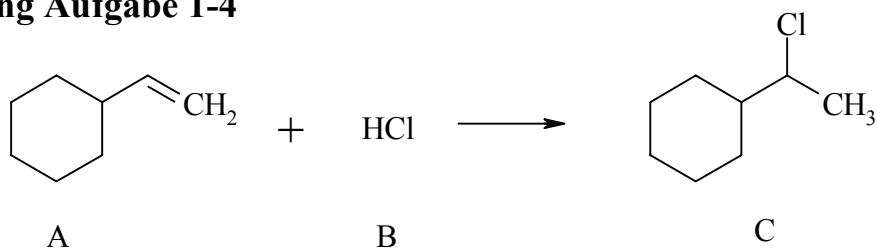
Anteil Cr = 2/5 $n(\text{Cr}) = \frac{7\text{g} \cdot 2}{5 \cdot 52,00\text{g/mol}} = 0,054\text{mol},$

das ergibt $(0,075 + 1,5 \cdot 0,054) \text{ mol} = 0,156 \text{ mol H}_2$,
das sind 3,82 L, gerade die gefundene Menge.

Es handelt sich also um die Fe-Cr – Legierung mit $m(\text{Fe}) : m(\text{Cr}) = 3 : 2$.

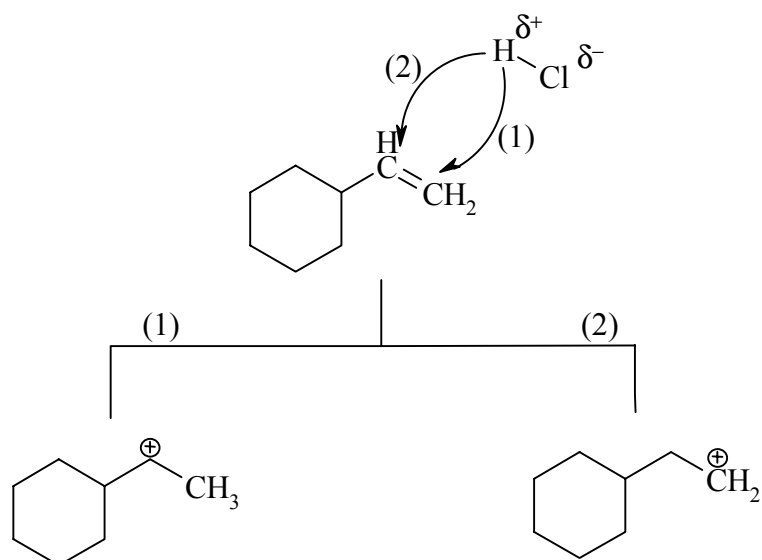
Lösung Aufgabe 1-4

1.



2. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine elektrophile Addition. HCl wird so an die Doppelbindung addiert, dass das Chloratom nach der Reaktion an dem sekundären C-Atom sitzt.

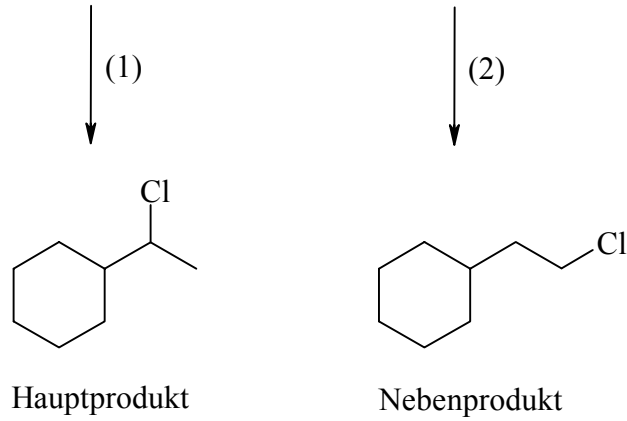
1. Schritt: Das elektrophile H-Atom kann entweder das sekundäre C-Atom (Reaktionsweg 2) oder das primäre C-Atom der Doppelbindung angreifen (Reaktionsweg 1).



- geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt
- Sekundäres Carbokation in der Zwischenstufe
- Höhere Stabilität des dahin führenden Übergangszustandes

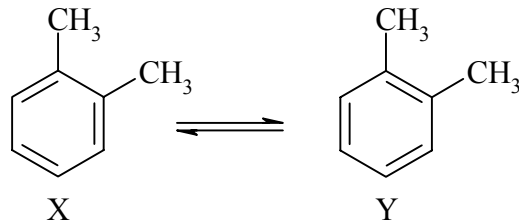
- geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt
- Primäres Carbokation in der Zwischenstufe
- Niedrigere Stabilität des dahin führenden Übergangszustandes

2. Schritt: Das verbliebene Chloridion greift das Carbokation nucleophil an. Es bildet sich eine neue C-Cl-Bindung.

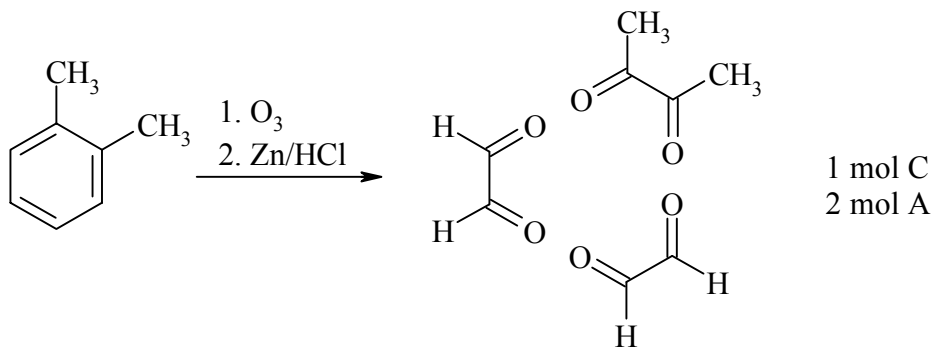


Lösung Aufgabe 1-5

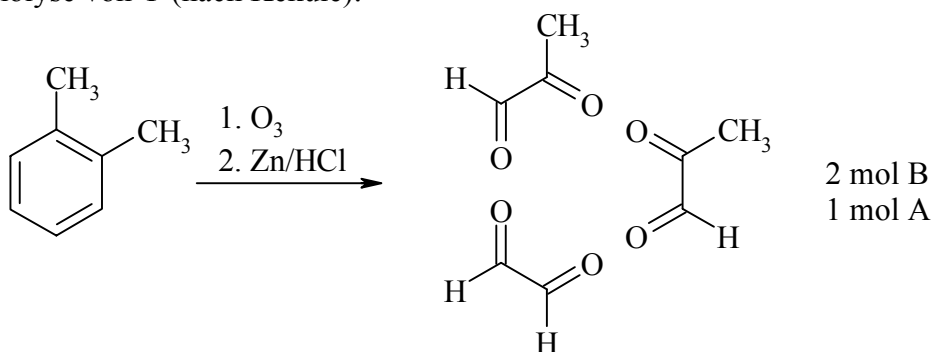
1. Nach den Vorstellungen von Kekulé bildet sich ein Gleichgewicht zwischen folgenden Cyclohexatrien-Strukturen X und Y:



Ozonolyse von X (nach Kekulé):



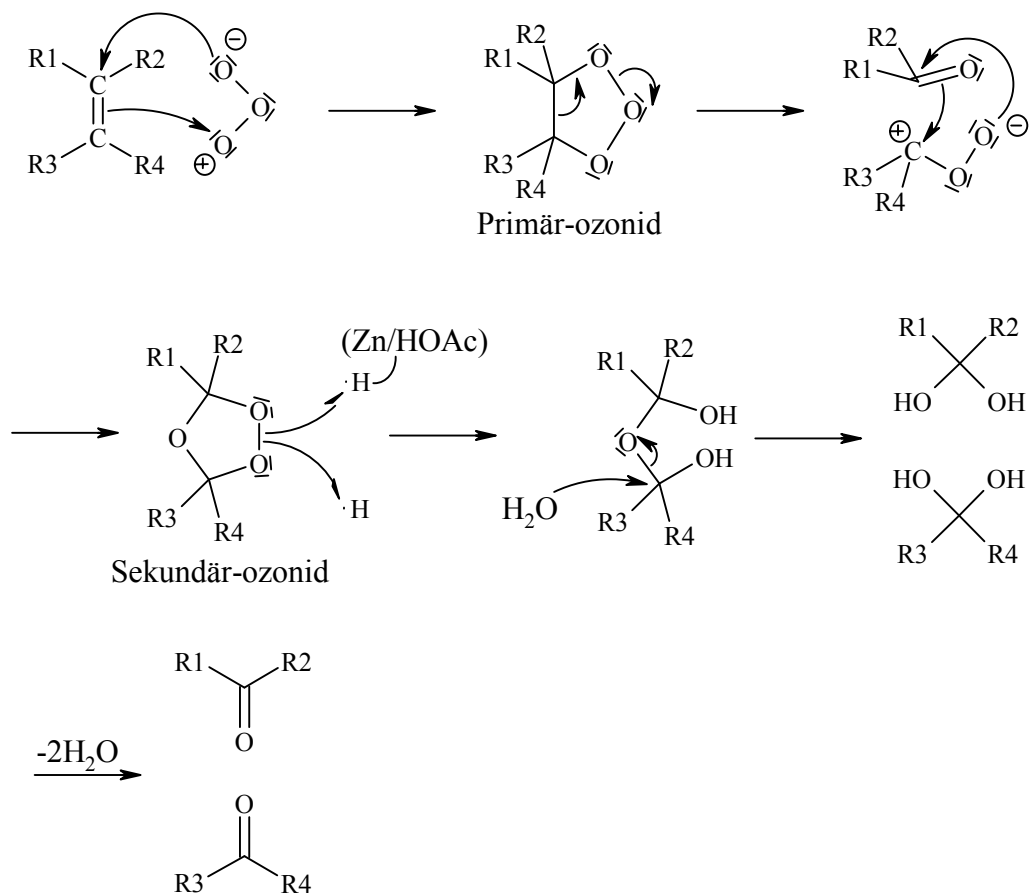
Ozonolyse von Y (nach Kekulé):



Im Gegensatz zu diesen Vorstellungen sind nach heutigen Erkenntnissen alle C-C-Abstände gleich. Sie verändern daher auch nicht ihre Position und markieren somit keine speziellen Doppelbindungen bzw. Einfachbindungen. Das Verhältnis der Ozonolyseprodukte von *o*-Xylol ist damit die Summe der (hypothetischen) Ozonolyse von X und Y:

$$A : B : C = 3 : 2 : 1 \quad (\text{Andere Begründungen sind möglich.})$$

Ozonolyse: Es handelt sich um eine gezielte Spaltung und Abbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen:



Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1

Aus dem 1.Versuch kann der Wassergehalt des Salzes bestimmt werden. Aus dem 2.Versuch ergibt sich die Art des Anions, der Metallgehalt und - über die Molmasse- die Art des Metalls.

Da alle Angaben auf drei Stellen nach dem Komma genau gemacht wurden, empfiehlt es sich, die Molmassen mit derselben Genauigkeit heranzuziehen.

1.Versuch: Bestimmung von Wasser:

Der Niederschlag besteht vermutlich aus BaSO_4 .

Verifikation: $M(\text{BaSO}_4) = 233,389 \text{ g mol}^{-1}$, davon 32,066 g Schwefel $\hat{=}$ 13,74%, q.e.d.

Reaktionen: $\text{Me}_x\text{A}_y \cdot z\text{H}_2\text{O} + z \text{SOCl}_2 \longrightarrow z \text{SO}_2 + 2z \text{HCl} + \text{Me}_x\text{A}_y$



Man erkennt: 1 mol H_2O im Salz $\hat{=}$ 1 mol $\text{SO}_2 \hat{=}$ 1 mol BaSO_4

Es liegen vor: 11,669 g $\text{BaSO}_4 \hat{=}$ 0,05 mol $\text{BaSO}_4 \hat{=}$ 0,05 mol $\text{H}_2\text{O} \hat{=}$ 0,901 g $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$

in der Probe von 1,984 g $\text{Me}_x\text{A}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ liegen $\frac{0,901}{1,984} \cdot 100\% = 45,40$ Massenprozent H_2O vor.

2. Versuch: Bestimmung des Anions:

Zur Titration von 1,253 g des Salzes wurden $5 \cdot 0,2 \cdot 10,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ag}^+ = 0,0105 \text{ mol Ag}^+$ benötigt, das sind 1,133 g Ag^+ .

$\rightarrow m(\text{A}^n) \text{ im Niederschlag} = 5 \cdot 0,301 \text{ g} - 1,133 \text{ g} = 0,372 \text{ g}$

Der Niederschlag hat die Formel Ag_nA . Da $n(\text{Ag}^+) = 0,0105 \text{ mol}$ bekannt ist, läßt sich die Molmasse von A nach $M(\text{A}) = \frac{0,372 \text{ g}}{0,0105 \text{ mol}} \cdot n$ bestimmen.

$n = 1$: $M = 35,43 \text{ g mol}^{-1} \hat{=}$ Chlor

$n = 2$: $M = 70,86 \text{ g mol}^{-1}$ keine sinnvolle Lösung

$n = 3$: $M = 106,29 \text{ g mol}^{-1}$ keine sinnvolle Lösung

$\rightarrow \text{A}$ ist Chlor, der Chlorgehalt beträgt $\frac{0,372}{1,253} \cdot 100\% = 29,69$ Massenprozent.

Bestimmung des Kations:

Massengehalt des Kations = $(100 - 29,69 - 45,40) \text{ Massenprozent} = 24,91 \text{ Massenprozent}$

Es ist $y:z = \frac{\text{Massenanteil}(\text{Cl})}{M(\text{Cl})} : \frac{\text{Massenanteil}(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{29,69}{35,452} : \frac{45,40}{18,015} = 1 : 3.$

Damit ergeben sich die folgenden Möglichkeiten für $\text{Me}_x\text{A}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$:

a) $\text{MeCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

b) $\text{MeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

c) $\text{MeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

d) $\text{MeCl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

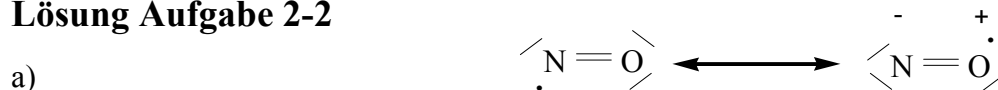
In der 2. Probe befinden sich $1,253 \text{ g} - m(\text{Cl}) - m(\text{H}_2\text{O}) = 0,312 \text{ g Me}$. Das sind 24,91 Massenprozent. Außerdem sind in der zweiten Probe $0,0105 \text{ mol Cl}^-$ enthalten.

Daraus folgt für die einzelnen Möglichkeiten a) bis d):

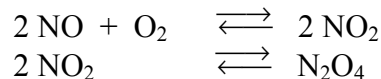
- a) $M(\text{Me}) = 0,312 \text{ g} / 0,0105 \text{ mol} = 29,71 \text{ g mol}^{-1}$ keine sinnvolle Lösung
 b) $M(\text{Me}) = 59,43 \text{ g mol}^{-1}$ Me = Co oder Me = Ni
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind bekannt und mögliche Lösungen
 c) $M(\text{Me}) = 89,14 \text{ g mol}^{-1}$ Me = Y
 $\text{YCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ist nicht bekannt
 d) $M(\text{Me}) = 118,86 \text{ g mol}^{-1}$ Me = Sn
 $\text{SnCl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist nicht bekannt.

Das gesuchte Salz ist also $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

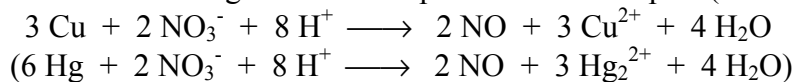
Lösung Aufgabe 2-2



Verwendung zur Herstellung von Salpetersäure



Im Labor Umsetzung von verd. Salpetersäure mit Kupfer (oder Quecksilber)



- c) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}$ ist genau dann endergonisch, wenn $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ ist.
 (hier muss mit $T = 298,15 \text{ K}$ gerechnet werden, bei $273,15 \text{ K}$ ergibt sich $\Delta G = 173,7 \text{ kJ/mol}$)

$$\Delta H = 180,5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S = 24,78 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \quad \Delta G = 173,1 \text{ kJ/mol} > 0 \quad \text{q.e.d.}$$

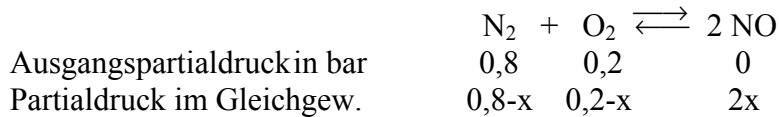
$$K = e^{-\Delta G/R \cdot T} \quad K = 4,68 \cdot 10^{-31} \quad \text{Hier ist } K_p = K \quad \mathbf{K_p = 4,68 \cdot 10^{-31}}$$

Bei großem ΔG ist K_p klein, das Gleichgewicht „liegt“ links. Da $\Delta S > 0$ ist, wird ΔG mit steigender Temperatur kleiner, damit K_p größer und das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts d.h. es ergeben sich bessere Ausbeuten.

d)

Temperatur (in K)	1000	2000	3000	4000	5000
$\Delta G = 180.500 \text{ J/mol} - T \cdot 24,78 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ (in J/mol)	155720	130940	106160	81380	56600
$K = K_p$	$7,34 \cdot 10^{-9}$	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$8,65 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$

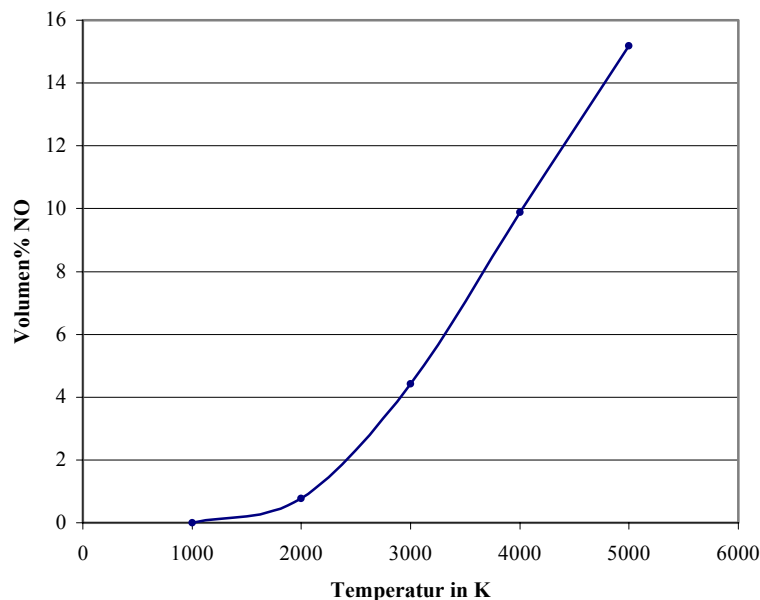
- e) Da sich bei der Reaktion die Teilchenzahl nicht ändert, ist die Summe der Abnahme der Partialdrucke von N_2 und O_2 gleich der Zunahme des Partialdrucks von NO . Da K_p unabhängig vom Druck ist, kann hier ohne Einschränkung der Allgemeinheit $p_{\text{gesamt}} = 1$ bar angenommen werden.



Eingesetzt ins MWG
$$K = \frac{(2x)^2}{(0,8-x) \cdot (0,2-x)}$$

$\rightarrow x^2 + x \cdot K/(4-K) + 0,16 \cdot K/(K-4) = 0$

Temperatur (in K)	1000	2000	3000	4000	5000
x	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$4,94 \cdot 10^{-2}$	$7,59 \cdot 10^{-2}$
Vol% NO = $2 \cdot x \cdot 100\%$	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-1}$	4,43	9,89	15,2



- f) Voraussetzung der Anwendung dieser Gleichung bei verschiedenen Temperaturen ist, dass sich weder A noch E_a bei diesen Temperaturen unterscheiden.

Die Aktivierungsenergie E_a errechnet sich nach der Arrheniusgleichung $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und A ein Stoßfaktor sind. Setzt man k bei zwei verschiedenen Temperaturen ein, kann man E_a errechnen.

Wegen der 1. Ordnung der Reaktion gilt $-\frac{dc(NO)}{dt} = \vec{v} = k \cdot c(NO)$. $\vec{v}$ ist proportional zu k ,

$\rightarrow \frac{\vec{v}(673)}{\vec{v}(723)} = \frac{k(673)}{k(723)}$. Das Verhältnis $\frac{\vec{v}(673)}{\vec{v}(723)}$ ergibt sich aus dem Verhältnis

der pro aktiver Stelle umgesetzten NO-Moleküle bei den verschiedenen Temperaturen.

$$\frac{k(673)}{k(723)} = \frac{A \cdot e^{-E_a/R \cdot 673K}}{A \cdot e^{-E_a/R \cdot 723K}}$$

$$\ln(1,91/5,03) = \frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{673K} - \frac{1}{723K} \right)$$

$$E_a = 78 \text{ kJ/mol}$$

- g) Bei $1 \cdot 10^{-6}$ mol aktiven Stellen und einem durchschnittlichen Umsatz von 5,03 Molekülen pro Stelle reagieren in 20s $5,03 \cdot 10^{-6}$ mol NO.

In dieser Zeit fließen insgesamt $\frac{40 \text{ cm}^3}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot 20 \text{ s} \cdot \frac{4}{100} = 0,53 \text{ cm}^3$ NO. Umgerechnet

mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ sind das $2,35 \cdot 10^{-5}$ mol NO. ($T = 273 \text{ K!}$)

$$\text{Umsatz} = \frac{5,03 \cdot 10^{-6}}{2,35 \cdot 10^{-5}} \cdot 100\% = 21,5 \%$$

- h) Nach (1) (siehe Aufgabentext) ist $-\frac{dc(\text{NO})}{dt} = \bar{v} = k_1 \cdot c(\text{NO}) \cdot c(\text{M})$ (4)

Um die Behauptung zu beweisen, muss man zeigen, dass $c(\text{M})$ nahezu konstant ist.

Für die Gleichgewichtskonstante von (3) ergibt sich $K = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{M})}{c^2(\text{O-M})}$

$$\rightarrow c^2(\text{O-M}) = \frac{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{M})}{K}, \quad c(\text{O-M}) = c(\text{M}) \cdot \sqrt{\frac{c(\text{O}_2)}{K}} \quad (5)$$

Für die Gesamtkonzentration c an aktiven Stellen gilt $c = c(\text{M}) + c(\text{O-M}) + c(\text{NO-M})$.

Da $c(\text{NO-M})$ vernachlässigt werden kann, ist $c = c(\text{M}) + c(\text{O-M})$. (6)

Setzt man (5) in (6) ein, ist $c = c(\text{M}) \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{c(\text{O}_2)}{K}} \right]$,

nach $c(\text{M})$ aufgelöst ergibt sich $c(\text{M}) = \frac{c}{1 + \sqrt{c(\text{O}_2)/K}}$. Wenn $c(\text{O}_2)$ sehr klein ist, ist

$c(\text{M}) \approx c$ und damit gilt für (4) $-\frac{dc(\text{NO})}{dt} = \bar{v} = k_1 \cdot c(\text{NO}) \cdot c = k \cdot c(\text{NO})$

Lösung Aufgabe 2-3

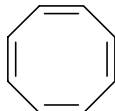
- a) Bei Annulenen (von lat. an(n)ulus = Ring) handelt es sich um monocyclische konjugierte Polyene der allgemeinen Formel $(\text{CH})_{2n}$. Die in eckige Klammern vorangestellte Ziffer gibt die Anzahl der Ringglieder an. Die hier angegebenen Formeln geben nur eine der möglichen Strukturen wieder:



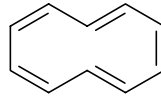
Cyclobutadien



Benzol

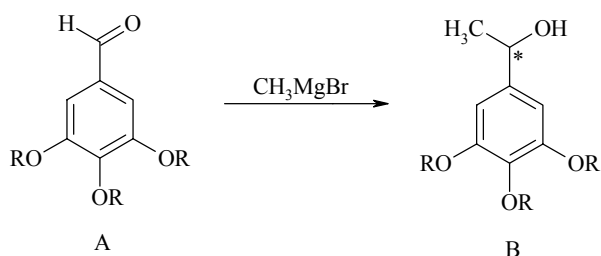


Cyclooctatetraen

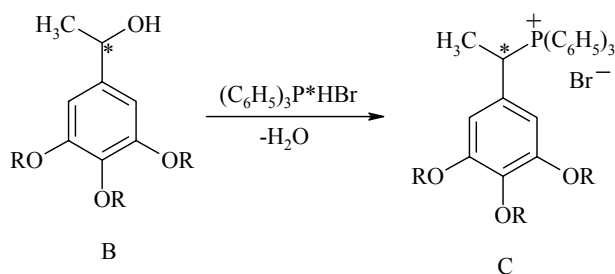


Cyclododecapentaen

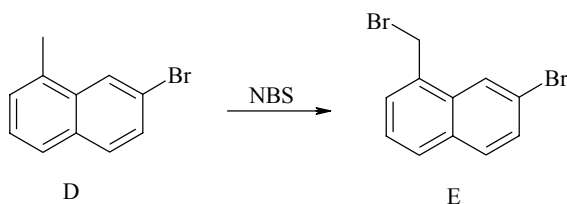
- b) Die Dianionen von [12]-Annulen und [16]-Annulen erfüllen mit 14 bzw. 18 Elektronen im π -System die Hückelregel und besitzen somit einen aromatischen Charakter, der diese Anionen ähnlich wie Benzol (= [6]-Annulen) besonders stabilisiert [(4n+2) π -Elektronensystem].
- c) Verbindung A reagiert mit Methylmagnesiumbromid in einer Grignard-Reaktion zum Alkohol B (dieser ist chiral und fällt hier als racemisches Gemisch an):



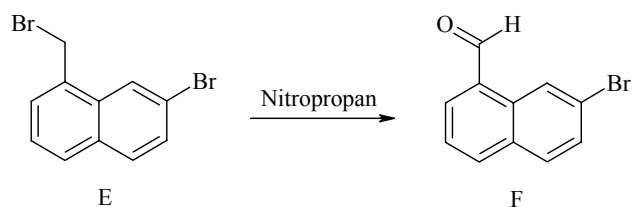
Verbindung B reagiert mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{HBr}$ in einer Substitutionsreaktion unter Wasserabspaltung zur salzartigen Verbindung C:



- d) Bromierung der Verbindung D in Benzylposition führt zum Dibromid E:

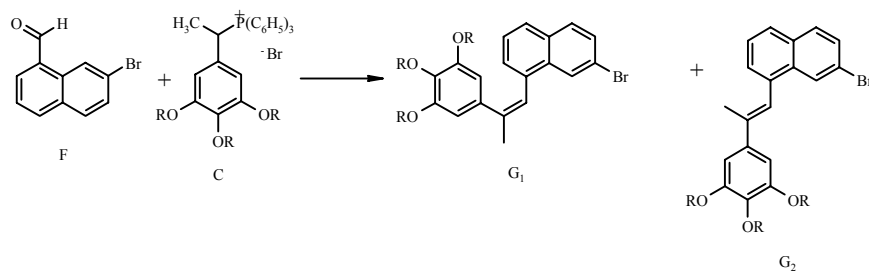


E wird im Alkalischen mit Nitropropan zum Aldehyd F umgesetzt:

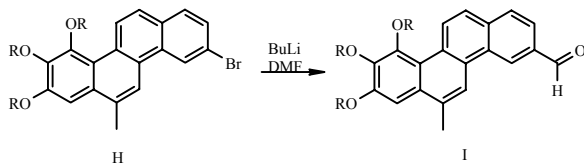


F reagiert mit C in einer Wittig-Reaktion zu zwei Isomeren Verbindungen G_1 und G_2 :

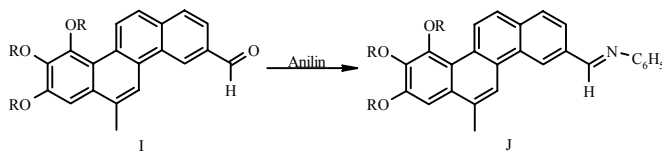
Lösungen 3.Runde, Klausur 1



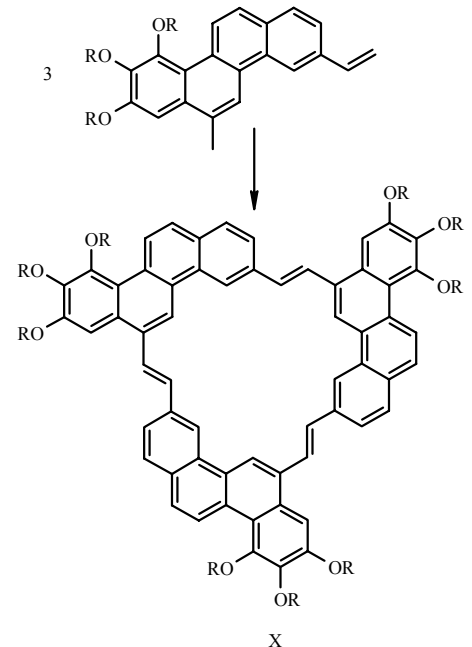
Durch Bestrahlung von G_1 und G_2 bildet sich unter oxidativem Ringschluß eine einzige Verbindung H . Sie wird mit Butyllithium und Dimethylformamid umgesetzt zu Verbindung I . Die Protonenresonanz bei $\delta = 9,5$ ppm weist darauf hin, daß es sich um ein Aldehyd handelt:



Verbindung I reagiert mit Anilin unter Ausbildung einer Schiffbase J :



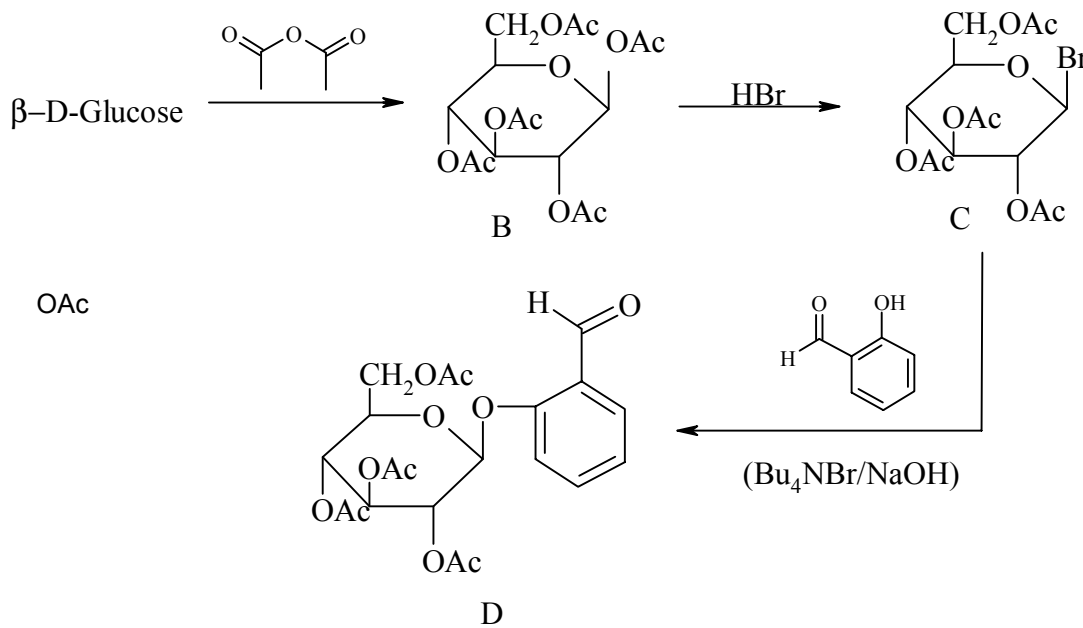
Drei Moleküle J kondensieren zu einem Zielmolekül X :



- e) Nur mit dem cis-Isomer findet unter Bestrahlung die Ringschlußreaktion statt. Allerdings erfolgt eine Photoisomerisierung des trans-Isomers in das cis-Isomer.

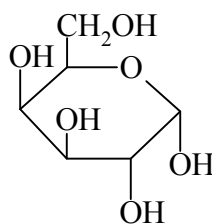
Lösung Aufgabe 2-4

- a) Essigsäureanhydrid ist ein Acetylierungsmittel und acetyliert alle OH-Gruppen der Glucose. Die vollständig acetylierte Glucose wird mit Bromwasserstoffsäure umgesetzt, wobei nur die Acetoxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom substituiert wird. Die bromierte Glucose reagiert schließlich mit Salicylaldehyd zu D:



- b) C1: R C2: R

- c) Struktur der α -D-Galactose:



Die Unterschiede liegen in der Konfiguration an C1 und C4.

- d) Voraussetzung für den Transport in die Zelle ist die Löslichkeit von X in Wasser. Allerdings ist die acetylierte Form von X in Wasser unlöslich. Die Löslichkeit kann durch Hydrolyse der Acetylgruppen erhöht werden.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

(Sie sind ausführlicher dargestellt, als von den Schülerinnen und Schülern erwartet wird)

Lösung Aufgabe 3-1

- a) B b) A c) D d) A e) C f) A
- g) C für die Umkehrung der Reaktin ist $K = 1/278 = 3,6 \cdot 10^{-3}$. Da die angegebene Reaktion aber nur den halben Formelumsatz hat, ist $K = \sqrt{1/278} = 6 \cdot 10^{-2}$
- h) C NO_2 ist braun, N_2O_4 ist farblos. Höherer Druck alleine führt zu mehr N_2O_4 , also zu einer Verringerung der braunen Farbe. Nimmt die braune Farbe durch die gleichzeitige Temperaturerhöhung zu, wird dadurch mehr NO_2 gebildet, die beobachtete Bildung von NO_2 aus N_2O_4 ist endotherm. (Anwendungen des Le Chatelierschen Prinzips)

Lösung Aufgabe 3-2

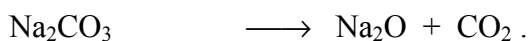
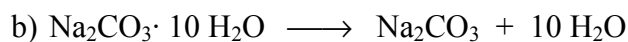
- a) 100 g Oxid enthalten 25,81 g Sauerstoff, das sind $(25,81/16) \text{ mol} = 1,61 \text{ mol}$ Sauerstoff. 100 g Oxid enthalten 74,19 g Element A.

Für ein Oxid der Formel AO ergibt sich für $M(\text{A}) = (74,19/1,61) \text{ g/mol} = 46 \text{ g/mol}$
(keine sinnvolle Lösung).

Für ein Oxid der Formel AO_2 ergibt sich für $M(\text{A}) = (2 \cdot 74,19/1,61) \text{ g/mol} = 92 \text{ g/mol}$
(keine sinnvolle Lösung).

Für ein Oxid der Formel A_2O ergibt sich für $M(\text{A}) = (\frac{1}{2} \cdot 74,19/1,61) \text{ g/mol} = 23 \text{ g/mol}$,
es passt Natrium, **Na**. Die Formel des Oxids ist **Na_2O**

100g des Zwischenproduktes enthalten 11,33 g C (0,944 mol), 45,29 g O (2,831 mol) und 43,38 g Na (1,886 mol) d.h. es ist $n_{\text{C}} : n_{\text{O}} : n_{\text{Na}} = 1 : 3 : 2$. Es handelt sich um **Na_2CO_3** . Die Ausgangssubstanz muss deshalb $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ sein. 100g Ausgangsmaterial enthalten 4,20 g C (0,35 mol) und 7,04 g H (6,97 mol). Damit ist $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} = 1 : 20$, $\rightarrow x = 10$, das Ausgangsmaterial ist also **$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$** .



Lösung Aufgabe 3-3

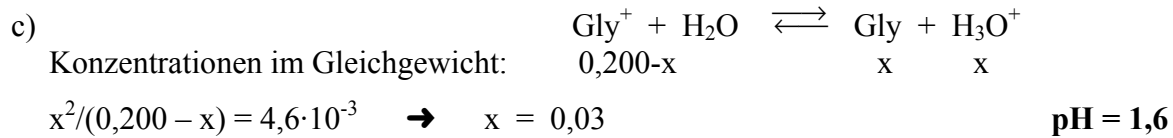
- a) Es handelt sich um einen Ampholyten. Hier ist $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}})$ **pH = 6,0**

- b) Es handelt sich um eine Pufferlösung mit gleichen Anteilen Gly und Gly^- ,

$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a2}} + \log(c(\text{Gly}^-)/c(\text{Gly}))$

$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a2}}$

pH = 9,6



d) Es ist $\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log(c(\text{Gly}^-)/c(\text{Gly}))$,

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log(n(\text{Gly}^-)/n(\text{Gly})) \quad \text{und} \quad n(\text{Gly}^-) + n(\text{Gly}) = n_{\text{gesamt}}$$

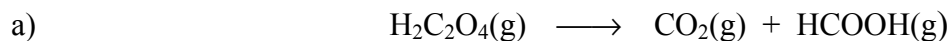
In 100 mL ist $n_{\text{gesamt}} = 0,0200 \text{ mol}$. $\rightarrow 9 = 9,6 + \log(x/(0,0200 \text{ mol} - x))$

$$x/(0,0200 \text{ mol} - x) = 10^{-0,6}$$

$$x = 4,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Damit diese Stoffmenge Gly^- entsteht, muss dieselbe Stoffmenge NaOH zu der Lösung hinzugefügt werden. Bei der gegebenen Konzentration von 1 mol/L sind das
4,0 mL NaOH-Lösung.

Lösung Aufgabe 3-4



b)
$$\begin{array}{ccc} \text{p in hPa (t = 0 s)} & p_0 & 0 & 0 \\ \text{p in hPa (t = } 2,0 \cdot 10^4 \text{ s)} & p_0 - x & x & x \end{array}$$

Gesamtdruck nach $t = 2,0 \cdot 10^4 \text{ s}$: $p_{\text{gesamt}} = p_0 + x$,

damit ist $x = \Delta p$ und $p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2 \cdot p_0 - p_{\text{gesamt}}$.

Teilchenzahl und Partialdruck sind proportional zueinander. Die Zunahme des Gesamtdruckes (Δp) ist gleich der Abnahme des Partialdruckes von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

0.Ordnung: $p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - k_0 \cdot t \Leftrightarrow p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = k_0 \cdot t$

1.Ordnung: $p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot e^{-k_1 t} \Leftrightarrow \ln[p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)] = k_1 \cdot t$

2.Ordnung: $p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)^{-1} = k_2 \cdot t + p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)^{-1} \Leftrightarrow p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)^{-1} - p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)^{-1} = k_2 \cdot t$

Da t bei allen drei Versuchen gleich ist, müsste sich beim gültigen Zeitgesetz für $k \cdot t$ ein konstanter Wert ergeben.

$\Delta p = p_{\text{gesamt}} - p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; $p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - \Delta p$

$p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ in hPa	p_{gesamt} in hPa	Δp in hPa	$p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ in hPa	$k_0 \cdot t$ in hPa	$k_1 \cdot t$	$k_2 \cdot t$ in $(\text{hPa})^{-1}$
6,67	9,59	2,92	3,75	2,92	0,576	0,117
9,33	13,37	4,04	5,29	4,04	0,567	0,082
11,24	16,01	4,77	6,47	4,77	0,552	0,066

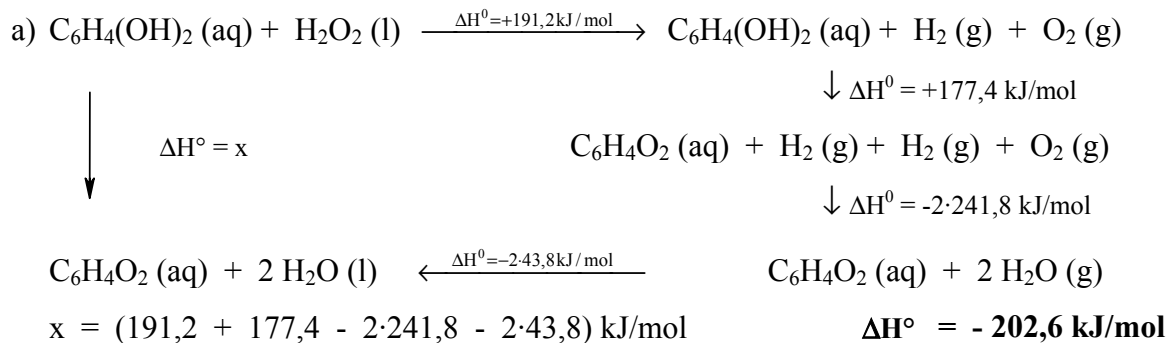
Nur bei $k_1 \cdot t$ ergibt sich ein annähernd konstanter Wert, Mittelwert $k_1 \cdot t = 0,565$.

Mit $t = 2,0 \cdot 10^4 \text{ s}$ ergibt sich $k_1 = \frac{0,565}{2,0 \cdot 10^4 \text{ s}} \quad k_1 = 2,825 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Geschwindigkeitsgesetz: $dp(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/dt = -2,825 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

bzw.
$$p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = p_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot e^{-2,825 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} t}$$

Lösung Aufgabe 3-5

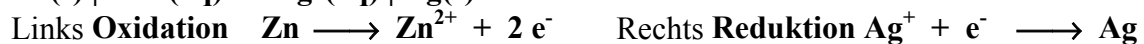
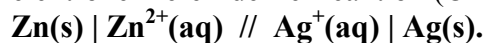


- b) (i) $\text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ $\Delta H = -\Delta H_f^\circ = +31,05 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = 66,3 \text{ J/(Kmol)}$
 $\Delta G = 11,3 \text{ kJ/mol}$
 (für $2 \text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{Ag} + \text{O}_2$ ergibt sich der doppelte Wert für ΔG)
- (ii) Bei 298 K ist die Reaktion endergonisch, erst wenn $\Delta G < 0$ ist, wird sie spontan:
 $31050 \text{ J/mol} - T \cdot 66,3 \text{ J/(Kmol)} < 0 \text{ J/mol}$ **$T \geq 469 \text{ K}$**

- c) Für die angegebene Reaktion benötigt man für (i) ΔG_R , für (ii) ΔH_R .
- $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$
- $\Delta G_f^\circ: 2 \cdot (-137,3 \text{ kJ/mol}) \quad 0 \text{ kJ/mol} \quad 2 \cdot (-394,4 \text{ kJ/mol})$ $\Delta G_R^\circ = -514,2 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ: 2 \cdot (-110,5 \text{ kJ/mol}) \quad 0 \text{ kJ/mol} \quad 2 \cdot (-394,5 \text{ kJ/mol})$ $\Delta H_R^\circ = -568,0 \text{ kJ/mol}$
- (i) $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ $-514200 = -298 \cdot 8,314 \cdot \ln K_{298}$
 $\ln K_{298} = 207,5$ **$K_{p298} = 1,36 \cdot 10^{90} (\text{bar}^{-1})$**
- (ii) $\ln \frac{K_{pT1}}{K_{pT2}} = \frac{-\Delta H_R}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\ln K_{p1073} = \ln K_{p298} + \frac{-568000}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1073} \right)$
 $\ln K_{p1073} = 41,9$ **$K_{p1073} = 1,60 \cdot 10^{18} (\text{bar}^{-1})$**

Lösung Aufgabe 3-6

- a) Nach der IUPAC-Konvention wird das Zelldiagramm so aufgeschrieben, dass links die elektronenliefernde Zellreaktion (Oxidation) steht:



- b) $E(\text{Zelle}) = E(+ \text{ Pol}) - E(- \text{ Pol})$ [$= E(\text{rechts}) - E(\text{links})$]
 $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + R \cdot T / (1 \cdot F) \cdot \ln 0,1$ $E(\text{rechts}) = 0,74 \text{ V}$
 $E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln 0,2$ $E(\text{links}) = -0,78 \text{ V}$
 $E(\text{Zelle}) = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln (0,1^2 / 0,2)$

$$E(\text{Zelle}) = 1,52 \text{ V.}$$

Bei Zellentladung ablaufende Gesamtreaktion: $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$

c) Bei kompletter Entladung ist $E(\text{Zelle}) = 0 \text{ V}$.

$$0 = 1,56 \text{ V} - R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln K \quad \rightarrow \quad K = 5,88 \cdot 10^{52},$$

d.h. im Gleichgewicht sind praktisch keine Ag^+ -Ionen mehr in Lösung $\rightarrow$

$$n(e^-) = n(\text{Ag}^+) = 0,100 \text{ mol}, \quad n(e^-) = 0,100 \cdot 96487 \text{ C} = 9648,7 \text{ C.}$$

d) In der Lösung über dem Bodensatz von AgCl ist praktisch alles Ag^+ als AgCl ausgefallen, deshalb ist $c(\text{Cl}^-) = c_o(\text{Cl}^-) - c_o(\text{Ag}^+) = (0,300 - 0,100) \text{ mol/L} = 0,200 \text{ mol/L}$. Die Konzentration der verbliebenen Ag^+ -Ionen wird über das veränderte Halbzellenpotential bestimmt.

$$E(\text{Zelle}) = E(+ \text{ Pol}) - E(- \text{ Pol}) \quad 1,04 \text{ V} = x - (-0,78 \text{ V}) \quad x = 0,26 \text{ V}$$

$$E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + R \cdot T / (1 \cdot F) \cdot \ln c(\text{Ag}^+)$$

$$0,26 \text{ V} = 0,80 \text{ V} + R \cdot T / F \cdot \ln c(\text{Ag}^+) \quad c(\text{Ag}^+) = 7,36 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$L_p(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \quad L_p(\text{AgCl}) = 1,5 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2.$$

Lösung Aufgabe 3-7

a) Beide Salze lösen sich ein wenig:

$$\begin{array}{ccc} \text{AgI} & \longrightarrow & \text{Ag}^+ + \text{I}^- \\ \text{in Lösung gehen (in mol/dm}^3) & x & \longrightarrow \quad x \quad x \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{AgNO}_2 & \longrightarrow & \text{Ag}^+ + \text{NO}_2^- \\ \text{in Lösung gehen (in mol/dm}^3) & y & \longrightarrow \quad y \quad y \end{array}$$

$$c(\text{Ag}^+) = x + y \quad c(\text{I}^-) = x \quad c(\text{NO}_2^-) = y$$

Eingesetzt in die Gleichungen für das Löslichkeitsprodukt

$$1,50 \cdot 10^{-16} = (x + y) \cdot x \quad 5,86 \cdot 10^{-4} = (x + y) \cdot y$$

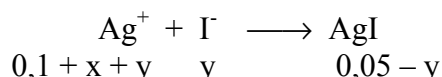
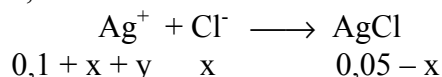
$$\frac{5,86 \cdot 10^{-4}}{1,50 \cdot 10^{-16}} = \frac{y}{x} \rightarrow y = 3,91 \cdot 10^{12} \cdot x \rightarrow x \text{ kann gegenüber } y \text{ beim Addieren vernachlässigt werden:}$$

$$\begin{array}{ccc} 5,86 \cdot 10^{-4} = y^2 & & 1,50 \cdot 10^{-16} = y \cdot x \\ y = 2,42 \cdot 10^{-2} & & x = 6,20 \cdot 10^{-15} \end{array}$$

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{NO}_2^-) = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad c(\text{I}^-) = 6,20 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

b) 3,4000 g Silbernitrat sind 0,02 mol Silbernitrat. Die Anfangskonzentration an Ag^+ im Becherglas in 100 cm^3 Lösung beträgt damit $0,2 \text{ mol/dm}^3$

Beide Silberhalogenide fallen aus:



Eingesetzt in die Gleichungen für das Löslichkeitsprodukt

$$1,56 \cdot 10^{-10} = (0,1 + x + y) \cdot x \quad 1,50 \cdot 10^{-16} = (0,1 + x + y) \cdot y$$

$$\frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{1,50 \cdot 10^{-16}} = \frac{x}{y} \rightarrow x = 1,04 \cdot 10^6 \cdot y \rightarrow y \text{ kann gegenüber } x \text{ beim Addieren vernachlässigt}$$

werden: $1,56 \cdot 10^{-10} = x^2 + 0,1x$

$x = 1,56 \cdot 10^{-9} \rightarrow x \text{ kann gegenüber } 0,1 \text{ bei der Addition vernachlässigt werden}$
 $1,50 \cdot 10^{-16} = 0,1 \cdot y \quad y = 1,50 \cdot 10^{-15}$

$c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/L} \quad (\text{Cl}^-) = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \quad c(\text{I}^-) = 1,50 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$

(Einfacher ist es, von vornherein $c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ c mol/L}$ anzunehmen und dann die anderen beiden Konzentrationen über das jeweilige Löslichkeitsprodukt auszurechnen.)

Lösung Aufgabe 3-8

a) Es gilt die allgemeine Gleichung: Stoffmenge = Masse / Molmasse.

Aus den bei der Elementaranalyse entstandenen Mengen Wasser und Kohlendioxid lassen sich die Stoffmengenverhältnisse von Wasserstoff und Kohlenstoff berechnen:

$$n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{2,20\text{g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,05\text{mol}$$

$$n_{\text{H}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,72\text{g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,08\text{mol}$$

Für das Stoffmengenverhältnis ergibt sich also: $n_{\text{C}} / n_{\text{H}} = 5 / 8$

Somit kommt als Summenformel in Frage: $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$

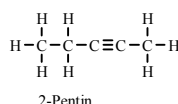
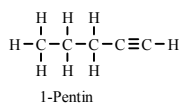
Aus der Information, daß die relative Dampfdichte gegen Wasserstoff 34 beträgt, folgt für die Molmasse des gesuchten Kohlenwasserstoffs:

$$M_{(\text{C}_5\text{H}_8)_x} = 34 \cdot M_{\text{H}_2} = 68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

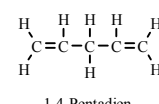
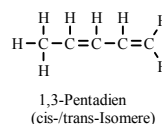
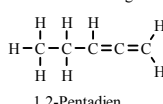
X beträgt demnach 1. Die Summenformel des Kohlenwasserstoffs lautet: **C_5H_8**

b) Mögliche Strukturisomere

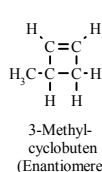
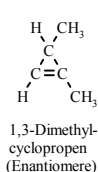
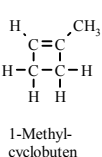
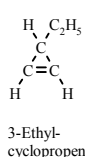
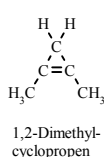
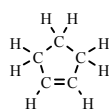
Dreifachbindungen:



Zweifachbindungen:



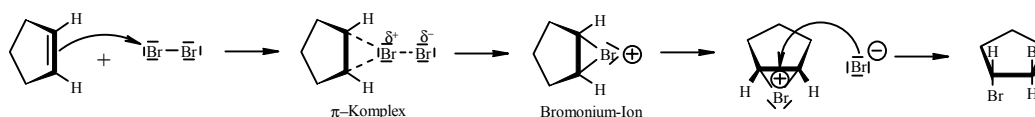
Ungesättigte Alicyclen:



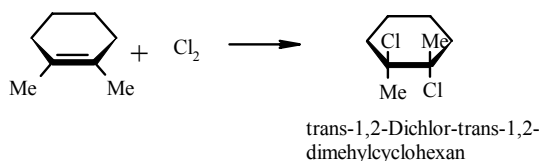
- c) Da sich nur ein Äquivalent Wasserstoff quantitativ mit der gesuchten Verbindung umsetzt, beinhaltet diese nur eine Doppelbindung, die hydriert werden kann. Aus der Tatsache, daß das Massenspektrum bei der Masse $M - 15$ keinen Massenpeak besitzt, kann man folgern, daß das gesuchte Molekül keine Methylgruppe (Masse 15) enthält. Die einzige Verbindung, die diese beiden Kriterien erfüllt, ist Cyclopenten.

Lösung Aufgabe 3-9

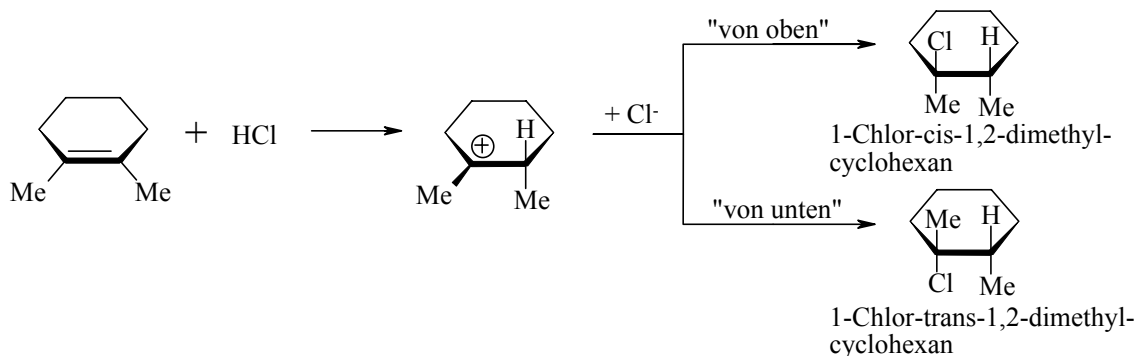
- a) trans-1,2-Dibromcyclopentan
- b) Die π -Elektronen des Cyclopentens polarisieren die Bindeelektronen zwischen den beiden Bromatomen. Es bildet sich ein π -Komplex und daraus, nach heterolytischer Spaltung des Brommoleküls, ein Bromonium-Ion. Die positive Ladung ist dabei zwischen dem Bromatom und den angrenzenden Kohlenstoffatomen delokalisiert. Der hohe sterische Anspruch des Bromatoms bewirkt, daß das Brom-anion nur von der Rückseite angreifen kann. Daher entsteht als einziges Produkt das trans-1,2-Cyclopentan.



- c) Nach dem oben genannten Mechanismus läuft folgende Reaktion ab:

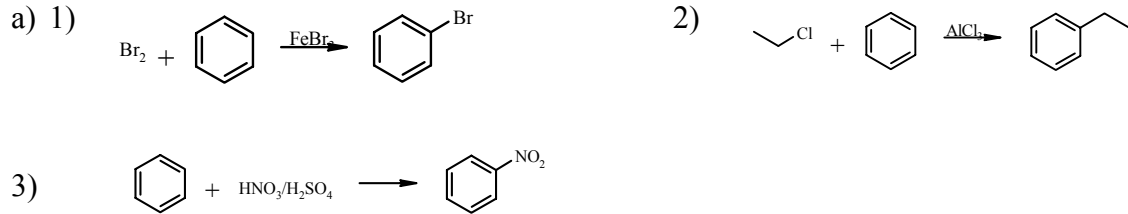


- d) Nach dem folgenden Mechanismus wird zunächst das Proton an die Doppelbindung des 1,2-Dimethylcyclohexens addiert. Dabei entsteht ein Carbokation. Das Kohlenstoffatom, an dem die positive Ladung lokalisiert ist, ist sp^2 -hybridisiert, also planar. Der Angriff des Chloridions kann dann von beiden Seiten erfolgen. Danach entstehen zwei Produkte:

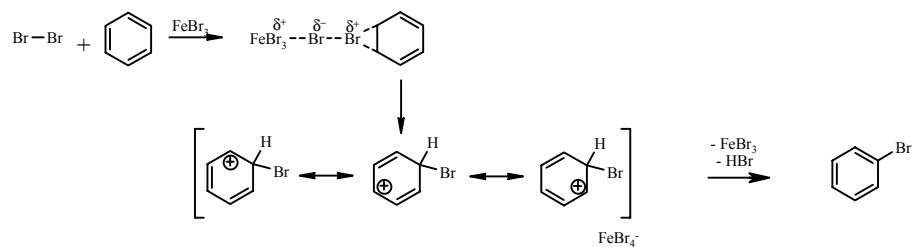


es entstehen, falls das H^+ am anderen C-Atom angelagert wird, die Enantiomeren der beiden Endprodukte.

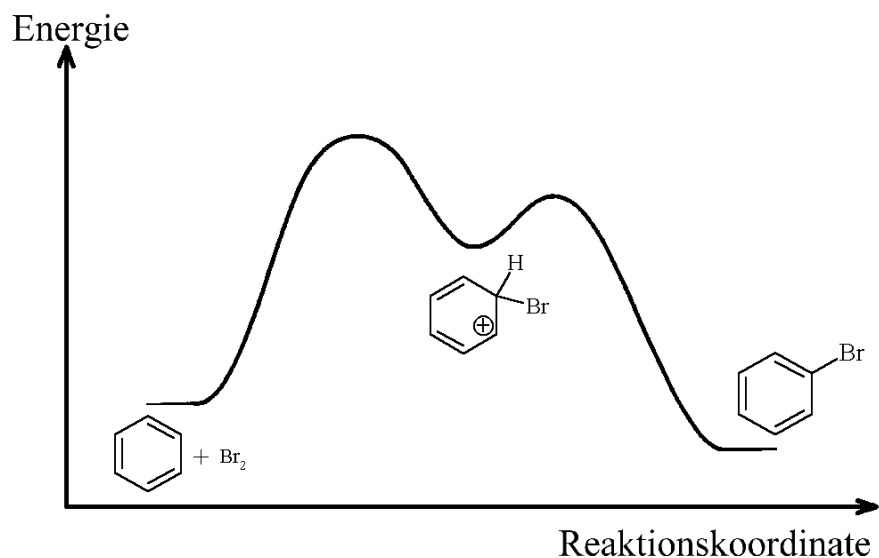
Lösung Aufgabe 3-10



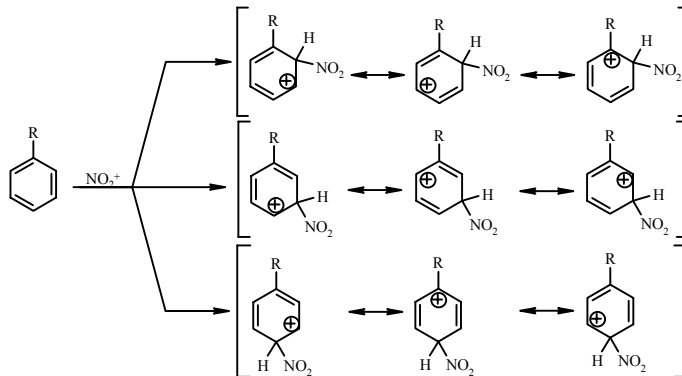
- b) Eisen(III)bromid ist eine Lewis-Säure und wirkt als Katalysator. Es polarisiert die Bindung zwischen den Bromatomen und macht eines der beiden Atome elektrophil. Nach Bildung eines π -Komplexes mit dem π -Elektronensystem des Aromaten bildet sich ein σ -Komplex, bei dem die positive Ladung im Ring delokalisiert ist. In dieser Zwischenstufe liegt ein Carbokation vor. Unter Abspaltung des H-Atoms bildet sich das aromatische Produkt:



- c) Die elektrophile Substitution von Brom an Benzol ist eine exotherme Reaktion, daher liegen im Energiediagramm die Produkte tiefer als die Edukte. Das Carbokation als Zwischenstufe besitzt im Energieschema ein lokales Minimum:



d) Erster Fall: Nitrierung des Alkylbenzols



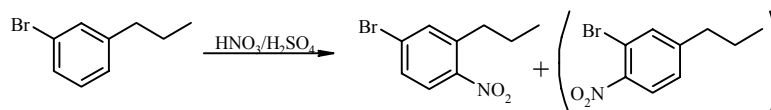
Da der Alkylrest Elektronen in den Ring hineinschiebt, sind die Mesomeriestrukturen besonders stabilisiert, bei denen die positive Ladung an dem Kohlenstoffatom lokalisiert ist, das den Alkylrest trägt. Das ist dann der Fall, wenn die Nitrogruppe ein H-Atom in Ortho- oder Para-Stellung zum Alkylrest substituiert. Der Alkylrest ist ein Substituent erster Ordnung, der den Ring aktiviert und weitere Substitutionen in Ortho- und Para-Stellung dirigiert.

Zweiter Fall: Alkylierung des Nitrobenzols

Es sind die gleichen drei Möglichkeiten wie im ersten Fall gegeben, jedoch mit dem Unterschied, daß die Nitrogruppe Elektronen aus dem π -System des Ringes herauszieht. Die Resonanzstrukturen, bei denen die positive Ladung an dem Kohlenstoffatom lokalisiert ist, das die Nitrogruppe trägt, sind daher besonders instabil. Diese Resonanzstrukturen bestehen bei Ortho- und Para-Substitution. Die Metasubstitution läuft daher bevorzugt ab. Die Nitrogruppe deaktiviert den Ring so stark, daß eine Friedel-Crafts-Alkylierung kaum möglich ist. Die Nitrogruppe ist ein Substituent zweiter Ordnung und dirigiert Zweitsubstituenten in Meta-Stellung.

e) Entscheidend ist die Einführung des dritten Substituenten. Dabei dirigieren sowohl der Alkylrest wie der Bromsubstituent in Ortho- und Para-Stellung. Die Nitrogruppe dirigiert jedoch in Meta-Stellung. Sie muß deshalb als letzter Substituent eingeführt werden.

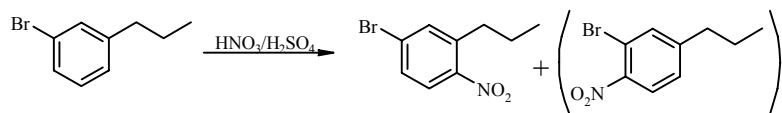
Damit ist m-Brompropylbenzol die einzige sinnvolle Möglichkeit, die Verbindung 4-Brom-1-nitro-2-propylbenzol durch Nitrierung zu synthetisieren:



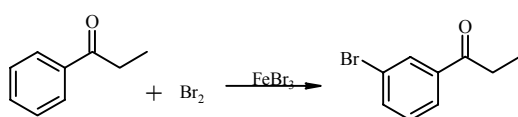
(Das isomere Produkt muß danach abgetrennt werden.)

Die Verbindung 1-Brom-2-nitro-3-propylbenzol entsteht aus sterischen Gründen nicht.

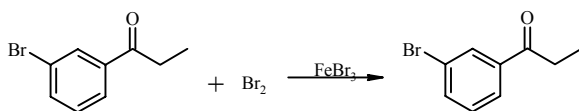
Ein weiteres Problem ist die Darstellung von m-Brompropylbenzol. Direkt ist die Darstellung nicht möglich, da beide Substituenten Ortho- und Para-Substitutionen bewirken. Es muß also zuerst ein Substituent gefunden werden, der in meta dirigiert und dann in den gewünschten Substituenten überführt werden kann:



Dann Umsetzung mit Brom:

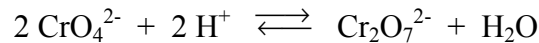


Reduktion mit Wasserstoff am Palladiumkatalysator führt zum gewünschten Zwischenprodukt:



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11



Bei pH = 1 liegt nur $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und kein CrO_4^{2-} vor, deshalb kann hier $\epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ bestimmt werden: $E = \epsilon \cdot c \cdot d$, $0,214 = \epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}$

$$\epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,07 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Bei pH = 12 liegt nur CrO_4^{2-} und kein $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vor, deshalb kann hier $\epsilon(\text{CrO}_4^{2-})$ bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass hier aus 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 2 mol CrO_4^{2-} werden.

$$0,736 = \epsilon(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \quad \epsilon(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,84 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Bei pH = 5,6 sind beide Spezies in nennenswerten Konzentrationen vorhanden.

Es sei $x = c(\text{CrO}_4^{2-})$ und $y = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$. Dann ist

$$(1) \quad 0,827 = x \cdot 1,84 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} + y \cdot 1,07 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$(2) \quad \frac{1}{2} \cdot x + y = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

$$\text{Daraus ergeben sich} \quad x = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad y = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

$$\text{Eingesetzt in } K = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c(\text{CrO}_4^{2-})^2 \cdot c(\text{H}^+)^2} \text{ ergibt sich } K = \frac{2,47 \cdot 10^{-4}}{(3,06 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (10^{-5,6})^2} (\text{mol/L})^{-3}$$

$$K = 4,2 \cdot 10^{14} (\text{mol/L})^{-3}.$$

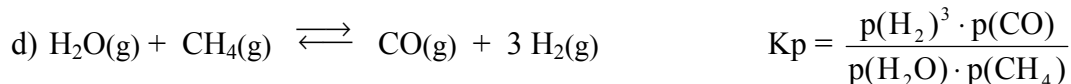
Lösung Aufgabe 3-12

a) Oxidationszahl = 0

$$\text{b) } K_p = \frac{p(\text{CO})^4}{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)} \quad \text{Einheit von } K_p: \text{bar}^3$$

$$\text{c) } K_p = \frac{x^4 \cdot p(\text{CO})^4}{0,5 \cdot p(\text{Ni}(\text{CO})_4)} \text{ bar}^3. \text{ Da } K_p \text{ konstant ist, muss } \frac{x^4}{0,5} = 1 \text{ sein. } x^4 = 0,5, \quad x = 0,84,$$

d.h. die CO-Konzentration ist um den Faktor 0,84 kleiner geworden, auf 84% des ursprünglichen Wertes zurückgegangen.



Bei (idealen) Gasen sind Vol% = Stoffmengen% = prozentualer Anteil des Druckes

$$\rightarrow p(\text{CO}) = 10 \cdot 0,22 \text{ bar} = 2,2 \text{ bar} \quad p(\text{H}_2) = 6,6 \text{ bar} \quad p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{CH}_4) = 0,6 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{6,6^3 \cdot 2,2}{0,6^2} \text{ bar}^2 \quad K_p = 1757 \text{ bar}^2$$

$$\text{e) } z_m = z_{\text{gas}} - 2 \cdot y$$

$$\text{f) } \text{Cr}(\text{CO})_6 \quad \text{W}(\text{CO})_6$$

Lösung Aufgabe 3-13

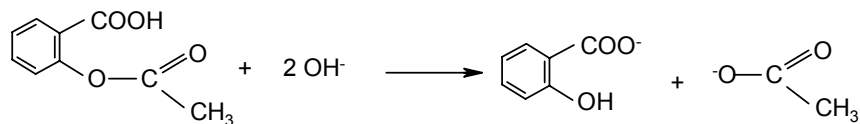
a) Sowohl im Blut wie im Magen gilt das MWG:

<u>Blut:</u> $10^{-3} = \frac{10^{-7,4} \cdot c(A^-)}{c(HA)}$ $10^{-3} \cdot c(HA) = 10^{-7,4} \cdot c(A^-)$ $c(A^-) = 10^{4,4} \cdot c(HA)$ $c(HA) + c(A^-) = c(HA) \cdot (1 + 10^{4,4})$	<u>Magen:</u> $10^{-3} = \frac{10^{-1} \cdot c(A^-)}{c(HA)}$ $10^{-3} \cdot c(HA) = 10^{-1} \cdot c(A^-)$ $c(A^-) = 10^{-2} \cdot c(HA)$ $c(HA) + c(A^-) = c(HA) \cdot (1 + 10^{-2})$
---	--

Da $c(HA)$ im Blut und in Magen gleich groß ist, gilt

$$\frac{c(HA) + c(A^-) \text{ im Blut}}{c(HA) + c(A^-) \text{ im Magen}} = \frac{1 + 10^{4,4}}{1 + 10^{-2}} = \frac{24871}{1} \approx \frac{25000}{1}$$

b)



- c) Verbrauch für 60 mL Lösung 16,15 mL HCl ($c = 0,500 \text{ mol/L}$)
 Das sind $8,075 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$ pro 60 mL bzw. $13,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$ pro 100ml.
 Damit wurde die gleiche Stoffmenge NaOH neutralisiert.
 Ursprünglich enthielten die 100 mL Lösung $50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,450 \text{ mol} = 22,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$.
 Für die Spaltung von Aspirin wurden $(22,5 - 13,46) \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 9,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ verbraucht. Da 1 mol Aspirin zur Spaltung 2 mol NaOH benötigt, waren in der Einwaage von 1,24g insgesamt $4,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol Aspirin}$ enthalten.
 Mit $M(\text{Aspirin}) = 180,16 \text{ g/mol}$ ergeben sich so 0,814 g Aspirin in 1,24 g Pulver, bzw. $(0,814 \text{ g} \cdot 4,95) : 1,24 = 3,25 \text{ g}$ in 10 Tabletten.
Eine Tablette enthält 0,325 g des Wirkstoffs Aspirin.

Lösung Aufgabe 3-14

- a) Bei der Siedetemperatur besteht zwischen Flüssigkeit und Gas ein Gleichgewicht, d.h. hier ist für die Reaktion ($\text{Hg}_{(l)} \longrightarrow \text{Hg}_{(g)}$) $\Delta G = 0$. Bei der Siedetemperatur ist der Dampfdruck gleich dem Außendruck, hier also 1 bar.

$$\rightarrow \Delta H_{\text{Verdampf.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{p^0} = 0$$

$$0 = 61500 \text{ J/mol} - 630 \text{ K} \cdot \Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 + 8,314 \cdot 630 \text{ J/mol} \cdot \ln 1 \quad \Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 = \mathbf{97,6 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}}$$

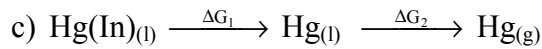
- b) (Die Ergebnisse bei Verwendung von $\Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 = 97 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ werden in Klammern angegeben)

$$\Delta G = 0: \quad 0 = 61500 \text{ J/mol} - T \cdot 97,6 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{10^5 \text{ Pa}}$$

$$p_{\text{Hg}} = 1 \text{ Pa} \quad \rightarrow \quad T_1 = \mathbf{318,1 \text{ K}} \quad \text{das sind } 45,1^\circ\text{C} \quad (319,1/46,1)$$

$$p_{\text{Hg}} = 4 \text{ Pa} \quad \rightarrow \quad T_4 = \mathbf{338,3 \text{ K}} \quad \text{das sind } 65,3^\circ\text{C} \quad (339,4/66,4)$$

Bei 25°C (298K) ergibt sich $p_{\text{Hg}} = 0,21 \text{ Pa}$ (0,19 Pa)



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$\Delta G_1 = -\Delta G_{\text{Lös.}} = -\Delta H_{\text{Lös.}}^0 - R \cdot T \cdot \ln \chi_{\text{Hg}}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{\text{Verdampf.}} = \Delta H_{\text{Verdampf.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{p^0}$$

$$\Delta G = -\Delta H_{\text{Lös.}}^0 - R \cdot T \cdot \ln \chi_{\text{Hg}} + \Delta H_{\text{Verdampf.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{Verdampf.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{p^0}$$

$$\Delta G = 70500 \text{ J/mol} - T \cdot (R \cdot \ln \chi_{\text{Hg}} + 97,6 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}) - R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{p^0}$$

d) $\Delta G = 0$, $\chi_{\text{Hg}} = 0,03$ und p_{Hg} eingesetzt:

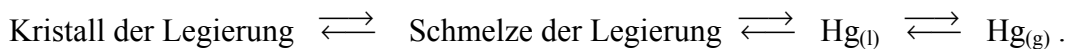
$$0 = 70500 \text{ J/mol} - T \cdot (R \cdot \ln 0,03 + 97,6 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}) - R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{10^5 \text{ Pa}}$$

$$p_{\text{Hg}} = 1 \text{ Pa} \rightarrow T_1 = 429,4 \text{ K} \text{ das sind } 156,4^\circ\text{C} \quad (431,0/158,0)$$

$$p_{\text{Hg}} = 4 \text{ Pa} \rightarrow T_4 = 461,9 \text{ K} \text{ das sind } 188,9^\circ\text{C} \quad (463,7/190,7)$$

$$\text{Bei } 25^\circ\text{C (298K) ergibt sich } p_{\text{Hg}} = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \quad (1,53 \cdot 10^{-4} \text{ Pa})$$

e) Man kann sich den gesamten Vorgang vorstellen als



Da das erste Gleichgewicht ganz auf der linken Seite liegt, wird der tatsächliche Dampfdruck niedriger sein.

f) Bei der Zerstörung wird kaum flüssiges Quecksilber freigesetzt.

Lösung Aufgabe 3-15

Es gibt verschiedene Lösungswege für a), man braucht aber für alle von ihnen den Druck p_A von Azomethan (Verbindung A) zu den verschiedenen Zeiten.

Bestimmung von p_o :

	A	→	B	+	C	
t = 0 min	p_o		0		0	
t	p_A		$p_o - p_A$		$p_o - p_A$	
t → ∞	0		p_o		p_o	($p_{\square} = 2 \cdot p_o$)

Der Gesamtdruck p_{gesamt} während der Reaktion beträgt $p_{\text{gesamt}} = p_A + 2 \cdot (p_o - p_A)$

$$\rightarrow p_A = p_{\square} - p_{\text{gesamt}}$$

a) Nur für eine Reaktion 1.Ordnung gilt $\ln p_A = \ln p_o - k \cdot t$.

Demnach müsste $\ln p_{A,2} - \ln p_{A,1} = -k \cdot t_2 + k \cdot t_1$, $\Delta \ln p_A = -k \cdot \Delta t$ sein,
d.h. der Quotient $\Delta \ln p_A / \Delta t = -k$ müsste annähernd konstant sein.

t in min	0	10,0	21,0	35,0
p _A in hPa	574,2	492,7	416,8	335,7
ln p _A	6,353	6,200	6,033	5,816
Δ ln p _A		- 0,153	- 0,167	- 0, 217
k = - Δln p _A /Δt in min ⁻¹		0,0153	0,0152	0,0155

(es gibt andere Wege, die Behauptung zu zeigen)

k = 0,0153 min⁻¹ ist annähernd konstant, also liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor.

b) Es gilt die Arrhenius Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}$$

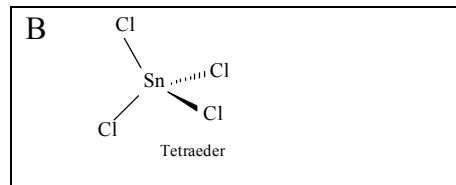
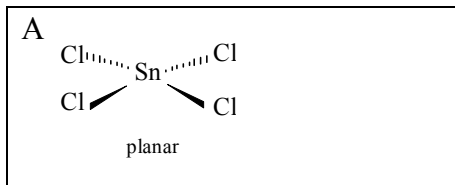
$$\text{und damit } E_a = \frac{R \cdot \ln(k_1 / k_2)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (1)$$

Für 320,6° C = 593,6 K ist t_{1/2} = 9,5 min und damit $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$, k = 0,0730 min⁻¹.

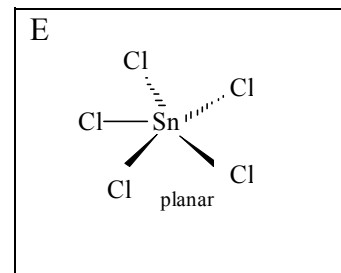
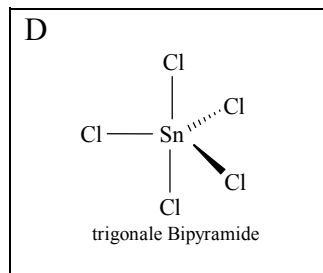
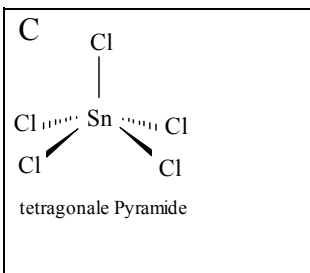
Nach (1) ist dann $E_a = 8,314 \cdot \frac{\ln(0,0153 / 0,0730)}{1/593,6 - 1/571,0}$ J **E_a = 194,8 kJ/mol**

Lösung Aufgabe 3-16

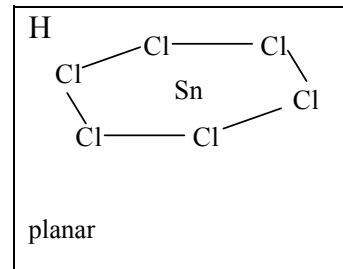
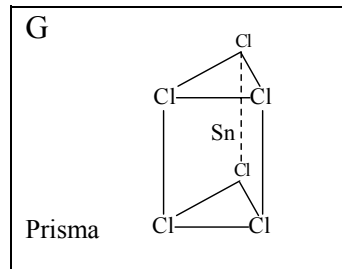
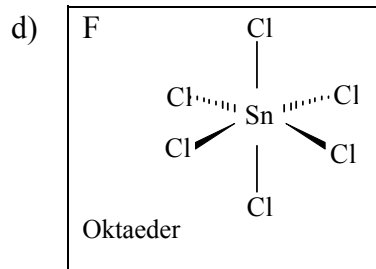
a)



b)



c) D



e) F	f) SnCl_5^-	g) SnBr_5^-	
h) $m/z=339$	$m/z=383$	$m/z=427$	$m/z=471$
SnCl_4Br^-	$\text{SnCl}_3\text{Br}_2^-$	$\text{SnCl}_2\text{Br}_3^-$	SnClBr_4^-

Lösung Aufgabe 3-17

- a) Es entsteht eine Suspension von weißem Silberchlorid.
 b) $c(\text{Ag}^+)_{\text{A}} \gg c(\text{Ag}^+)_{\text{B}}$, daher hat die Halbzelle B das niedrigere Potential und bildet somit den **Minuspol**.

$$\text{c) } E(\text{A}) = 0,80 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln 0,1$$

$$E(\text{B}) = 0,80 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln x$$

$$0,47 \text{ V} = E(\text{A}) - E(\text{B}) \quad 0,47 \text{ V} = \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln 0,1 - \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln x$$

$$x = 1,124 \cdot 10^{-9}$$

$$c(\text{Ag}^+)_{\text{B}} = 1,124 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{d) } K_{\text{L}} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

$c(\text{Ag}^+)$ ist aus Aufgabenteil c) bekannt, $c(\text{Cl}^-)$ muss noch berechnet werden.

Durch die Ausfällung von AgCl ist praktisch die Stoffmenge an Cl^- eines halben Tropfens

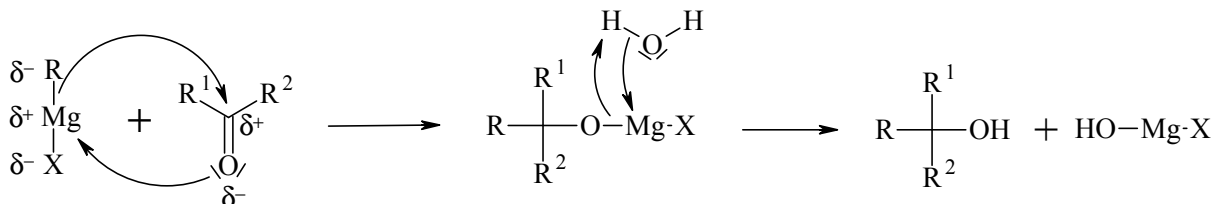
der Kochsalzlösung entfernt worden: $c(\text{Cl}^-) = \frac{18,5}{20} \cdot 0,200 \text{ mol/L} = 0,185 \text{ mol/L}$.

$$K_{\text{L}} = 1,124 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \cdot 0,185 \text{ mol/L}$$

$$K_{\text{L}} = 2,08 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

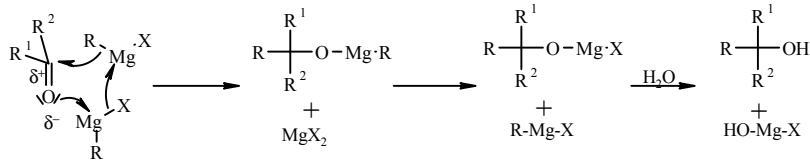
Lösung Aufgabe 3-18

- a) Lässt man Alkylhalogenide mit elementarem Magnesium (Späne) reagieren, so insertiert das Metall in atomarer Form in die Alkylrest-Halogenid-Bindung. Bei dem gebildeten Grignard-Reagenz ist der Alkylrest stark nucleophil:

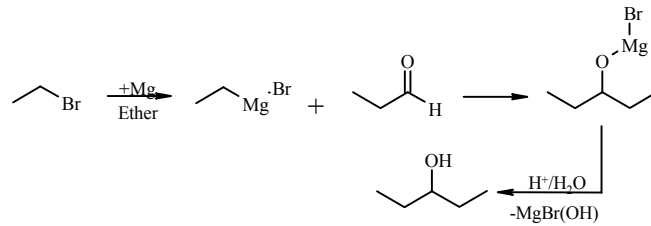


Dies ist nur ein möglicher Mechanismus. Wahrscheinlicher noch ist ein Mechanismus, bei dem ein sechsgliedriger Übergangszustand durchlaufen wird und zwei Moleküle Grignard-Reagenz beteiligt sind, wovon eines regeneriert wird:

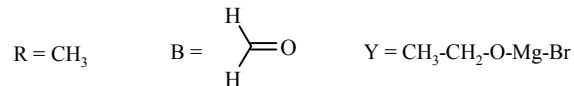
Lösungen 3.Runde, Klausur 2



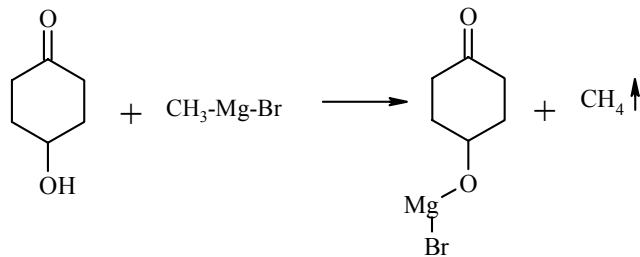
b)



c) Ethanol entsteht, wenn Methylmagnesiumbromid mit Formaldehyd umgesetzt wird:

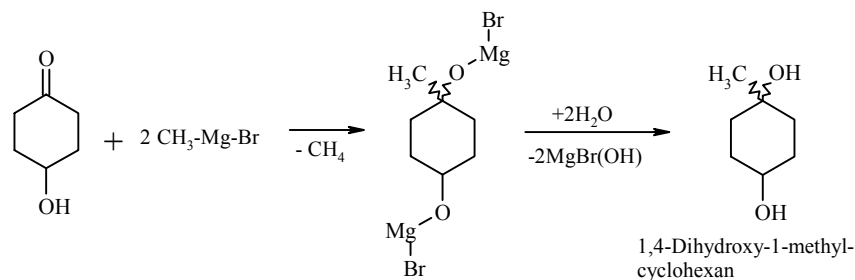


d) Grignard-Reagenzien reagieren mit aciden Wasserstoffatomen, wobei aus dem Rest R der einfache Kohlenwasserstoff entsteht:



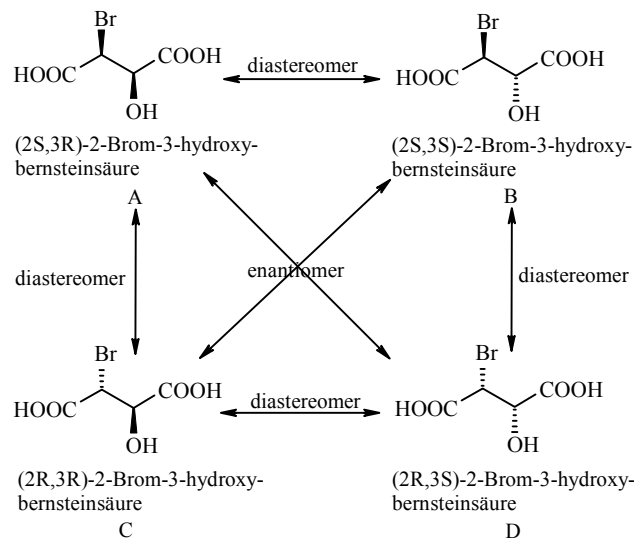
Auf diese Weise kann nach Zerewitinow durch volumetrische Messung des entstandenen Methans der Gehalt an aciden Protonen in einer Substanz bestimmt werden.

e) Will man ein Molekül, in dem sich neben einer Carbonylgruppe auch ein acides Proton befindet, mit einem Grignard-Reagenz umsetzen, so muß man dieses im Überschuß einsetzen:



Das Zielmolekül besitzt eine Symmetrieebene und ist somit nicht chiral.

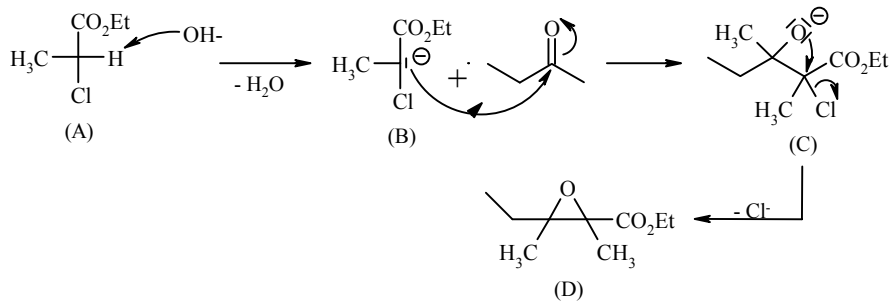
Lösung Aufgabe 3-19



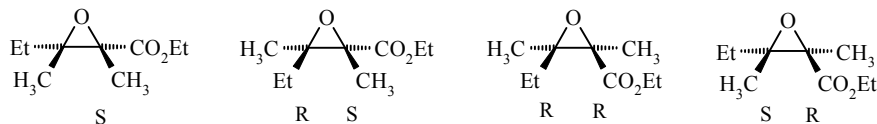
Statt Bernsteinsäure sind auch die Namen Butandisäure oder Ethandicarbonsäure zulässig.

Lösung Aufgabe 3-20

- a) Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Darzens-Glycidester-Kondensation. Im ersten Schritt wird von einer Base (hier OH^-) das acide Proton der Verbindung A abgespalten. Das entstehende Carbanion B ist nucleophil und greift das Carbonyl-C-Atom des Ethylmethylketons an. Anschließend reagiert das Intermediat C in einer intramolekularen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zum Epoxid D:



- b) Verbindung D kann in Form zweier diastereomerer Racemate vorkommen:



Die Lösungen der vierten Runde

Lösung Aufgabe 4-1

a) Da SrF_2 das kleinere Löslichkeitsprodukt hat, fällt es zu erst aus, und zwar dann, wenn die Konzentration $c(\text{F}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{SrF}_2)/0,01 \text{ mol/L}} \quad c(\text{F}^-) = 5,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ist.

BaF_2 fällt aus, wenn $c(\text{F}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2)/0,01 \text{ mol/L}} \quad c(\text{F}^-) = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ist.

Wenn BaF_2 beginnt auszufallen, ist $c(\text{F}^-) = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

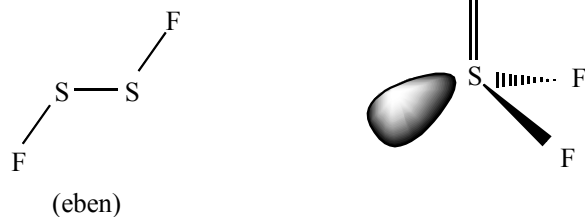
In dieser Situation ist $c(\text{Sr}^{2+}) = K_{\text{sp}}(\text{SrF}_2) / c^2(\text{F}^-)$, $c(\text{Sr}^{2+}) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$,

das sind $\frac{1,65 \cdot 10^{-5}}{0,01} \cdot 100\% = 0,165 \%$ der ursprünglichen Konzentration,

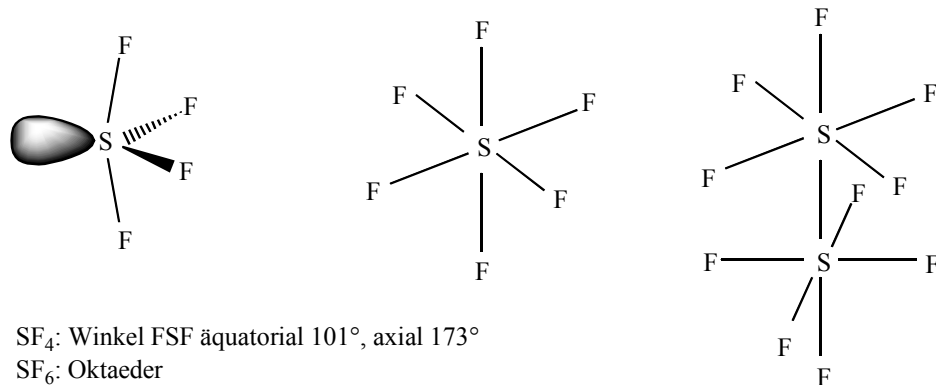
die Trennung ist nicht akzeptabel.

b)

*



* FSSF, Difluordisulfan, müsste der VSEPR-Vorhersage nach eben sein. Man sieht hier die Grenzen dieser Theorie. Tatsächlich ist das Molekül, ähnlich wie H_2O_2 gewinkelt, die beiden S-F – Hälften des Moleküls sind um $87,9^\circ$ gegeneinander verdreht:

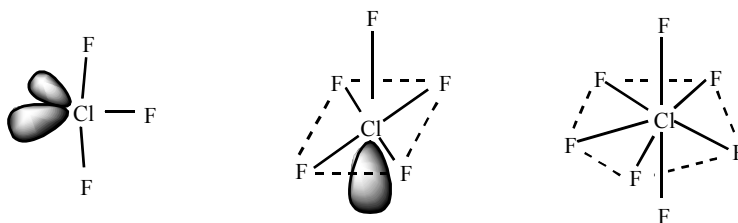


SF_4 : Winkel FSF äquatorial 101° , axial 173°

SF_6 : Oktaeder

S_2F_{10} : Übereinandergestellte Oktaeder, Fluoratome stehen auf Lücke

Lösungen 4.Runde



ClF_3 : Winkel FCIF $87,5^\circ$

ClF_5 : Winkel FCIF (davon ein F gegenüber dem freien Elektronenpaar) $84,8^\circ$

Lösung Aufgabe 4-2

a) Volumen der Einheitszelle: $V = a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ = 8,98 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

Masse der Einheitszelle: $m = [\text{M}(\text{La}) + 5\text{M}(\text{Ni})] \cdot \frac{1}{N_A} = (138,91 + 5 \cdot 58,69) \text{ g/mol} \cdot \frac{1}{N_A}$

$m = 7,18 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ Dichte: $\rho = \frac{m}{V} = 8,00 \text{ g/cm}^3$

b) Dichte von Wasserstoff in LaNi_5 :

$m(\text{H}) = 6 \cdot \text{M}(\text{H}) \cdot \frac{1}{N_A}$ $V = 8,98 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ $\rho = 112 \text{ g/dm}^3$

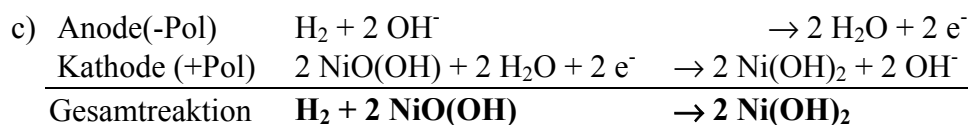
Dichte von Wasserstoff bei Standardbedingungen:

$\rho = \frac{m(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{p \cdot m}{R \cdot T} = \frac{1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2,016 \text{ g/mol}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 81 \text{ g/cm}^3 = 0,081 \text{ g/dm}^3$

Die Dichte von flüssigem Wasserstoff beträgt: $\rho = 70 \text{ g/dm}^3$

Die Dichte von Wasserstoff in der Legierung ist 1,6 mal größer als in flüssigem Wasserstoff und circa 1383 mal größer als in Wasserstoff unter Standardbedingungen.

LaNi_5 ist also ein exzellenter Wasserstoffspeicher.



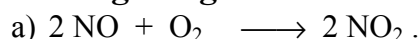
d) $\Delta E = E(\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2) - E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$

$= \left[0,49 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{1}{c^2(\text{OH}^-)} \right] - \left[0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln c(\text{H}^+) \right]$ mit $c(\text{OH}^-) = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$

$= 1,32 \text{ V}$

e) $\Delta G = - \Delta E \cdot z \cdot F$ **$\Delta G = - 254,7 \text{ kJ/mol}$**

Lösung Aufgabe 4-3



- b) Die Einzelordnungen können durch Vergleich von Messungen bestimmt werden, bei denen der andere Reaktionspartner jeweils annähernd die gleiche Konzentration hat.
 $c(\text{NO})$ ist annähernd konstant bei den Messungen 1,2,3:

Messung	Verhältnis von $c(\text{O}_2)$	Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten
Nr.2/Nr.1	1,99	1,98
Nr.2/Nr.3	3,85	3,65
Nr.1/Nr.3	1,93	1,84

Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich proportional zu $c(\text{O}_2)$, d.h. die Reaktion ist bezüglich O_2 von 1.Ordnung.

$c(\text{O}_2)$ ist annähernd konstant bei den Messungen 2,4,5:

Messung	Verhältnis von $c(\text{O}_2)$	Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten
Nr.4/Nr.2	2,01	4,03
Nr.4/Nr.5	4,02	15,90
Nr.2/Nr.5	2,00	3,94

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu $c^2(\text{NO})$, d.h. die Reaktion ist von 2.Ordnung bezüglich NO.

Damit handelt es sich insgesamt um eine Reaktion 3.Ordnung.

Es ist die Reaktionsgeschwindigkeit $= k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$,

$$k = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}$$

Messung Nr.	1	2	3	4	5
k in $\text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$	7063	7154	7159	7117	7165

Als Mittelwert ergibt sich $k = 7,13 \cdot 10^3 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$.

- c) $\vec{v} = -dc(\text{O}_3)/dt = k_2 \cdot c(\text{O}_3) \cdot c(\text{O})$ geschwindigkeitsbestimmender Schritt,

wegen des Gleichgewichts im 1.Schritt gilt

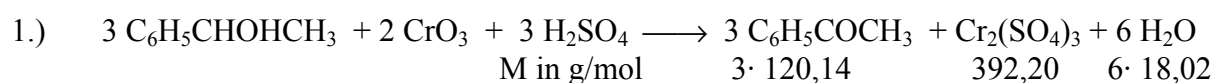
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c(\text{O}_2) \cdot c(\text{O}) \cdot c(\text{M})}{c(\text{O}_3) \cdot c(\text{M})} \rightarrow c(\text{O}) = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{c(\text{O}_3)}{c(\text{O}_2)}, \text{ eingesetzt ergibt sich}$$

$$\vec{v} = -dc(\text{O}_3)/dt = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{c(\text{O}_3)^2}{c(\text{O}_2)}$$

- d) Es ist $\ln k = \ln A - E_a/RT \rightarrow \ln k_2 - \ln k_1 = E_a/R \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$

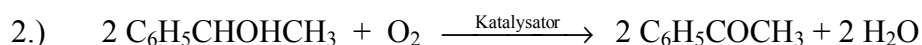
$$\ln k_2 = \ln k_1 + 170000/8,314 \cdot (373,15^{-1} - 473,15^{-1}) \quad k_2 = 9,36 \cdot 10^{-10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Lösung Aufgabe 4-4



Atomeffizienz = $(3 \cdot 120,14) / (3 \cdot 120,14 + 392,20 + 6 \cdot 18,02) = 0,419$ entspricht **42%**

E-Faktor = $(392,20 + 6 \cdot 18,02) / (3 \cdot 120,14) =$ **1,39**

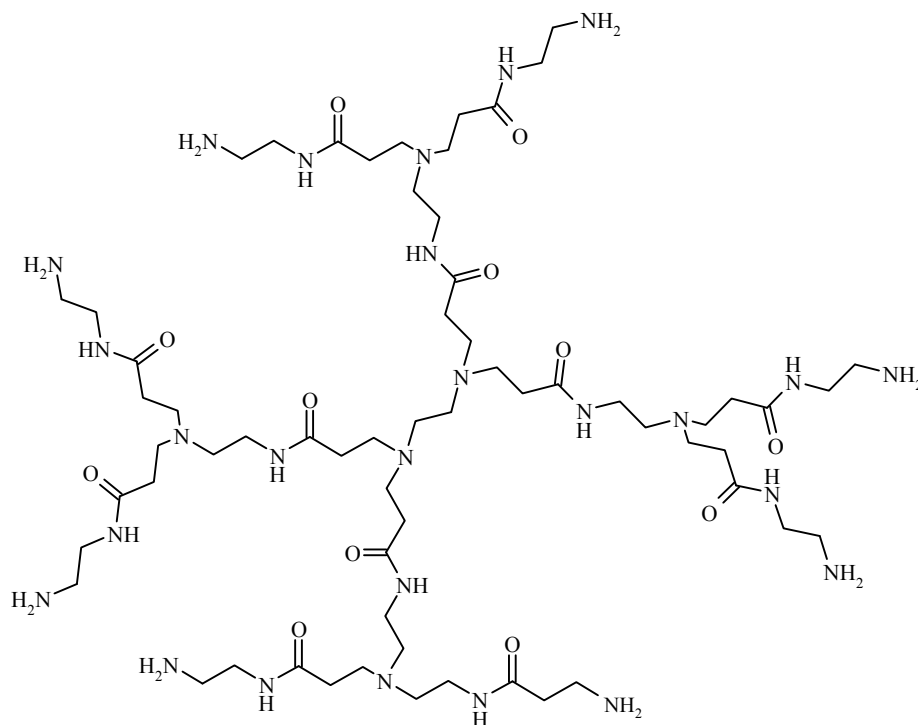


Atomeffizienz = $(2 \cdot 120,14) / (2 \cdot 120,14 + 2 \cdot 18,02) = 0,870$ entspricht **87%**

E-Faktor = $(2 \cdot 18,02) / (2 \cdot 120,14) =$ **0,15**

Lösung Aufgabe 4-5

a)



b) Sei n die Anzahl der Oberflächengruppen, dann gilt: $n(\text{GX}) = 4 \cdot 2^x = 2^{(x+2)}$

c) In einer 0,001 molaren Lösung von G0 gilt $c(\text{OH}^-) = 4 \cdot 0,001 \text{ mol/L} = 0,004 \text{ mol/L}$

$\rightarrow \text{pH} = 14 + \log c(\text{OH}^-) = \mathbf{11,60}$

Entsprechend für G2: $c(\text{OH}^-) = 16 \cdot 0,001 \text{ mol/L} = 0,016 \text{ mol/L}$ **pH = 12,20**

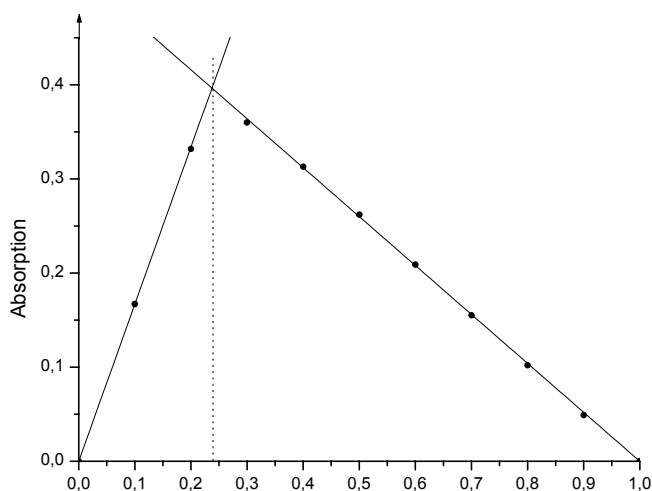
G4: $c(\text{OH}^-) = 64 \cdot 0,001 \text{ mol/L} = 0,064 \text{ mol/L}$ **pH = 12,81**

- d) $M(G1) = M(NCH_2CH_2N) + (4+8) \cdot M(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N) + 2 \cdot 8 \cdot M(H)$
 $M(G1) = 1430 \text{ g/mol}$
 $M(G2) = M(NCH_2CH_2N) + (4+8+16) \cdot M(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N) + 2 \cdot 16 \cdot M(H)$
 $M(G2) = 3256 \text{ g/mol}$
 $M(G7) = M(NCH_2CH_2N) + (4+8+16+32+64+128+256+512) \cdot M(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N) + 2 \cdot 512 \cdot M(H)$
 $M(G7) = 116,5 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$
- e) Für G1 gilt: $c(G1) = 0,01 \text{ g/M}(G1) = 6,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
 $\rightarrow c(OH^-) = 8 \cdot 6,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} = 5,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 9,75$
 Für G2 gilt: $c(G2) = 0,01 \text{ g/M}(G2) = 3,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
 $\rightarrow c(OH^-) = 16 \cdot 3,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} = 4,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 9,69$
 Für G7 gilt: $c(G7) = 0,01 \text{ g/M}(G7) = 8,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$
 $\rightarrow c(OH^-) = 512 \cdot 8,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} = 4,40 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 9,64$
- f) $\text{pH} = 9,42 \rightarrow c(OH^-) = 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $c(G7) = 0,01 \text{ g/M}(G7) = 8,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$
 $\rightarrow c(OH^-)/c(G7) = 306,5$. Es gibt 512 mögliche Besetzungsstellen für Protonen,
 $\rightarrow \alpha = 306,5/512$ **$\alpha = 0,60$**
- g) Aus e) weiß man: $c(G7) = 8,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \rightarrow n(G7) = 0,01 \text{ L} \cdot c(G7) = 8,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$
 $n(HAuCl_4) = n(G7) \cdot 512 = 4,40 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$,
 $M(HAuCl_4) = 339,79 \text{ g/mol}$ **$m(HAuCl_4) = 0,149 \text{ mg}$**
- h) Die Reduktion läuft nach folgender Gleichung ab:
 $8 AuCl_4^- + 3 BH_4^- + 24 OH^- \longrightarrow 8 Au + 32 Cl^- + 3 [B(OH)_4]^- + 12 H_2O$
 $n(NaBH_4) = 2 \cdot 3/8 \cdot n(HAuCl_4) = 3,30 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ **$m(NaBH_4) = 0,0125 \text{ mg}$**
- i) An einem G7-Molekül befinden sich 512 $AuCl_4^-$ -Ionen, die zu 512 Au-Atomen reduziert werden. Das „Minigoldnugget“ hat demnach die Masse
 $m = 512 \cdot M(Au)/N_A = 1,675 \cdot 10^{-19} \text{ g}$.
 Unter Annahme eines kugelförmigen Nuggets ergibt sich:
 $\rho = m/V, \quad V = 4/3 \pi r^3, \quad r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot m}{4 \cdot \rho \cdot \pi}}$ **$2 \cdot r = d = 2,55 \text{ nm}$**

Lösung Aufgabe 4-6

- a) 3% noch messbare Intensität heißt, dass $I/I_0 = 97/100$ beträgt,
 also $A = {}^{10}\log(100/97) = 0,0132$ der niedrigste messbare Wert ist.
 $c = A/(\epsilon \cdot l \text{ cm})$, $c = 0,0132/10000 \text{ mol/L}$ **$c_{\min} = 1,322 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$** .

b)



- c) Bei $x(\text{Fe}^{2+}) = 0,0$ d.h. $c(\text{Fe}^{2+}) = 0 \text{ mol/L}$ und $c(\text{Phe}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ist $A = 0$, also absorbiert Phe nicht.
 Bei $x(\text{Fe}^{2+}) = 1,0$ d.h. $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ und $c(\text{Phe}) = 0 \text{ mol/L}$ ist $A = 0$, also absorbiert Fe^{2+} nicht.

Sobald sich $[\text{Fe}(\text{Phe})_n]^{2+}$ bildet, tritt Absorption auf, also absorbiert $[\text{Fe}(\text{Phe})_n]^{2+}$.

- d) Die eingezeichneten Graphen geben den Verlauf an für den Fall, dass sich aus den eingesetzten Stoffen immer vollständig der Komplex bildet. Bei $x(\text{Fe}^{2+}) \approx 0,25$ liegen dann die eingesetzten Mengen im stöchiometrischen Verhältnis des Komplexes vor.

$$0,25 = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Phe})} \quad c(\text{Phe}) = 3 \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \quad \text{Komplex} = [\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}$$

- e) ϵ muss an einem Wertepaar bestimmt werden, bei dem angenommen werden kann, dass der überschüssige Reaktionspartner sich praktisch vollständig in den Komplex umgewandelt hat:

$$\begin{aligned} x(\text{Fe}^{2+}) &= 0,1 & A &= 0,167 & c(\text{Komplex}) &\approx \text{eingesetzte Konzentration an } \text{Fe}^{2+} \\ 0,1 &= \frac{c(\text{Komplex})}{5 \cdot 10^{-4}} & c(\text{Komplex}) &= 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \\ \epsilon &= A/(c \cdot l) & \epsilon &= 3340 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

- f) Hier muss ein Wertepaar genommen werden, bei dem neben den Komplexionen auch die Einzelionen möglichst zahlreich vorhanden sind. Das ist in der Nähe des Absorptionsmaximums der Fall:

$$x(\text{Fe}^{2+}) = 0,3 \quad A = 0,360 \rightarrow c(\text{Komplex}) = 0,360/3350 \text{ mol/L} = 1,075 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Eingesetzte Konzentration } \text{Fe}^{2+} = 0,3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Konzentration } \text{Fe}^{2+} \text{ im Gleichge.} = c_0(\text{Fe}^{2+}) - c(\text{Komplex}) = 0,425 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Eingesetzte Konzentration Phe} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} - 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Konzentration Phe im Gleichge.} = c_0(\text{Phe}) - 3 \cdot c(\text{Komplex}) = 0,275 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K = \frac{c(\text{Komplex})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Phe})^3} \quad K = \frac{1,075 \cdot 10^{-4}}{0,425 \cdot 10^{-4} \cdot (0,275 \cdot 10^{-4})^3} \text{ mol/L} \quad K = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ mol/L}$$

g) $x(\text{Fe}^{2+}) = 0,5$ $A = 0,262$ $\rightarrow {}^{10}\log(I_0/I) = 0,262$ $I_0/I = 1,828$
 $I/I_0 = 0,547$ d.h. **54,7%** des eingefallenen Lichtes gehen durch die Lösung.

h) 35% absorbiert heißt 65% durchgelassen.
 $A(x) = {}^{10}\log(I_0/I)$ $A(x) = {}^{10}\log(100/65)$ $A(x) = 0,187$

Wie in b) ersichtlich, verläuft die Absorptionskurve hier nahezu linear, sodass man zwischen $x = 0,1$ und $x = 0,2$ interpolieren kann:

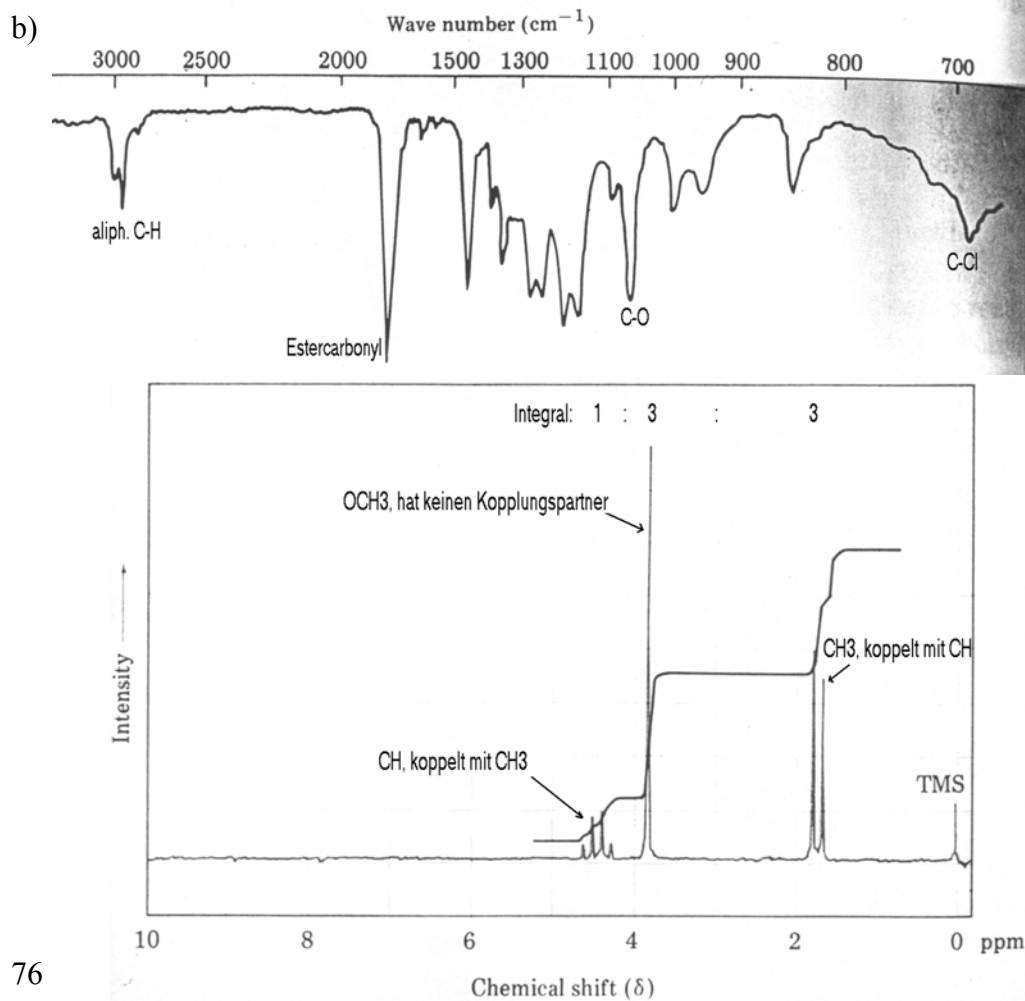
$$x_1(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 + \frac{A(x) - A(0,1)}{A(0,2) - A(0,1)} \cdot 0,1 \quad x_1(\text{Fe}^{2+}) = 0,112$$

Es gibt noch eine zweite Lösung zwischen $x = 0,6$ und $x = 0,7$:

$$x_2(\text{Fe}^{2+}) = 0,6 + \frac{A(x) - A(0,6)}{A(0,7) - A(0,6)} \cdot 0,1 \quad x_2(\text{Fe}^{2+}) = 0,641$$

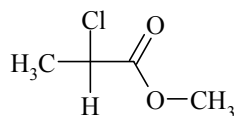
Lösung Aufgabe 4-7

a) Die Summenformel der Verbindung X lautet: $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$

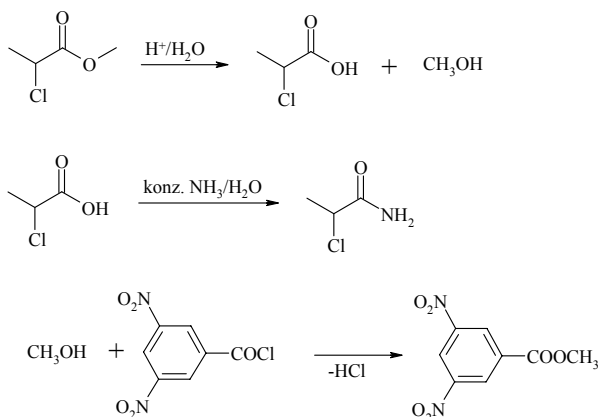


Aus dem Tieffeldshift des Quartetts läßt sich erahnen, daß die Protonen geminal zu einem Heteroatom stehen. Selbiges gilt für das Singulett.

c) Struktur der Verbindung X:

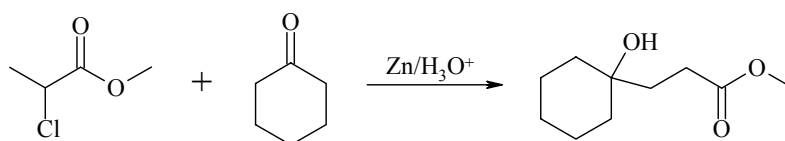


d) Da es sich bei der gesuchten Verbindung X um einen Ester handelt, kann dieser verseift und die entstehende Säure und der Alkohol derivatisiert werden. Die Säure setzt man vorzugsweise zu einem Amid, und den Alkohol zum 3,5-Dinitrobenzoesäureester um. Die entstehenden Produkte kristallisieren gut und können anhand ihres Schmelzpunktes eindeutig charakterisiert werden.

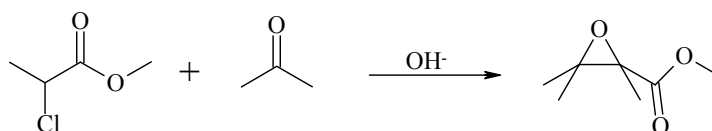


Weiter Möglichkeiten:

Reformatsky-Reaktion

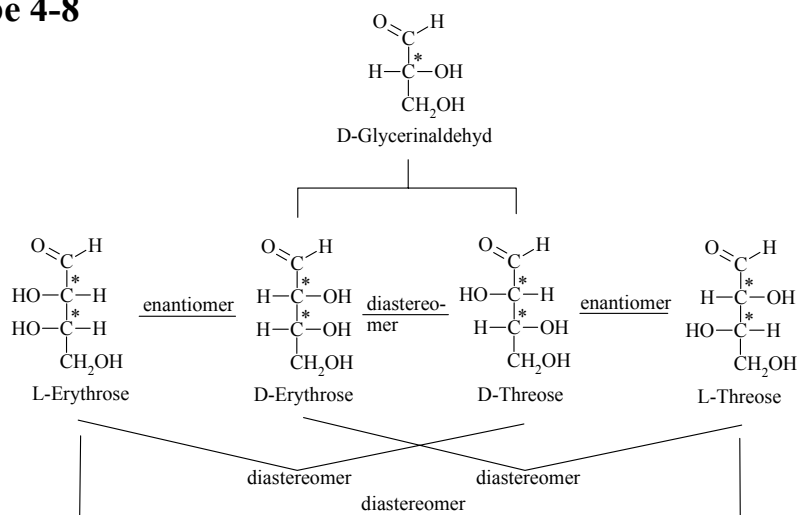


Darzens-Kondensation

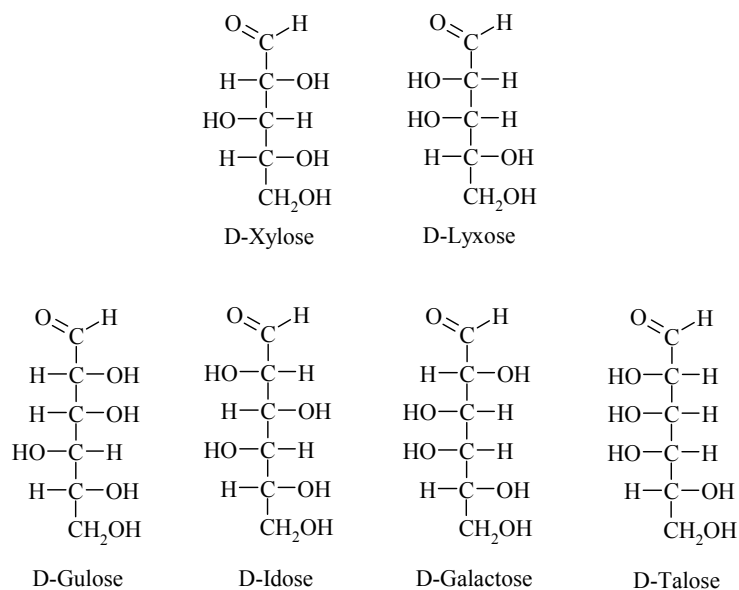


Lösung Aufgabe 4-8

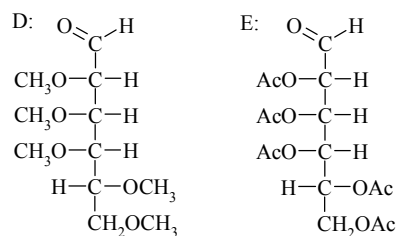
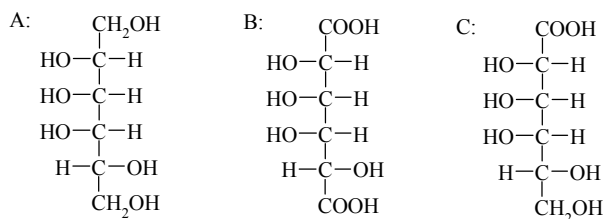
a)



b)

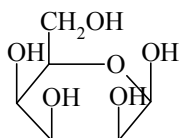


c) Produkte (nach Fischer)



d)

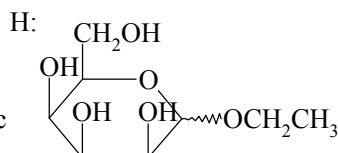
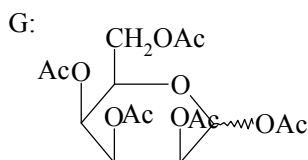
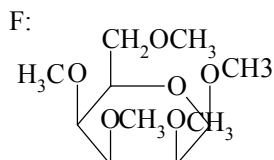
78



Haworth-Projektion

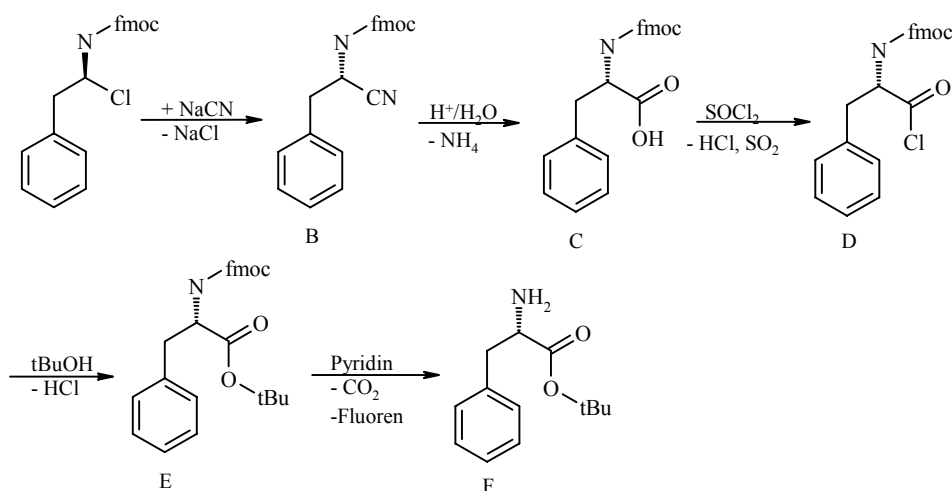
Ringform

e)

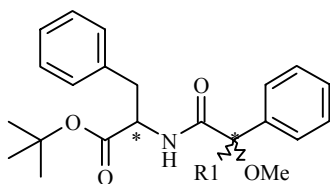


Lösung Aufgabe 4-9

a)



b)



c) 1. Fall: Die natürliche Aminosäure Phenylalanin kommt enantiomerenrein als L-Phenylalanin vor. Zusammen mit der Moshersäure Z bilden sich zwei Diastereomere, die gemäß dem Verhältnis der beiden Enantiomeren der Moshersäure im selben Verhältnis vorliegen. Da die Diastereomere unterschiedliche physikalische Eigenschaften haben, resultiert eine unterschiedliche chemische Verschiebung der Methoxyprotonen im NMR.

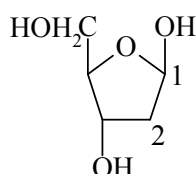
2. Fall: Ersetzt man die CF₃-Gruppe durch ein Proton, kommt eine zusätzliche kleine Kopplung mit den Methoxyprotonen zustande, welche eine Aufspaltung der beiden Singu-

letts aus dem ersten Fall in zwei Dupletts im Verhältnis 1:1:2:2 bewirkt.

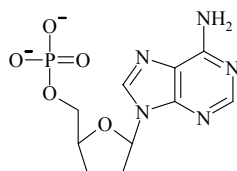
- d) Das Verhältnis der ^{19}F -NMR-Signale ist aufgrund der optischen Reinheit der Moshersäure ebenfalls 1:2.

Lösung Aufgabe 4-10

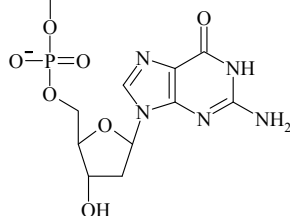
a)



b)

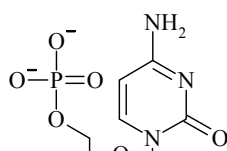


2'-Desoxyadenosin-5'-phosphat

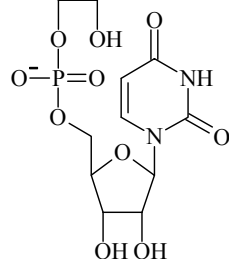


2'-Desoxyguanosin-5'-phosphat

c)

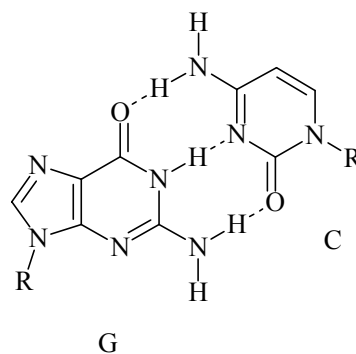
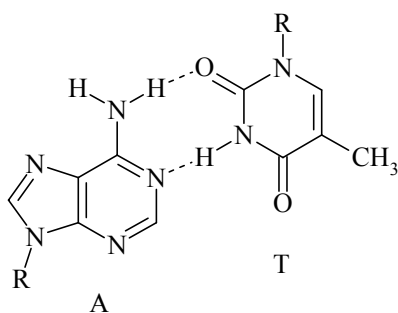


Cytidin-5'-phosphat



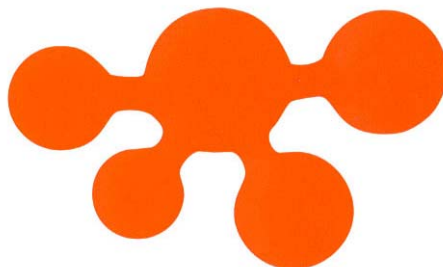
Uridin-5'-phosphat

d)



Die Basen sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden.

Teil 3



34. Internationale Chemie - Olympiade

Groningen, Mittwoch, 10. Juli 2002

Theoretische Klausur

Chemistry and the Quality of Life go Hand in Hand
--

Thema I Chemie und Leben

- 1 Sauerstoff im Leben
- 2 Stickstoffzyklus in der Natur

Thema II Chemie mit industrieller Bedeutung

- 3 Inulin, ein neuartiges, erneuerbares Material
- 4 Produktion von Methanol
- 5 Aramide, Hochleistungspolymere

Thema III Chemie funktioneller Moleküle in der Natur

- 6 Phospholipide in Membranen
- 7 Glutathion, ein essentielles Minipeptid

Thema IV Chemie-Licht-Energie

- 8 Gasentladungslampen
- 9 Roter Rubin
- 10 Batterien für Autos

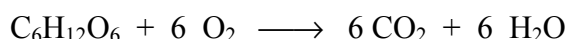
Thema 1 - Chemie und Leben

Life runs on chemistry.

Understanding and monitoring life processes receive much attention in chemistry.

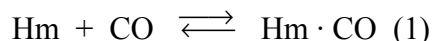
Aufgabe 1 Sauerstoff im Leben

Sauerstoff ist sehr wichtig für uns. Von der Lunge wird er mit dem Blut ins Körpergewebe transportiert. Dort entsteht durch die Oxidation von Zucker Energie:

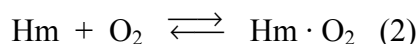


Dabei werden 400 kJ Energie pro mol O_2 frei. In einem Hämoglobin-Molekül (Hb) gibt es 4 Häm-Gruppen (Hm), jede von ihnen nimmt ein O_2 -Molekül auf. Freies Hm besteht aus einem Fe^{2+} -Ion, das an vier N-Atome eines Porphyrin²⁻ Liganden gebunden ist. Sauerstoff kann an eine Koordinationsstelle des Fe^{2+} gebunden werden und ergibt dann einen $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$ -Komplex. Kohlenmonoxid gibt einen ähnlichen Komplex, $\text{Hm} \cdot \text{CO}$. CO ist giftig weil es stärker

an Hm bindet als O_2 . Die Gleichgewichtskonstante K_1 für die Reaktion

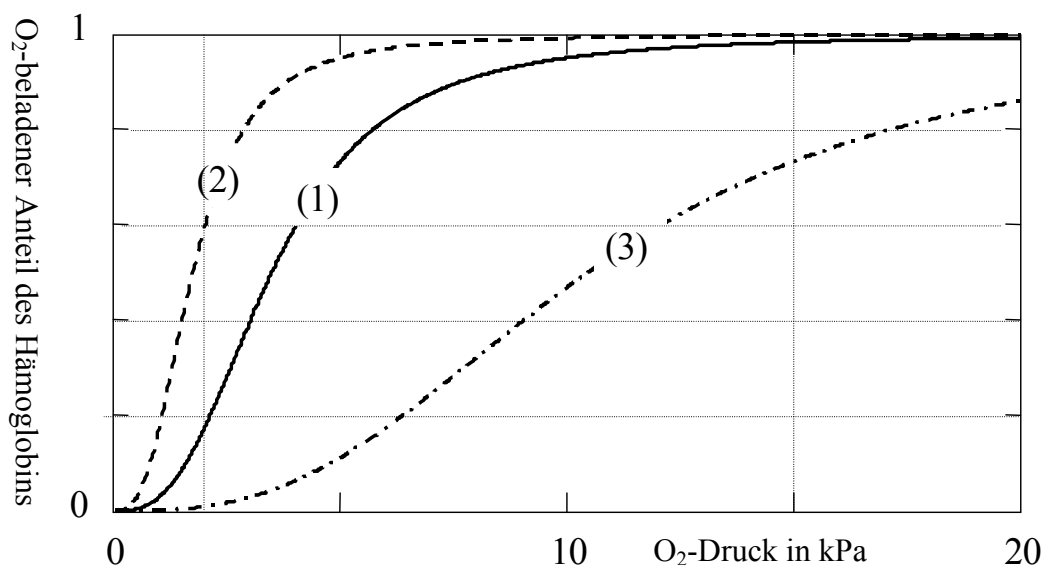


ist 10^4 Mal größer als die Gleichgewichtskonstante K_2 für die Reaktion:



Jedes Hb-Molekül kann vier Moleküle O_2 aufnehmen. Blut im Kontakt mit O_2 absorbiert einen Teil dieser Menge, der vom Sauerstoffdruck abhängt, wie in Figur 1 (Kurve 1) gezeigt wird. Außerdem werden die Kurven (2) und (3) für Blut mit zwei defekten Arten von Hb gezeigt. Diese Defekte treten bei Patienten mit Erbkrankheiten auf.

Figur 1



Relevante Daten:

O₂-Druck in den Lungen: 15 kPa; im Muskelgewebe: 2 kPa.

Der maximale Blutstrom durch Herz und Lunge beträgt $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Die roten Blutkörperchen machen 40% des Blutvolumens aus.

In den Zellen beträgt die Hb-Konzentration 340 kg m^{-3} ;

Hb hat eine molare Masse von 64 kg mol^{-1} .

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

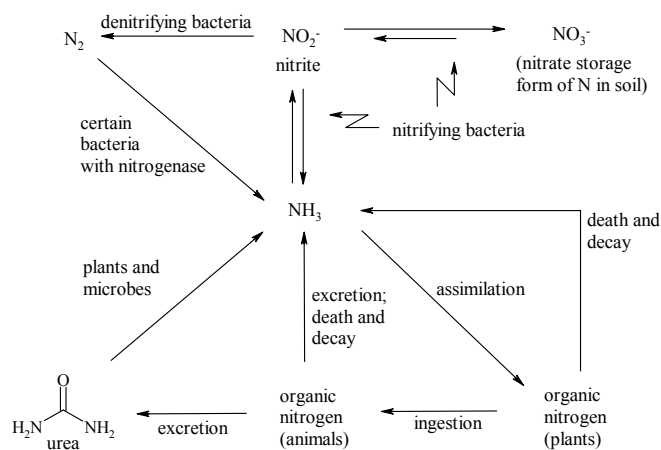
- a) *Benutzen Sie den Zusammenhang zwischen K und der Freien Standardenthalpie ΔG^0 , um den Unterschied zwischen den ΔG^0 -Werten der Reaktionen (1) und (2) zu berechnen.*
- b) *Schätzen (zwei signifikante Stellen) Sie mit Hilfe der Figur 1 ab, wie viele mol O₂ im Muskelgewebe abgegeben werden, wenn ein mol Hb von der Lunge in das Muskelgewebe und wieder zurück transportiert wird. Führen Sie diese Abschätzung für alle drei verschiedenen Hb-Typen durch.*

Die spezielle S-förmige Aufnahmekurve 1 ist das Resultat der Feinstruktur von Hb.

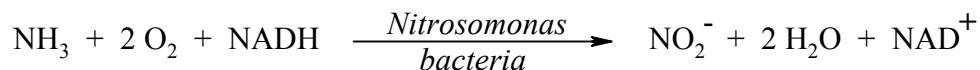
- c) *Die Form der Kurve 2 (defektes Hb) ist nicht optimal, weil*
- ① *die Bindung mit O₂ zu schwach ist*
 - ② *die Bindung mit O₂ zu stark ist.*
 - ③ *die maximale Aufnahmefähigkeit für O₂ zu niedrig ist.*
 - ④ *der Defekt durch CO-Vergiftung verursacht wird.*
- d) *Berechnen Sie, wieviel Sauerstoff (in mol s^{-1}) mit dem normalen Hb (1) des Blutes in Gewebe abgegeben werden kann.*
- e) *Berechnen Sie die maximale Leistung, die der Körper erzeugen kann, unter der Annahme, dass diese durch den Sauerstofftransport begrenzt wird.*

Aufgabe 2 Stickstoffkreislauf in der Natur

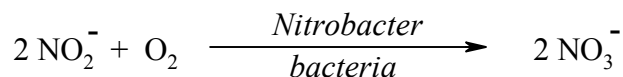
Der Stickstoffkreislauf spielt, wie das Bild zeigt, eine wichtige Rolle in der Natur.



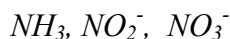
Ammoniak ist für Meereslebewesen eine giftige Substanz, wenn der Grenzwert von 1 ppm überschritten wird. Nitrifizierende Bakterien spielen eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von NH_3 zunächst in Nitrit und dann in Nitrat, der Speicherform von Stickstoff im Boden.



NADH ist das biochemische Reduktionsmittel des Coenzym Nicotinamiddinucleotid (NAD), NAD^+ ist die oxidierte Form von NAD.



a) Geben Sie die Oxidationszahlen des Stickstoffs in den folgenden Verbindungen an.



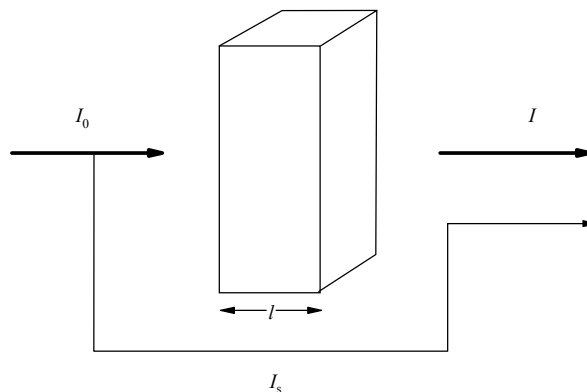
Die spektralfotometrische Analyse von Nitrit beruht auf der Reaktion mit einem Indikator. Das farbige Produkt hat ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 543 \text{ nm}$. Für quantitative Analysen muss eine Kalibrierungskurve aufgenommen werden, in der die Absorption bei $\lambda = 543 \text{ nm}$ gegen die Nitritkonzentration aufgezeichnet wird.

b) Die Messungen werden bei der Wellenlänge mit maximaler Absorption durchgeführt,

- ① weil es keine Störungen durch Verunreinigungen gibt.
- ② weil kein Beitrag von Streulicht vorhanden ist.
- ③ weil die Messungen hier am genauesten sind.

- ④ weil andere als die genannten Gründen gelten.

Die Absorption wird mit einem Einstrahl-Spektrofotometer gemessen. 5% des Lichts, sogenanntes Streulicht I_s , erreichen jedoch den Detektor direkt (siehe Figur).



- c) Berechnen Sie die Absorption A , die das Fotometer anzeigt, wenn $\varepsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$ und $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ist.

Bei einer Bestimmung des Nitrit-Stickstoffs in Wasser wurden die folgenden Daten erhalten:

Konzentration des Nitrit-Stickstoffs (ppm)	Absorption bei 543 nm (1,000 cm Küvette)
Leerwert	0.003 (auf Grund von Verunreinigungen im Lösungsmittel)
0.915	0.167
1.830	0.328

- d) Bestimmen Sie aus diesen Daten den Anstieg (Steigung) m und den Ordinatenabschnitt b der Kalibrierungskurve $A = m c + b$. Verwenden Sie die um den Leerwert korrigierten Absorptionsdaten.

Eine Wasserprobe wird analysiert. Zwei Messungen bei 543 nm in einer 2,000 cm-Küvette ergeben folgende Werte:

Wasserprobe	Absorption
Analyse 1	0,562
Analyse 2	0,554

Für die Berechnung der Konzentration c des Nitrit-N (in ppm) verwendet man die folgende Gleichung, die auf eine Messung in einer 1,000 cm-Küvette anzuwenden ist:

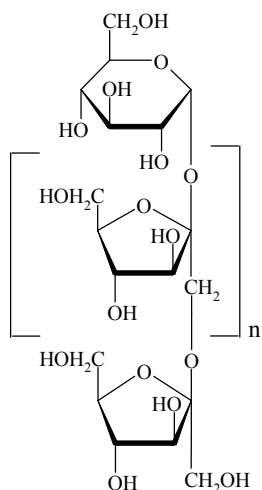
$$\text{Korrigierte Absorption} = 0,1769 \cdot c + 0,0015$$

- e) Berechnen Sie die durchschnittliche Konzentration an Nitrit-N in ppm und in $\mu\text{g mL}^{-1}$. Hinweis: Benützen Sie den Leerwert von d).

Thema II - Chemie mit industrieller Bedeutung

In our daily life we use many products that are produced on an industrial scale. Mastering the underlying chemistry is at the heart of this business.

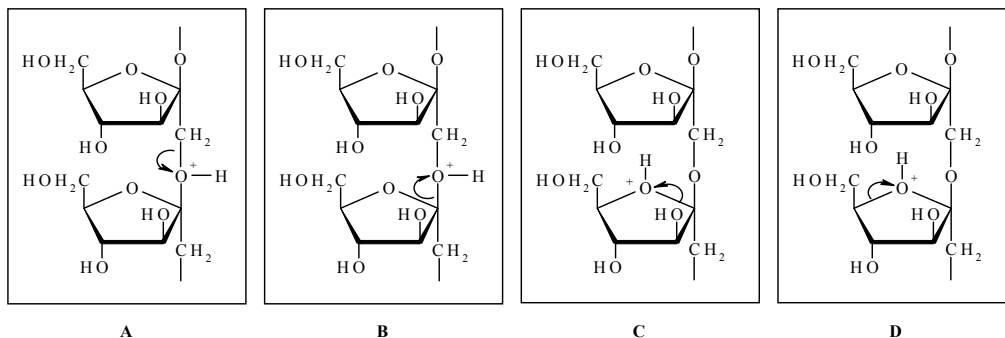
Aufgabe 3 Inulin, ein neuartiges, erneuerbares Material



Inulin wird in Belgien und in den Niederlanden aus Chicorée-Wurzeln hergestellt. Es wird als Lebensmittelzusatz verwendet, weil es die Darmflora günstig beeinflusst. Inulin wird auch als Quelle für Fructose verwendet, weil diese 1,9-mal süßer als Saccharose ist. Es wird auch zur Herstellung von Mannitol für die Kaugummiindustrie verwendet. Inulin ist ein lineares Polymer aus Fructose-Einheiten mit einer Glucose-Einheit an einem der Enden. Die Haworth-Projektion von Inulin ist links gezeichnet. In dieser Aufgabe hat Inulin 10 Fructose-Einheiten ($n = 9$).

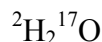
Inulin kann unter H^+ -Katalyse hydrolysiert werden.

- a) Geben Sie an, welcher der vier Mechanismen (A, B, C oder D) für die Spaltung der C-O-Bindung am ehesten in Betracht kommt.



Durch die Hydrolyse mit isotonenmarkiertem Wasser kann man Informationen über den Mechanismus der Hydrolyse erhalten: Mit moderner NMR-Spektroskopie kann man Deuterium (2H) und das Sauerstoff-Isotop ^{17}O „sehen“.

- b) Geben Sie an, welches isotonenmarkierte Wasser am besten für diesen Zweck geeignet ist.



keines davon.

Die katalytische Hydrierung von Glucose liefert Sorbitol (S), während Fructose (F) Mannitol (M) und Sorbitol (S) ergibt.

c) *Zeichne die Fischer-Projektionen von Fructose (**F**), Sorbitol (**S**) und Mannitol (**M**).*

1,00 Mol Inulin wird in 2,00 kg Wasser und zugesetztem Katalysator in einem Schritt der Hydrolyse und Hydrierung bei 95 °C unterworfen. Die Selektivität der Hydrierung von Fructose zu Mannitol / Sorbitol beträgt 7 / 3.

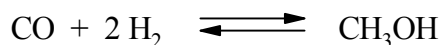
d) *Wieviele Mole an Mannitol und Sorbitol erhält man?*

Nach Reaktionsende entfernt man den Katalysator und kühlt das Reaktionsgemisch auf 25 °C ab. Die Löslichkeit von **M** in Wasser bei 25 °C beträgt 0,40 mol kg⁻¹. Die Löslichkeit von **S** ist so hoch, dass es nicht ausfällt.

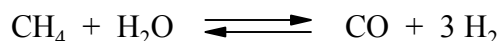
e) *Berechnen Sie, welche Stoffmenge **M** ausfallen wird.*

Aufgabe 4 Produktion von Methanol

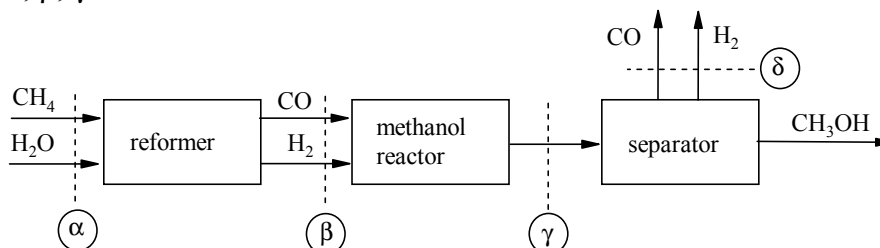
Methanol (CH₃OH) wird für die Herstellung von Zusätzen für Benzin und viele Kunststoffe verwendet. Eine Fabrik, die Methanol herstellt, verwendet die Reaktion:



Wasserstoff und Kohlenmonoxid erhält man durch die Reaktion:



Die drei Einheiten in der Fabrik, nämlich der “reformer” für die Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktion, der “methanol reactor” und der “separator”, der Methanol von CO und H₂ trennt, sind schematisch in Figur 1 dargestellt. Vier Positionen werden mit α, β, γ und δ bezeichnet.



Figur 1

Der Methanolfluss in Position γ beträgt $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. Die Fabrik ist so aufgebaut, dass 2/3 des CO zu Methanol umgesetzt werden. Der Überschuss an CO und H₂ in Position δ werden zum Heizen des ersten Reaktors benützt. Nehmen Sie an, dass der Umsatz im “reformer” vollständig ist.

- Berechnen Sie den Fluss von CO und H₂ in der Position β.*
- Berechnen Sie den Fluss von CO und H₂ in der Position γ.*
- Berechnen Sie den Fluss von CH₄ und H₂O, der an Position α benötigt wird.*

An der Position γ sind alle Spezies Gase.

- Berechnen Sie die Partialdrucke in MPa von CO, H₂ und CH₃OH an dieser Position.*

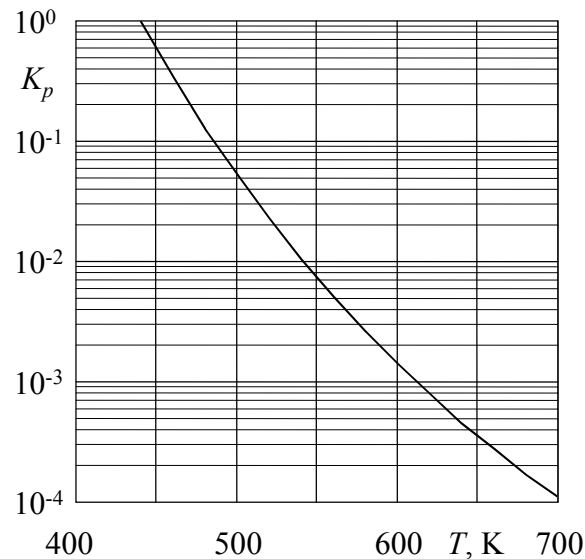
Verwenden Sie die folgende Gleichung:
$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}},$$

wobei n_i der Fluss und p_i der Partialdruck der Komponente i , n_{tot} der gesamte Fluss an dieser Position und p der Gesamtdruck im System. ($p = 10 \text{ MPa}$) sind.

Wenn der Reaktor groß genug ist, stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Partialdrucke gehorchen der Gleichung:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

wobei p_0 konstant ($0,1 \text{ MPa}$) und K_p eine Funktion der Temperatur ist, wie in Figur 2 gezeigt wird (der vertikale Maßstab ist logarithmisch).

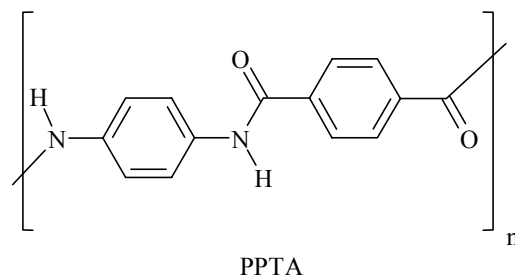


Figur 2

- e) Berechnen Sie K_p und ermitteln Sie die Temperatur T , bei der gearbeitet werden muss, um dieses Gleichgewicht zu erreichen.

Aufgabe 5 Aramide, Hochleistungspolymere

Aromatische Polyamide (Aramide) sind reißfeste Hochleistungspolymere. Man verwendet sie als Verbundstoffe, schusssichere Westen, Qualitätsski, Sturzhelme etc. Das Aramid PPTA wird unter den Markennamen Kevlar® (DuPont) und Twaron® (Teijin) verkauft, und wird u.a. im Norden der Niederlande produziert. Die PPTA-Ketten liegen dicht gepackt in einer faltblattartigen Struktur vor.



a) Zeichnen Sie die Struktur dieses Faltblatts (verwenden Sie hierzu drei Ketten).

Man betrachtet die Polymerisation von äquimolaren Mengen zweier Monomere.

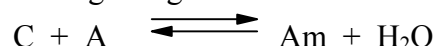
$\bar{P}_n$ sei die durchschnittliche Kettenlänge

p sei der Polymerisationsgrad, der angibt, welcher Bruchteil an funktionellen Gruppen reagiert hat.

N_t sei die Gesamtzahl an Ketten.

U_0 sei die Gesamtzahl an Monomeren zu Reaktionsbeginn.

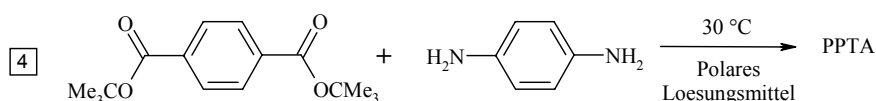
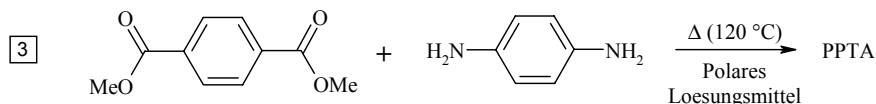
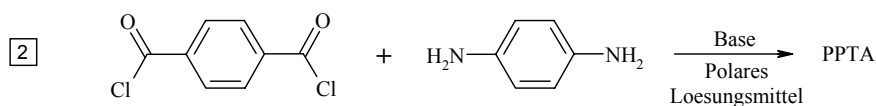
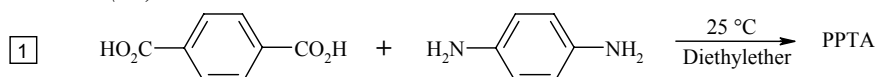
Das Polymerisationsgleichgewicht kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Wobei C für jede beliebige, freie $-CO_2H$ -Gruppe steht; A für die jede beliebige, freie $-NH_2$ -Gruppe. Am steht für jede beliebige Amidgruppe.

b) Berechnen Sie den benötigten Polymerisationsgrad, um eine durchschnittliche Kettenlänge von 500 zu erreichen.

c) Für die Synthese von PPTA werden folgende Möglichkeiten betrachtet. Welche der folgenden Reaktionen kann/können ablaufen? Markieren Sie die richtige(n) Antwort(en).



Ein anderes Aramid kann durch Erhitzen von 4-Aminobenzoesäure (Aminobenzencarbonsäure) hergestellt werden.

d) Zeichnen Sie die Struktur dieses Aramids ($n = 4$).

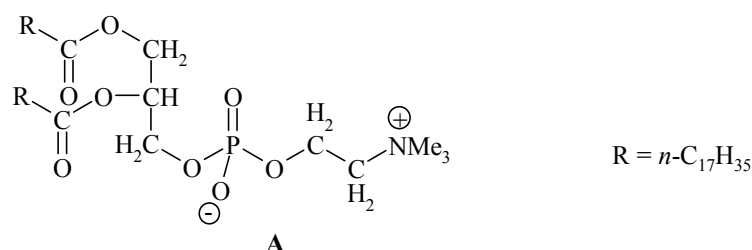
e) Berechnen Sie die durchschnittliche Kettenlänge im Gleichgewicht (Die Reaktion wird in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt. Die Gleichgewichtskonstante K beträgt $K = 576$.)

Thema III - Chemie funktioneller Moleküle in der Natur

A challenge in chemistry is to discover what nature does and how the structures of biologically active molecules are related to what they do.

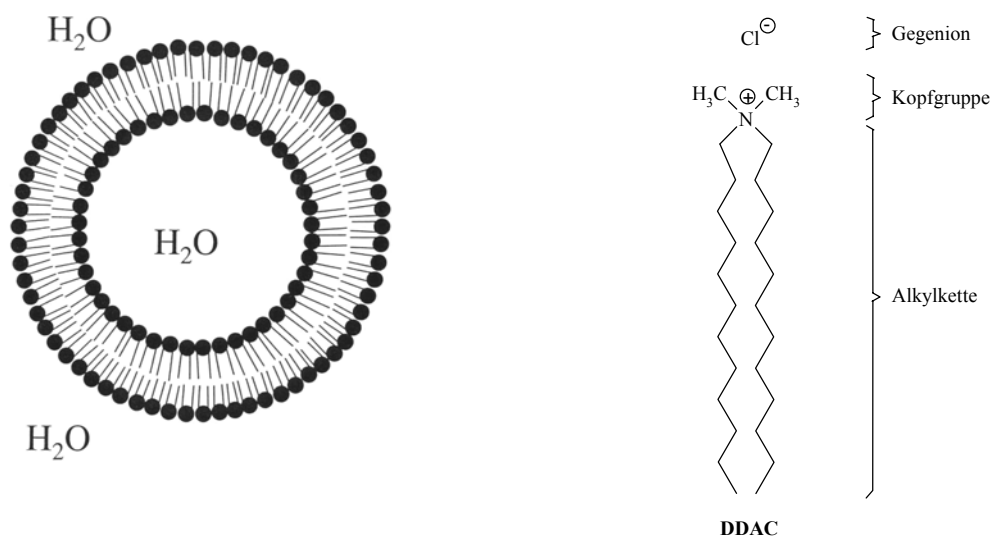
Aufgabe 6 Phospholipide in Membranen

Biologische Zellmembranen sind komplexe, funktionelle, nicht kovalent gebundene Molekülaggregate, die hauptsächlich aus Lipiden und Proteinen bestehen. Ihre Funktion ist lebenswichtig. Sie trennen die Zelle von ihrer Umgebung und kontrollieren den spezifischen Informationsfluss zwischen dem Zellinneren und der Umgebung. Phospholipide zählen zu

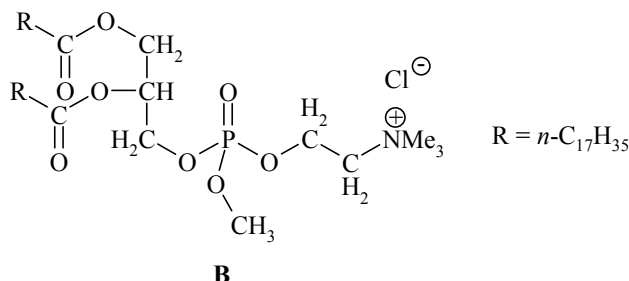


den wichtigsten Komponenten der Zellmembranen. Ein Beispiel dafür ist die Verbindung **A**. Dispergiert man die Verbindung **A** (Konzentration oberhalb eines niedrigen, kritischen Wertes), so bildet **A** geschlossene, doppelschichtige Strukturen, die man Liposome nennt. Man verwendet sie als Modellverbindungen für die Zellmembranen, die selber deutlich komplexer aufgebaut sind. Liposome sind kugelförmige Aggregate mit polaren oder ionischen Kopfgruppen, die im Kontakt zum Wasser stehen. Die langen Alkylketten dagegen sind im hydrophoben Inneren untergebracht. Diese Doppelschichtstruktur umschließt einen wasserhaltigen Innenraum.

Zweikettige, *synthetische* Tenside bilden auch geschlossene, doppelschichtige Aggregate, die den Liposomen ähnlich sind, aber Vesikel genannt werden. Ein Beispiel dafür ist Di-*n*-dodecyldimethylammoniumchlorid (**DDAC**).

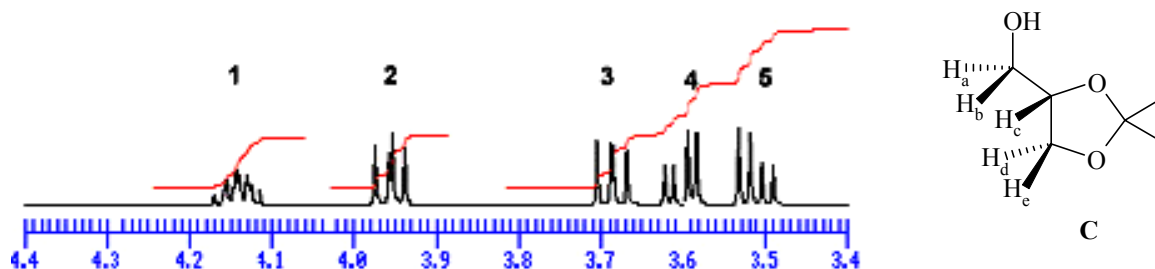


- a) Wie viele mögliche Stereoisomere existieren von Verbindung **A**?
 b) Wie viele mögliche Stereoisomere existieren vom Trialkylphosphat **B**?



Ein Zwischenprodukt bei der Synthese der Verbindung **A** ist das von Glycerin (Glycerol) abgeleitete Acetonid **C**. Ein Teil des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **C** ist unten abgebildet.

- c) Geben Sie die Nummer des Signals im ^1H -NMR-Spektrum an, das dem Proton H_c entspricht.



Die Doppelschicht eines Liposoms wird bestimmt durch:

V : Volumen der Kohlenwasserstoffketten

a_0 : optimale Querschnittsfläche der Kopfgruppen eines Phospholipides im Aggregat

l_c : maximale Länge, die die Alkylkette annehmen kann.

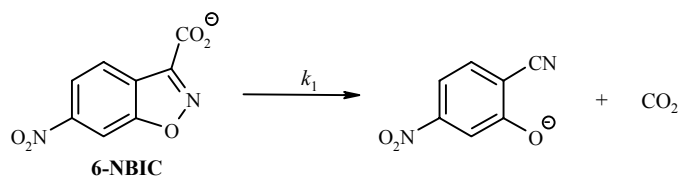
Gute Näherungen für unverzweigte Alkylketten mit n C-Atomen sind:

$$V = (27,4 + 26,99 n) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \quad l_c = (0,154 + 0,1265 n) \text{ nm}$$

Für sehr große n -Werte überwiegt die Wechselwirkung zwischen den Ketten im Vergleich zur Abstoßung zwischen den Kopfgruppen.

- d) Berechnen Sie die minimale Querschnittsfläche der Kopfgruppen für solche sehr große n -Werte.

Aus **DDAC** gebildete Vesikel (Konzentration über der kritischen Vesikelkonzentration c_{vc}) katalysieren die unimolekulare Decarboxylierung von 6-Nitro-benzisoxazol-3-carboxylat (**6-NBIC**).



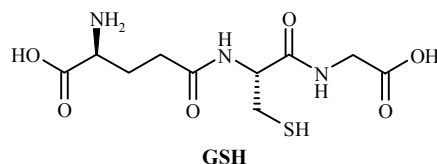
k_1 beträgt in Wasser bei 25 °C $k_1 = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Bei der Konzentration c_1 von **DDAC** wird **6-NBIC** vollständig gebunden. k_1 beträgt nun $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- e) Skizzieren Sie den Graphen für k_1 gegen $[\text{DDAC}]$ im Bereich $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3 c_1$.
- f) Geben Sie den Hauptgrund für die wirksame Katalyse der Decarboxylierung von **6-NBIC** durch **DDAC** an:
- ① Die Decarboxylierung wird durch an der Oberfläche der Vesikel gebundene Cl^- -Ionen katalysiert.
 - ② Wegfall der Hydratation (Hydratisierung) der Carboxylatgruppe von **6-NBIC**, das in der Vesikel gebunden ist.
 - ③ Starke Bindung von CO_2 im Inneren der Vesikel.
 - ④ Das organische Reaktionsprodukt ist stärker an die Vesikel gebunden als **6-NBIC**.

Aufgabe 7 Glutathion, ein essentielles Minipeptid

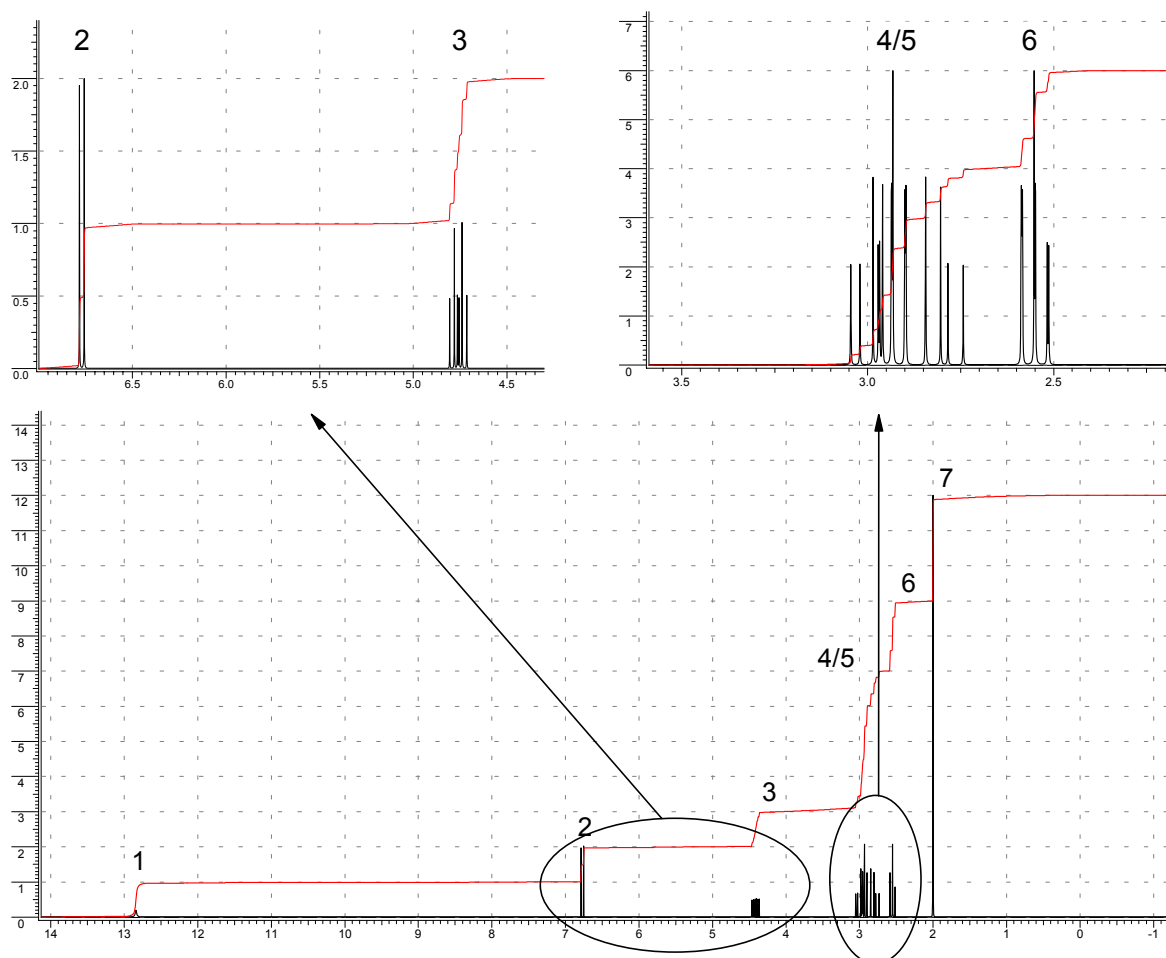
Glutathion (GSH) ist ein kleines Peptid, das in fast allen tierischen Geweben vorhanden ist. GSH übernimmt wichtige biologische Aufgaben, wie z.B. die Entgiftung elektrophiler Chemikalien und die Reduktion von (organischen) Peroxiden im Blut. Eine elektrophile Verbindung reagiert irreversibel mit GSH, vor allem in der Leber. Dabei bildet sich ein Primärprodukt, das dann durch eine Folge von Biotransformationen in eine sogenannte *Mercaptursäure* umgewandelt wird. Diese wird im Urin ausgeschieden. Oxidationsmittel reagieren mit GSH zu Disulfiden GSSG, die wiederum durch Reduktasen enzymatisch in GSH zurückgeführt werden können. Das Verhältnis GSH/GSSG ist in den meisten Zellen $\square$ 500.



- a) Aus wie vielen Aminosäureeinheiten besteht GSH?
- b) Zeichnen Sie die Strukturen der entsprechenden Aminosäuren und markieren Sie die chiralen Zentren mit Sternchen.

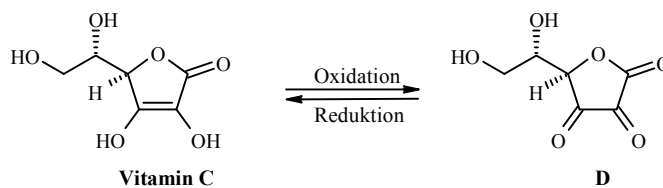
Eine Mercaptursäure **A** wurde aus dem Urin einer Person isoliert, die Acrylnitril ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) ausgesetzt war. **A** hat die Formel $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **A** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ wird in der folgenden Abbildung gezeigt. Wenn die NMR-Probe vorher mit D_2O behandelt wird, verschwinden die Signale bei $\delta = 12,8$ und $\delta = 6,8$; das Signal 3 wird vereinfacht.



- c) Die NMR-Signale entsprechen den Protonen in folgenden Gruppen: CH , CH_2 , CH_3 , OH und NH . Ordnen Sie den Signalen 1-7 die zugehörigen Protonengruppen zu, und tragen sie diese in die entsprechenden Kästchen ein.
- d) Wie viele Kohlenstoffatome in Verbindung **A** tragen keine Protonen?
- e) Zeichnen Sie die Struktur von **A**.

Vitamin C (Ascorbinsäure) reagiert mit Oxidationsmitteln zur Dehydroascorbinsäure **D**.



f) *Geben Sie den Grund an, warum es gesund ist, frisches Obst und Gemüse zu essen.*

- ① weil Vitamin C einen Komplex mit GSH bildet.
- ② weil Vitamin C mit elektrophilen Verbindungen reagiert.
- ③ weil Vitamin C Oxidationsmittel entfernt und somit den unerwünschten Abbau von GSH verhindert.
- ④ aus vielen Gründen, die aber nichts mit GSH zu tun haben.

Thema IV - Chemie – Licht – Energie

Chemistry plays a major role in meeting our needs of light and energy. Our life is unthinkable without artificial light and energy for mobility.

Aufgabe 8 Gasentladungslampen

Seit 1891 werden Glühlampen in den Niederlanden hergestellt. Der Fortschritt zu den ersten Lampen ist enorm, auf alle Fälle bei den Gasentladungslampen, deren Lebenszeit um Größenordnungen zugenommen hat. Die Farbe ist auch ein wichtiger Aspekt. Verbindungen von Seltenen Erden wie CeBr_3 werden jetzt benutzt, um eine Farbtemperatur von 6000 K in in der Lampe zu erreichen.

Diese Verbindungen sind bei Raumtemperatur ionische Feststoffe und sublimieren beim Erhitzen teilweise. Dabei entsteht ein Dampf aus neutralen Halogenid-Molekülen.

Um einen hohen Dampfdruck zu erreichen sollte die Sublimationsenthalpie so niedrig wie möglich sein.

a) *Geben Sie den thermodynamischen Kreislauf (Satz von Hess) für die Sublimation von CeBr_3 an. Benutzen Sie den Weg über den Dampf einatomiger Ionen. ($H_l = H_{\text{Gitter}}$; $H_e = H_{\text{elektrostatisch}}$; $H_s = H_{\text{Sublimation}}$; H steht nicht für den Absolutwert, sondern für ΔH)*

Die Gitterenergie eines Festkörpers kann mit der Born–Landé-Formel berechnet werden:

$$H_l = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Der Faktor $f e^2$ (notwendig, um die Gitterenergie in kJ mol^{-1} zu berechnen) beträgt 139, wenn die Ionenradien in nm eingesetzt werden.

Die Madelungkonstante A für das Gitter ist 2,985. Der Born Exponent n ist 11.

Die Ladungen der Ionen Z_+ und Z_- sind ganze Zahlen (Z_- ist negativ). Wenn gasförmiges CeBr_3 aus den Ionen gebildet wird, kann man für die Berechnung der Energie die gleiche Born-Landé-Formel verwendet werden, wenn man $A = 1$ setzt.

Die Struktur des CeBr_3 in der Gasphase ist trigonal planar. Der Radius von Ce^{3+} beträgt 0,115 nm und der von Br^- 0,182 nm.

b) *Berechnen Sie die Sublimationsenthalpie von CeBr_3 (Ergebnisse in ganzen Zahlen; achten Sie auf die Vorzeichen!)*

Es wurden Versuche unternommen bessere Lampen dadurch zu machen, dass man in der Lampe die gleiche Stoffmenge von CsBr dem CeBr_3 bei Raumtemperatur zufügt, wobei

festes CsCeBr_4 entsteht. Wenn die Sublimationstemperatur sinkt, steigt die Lebensdauer der Lampe entsprechend.

Das CsCeBr_4 -Gitter hat eine NaCl-Struktur mit Cs^+ als Kation und tetraedrischem CeBr_4^- als komplexem Anion. Die Sublimation von CsCeBr_4 führt zu einem Dampf aus CsBr und CeBr_3 Molekülen.

- c) *Geben Sie für diesen Prozess den thermodynamischen Kreislauf (Satz von Hess) an. Der Prozess enthält Schritte, in denen CeBr_4^- Ionen, einatomige Ionen und/oder neutrale Moleküle in der Gasphase vorkommen.*
- d) *Berechnen Sie die Sublimationsenthalpie von CsCeBr_4 (Ergebnisse in ganzen Zahlen). Nutzen Sie die Born–Landé Formel für alle Schritte im Prozess und geben Sie einzelnen Energien an (achten Sie auf die Vorzeichen!). Die Madelungkonstante für NaCl ist 1,75. Der Cs–Ce Abstand im Gitter beträgt 0,617 nm. Das CeBr_4^- Anion bildet einen Tetraeder. Der Abstand zweier Tetraederecken ist um den Faktor $(2 \cdot \sqrt{6})/3 = 1,633$ größer als der Abstand Tetraederecke–Tetraeder–schwerpunkt. Der Bornexponent von CsBr ist 11. Der Radius von Cs^+ beträgt 0,181 nm.*
- e) *Schlussfolgerung, ausgehend von den vorhergehenden Berechnungen: War es eine gute Idee, CsBr zuzugeben? Geben Sie die richtige Antwort an.*
- ① Die Zugabe von CsBr ist kontraproduktiv.
 - ② Die Zugabe von CsBr hat keinen Einfluss.
 - ③ Die Zugabe von CsBr ist von Vorteil.
 - ④ Aus den Daten kann keine klare Antwort gegeben werden.

Aufgabe 9 Roter Rubin

Rubinkristalle haben eine tief rote Farbe und sind als Edelsteine sehr bekannt. Nicht viele Leute wissen, dass das Herz des ersten Lasers, der 1960 von Maiman gebaut wurde, ein großer Rubinkristall war.

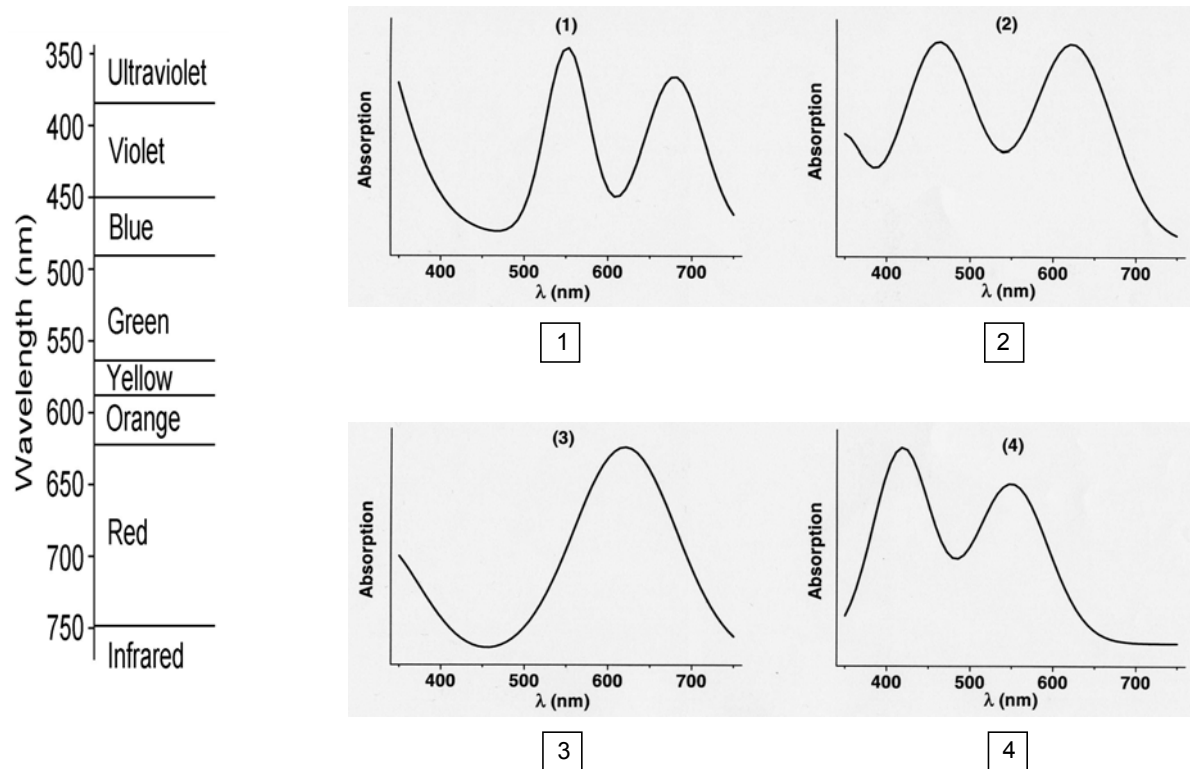
Die rote Farbe des Rubins stammt von der Lichtabsorption durch Cr^{3+} Ionen, die in farblose Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Kristalle eingebaut sind. Das Cr^{3+} Ion hat 3 Elektronen in der 3d Schale. Die Lichtabsorption geht auf einen Elektronenübergang zwischen den 3d Orbitalen niedriger und höherer Energie zurück.

- a) *Geben Sie an, welches der vier Spektren zu Rubin gehört. (Bild Seite 103)*

Der Rubinstab, der in Rubinlasern verwendet wird, ist ein Zylinder mit der Länge 15,2 cm und dem Durchmesser 1,15 cm.

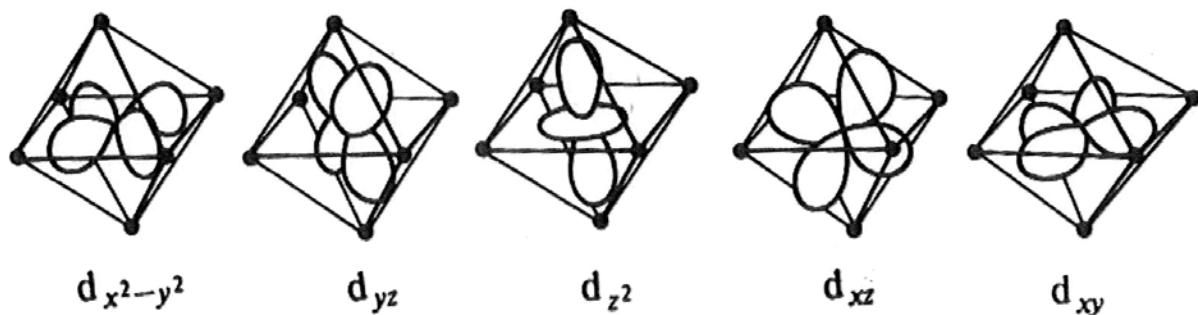
Der Gehalt an Cr^{3+} Ionen beträgt 0,050 Massenprozent. Die Dichte von Al_2O_3 ist $4,05 \text{ g cm}^{-3}$. Die Atommasse von Cr = 52 u. ($1 \text{ u} = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

- b) Berechnen Sie, wieviele Cr^{3+} Ionen im Laserstab vorhanden sind.



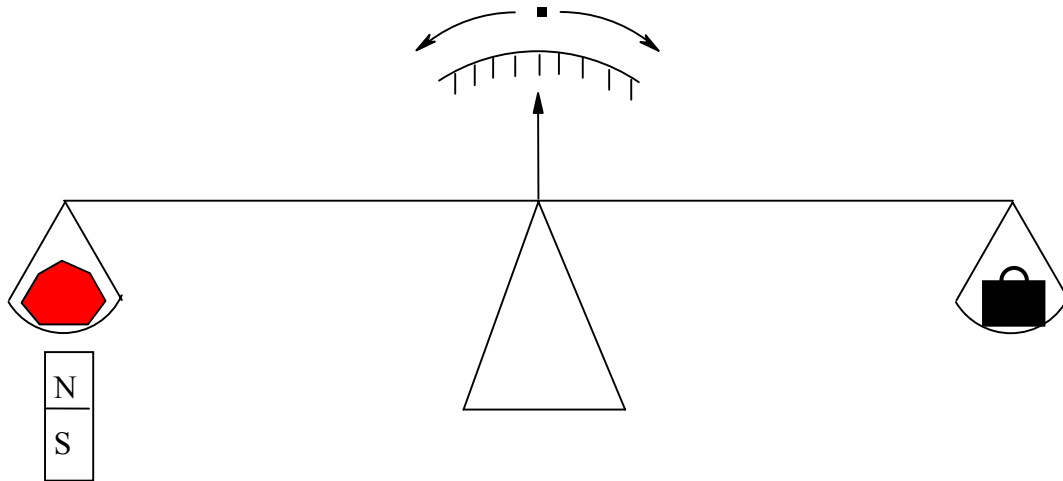
In Rubinen sind die Cr^{3+} Ionen oktaedrisch von 6 Oxidionen umgeben. Die Geometrie der fünf $3d$ Orbitale wird unten gezeigt. In dem Kasten darunter ist die Aufspaltung der fünf $3d$ Orbitale in eine Gruppe von drei Orbitalen mit niedrigerer Energie (t_{2g}) und eine Gruppe von zwei mit höherer Energie (e_g) gezeigt.

- c) Geben Sie an, welche der $3d$ Orbitale (d_z^2 , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}), ob zur t_{2g} Gruppe bzw. zur e_g Gruppe gehören.



- d) Fügen Sie durch Pfeile die Verteilung der drei $3d$ Elektronen des Cr^{3+} für den Grundzustand ein. Die Pfeile sollen auch das richtige Spinnmoment zeigen.

Der Rubin wird auf eine nicht magnetische Waage gelegt. Nachdem diese austariert ist, wird ein Magnet direkt unter den Rubin gehalten.



e) *Geben Sie an, was mit dem Rubin passiert.*

- ① Der Magnet zieht den Rubin an (der Rubin bewegt sich nach unten).
- ② Der Magnet hat keinen Einfluss auf den Rubin (der Rubin bewegt sich nicht).
- ③ Der Magnet stößt den Rubin ab (der Rubin bewegt sich nach oben).
- ④ Der Magnet bringt den Rubin zum Oszillieren (der Rubin bewegt sich auf und ab).

Aufgabe 10 Batterien für Autos

Mit Batterien betriebene Fahrzeuge (electro vehicles = EV's) werden in den nächsten 50 Jahren zunehmend verbreitet sein, weil man sich immer mehr Gedanken über die Umweltverschmutzung durch konventionelle Verbrennungsmotoren macht. Der Grund für den gegenwärtig geringen wirtschaftlichen Erfolg von EV's ist dadurch begründet, dass sie eine gleiche Verwendbarkeit und ein gleiches Kostenprofil wie konventionelle betriebene Fahrzeuge haben müssen.

Bleiakkus werden in beträchtlichem Umfang als tragbare Energiequellen für Fahrzeuge verwendet. Ein Bleiakku, der effizient wieder aufgeladen werden kann, hat eine Energiedichte von 45 Wh/kg.

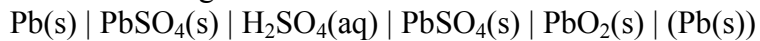
In der laufenden Entwicklung von EV-Batterien ist die wieder aufladbare leichte Lithiumionen-Batterie die Erfolg versprechendste Lösung. Solche Batterien werden weltweit intensiv untersucht und versprechen auch eine Lösung für die Speicherung von elektrischer Energie aus Solarzellen.

Ihre Masse ist 1/3 von der eines Bleiakkus. Lithium ist die negative Elektrode. Es hat eine hohe spezifische Kapazität und ein hohes (negatives) Elektrodenpotential.

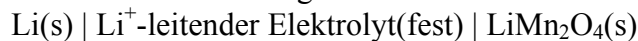
Eine übliche positive Elektrode wird aus umweltfreundlichem LiMn_2O_4 (Spinelltyp) hergestellt.

In der Spinellstruktur befinden sich in einem kubisch flächenzentrierten Gitter von Oxidionen die Lithiumionen in den Tetraederlücken und die Manganionen in den Oktaederlücken. Die Hälfte der Manganionen hat die Oxidationszahl +3 die andere Hälfte +4.

Ein Bleiakku wird dargestellt durch:



Eine Lithiumbatterie wird dargestellt durch:



Bei der Entladung bildet sich das Einlagerungsprodukt $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Beim Aufladen erhält man die Produkte Li(s) und LiMn_2O_4 .

- a) *Geben Sie die Reaktionen an den Elektroden bei der Entladung des Bleiakkus an.*
- b) *Geben Sie die Reaktionen an den Elektroden bei der Entladung der Lithiumbatterie an.*
- c) *Schreiben Sie die Koordinationszahlen der Lithiumionen und der Manganionen in der Spinellstruktur von LiMn_2O_4 in die Kästchen.*

Ein typisches Familienauto mit 1000 kg benötigt mindestens 5 kWh Energie, um 50 km zu fahren, was einem Verbrauch von 5,0 L oder 3,78 kg Benzin entspricht. Dieses konventionelle Auto hat einen Benzintank von 50 L. Er wiegt 10 kg. Mit einem Liter Benzin kann man

10 km fahren.

- d) *Berechnen Sie die zusätzliche Masse eines Autos, wenn der Benzintank durch einen gleichwertigen (i) Bleiakku, bzw. (ii) eine gleichwertige Lithiumbatterie ersetzt wird.*

Nehmen Sie für alle Motoren den gleichen Wirkungsgrad an.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

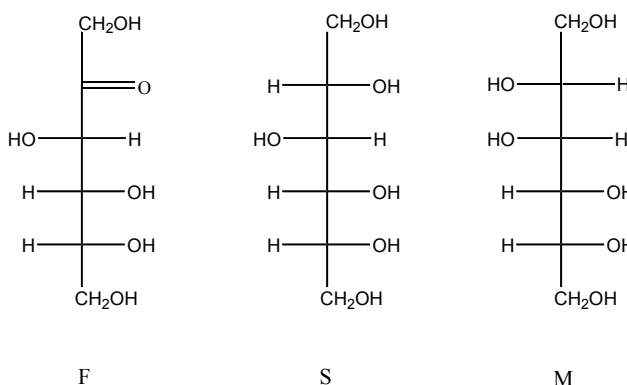
- a) $\Delta G_1^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_1$ $\Delta G_2^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_2$ $\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = R \cdot T \cdot \ln (K_1/K_2)$
 $\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = (8,314 \cdot 298 \cdot \ln 10000) \text{ J}$ $\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = 23 \text{ kJ}$
- b) Hb-Typ 1: $(0,98 - 0,17) \text{ mol} \cdot 4 = 3,2 \text{ mol}$
 Hb-Typ 2: $(1,00 - 0,60) \text{ mol} \cdot 4 = 1,6 \text{ mol}$
 Hb-Typ 3: $(0,73 - 0,01) \text{ mol} \cdot 4 = 2,9 \text{ mol}$
- c) weil ② die Bindung mit O_2 zu stark ist
- d) $(4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}) \cdot 0,4 \cdot (340 \text{ kg m}^{-3}) \cdot (3,2 \text{ mol O}_2/\text{mol Hb}) / (64 \text{ kg mol}^{-1}) = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/s}$
- e) $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/s} \cdot 400 \text{ kJ/mol} = 1088 \text{ kJ}$

Lösung Aufgabe 2

- a) NH_3 : - 3 NO_2^- : + 3 NO_3^- : + 5
- b) ③ weil die Messungen hier am genauesten sind
- c) $I_s = 0,05 \cdot I_0$ $A = \lg \frac{I_0}{I + I_s}$ (Bezeichnungen siehe Bild der Aufgabe)
 Für die Absorption durch die Lösung gilt $A_L = \lg (0,95 \cdot I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot d$
 $\rightarrow I = 0,95 \cdot I_0 \cdot 10^{-6000 \cdot 0,0001 \cdot 1} = 0,95 \cdot I_0 \cdot 10^{-0,6}$
 $A = \lg \frac{I_0}{0,95 \cdot I_0 \cdot 10^{-0,6} + 0,05 \cdot I_0}$ $A = 0,54$
- d) $b = 0,003$ ergibt sich aus dem angegebenen Leerwert.
 $m = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1}$ $m = \frac{0,328 - 0,167}{1,830 - 0,915} = \frac{0,161}{0,915} = 0,176$ $A = 0,176 \cdot c + 0,003$
- e) Die durchschnittliche Absorption in der 2 cm – Küvette ist 0,558
 in der 1 cm – Küvette dann 0,279
 um den Leerwert (0,003) korrigierte Absorption 0,276
 eingesetzt in die gegebene Gleichung $c = (0,276 - 0,0015)/0,1769 \text{ ppm}$
 $c = 1,55 \text{ ppm} = 1,55 \mu\text{g/mL}$

Lösung Aufgabe 3

- a) B b) H_2^{17}O c)
- d) M: 7 mol S: 4 mol
- e) Nach der Reaktion verbleibende Masse
 Wasser = $2 \text{ kg} - 10 \cdot 0,018 \text{ kg} = 1,82 \text{ kg}$
 $M_{\text{total}} = 7 \text{ mol}$
 $M_{\text{gelöst}} = 1,82 \cdot 0,4 \text{ mol} = 0,73 \text{ mol}$
 $M_{\text{ausgefallen}} = 6,27 \text{ mol}$

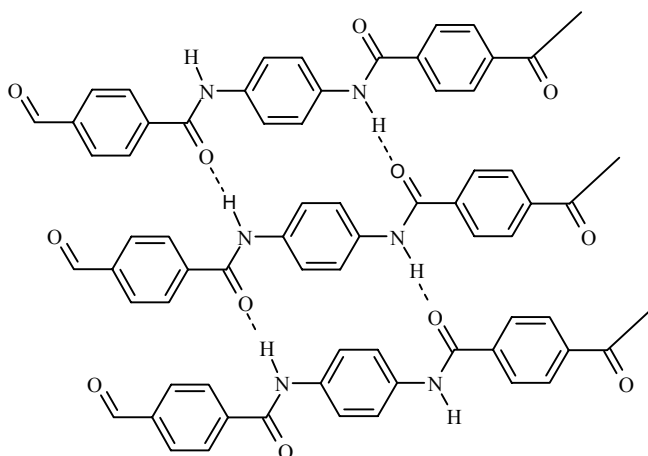


Lösung Aufgabe 4

- a) $n(\text{CO}, \beta) = 3/2 \cdot n(\text{CH}_3\text{OH}, \gamma) = 1500 \text{ mol/s}$
 $n(\text{H}_2, \beta) = 3 \cdot n(\text{CO}, \beta) = 4500 \text{ mol/s}$
- b) $n(\text{CO}, \gamma) = n(\text{CO}, \beta) - n(\text{CH}_3\text{OH}, \gamma) = (1500 - 1000) \text{ mol/s} = 500 \text{ mol/s}$
 $n(\text{H}_2, \gamma) = n(\text{H}_2, \beta) - 2 \cdot n(\text{CH}_3\text{OH}, \gamma) = (4500 - 2 \cdot 1000) \text{ mol/s} = 2500 \text{ mol/s}$
- c) $n(\text{CH}_4, \alpha) = n(\text{CO}, \beta) = 1500 \text{ mol/s}$
 $n(\text{H}_2\text{O}, \alpha) = n(\text{CO}, \beta) = 1500 \text{ mol/s}$
- d) $n_{\text{tot}} = (1000 + 500 + 2500) \text{ mol/s} = 4000 \text{ mol/s}$ $p_i = p_{\text{tot}} \cdot (n_i/n_{\text{tot}})$
 $p(\text{CO}, \gamma) = 10 \text{ MPa} \cdot (500/4000) = 1,25 \text{ MPa}$
 $p(\text{H}_2, \gamma) = 10 \text{ MPa} \cdot (2500/4000) = 6,25 \text{ MPa}$
 $p(\text{CH}_3\text{OH}, \gamma) = 10 \text{ MPa} \cdot (1000/4000) = 2,50 \text{ MPa}$
- e) Berechnung von K_p : $K_p = (2,5 \cdot 0,1^2) / (1,25 \cdot 6,25^2)$ $K_p = 5,12 \cdot 10^{-4}$.
 Für diesen Wert liest man in der Zeichnung $\approx 630 \text{ K}$ ab.

Lösung Aufgabe 5

a)



b) $\bar{P}_n = \frac{U_0}{N_t}$, $p = \frac{U_0 - N_t}{U_0} \rightarrow p = 1 - \frac{N_t}{U_0}$, $\frac{N_t}{U_0} = 1 - p \rightarrow \bar{P}_n = \frac{1}{1 - p}$

$$500 = 1/(1-p)$$

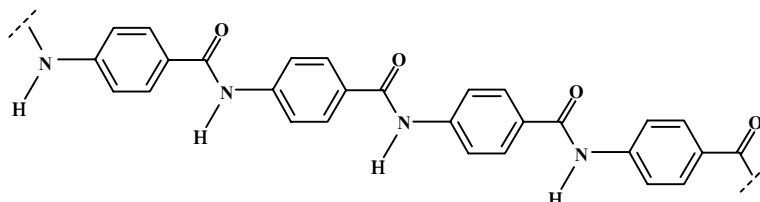
$$p = 499/500$$

$$p = 0,998$$

c)

2 und 3

d)



$$e) \quad K = \frac{c(\text{Am}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{C}) \cdot c(\text{A})} \quad K = \frac{p \cdot U_0 \cdot p \cdot U_0}{(1-p)^2 \cdot U_0^2} \quad 576 = \frac{p^2}{(1-p)^2} \rightarrow p = 0,96$$

$$\overline{P_n} = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{P_n} = 25$$

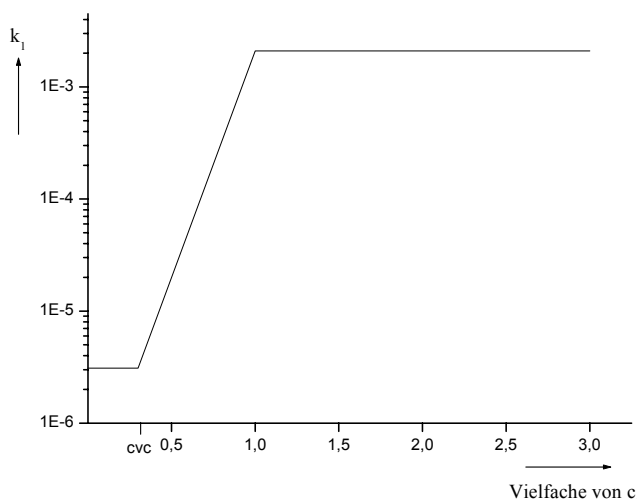
Lösung Aufgabe 6

a) 2 b) 4 c) 1

$$d) \quad a_0(\text{min}) = \frac{V}{l_c} = \frac{(27,4 + 26,99 \cdot n) \cdot 10^{-3}}{(0,154 + 0,1265 \cdot n)} \text{ nm}^2$$

$$\text{für große } n \text{ ergibt sich } a_0(\text{min}) = \frac{26,99 \cdot 10^{-3}}{0,1265} \text{ nm}^2 \quad a_0(\text{min}) = 0,213 \text{ nm}^2$$

e)



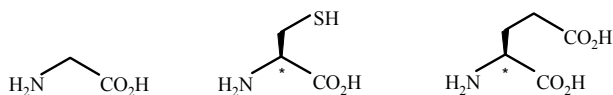
Es wurden
gerundete
Übergänge
erwartet, aber auch
scharfe Ecken als
richtig akzeptiert.

f) ② Wegfall der Hydratation (Hydratisierung) der Carboxylatgruppe von 6-NBIC, das in der Vesikel gebunden ist

Lösung Aufgabe 7

a) 3

b)

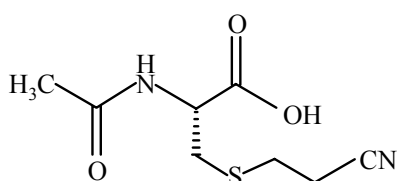


c)

Signal	1	2	3	4/5	6	7
Protonengruppe	OH	NH	CH	CH ₂	CH ₂	CH ₃

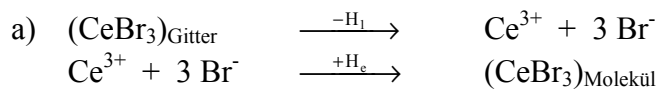
d) 3

e)



f) ③ weil Vitamin C Oxidationsmittel entfernt und somit den unerwünschten Abbau von GSH verhindert

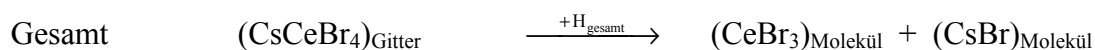
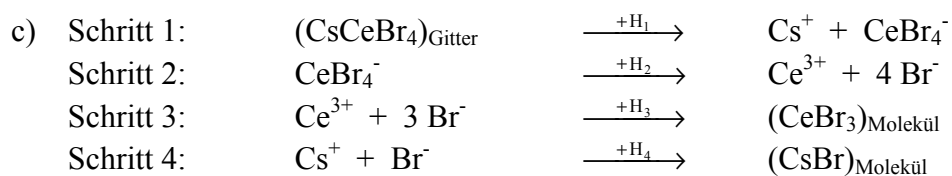
Lösung Aufgabe 8



$$\text{b)} \quad H_1 = -\frac{139 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2,985}{0,297} \cdot \frac{10}{11} \text{ kJ/mol} = -3810 \text{ kJ/mol}$$

$$H_e = \left(-3 \cdot \frac{139 \cdot 3 \cdot 1}{0,297} \cdot \frac{10}{11} + 3 \cdot \frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{0,297 \cdot \sqrt{3}} \cdot \frac{10}{11} \right) \text{ kJ/mol} = -3092 \text{ kJ/mol}$$

$$H_s = 718 \text{ kJ/mol}$$



$$\text{d)} \quad H_1 = \frac{139 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1,75}{0,617} \cdot \frac{10}{11} \text{ kJ/mol} = 358 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2 = \left(4 \cdot \frac{139 \cdot 3 \cdot 1}{0,297} \cdot \frac{10}{11} - 6 \cdot \frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{0,297 \cdot \frac{2}{3} \cdot \sqrt{6}} \cdot \frac{10}{11} \right) \text{ kJ/mol} = 3543 \text{ kJ/mol}$$

$$H_3 = \left(-3 \cdot \frac{139 \cdot 3 \cdot 1}{0,297} \cdot \frac{10}{11} + 3 \cdot \frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{0,297 \cdot \sqrt{3}} \cdot \frac{10}{11} \right) \text{ kJ/mol} = -3092 \text{ kJ/mol}$$

$$H_4 = - \frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{0,363} \cdot \frac{10}{11} \text{ kJ/mol} = -348 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{\text{gesamt}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4$$

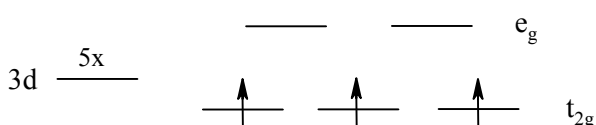
$$H_{\text{gesamt}} = 461 \text{ kJ/mol}$$

e) ③ Die Zugabe von CsBr ist von Vorteil

Lösung Aufgabe 9

- a) 4 b) Volumen des Stabes = $\pi \cdot r^2 \cdot l$ $V = \pi \cdot 0,575^2 \cdot 15,2 \text{ cm}^3 = 15,79 \text{ cm}^3$
 Masse des Stabes $m = 15,79 \cdot 4,05 \text{ g} = 63,94 \text{ g}$
 Masse Chrom im Stab $m_{\text{Cr}} = 63,94 \text{ g} \cdot 0,05/100 = 0,0319 \text{ g}$
 Anzahl der Chromionen $n = 0,0319 \cdot 10^{-3} \text{ kg} / (52 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}) = 3,68 \cdot 10^{20}$

- c) $d_{x^2-y^2} : e_g$ $d_{yz} : t_{2g}$ $d_{z^2} : e_g$ $d_{xz} : t_{2g}$ $d_{xy} : t_{2g}$

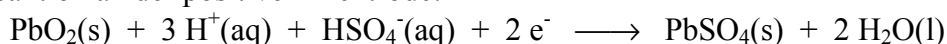
- d)  (bis auf die Pfeile war alles vorgegeben)

e) ① Der Magnet zieht den Rubin an (der Rubin bewegt sich nach unten)

Lösung Aufgabe 10

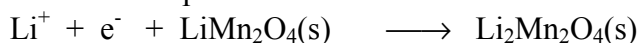
- a) Reaktion an der negativen Elektrode:
 $\text{Pb(s)} + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Reaktion an der positiven Elektrode:



- b) Reaktion an der negativen Elektrode:
 $\text{Li(s)} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

Reaktion an der positiven Elektrode:



- c) Li – Ionen KZ = 4 Mn – Ionen KZ = 6

- d) Entfernung des benzingetriebenen Autos = 500 km → 50 kWh

Masse des Tanks mit Inhalt = 10 kg + 50 · (3,78/5) = 47,8 kg

- (i) Masse des Bleiakkus = 50000 Wh / (45 Wh/kg) = 1111,1 kg

Extramasse für das Bleiakku - Auto = 1111,1 kg – 47,8 kg = 1063,3 kg

- (ii) Masse der Lithiumbatterie = 1/3 der Masse der Bleibatterie

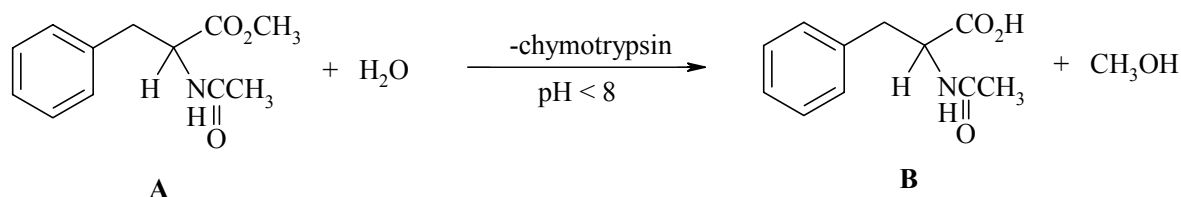
Extramasse für das Lithiumakku - Auto = 1111,1 kg/3 – 47,8 kg = 322,6 kg .

Praktische Klausur

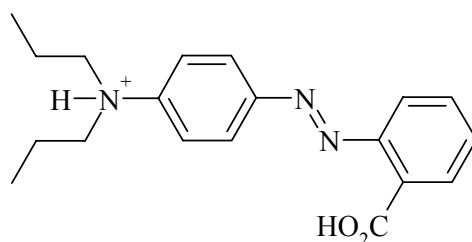
Praxis Aufgabe 1

Enzymatische Hydrolyse von Methyl-N-Acetyl-phenylalaninoat

α -Chymotrypsin ist ein Proteaseenzym, das Derivate von natürlichen α -Aminosäuren erkennt und Esterhydrolysen katalysiert. In diesem Experiment wird die enzymatische Hydrolyse von racemischem Methyl-N-acetyl-phenylalaninoat **A** untersucht:



Die Geschwindigkeit der Bildung von N-Acetylphenylalanin **B** kann durch Titration mit 0,100 M NaOH in der Gegenwart von Propylrot als pH-Indikator verfolgt werden.



Propylrot (protonierte Form)
pH < 5: rosa, pH > 6: gelb

Arbeitsvorschrift

Achtung: Die erforderliche Menge an α -Chymotrypsin wird auf Anfrage durch den Laborassistenten in einem Röhrchen ausgegeben.

Racemisches Methyl-N-acetyl-phenylalaninoat **A** [500 mg, die genaue Masse (± 1 mg) ist auf dem Etikett, das sich auf dem Röhrchen mit der Bezeichnung NacPheOMe befindet] wird quantitativ in einen 50 mL Erlenmeyer überführt und in Methanol ($\sim 2,5$ mL) aufgelöst. Dann wird Propylrot (0,02% Lösung in Ethanol; 4 Tropfen) zugegeben. Das kinetische Experiment wird durch Zugabe des gesamten α -Chymotrypsins (10,0 mL einer 0,05% wässrigen Lösung) gestartet. Starten Sie sofort die Stoppuhr.

Wenn sich die Reaktionsmischung rosa färbt, wird sofort mit 0,100 M NaOH solange titriert, bis die Farbe auf gelb umschlägt. Wenn die rosa Farbe wieder erscheint, wird erneut NaOH zugegeben, um wieder die gelbe Farbe zu erhalten. Während der gesamten Zugabe wird der Kolben umgeschwenkt. Der Bürettenstand ist alle 5 Minuten abzulesen und zu notieren.

Achtung: Zu Beginn finden die Farbwechsel sehr häufig statt.

Verfolgen Sie die Reaktion auf diese Weise 75 Minuten lang. Zeichnen Sie einen Graph Volumen NaOH gegen Zeit, um den kinetischen Verlauf der enzymatischen Reaktion darzustellen.

1 Anfangsmenge an racemischem Methyl-N-acetyl-phenylalaninoat A:

_____ mg = _____ mmol

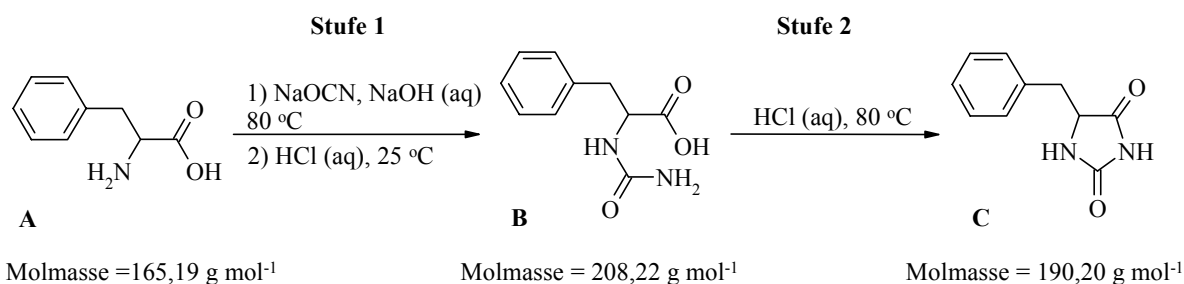
2 Zeit in Minuten und das Gesamtvolumen NaOH in mL (Genauigkeit $\pm 0,05$ mL) in das unten stehende Schema ein. Letzte Ablesung nach 75 Minuten.														
Zeit (min)														75
NaOH (mL)														

- 3 Zeichnen Sie einen Graph des Gesamtverbrauchs an NaOH gegen die Zeit auf dem zur Verfügung gestellten Millimeterpapier
(x-Achse: 5 min. pro cm, y-Achse: 1,0 mL NaOH pro cm)
- 4 Berechnen Sie die Menge der verbrauchten 0.100 M NaOH in mmol
- 5 Berechnen Sie den Hydrolysegrad von Methyl-N-acetyl-(R,S)-phenylalaninoat A in mol%
- 6 Welche der folgenden Aussagen stimmt mit Ihren experimentellen Resultaten überein? Kreuzen Sie die richtige Antwort an!
 - ☐ Das Enzym katalysiert die Hydrolyse mit dem Ergebnis, dass Methyl-N-acetyl-(S)-phenylalaninoat und N-Acetyl-(R)-phenylalanin entstehen.
 - ☐ Das Enzym katalysiert die Hydrolyse mit dem Ergebnis, dass N-Acetyl-(R,S)-phenylalanin entsteht.
 - ☐ Das Enzym katalysiert die Hydrolyse mit dem Ergebnis, dass Methyl-N-acetyl-(R)-phenylalaninoat und N-Acetyl-(S)-phenylalanin entstehen.
 - ☐ Das Enzym verliert im Laufe der Reaktion seine katalytische Aktivität.

Praxis Aufgabe 2

Synthese von Benzylhydantoin

α -Aminosäuren sind die Bausteine für den Aufbau von Peptiden und Proteinen. Sie werden auch häufig als Ausgangsmaterial für die Synthese von Pharmazeutika verwendet. In diesem Versuch wird natürliches *S*-Phenylalanin **A** in zwei Schritten zu Benzylhydantoin **C** umgesetzt, welches ein nützliches Zwischenprodukt ist.



Arbeitsvorschrift

Stufe 1

Heben Sie eine kleine Menge vom Ausgangsstoff **A** für die DC-Analyse auf (siehe unten)! Man füllt in den Langhalsrundkolben das (*S*)-Phenylalanin **A** (500 mg, 3 mmol, genaue Einwaage auf dem Etikett), Natriumcyanat (300 mg, 4,6 mmol), Wasser (3 mL) und ein Magnetrührstäbchen. Man fügt 2 Tropfen wässrige Natronlauge (1 M) zu der gerührten Suspension. Man versieht den Kolben mit einem Rückflusskühler und erhitzt das Reaktionsgemisch im Sandbad (Sandtemperatur: 80°C), während es mit dem Magnetrührer gerührt wird.

Wichtig:

Um die gewünschte Temperatur rasch und ohne Zeitverlust zu erreichen, ist es ratsam, das Sandbad gleich zu Beginn des Versuches einzuschalten. Kontrollieren Sie die Temperatur des Sandbades regelmäßig und sorgsam mit dem Thermometer.

Nachdem das Reaktionsgemisch für mindestens 30 Minuten bei 80°C gerührt wurde, wird die nun klare Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen kleinen Erlenmeyerkolben geleert. Spülen Sie den Rundkolben mit wenig Wasser nach. Die Lösung wird unter Rühren durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure (4 M) auf pH < 3 angesäuert. Um die entstehende weiße Suspension besser rühren zu können, wird etwas Wasser zugesetzt.

Der weiße Niederschlag wird am Vakuum abgesaugt. Der Niederschlag wird auf der Fritte mit reichlich Wasser gewaschen (Wasser vollständig absaugen). Dann wäscht man zweimal mit einer kleinen Menge Diisopropylether, um den Großteil des anhaftenden Wassers zu entfernen. Das Harnstoffderivat **B** wird auf der Fritte mindestens 3 Minuten trocken gesaugt, um möglichst viel Lösungsmittel zu entfernen.

Heben Sie eine kleine Menge des Harnstoffderivates **B** für die spätere DC-Analyse auf!

Stufe 2

Geben Sie das Harnstoffderivat **B** in den Langhalsrundkolben und fügen Sie Salzsäure (4 M, 3 mL) zu. Ein Magnetrührstäbchen wird hinein gegeben und die Suspension heftig gerührt, während man sie auf dem Sandbad auf 80°C erhitzt. Man erhält eine klare Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 80°C kühlt man das Reaktionsgemisch (es kann schon etwas Niederschlag enthalten) auf Raumtemperatur ab. Man saugt die erhaltene Suspension ab. Man wäscht gründlich mit Wasser (Wasser dann vollständig absaugen), und wäscht schließlich zweimal mit einer kleinen Menge Diisopropylether. Man saugt für mindestens 3 Minuten Luft durch die Fritte. Das Produkt wird dann auf ein Filterpapier gebracht und mindestens 30 Minuten an der Luft getrocknet.

Das Endprodukt **C**, die Vorstufe **B** und das Ausgangsprodukt **A** (siehe oben) werden mit Dünnschichtchromatographie (DC) analysiert. Dafür löst man kleine Mengen der jeweiligen Substanz in einer kleinen Menge reinem Aceton auf. Mit Hilfe der bereitgestellten Kapillaren trägt man kleine Mengen der Probelösungen auf eine DC-Platte auf. Die Analyse wird mit zwei gleichartig vorbereiteten Platten in einem Arbeitsgang durchgeführt. Als Laufmittel verwendet man eine 2%-ige Lösung von Ameisensäure in Ethylacetat. Die fertigen DC-Platten werden unter einer UV-Lampe untersucht. Startlinie, Laufmittelfront und die UV-aktiven Flecken werden mit Bleistift gekennzeichnet. Übertragen Sie das DC-Diagramm exakt in das entsprechende Kästchen auf dem Antwortbogen. Bestimmen Sie die R_f -Werte. Am Ende wickeln Sie die DC-Platte mit der besten Analyse in Parafilm ein, und stecken Sie sie in den verschließbaren Plastikbeutel.

Überführen Sie das Endprodukt **C** in das Probengefäß, dessen Tara auf dem Etikett vermerkt ist. Wägen Sie das Probengefäß mit Ihrem Produkt und errechnen Sie die Ausbeute an **C**.

Die Prüfungskommission wird die Qualität des Benzylhydantoin überprüfen und den Schmelzpunkt mit Hilfe eines automatischen Schmelzpunktapparates bestimmen.

Masse von Ausgangsprodukt **A** (siehe Etikett): mg

Masse des leeren Probengefäßes: mg

1 Masse des Probengefäßes mit Produkt **C**: mg

2 Erhaltene Masse von Benzylhydantoin **C**: mg

3 R_f -Wert des Harnstoffderivates **B**:

4 R_f -Wert von Benzylhydantoin **C**:

5 Übertragen Sie das DC-Diagramm in dieses Kästchen:

A B C	Startlinie Zeichnen Sie ebenfalls die Laufmittelfront ein
---	--

6 Schlussfolgerungen aus der Analyse der DC-Platte:

- Verbindung **B** ☐ ist rein ☐ enthält ein wenig **A**
☐ enthält mehrere Verunreinigungen
- Verbindung **C** ☐ ist rein ☐ enthält ein wenig **B**
☐ enthält ein wenig **A** und **B** ☐ enthält mehrere Verunreinigungen

7 Aussehen von Benzylhydantoin **C** ☐ Weiße Farbe

- ☐ Gelbliche Farbe ☐ Klebrig ☐ Kristallin ☐ Pulver

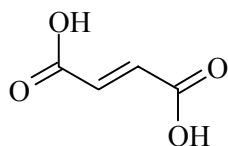
8 Der Schmelzpunkt von **C** wird später von der Prüfungskommission bestimmt: ____ °C

Stecken Sie die eingewickelte DC-Platte (siehe Anweisungen weiter oben) in einen Umschlag, der mit Ihrem Namen versehen ist.

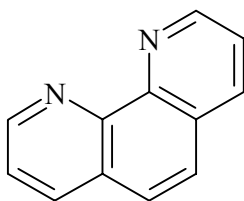
Praxis Aufgabe 3

Bestimmung von Eisen in einem eisenhaltigen Präparat

Eisen ist ein wesentlicher Bestandteil von Hämoglobin, das Sauerstoff im Blut in alle Körperteile transportiert. Es spielt auch eine entscheidende Rolle im Metabolismus. Eisenmangel kann Anämie durch einen niedrigen Hämoglobingehalt im Blut verursachen. Eisenmangel ist weltweit die am meisten verbreitete Mangelkrankung in der Ernährung. Ein Weg diesen Mangel zu beheben ist die Behandlung mit Eisentabletten. Der aktive Eisenbestandteil in der Eisentablette, der bestimmt werden soll, ist Eisen(II), das als Eisen(II)fumarat vorliegt. Neben dieser organischen Eisen(II)-Verbindung enthält die Tab-



Fumarsäure

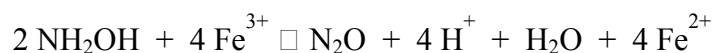


1,10-Phenanthrolin

lette andere Komponenten wie z.B. Bindemittel.

Eisen(II) und 1,10-Phenanthrolin bilden den orange-roten Komplex $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$. Die Absorption dieses Komplexes, die bei 510 nm in einer Pufferlösung (pH=8) bestimmt wird, ist ein Maß für den Eisengehalt in der Tablette. Da 1,10-

Phenanthrolin nur Eisen(II) bindet und Eisen(II) leicht zu Eisen(III) oxidiert wird, gibt man Hydroxylaminhydrochlorid zu, um das gesamte Eisen(III) zu Eisen(II) zu reduzieren. Ein vereinfachtes Schema sieht so aus:



Arbeitsvorschrift

Die Masse der Eisentablette ist mit einer Genauigkeit von 1 mg auf der Waage zu bestimmen. Die Tablette wird in einem Mörser sorgfältig pulverisiert und quantitativ in ein 100 mL-Becherglas mit Hilfe von wenig „demi“ Wasser überführt. Salzsäure (5 mL, 4 M) wird zugegeben. Der Inhalt des Becherglases wird auf etwa 60°C auf der Heizplatte erwärmt. Dabei wird der Inhalt gelb.

Das Becherglas wird dann für mindestens 5 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt, wobei es durch einen Styroporeinsatz am Platz gehalten wird. Die Suspension wird dann mit Hilfe eines „Hirsch funnel“, in dem eine dünne Schicht von befeuchtetem Filtrierhilfsmittel („hi-flow filter aid“) auf die Fritte gepresst wurde, abgesaugt. Es wird zusätzlich mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird sorgfältig in einen 250 mL-Messkolben transferiert und mit „demi“-Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Danach wird gut geschüttelt.

10 mL dieser Lösung werden in einen 100 mL-Messkolben pipettiert. Wieder wird mit „demi“-Wasser aufgefüllt und geschüttelt.

Von dieser Lösung werden 10 mL in einen anderen 100 mL-Messkolben pipettiert. Danach gibt man 10 mL 1,10-Phenanthrolinlösung und 1 mL Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung zu. Dann wird mit Pufferlösung (pH = 8) bis zur Marke aufgefüllt.

Die Absorption dieser Lösung wird mit einem Spektrofotometer bei 510 nm gegen Wasser als Blindwert in einer 1,000 cm Küvette gemessen.

Berechnen Sie die Masse des Eisens in der Eisentablette. Benutzen Sie dazu die gegebene molare Absorption (molarer Extinktionskoeffizient) des Eisen(II)phenanthrolin-Komplexes bei 510 nm, $\epsilon = 11100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Wichtiger Hinweis:

Die verwendeten Fotometer sind mit einem Korrekturfaktor versehen, um Abweichungen in der Absorption auszugleichen. Dieser Faktor ist an Ihrem Fotometer angegeben. Die gemessene Absorption muss mit diesem Faktor multipliziert werden um die korrekte Absorption der Lösung des Eisenkomplexes zu bekommen.

- 1 Masse der Eisentablette _____ mg
- Nummer des Spektrofotometers _____ Korrekturfaktor _____
- 2 abgelesene Absorption _____ korrigierte Absorption _____
- 3 Konzentration des Eisen(II)phenanthrolin-Komplexes in der Küvette in mmolL^{-1} _____
- 4 Gesamtmasse des Eisen(II) in der Tablette:
_____ mg
5. Eisengehalt in der Tablette in Massenprozent _____ %

Die deutsche Mannschaft

Die deutsche Mannschaft wurde aus den unten aufgeführten Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Frank Biedermann	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	Sachsen-Anhalt
Henry Bittig	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	Brandenburg
Jörg Braun	Mörike-Gymnasium, Ludwigsburg	Baden-Württemberg
Martin Dietterle	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	Brandenburg
Caspar Heckscher	Christianeum, Hamburg	Hamburg
Michael Hell	Leibniz Gymnasium, Altdorf	Baden-Württemberg
Simon Klüpfel	Gymnasium Ernestinum, Coburg	Bayern
Vladislav Kulikov	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth	Nordrhein-Westf.
Peter Ledochowitsch	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin	Schleswig-Holstein
Andreas Leonhardt	Leibniz Gymnasium, Altdorf	Baden-Württemberg
Lars Plate	Gymnasium Sulingen, Sulingen	Niedersachsen
Alexander Rodenberg	Winfriedschule, Fulda	Hessen
Tobias Schlöder	Friedrich-Ebert-Gymnasium, Sandhausen	Baden-Württemberg
Sebastian Stämmeler	Altes Kurfürstliches Gymnasium, Bensheim	Hessen
Richard Wendler	Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld	Thüringen
Simon Wilhelmi	Gymnasium Sulingen, Sulingen	Niedersachsen

An der **34. Internationalen Chemie-Olympiade 2002 in Groningen** nahmen 57 Länder mit insgesamt 226 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Wertung, bei der nach der Summe erreichten Einzelplätze einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 8 von 57 Mannschaften.

Simon Klüpfel	(77% Rang 37)	Silbermedaille
Peter Ledochowitsch	(72% Rang 73)	Silbermedaille
Lars Plate	(74% Rang 60)	Silbermedaille
Alexander Rodenberg	(81% Rang 27)	Goldmedaille

Betreuer: StD Wolfgang Hampe, Thomas Bark

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemieolympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil. Die Teilnehmer der folgenden Jahre sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

(+ = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter)

Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02			
Ägypten																																					
Argentinien																											+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Aserbeidschan																																					
Australien																																					
Belgien																																					
Brasilien																																					
Bulgarien																																					
China																																					
Dänemark																																					
DDR																																					
BR Deutschland																																					
Elfenbeinküste																																					
Estland																																					
Finnland																																					
Frankreich																																					
Griechenland																																					
Großbritannien																																					
Holland																																					
Indien																																					
Indonesien																																					
Iran																																					
Irland																																					
Island																																					
Italien																																					
Japan																																					
Jugoslawien																																					
Kanada																																					
Kasachstan																																					
Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02			

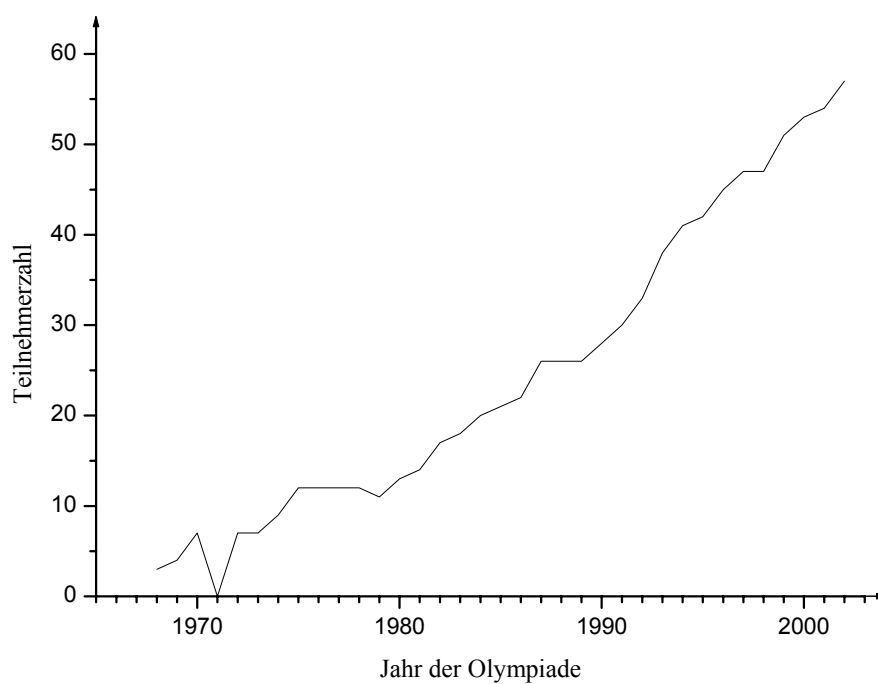
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02				
Kenia																													o				o	o				
Kirgistan																													o	o	+		+	+	+			
Korea																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Kroatien																														o	o	+	+	+				
Kuba																+	o	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Kuwait													o	o			+	+	+	+	+	+				+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Lettland																								+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Litauen																								+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Mexiko																								+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Mongolei																																		o	o			
Neuseeland																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Nigeria																																			o			
Norwegen												o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Österreich												+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Peru																																			o			
Philippinen																														o								
Polen	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Portugal																																			o	o		
Rumänien				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
GUS/Russ.Föd.																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Schweden																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Schweiz																			o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Singapur																				o	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Slovak. Rep.																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Slovenien																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Sowjetunion				+	+	+	+	+	+	+	+	+																										
Spanien													o																	+	+	+	+	+	+	+		
Tadschikistan																																			o			
Taiwan																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Thailand																									o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Tschech. Rep.																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Tschechoslow.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Türkei												o	+														o	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Turkmenistan																																	o	o	o	+		
Ukraine																											+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Ungarn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02				
Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02				

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Uruguay																												o					o					+					+					+																																																																																																																			
USA																												o					o					+					+					+					+					+					+																																																																																																				
Venezuela																												o					o																				+					+					+					+					+																																																																																										
Vietnam																																																							+					+					+					+					+					+																																																																																			
Weißrussland																																																																																		+					+					+					+					+					+																																																								
Zypern																																																																																																													o					+					+					+					+					+					+					+					+														
Land / Jahr	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	0	0	0																																																																																																																																
	8	9	0	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2																																																																																																																																	
Anzahl	3	4	7	7	7	9	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5																																																																																																																																
							2	2	2	2	1	3	4	7	8	0	1	2	6	6	6	8	0	3	8	1	2	5	7	7	1	3	4	7																																																																																																																																	

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft, aufgestellt bis max. Rang 50)

Austragung in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
	RO	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN
1.	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5.	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15		* Teilnahme außer Konkurrenz							DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 117)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CDN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TW	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TW	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TW
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TW	SK	UA	ROK	RUS	TW	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TW	CZ	RC	AUS	UA	BLR
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TW	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BLR	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TW	BLR	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BLR	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BLR	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TW	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35					CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40						C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
50											ROU	GR
											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 117)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
	IND	NI	GR	D	TW	ROK						
1.	RC	RC										
.	ROK	T										
.	USA	TW										
.	RUS	UA										
5.	IR	A										
.	TR	ROK										
.	IND	USA										
.	AUS	D										
.	TW	PL										
10	T	IR										
.	SGP	CDN										
.	PL	IND										
.	R	RUS										
.	F	H										
15	SK	TR										
.	H	AUS										
.	VN	GB										
.	CZ	SGP										
.	RA	E										
20	BLR	VN										
.	C	SK										
.	D	BLR										
.	GB	FIN										
.	UA	F										
25	A	LT										
.	MEX	KZ										
.	DK	CZ										
.	CDN	EST										
.	EST	R										
30	RI	LV										
.	HR	NL										
.	I	HR										
.	N	RA										
.	BG	I										
35	CY	DK										
.	KZ	NZ										
.	B	N										
.	LT	BG										
.	NZ	YVA										
40	CH	SLO										
.	E	MEX										
.	FIN	BR										
.	SLO	RI										
.	NL	TM										
45	LV	S										
.	BR	IRL										
.	S	B										
.	YVA	CH										
.	IRL	C										
50	GR	GR										

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 117)

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KWT	Kuwait
AUS	Australien	KZ	Kasachstan
AZ	Aserbeidschan	LV	Lettland
B	Belgien	LT	Litauen
BG	Bulgarien	MEX	Mexiko
BLR	Weißrußland	MGL	Mongolei
BR	Brasilien	N	Norwegen
C	Kuba	NL	Niederlande
CDN	Kanada	NZ	Neuseeland
CH	Schweiz	P	Portugal
CI	Island	PE	Peru
CS	Tschechoslowakei	PL	Polen
CY	Zypern	RA	Argentinien
CZ	Tschechische Republik	RI	Indonesien
D	Bundesrepublik Deutschland	RC	China
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RO	Rumänien
DK	Dänemark	ROK	Südkorea
E	Spanien	ROU	Uruguay
EAK	Kenia	RUS	Russische Föderation
EST	Estland	S	Schweden
ET	Ägypten	SGP	Singapur
F	Frankreich	SK	Slowakische Republik
FIN	Finnland	SLO	Slowenien
GB	Großbritannien	SU	Sowjetunion
GR	Griechenland	T	Thailand
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	TJ	Tadschikistan
H	Ungarn	TM	Turkmenistan
HR	Kroatien	TR	Türkei
I	Italien	TW	Taiwan (Chinese Taipeh)
IND	Indien	UA	Ukraine
IR	Iran	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IRL	Irland	VN	Vietnam
IS	Island	WAN	Nigeria
J	Japan	YU	Jugoslawien
KS	Kirgistan	YVA	Venezuela

Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Silber) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber) (Gold, Platz 1) (Silber) (Gold)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthias Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugenddorf-Christopherusschule Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1990	Andreas Leineweber	(Gold, Platz 12)	Städt. Gymnasium, Haltern
	Rainer Riedel	(Bronze, Platz 58)	Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim
	Frank Sobott	(Silber, Platz 24)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg
	Frank Steffen	(Gold, Platz 3)	Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt	(Bronze, Platz 54)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa
	Andreas Meiser	(Bronze, Platz 52)	Realgymnasium, Puttlingen
	Thomas Neff	(Silber, Platz 24)	Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönheim
	Johannes Zipfel	(Gold, Platz 13)	Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arneth Borros	(Silber, Platz 22)	Humboldt-Schule, Bad Homburg
	Till Opatz	(Bronze, Platz 56)	Humboldt-Schule, Oberursel
	Christian Schröppel	(Bronze, Platz 58)	Clavius-Gymnasium, Bamberg
	Bernd Straub	(Silber, Platz 26)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber	(Gold, Platz 1)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven
	Richard Ohnsorge	(Bronze, Platz 94)	Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim
	Greta Patzke	(Gold, Platz 13)	Domgymnasium, Verden
	Bernd Straub	(Silber, Platz 36)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher	(Platz 105)	Chiemgau-Gymnasium, Waging
	Hendrik Heinz	(Silber, Platz 24)	Kepler-Gymnasium, Chemnitz
	Karin Kühnel	(Gold, Platz 15)	Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig
	Karsten Roeseler	(Silber, Platz 48)	Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark	(Gold, Platz 18)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach
	Moritz Bergmann	(Silber, Platz 46)	Gymnasium Christianeum, Hamburg
	Thoralf Krahel	(Silber, Platz 38)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Ulf Peters	(Silber, Platz 49)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann	(Gold, Platz 17)	Karls gymnasium, Stuttgart
	Erich Goll	(Bronze, Platz 65)	Albert-Einstein-Gym., Böblingen
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 21)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Jörg Wagler	(Silber, Platz 38)	Landkreisgymnasium Annaberg-
Buchholz			
1997	Christoph Jacob	(Bronze, Platz 90)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 4)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Felix Plamper	(Gold, Platz 11)	Kepler-Gymnasium, Weiden
	Dmitrij Rappoport	(Gold, Platz 18)	Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand	(Gold, Platz 16)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Lutz Dittrich	(Bronze, Platz 64)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder
	Mark Sevecka	(Gold, Platz 20)	Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut
	Hans Jakob Wörner	(Bronze, Platz 66)	Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka	(Bronze, Platz 96)	Gymnasium Athenäum, Stade
	Michael Müller	(Silber, Platz 60)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 10)	Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Hall	Matthias Zimmer	(Silber, Platz 53)	Gymnasium St. Michael, Schwäbisch
2000	Stephan Graf Bernadotte	(Silber, Platz 62)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz
	Alexander Bunge	(Silber, Platz 65)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Michael Müller	(Silber, Platz 32)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Johannes Rauh	(Silber, Platz 37)	Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge	(Silber, Platz 58)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Dominik Ehni	(Bronze, Platz 92)	Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach
	Ulrich Lüßmann	(Platz 137)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Robert Totzauer	(Bronze, Platz 71)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel	(Silber, Platz 37)	Gymnasium Ernestinum, Coburg
	Peter Ledochowitsch	(Silber, Platz 73)	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin
	Lars Plate	(Silber, Platz 60)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Alexander Rodenberg	(Gold, Platz 27)	Winfriedschule, Fulda



Thomas Bark, Wolfgang Hampe
(Betreuer)

Peter
Ledochowitsch

Simon
Klüpfel

Alexander
Rodenberg

Lars
Plate