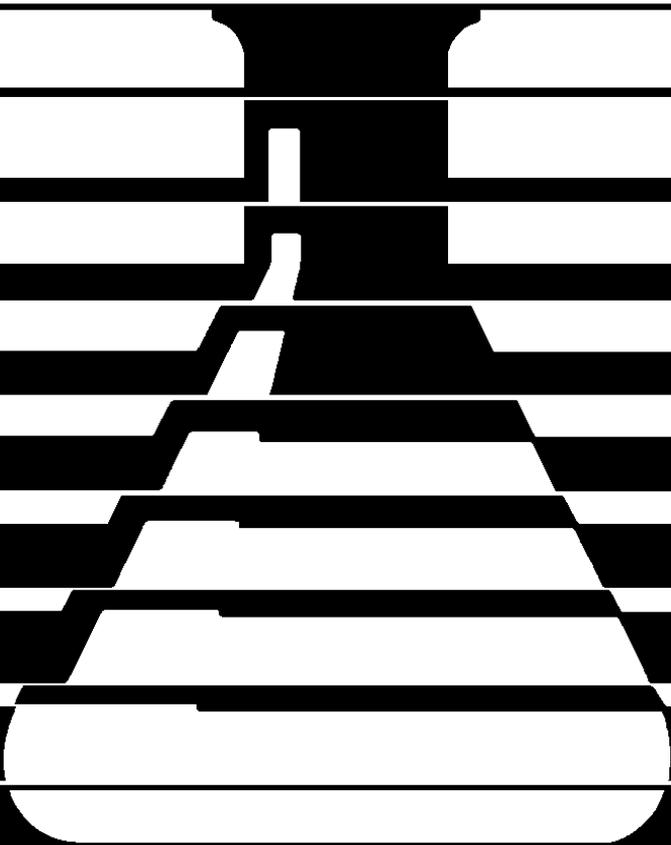




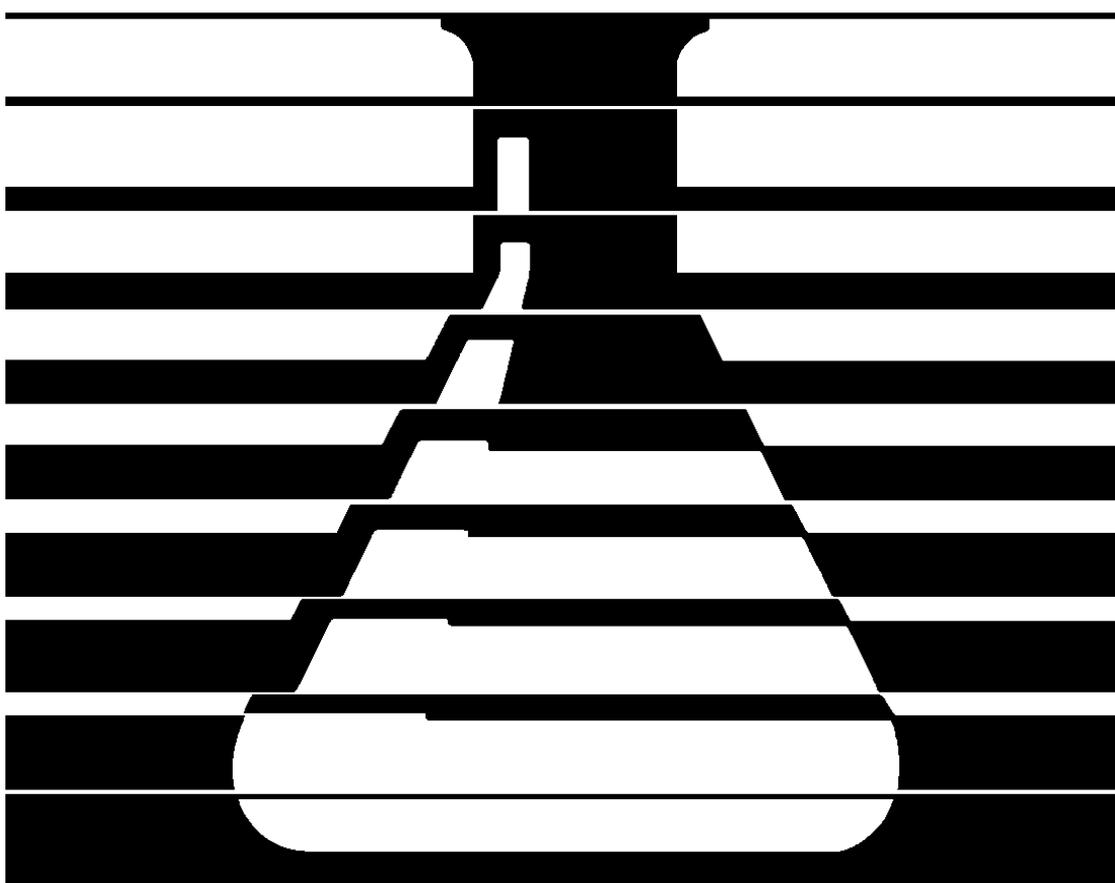
# Chemie-Olympiade 1998



---

# Chemie-Olympiade 1998

---



## Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an angehende Abiturientinnen und Abiturienten richtet. Es gibt dabei ein vierstufiges Auswahlverfahren, in dem sich die vier besten Schüler für die Teilnahme an der internationalen Endrunde, die 1998 in Melbourne stattfand, qualifizieren.

Das Auswahlverfahren für die deutsche Mannschaft wird im Auftrage des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie vom **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 zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglicht aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse. In diesem Buch sind nun alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Olympiade 1998 zusammengestellt.

In einem Anhang finden Sie die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Melbourne.

Wir wünschen Ihnen viel Erfolg beim Durcharbeiten und Lösen der Aufgaben.

Wolfgang Hampe, Dr. Wolfgang Bündler

Kontaktadressen:

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

Tel: 0431/880-3116 und -3168  
Fax: 0431/880-3100  
e-Mail: buender@ipn.uni-kiel.de

StD.Wolfgang Hampe  
Habichtweg 11  
24147 Klausdorf

Tel: 0431/79433  
Fax: 0431/7201077  
e-Mail: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade  
Johannes Zipfel  
Herchersgarten 24  
79249 Merzhausen

Tel: 0761/404669  
Fax: 0761/286904  
e-Mail: zipfel@ruf.uni-freiburg.de

Christoph Kiener  
Marbachstraße 3  
81369 München

Tel: 089/7433031  
Fax: 089/289-12727  
e-Mail: Kiener@fac-cbg.tu-muenchen.de

außerdem finden Sie den Verein im Internet:

[www.fcho.schule.de](http://www.fcho.schule.de)

## **Inhaltsverzeichnis**

### **Teil 1: Die Aufgaben der ersten vier Runden**

Erste Runde .....	Seite 6
Zweite Runde.....	Seite 8
Dritte Runde, Klausur 1 .....	Seite 12
Dritte Runde, Klausur 2 .....	Seite 20
Vierte Runde (Theorie) .....	Seite 26
Vierte Runde (Praxis).....	Seite 34

### **Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der ersten vier Runden**

Erste Runde .....	Seite 37
Zweite Runde.....	Seite 42
Dritte Runde, Klausur 1 .....	Seite 50
Dritte Runde, Klausur 2 .....	Seite 60
Vierte Runde.....	Seite 71

### **Teil 3: Die Chemieolympiade**

Theoretische Klausur.....	Seite 84
Lösungen .....	Seite 100
Praktische Klausur .....	Seite 113

### **Teil 4: Anhang**

Die deutsche Mannschaft in Melbourne .....	Seite 118
--	-----------

Chemie-Olympiade 1998

# **Teil 1**

## **Die Aufgaben der ersten vier Runden**

## Erste Runde

### Aufgabe 1

Die Konzentration einer Kochsalzlösung kann durch eine Fällungstiteration mit einer Silbernitratlösung bekannter Konzentration bestimmt werden. Bei einer solchen Bestimmung wurden für 25,00 cm<sup>3</sup> einer NaCl-Lösung 18,80cm<sup>3</sup> einer AgNO<sub>3</sub>-Lösung ( $c = 0,1200 \text{ mol/dm}^3$ ) benötigt.

a) *Bestimmen Sie die Konzentration der NaCl-Lösung.*

Als Indikator wird K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (aq) in einer solchen Konzentration verwendet, daß ein farbiger Niederschlag entsteht, wenn die Silberionenkonzentration  $2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  überschreitet. Das Löslichkeitsprodukt von AgCl beträgt  $K_L = 1,86 \cdot 10^{-10} (\text{mol/dm}^3)^2$ .

b) *Welche Formel hat der farbige Niederschlag, welche Farbe hat er?*

c) *Wie groß ist die Chloridionenkonzentration am Schluß der Titration?*

d) *Wieviel Prozent der ursprünglichen Stoffmenge Cl<sup>-</sup> bleiben in der Lösung?*

### Aufgabe 2

10,00g einer Legierung aus Kupfer, Silber und Zink wurden in halbkonzentrierter Salpetersäure „gelöst“. Der Überschuß an Salpetersäure wurde dann durch Einengen und Neutralisieren zerstört. In die Lösung gab man vorsichtig Kaliumiodidlösung, bis sich kein neuer Niederschlag mehr bildete. Der Niederschlag wurde abgetrennt und sehr sorgfältig getrocknet. Seine Masse betrug dann 19,35g. Dieser Niederschlag wurde unter einem Abzug erhitzt, bis keine Gase mehr entwichen. Dabei nahm die Masse des Niederschlags um 6,00g ab.

a) *Geben Sie die Gleichungen für alle abgelaufenen Reaktionen an.*

b) *Berechnen Sie die Massen der einzelnen Metalle in der Legierung.*

### Aufgabe 3

In einem Labor stehen neben dem üblichen Labormaterial die folgenden Chemikalien zur Verfügung:

Lösungen: 6M HCl, 6M HNO<sub>3</sub>, 6M NaOH, 6M NH<sub>3</sub>.

Feststoffe: AgNO<sub>3</sub>, ZnS, BaCl<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, Zn sowie ein Feststoffgemisch aus CuCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> und ein Feststoffgemisch aus Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

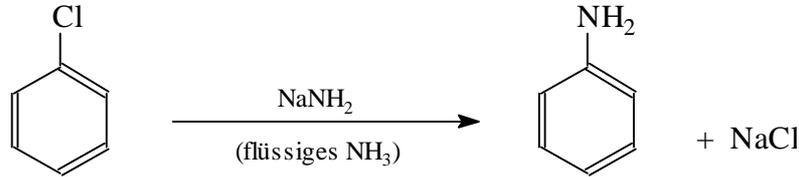
Es sollen getrennt voneinander drei Feststoffe hergestellt werden:

a) Cu            b) CuS            c) FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O.

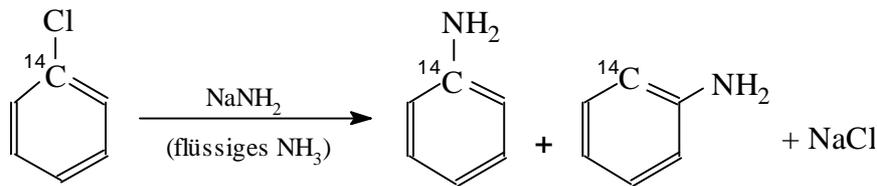
*Geben Sie an, wie Sie vorgehen und schreiben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die bei den Umwandlungen ablaufenden Reaktionen.*

### Aufgabe 4

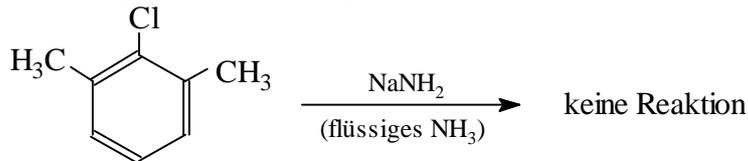
Chlorbenzol reagiert mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak nach folgender Reaktion:



Lässt man 1-<sup>14</sup>C-Chlorbenzol in gleicher Weise reagieren, erhält man zwei Produkte etwa im Verhältnis 1:1.



Dagegen findet bei nachfolgender Verbindung keine Reaktion statt:



Geben Sie einen Reaktionsmechanismus an, der alle diese Fakten erklärt.

### Aufgabe 5

Ein Benzolderivat A hat die Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ .

Eine Bromierung im Licht führt zu zwei Monobromderivaten  $\text{B}_1$  und  $\text{B}_2$  (Verhältnis ca. 1:1).

Die Bromierung in der Dunkelheit mit Eisen als Katalysator führt zu zwei anderen Monobromderivaten  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$ .

Die Bromierung wiederum in der Dunkelheit mit Eisen führt zu insgesamt vier Dibromderivaten.

a) Geben Sie alle Strukturisomeren (mehr als fünf) der Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  als Strukturformel an und benennen Sie die Verbindungen

b) Um welches Isomere handelt es sich bei den oben aufgeführten Bromierungen?  
Geben Sie die Strukturformeln der entsprechenden Bromderivate an.

## Zweite Runde

### Aufgabe 1

#### Ein rätselhaftes Gemisch

Ein Gemisch aus drei gasförmigen, nicht zyklischen Alkanen nimmt bei Raumtemperatur (25°C) und Normdruck ein Volumen von 2,0 L ein. In diesem Gemisch liegen die drei Alkane mit gleicher Stoffmenge vor. Kühlt man dieses Gemisch bei Normdruck auf 5°C ab, so verringert sich das Volumen auf das 0,933-fache des Ausgangsvolumens. Nehmen Sie bei dieser Aufgabe an, daß die Alkane sich wie ideale Gase verhalten.

Zur vollständigen Verbrennung bei Raumtemperatur und Normdruck werden 11,0 L Sauerstoff benötigt.

- Bestimmen Sie die Formeln der drei Alkane und geben Sie ihre Namen an!*
- Geben Sie an, welche Bedeutung die Aussage über das Volumen bei 5°C für diese Aufgabe hat.*
- Geben Sie an, welche Produkte man erhält, wenn das Gemisch nicht mit Sauerstoff sondern mit Brom unter Lichteinwirkung zu den Monobromprodukten reagiert (Reaktionsschema, Namen).*

### Aufgabe 2

#### Ammoniak und Gleichgewichte

- Berechnen Sie die Wärmemenge, die bei der Synthese von 1 mol Ammoniak aus den Elementen bei  $T = 298\text{K}$  und  $p_{\text{gesamt}} = 1 \text{ bar}$  frei wird.*
- Geben Sie an, welchen Einfluß die Reaktionstemperatur bzw. der Gesamtdruck auf das Bildungsgleichgewicht haben.  
Zeigen Sie die Auswirkung der Druckerhöhung rechnerisch mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes an einem Beispiel.*
- Berechnen Sie die (theoretische) Ausbeute von  $\text{NH}_3$  bei einer Synthese bei i) 25°C und ii) 200°C und einem Gesamtdruck von jeweils 1 bar (in Vol%).*

Führt man für 500°C eine Rechnung analog zu Aufgabenteil c) durch, so erhält man für  $K_p$  den Wert  $K_p = 1,125 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-2}$ .

- Berechnen Sie die Ausbeute von  $\text{NH}_3$  bei 500°C und einem Gesamtdruck von  $p = 200 \text{ bar}$ .*

Das Ergebnis weicht erheblich von dem in der Literatur genannten Wert von 17,6% ab.

*Begründen Sie diesen Unterschied.*

## Aufgaben 2.Runde

Lösung A ist eine Portion von 500 mL einer gesättigten Magnesiumhydroxidlösung mit ausreichendem Bodenkörper. Lösung B ist eine Ammoniaklösung, die auf die folgende Weise hergestellt wurde: 25 L Ammoniak wurden bei 18°C und einem Druck von  $p = 1,0$  bar in einer Portion Wasser vollständig gelöst, die Portion dann auf 500 mL aufgefüllt.

- e) Berechnen Sie die pH-Werte der Lösungen A und B.
- f) Berechnen Sie, welche Masse an Magnesiumhydroxid ausfällt, wenn man die beiden Lösungen A und B zusammengießt. Nehmen Sie dabei an, daß die Gleichgewichtskonzentration der Hydroxidionen nur durch die Ammoniakprotolyse bestimmt wird.
- g) Erstellen Sie eine allgemeine mathematische Gleichung für die Berechnung der Hydroxidkonzentration im Gleichgewicht, wenn die Vereinfachung aus Aufgabenteil f) nicht angewendet wird, d.h. es müssen alle Gleichgewichte beachtet werden. Versuchen Sie eine Lösung dieser Gleichung zu finden.

Daten zu Aufgabe 2:

	$\Delta H_f^\circ$ in $\text{kJmol}^{-1}$	$S^\circ$ in $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_p$ in $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
H <sub>2</sub>	0	130,7	28,8
N <sub>2</sub>	0	191,6	29,1
NH <sub>3</sub>	- 46,11	192,5	35,1

$\Delta H_f^\circ$  und  $S^\circ$  sind als Werte für  $T = 298$  K und  $p_o = 1$  bar gegeben,

$$pK_s(\text{NH}_4^+) = 9,21$$

$$pK_L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11,26$$

## Aufgabe 3

### Ein sonderbares Lösungsmittel

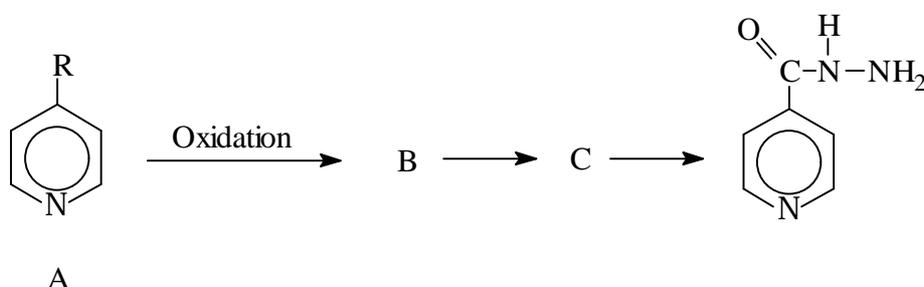
Gegeben seien 2 g eines Gemisches zweier pulverisierter Metalle A und B. A und B sind vielverwendete Gebrauchsmetalle. Das Gemisch wird mit einer Flüssigkeit C behandelt. Die dabei entstehende Lösung D wird vom Rest abgetrennt und unter Einhaltung der entsprechenden Sicherheitsregeln erhitzt. (Dabei könnte man durch Kondensieren die gesamte eingesetzte Flüssigkeitsmenge C zurückerhalten.) Der feste Rückstand dieses Erhitzens reagiert mit konzentrierter Salpetersäure. Dabei bilden sich 0,76 L NO<sub>2</sub> (bei 21°C und 1012 hPa) und 4,65g eines Salzes E mit Kristallwasser ( $E \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Wasserfreies E enthält 33,9 % (w/w) Metall.

Das Metall B, das nicht mit der Flüssigkeit C reagiert, wurde isoliert und mit Chlor bei leicht erhöhter Temperatur behandelt. Es bildet sich ein Salz F, das 34,4 % (w/w) Metall enthält.

- a) Identifizieren Sie A, B, C, D, E und F.
- b) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Entstehung von E an.
- c) Geben Sie die Zusammensetzung der ursprünglichen Probe in Massenprozent (w/w) und in Molprozent an.

## Aufgabe 4

Ein bestimmtes Arzneimittel kann in der nachfolgenden Weise synthetisiert werden.



Erläuterungen:

- Der Rest R enthält keinen Sauerstoff.
- Das Oxidationsmittel zur Synthese von B ist  $\text{KMnO}_4$  (s. Frage 2).
- Die Oxidation findet in schwach alkalischer Lösung statt.

1. Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A, B und C an!
2. Geben Sie die Redoxgleichung für die Umsetzung von A nach B vollständig an!
3. Wieviel Gramm  $\text{KMnO}_4$  werden benötigt, um 9,3 g der Verbindung A zu B umzusetzen, wenn die Ausbeute, bezogen auf  $\text{KMnO}_4$ , 75% beträgt?

## Aufgabe 5

Eine unbekannte Verbindung X wird durch verschiedene Reaktionen und durch quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte identifiziert:

- I Die Umsetzung von X mit Ozon und nachfolgender reduktiver Aufarbeitung führt im Wesentlichen zu einem Gemisch von Formaldehyd, einer Verbindung  $\text{X}_1$  mit der Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$  und Glyoxal.
- II Katalytische Reduktion von X mit Wasserstoff (3 Äquivalente  $\text{H}_2$ ) führt zu einer Verbindung  $\text{X}_2$  mit der Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ .
- III In einer Additionsreaktion mit Maleinsäureanhydrid reagiert X zu einem Isomerengemisch, dessen Verbindungen ( $\text{X}_3$ ) die Summenformel  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$  haben.

## Aufgaben 2.Runde

- IV Beim Erhitzen von X mit einer anorganischen Säure entsteht eine strukturisomere Verbindung X<sub>4</sub>. Diese Verbindung ist gegenüber der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff im Gegensatz zu X sehr stabil.

Weitere Untersuchung der Verbindung X<sub>1</sub>

- V Die Verbindung X<sub>1</sub> reagiert mit Dichromat in schwefelsaurer Lösung zu einer Verbindung X<sub>11</sub> mit der Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. X<sub>11</sub> ist in einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat gut löslich. Beim Erwärmen entsteht die Verbindung X<sub>12</sub> mit der Summenformel C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Auch diese Verbindung ist gut in wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung löslich. Spektren der Verbindung X<sub>12</sub> zeigen zwei Methylgruppen an. Die Iodoformprobe mit X<sub>12</sub> ergibt jedoch keine Reaktion.

1. *Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen X, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> (ein Isomer genügt), X<sub>4</sub>, X<sub>11</sub> und X<sub>12</sub> und die jeweiligen Reaktionsgleichungen an, die zu diesen Verbindungen führen!*
2. *Zeichnen Sie alle zu X<sub>3</sub> stereoisomeren (endo - exo-Isomeren) Strukturen!*
3. *Geben Sie einen Reaktionsmechanismus zur Bildung von X<sub>4</sub> an! Worauf beruht die Stabilität von X<sub>4</sub>?*

## Dritte Runde, Klausur 1

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

### FORMELN und DATEN

(es stehen hier mehr Formeln als Sie brauchen, Sie müssen sich die nötigen heraussuchen)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Sonderformen für Metalle

$$c_{Red} = 1 \text{ mol/dm}^3$$

für Nichtmetalle

$$c_{Ox} = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Geschwindigkeitsgesetze

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

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

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

Braggsche Gleichung:

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

Lambert-Beersches Gesetz:

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{mit molare Extinktion}$$

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

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

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

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

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

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

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

### Aufgabe 1.1

Aufgaben 3.Runde, Klausur 1

Geben Sie bei den folgenden Fragen die Buchstaben der richtigen Antworten an!

Beispiel:

Welche der folgenden Stoffe ergeben eine basisch reagierende wässrige Lösung?

- A) NaCl                      B) HCl                      C) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>                      D) NH<sub>3</sub>                      E) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(a) In welcher Verbindung ist ein Element mit derselben Oxidationszahl wie Chrom in K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> enthalten?

- A) Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>                      B) Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>                      C) VO<sub>2</sub><sup>+</sup>                      D) K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>                      E) H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

b) Bei welchen der folgende Paare handelt es sich um korrespondierende Säure/Base-Paare?

- A) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>                      B) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>2</sub><sup>-</sup>                      C) HCl/Cl<sup>-</sup>                      D) HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>                      E) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>

c) Welche der folgenden Moleküle sind linear?

- A) H<sub>2</sub>S                      B) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      C) F<sub>2</sub>O                      D) HCN                      E) SO<sub>2</sub>

d) Welche der folgenden Moleküle bzw. Ionen sind eben?

- A) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>                      B) PH<sub>3</sub>                      C) COCl<sub>2</sub>                      D) (PtCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>                      E) CH<sub>4</sub>

e) Welche der folgenden Formeln repräsentieren mehr als eine Verbindung?

- A) CH<sub>4</sub>O                      B) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>                      C) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>                      D) CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O                      E) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O

f) Gegeben sei je 1g der folgenden Stoffe bei Normbedingungen.

Welche der Stoffportionen nimmt das größte Volumen ein?

- A) Ethan                      B) Fluor                      C) Sauerstoff                      D) Neon                      E) Ammoniak

g) Gegeben sind die Standardpotentiale von 5 Elektroden. Es soll eine Zelle aus zwei dieser Standardelektroden konstruiert werden. Welche Elektrodenkombination ergibt das niedrigste Zellpotential?

- |                                 |          |                                 |          |
|---------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| (A) Ag <sup>+</sup> (aq)/Ag(s)  | + 0,76 V | (D) Ni <sup>2+</sup> (aq)/Ni(s) | - 0,25 V |
| (B) Cd <sup>2+</sup> (aq)/Cd(s) | - 0,40 V | (E) Zn <sup>2+</sup> (aq)/Zn(s) | - 0,75 V |
| (C) Cu <sup>2+</sup> (aq)/Cu(s) | + 0,32 V |                                 |          |

## Aufgabe 1.2

Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid sind in Wasser schlecht löslich. Die Werte für die Löslichkeitsprodukte sind  $K_{L1}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 8,00 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3$  und  $K_{L2}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4,00 \cdot 10^{-38} \text{ M}^4$ .

a) Bestimmen Sie die Löslichkeit von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Wasser (in mol/L) und berechnen Sie den pH-Wert einer solchen Lösung.

b) Bestimmen Sie die Löslichkeit von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in Wasser (in mol/L) und berechnen Sie den pH-Wert einer solchen Lösung.

- c) *Bestimmen Sie die maximale  $Fe^{3+}$ -Ionenkonzentration in Blut, wenn Sie Blut als eine Pufferlösung mit  $pH = 7,40$  betrachten.*

Ein Gemisch aus  $Fe(OH)_2$  und  $Fe(OH)_3$  wird in Wasser so lange gerührt, bis die Lösung gesättigt ist.

- d) *Berechnen Sie die Konzentration an  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  in der Lösung.*

### Aufgabe 1.3

In einem adiabatisch isoliertem Autoklaven ( $V$  ist konstant) wird ein Gemisch aus Luft und 1,5 mol Methan (Volumenverhältnis  $V(CH_4) : V(Luft) = 1 : 10$ ) bei einer Temperatur von  $25^\circ C$  und einem Druck von 1000 hPa zur Explosion gebracht.

Zur Beantwortung der unten gestellten Fragen werden die folgenden Angaben gemacht:

- \* adiabatisch ist aus dem Griechischen (nicht hindurchgehen) abgeleitet und beschreibt Vorgänge bzw. Systeme, bei denen keine Wärme aus der Umgebung aufgenommen oder an sie abgegeben wird.
- \* Die Zusammensetzung der Luft soll angenommen werden mit 20% (V/V) Sauerstoff und 80% (V/V) Stickstoff.
- \* Die Verbrennungswärme von Methan ( $V$  konstant) zu gasigen Produkten beträgt  $\Delta U = -803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- \*  $C_V(CO_2) = 64,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_V(H_2O, g) = 32,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_V(N_2) = 25,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ( $C_V$  ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen)

- a) *Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Explosion an.*
- b) *Berechnen Sie die Endtemperatur im Autoklaven nach der Explosion. Nehmen Sie dabei vereinfachend an, dass sämtliche kalorischen Daten im entsprechenden Temperaturintervall konstant sind.*
- c) *Berechnen Sie den Enddruck im Autoklaven.*

### Aufgabe 1.4

Wolfram findet Verwendung in der Lichttechnik, Automobilindustrie, Weltraumforschung und für die Beschichtung von flat-panel-Monitoren.

Wolfram ist ein weißglänzendes, hartes Metall von großer mechanischer Festigkeit.

Zur Herstellung von Wolfram verwendet man meistens das Wolframit genannte Erz der Zusammensetzung  $MnWO_4 \cdot FeWO_4$ . Im ersten Produktionsschritt wird das angereicherte Erz durch Rösten mit Luft und unter Verwendung von Soda (Natriumkarbonathydrat) bei 800-

$900^\circ C$  zu Natriumwolframat, Mangan(II,III)-oxid bzw. Eisen(II,III)-oxid und Kohlendioxid umgesetzt. Beide Metalloxide haben analoge Summenformeln. Durch Ansäuern des erhaltenen

Aufgaben 3.Runde, Klausur 1

Röstgutes wird das Natriumwolframat zur sogenannten „Wolframsäure“, dem Wolfram(VI)-oxidhydrat umgewandelt. Dieses wird mit Ammoniaklösung und durch Erhitzen über das Parawolframat  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$  zu reinem Wolfram(VI)-oxid umgesetzt.

a) *Schreiben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für den ersten Produktionsschritt der Wolframherstellung an! Man gehe dabei nur vom Mangan(II)-wolframat aus!*

b) *Geben Sie die Formeln für die „Wolframsäure“ und das Wolfram(VI)-oxid an!*

Bei einem Produktionsverfahren geht man von diesem Metalloxid aus und reduziert das reine Oxidpulver mit Wasserstoff zu Wolfram. Der hierfür benötigte Wasserstoff wird durch Elektrolyse von Kalilauge ( $\text{pH} = 13$ ) gewonnen. (Annahme  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  bleibt konstant!)

c) *Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für die Herstellung von Wolfram aus dem entsprechenden Oxid an!*

d) *An welcher Elektrode entsteht bei der Elektrolyse der Wasserstoff? Wie lautet die für diesen Teilprozeß relevante Reaktionsgleichung? Was entsteht an der anderen Elektrode? Geben Sie ebenfalls die Reaktionsgleichung für den dort stattfindenden Prozess an!*

e) *Berechnen Sie die für die bei den genannten Bedingungen durchgeführte Elektrolyse erforderliche Zersetzungsspannung, wenn die Überspannungen an der Kathode 0,25V und an der Anode 0,50V betragen!*

f) *Geben Sie die Elektronenkonfiguration von W an!*

Beim Erhitzen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mit elementarem Wolfram entstehen sogenannte „Wolframbronzen“ der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , wobei  $0 < x < 1$  ist. Sie zeichnen sich durch elektrische Leitfähigkeit, intensive Farben (von goldgelb bis dunkelviolettblau bzw. schwarz) und Beständigkeit gegenüber nicht oxidierenden Säuren aus.

Im Intervall  $0,3 < x < 0,9$  kristallisieren die Wolframbronzen in der kubischen Perowskit-Struktur.

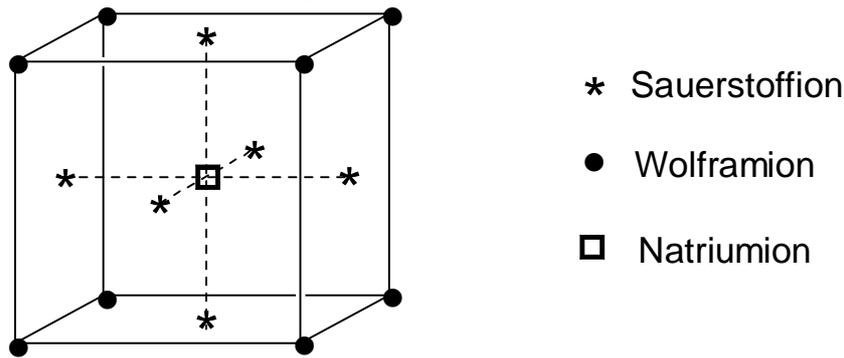
Bei der Röntgenstrukturanalyse einer Probe einer Wolframbronze mit der Strahlung der  $\text{Cu K}_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ) erhielt man unter dem Winkel  $\vartheta = 11,69^\circ$  ein Muster 1.Ordnung. Die Strahlung wurde auf die (100)-Ebene des Kristalls gerichtet.

Die Dichte dieser Probe betrug  $7,36\text{ g/cm}^3$ .

g) *Bestimmen Sie die Gitterkonstante a der vorliegenden Struktur.*

h) *Bestimmen Sie x.*

Struktur der Elementarzelle:



Angabe: Normalpotential  $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 / 4 \text{OH}^-$  0,40 V

### Aufgabe 1.5

Es gibt verschiedene Schwefelfluoride, die alle gasförmig sind, z.B.  $\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ .  $\text{S}_2\text{F}_2$  existiert in zwei isomeren Formen.

- Geben Sie die Strukturformel dieser beiden Isomeren an.
- Geben Sie die räumlichen Strukturen der anderen Schwefelfluoride mit Hilfe des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells an.

Schwefeltetrafluorid reagiert mit Fluor zu Schwefelhexafluorid als Hauptprodukt und geringeren Mengen von Dischwefeldecafluorid. In ein Gefäß mit konstantem Volumen werden soviel Schwefeltetrafluorid und Fluor eingefüllt, daß der Partialdruck von Schwefeltetrafluorid 150 mbar, der von Fluor 90 mbar beträgt. Nach dem Ende der Reaktion war das gesamte Fluor verbraucht und der Gesamtdruck bei der gleichen Temperatur wie am Anfang betrug 135mbar.

- Berechnen Sie die Partialdrücke aller Spezies, die am Ende der Reaktion vorhanden sind.

In Gegenwart von Feuchtigkeit ist Schwefeltetrafluorid sehr reaktiv, während Schwefelhexafluorid nicht reagiert.

- Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Hydrolysen von Schwefeltetrafluorid und Schwefelhexafluorid an. Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  für die Hydrolyse von Schwefelhexafluorid. Erklären Sie das Reaktionsverhalten von Schwefelhexafluorid gegenüber Wasserdampf. (Berechnungen bei Standardbedingungen)

Daten

Verbindung (alle gasförmig)	$\Delta H_f^\circ$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ$ in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{SF}_6$	-1220,5	291,5
HF	-273,3	173,8
$\text{H}_2\text{O}$	-241,8	188,8
$\text{SO}_3$	-395,7	256,8

### Aufgabe 1.6

### Aufgaben 3.Runde, Klausur 1

Organische Verschmutzungen in Wasser können in einer photokatalytischen Reaktion mit  $\text{TiO}_2$  und UV-Licht beseitigt werden. So wird z.B. Salicylsäure (o-Hydroxybenzoesäure) vollständig in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt.

Zu Salicylsäurelösung werden 0,0125g  $\text{TiO}_2$  gegeben und dann das Ganze so mit Säure eingestellt, daß eine Portion von 25 mL mit  $c(\text{Salicylsäure}) = 7,24 \cdot 10^{-4}\text{M}$  und  $\text{pH} = 3,6$  entsteht.

Diese Lösung wird dann mit Sauerstoff ( $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) gesättigt und diese Sättigung während des ganzen Prozesses aufrechterhalten. Unter diesen Bedingungen beträgt die Sauerstoffkonzentration 0,266M.

Das mit Sauerstoff gesättigte System wird dann für die Zeitdauer  $t$  mit einer Xenonlampe belichtet.

Nach der Belichtung wird die Suspension filtriert und auf das zehnfache Volumen verdünnt. Die Konzentration von Salicylsäure wird dann photometrisch ermittelt. Dabei erhält man bei  $25^\circ\text{C}$  die folgenden Werte:

t in min	0	10	40	60	90
Extinktion E	0,259	0,236	0,168	0,123	0,055

(im Bereich dieser Salicylsäurekonzentrationen gilt das Lambert-Beersche Gesetz)

a) *Geben Sie das abgestimmte Reaktionsschema und die Ordnung der Reaktion in Bezug auf Salicylsäure an.*

b) *Berechnen Sie die erwartete Konzentration von Salicylsäure nach einer Belichtung von 30 Minuten nach der Verdünnung auf das Zehnfache.*

In einem anderen Experiment wurde festgestellt, daß die Reaktion von 1.Ordnung in Bezug auf Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) ist.

Eine Probe mit der oben genannten Anfangskonzentration wird an Stelle von reinem Sauerstoff mit Luft (20% (V/V) Sauerstoff) gesättigt und 40 Minuten belichtet.

c) *Welche Konzentration von Salicylsäure liegt dann vor?*

### Aufgabe 1.7.

Kobalt bildet in verschiedenen Oxidationsstufen eine Fülle verschiedener Komplexe.

Äußerst stabil sind  $\text{Co}^{3+}$ -Komplexe mit Liganden wie  $\text{CN}^-$  oder Ethylendiamin (en). Der Kobalt(3+)-Ethylendiaminkomplex ist optisch aktiv.

a) *Geben Sie die Summenformel und die räumliche Anordnung der beiden Komplexe wieder.*

Der Kobalt(3+)-Komplex mit  $\text{CN}^-$  ist diamagnetisch. Ein räumlich analog angeordneter  $\text{F}^-$ -Kobalt(3+)-Komplex dagegen ist paramagnetisch. Der Paramagnetismus weist auf 4 ungepaarte Elektronen hin.

b) *Geben Sie die Elektronenanordnung des  $\text{Co}^{3+}$ -Atoms in den 3d-Orbitalen wieder (Valence-Bond-Theorie).*

- c) *Geben Sie die Elektronenanordnungen des CN<sup>-</sup>- und F<sup>-</sup>-Komplexes wieder.*
- d) *Wie spalten sich die fünf d-Zustände bei der Annäherung der Liganden energetisch auf (Ligandenfeldtheorie)? Begründen Sie den Diamagnetismus des CN<sup>-</sup>-Komplexes und den Paramagnetismus des F<sup>-</sup>-Komplexes.*

Auch Kobalt(2+) bildet mit Cyanidliganden einen Cyano-Komplex. Er hat die Summenformel [Co<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>]<sup>6-</sup>.

- e) *Geben Sie eine Erklärung für diese Summenformel und zeichnen Sie die räumliche Struktur des Kobalt(2+)-Komplexes.*

Es wurden zwei Komplexe der Zusammensetzung [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> gefunden, von denen der eine dunkelgrün, der andere blau-violett ist.

- f) *Erklären Sie das Vorkommen der beiden Komplexe.*

### **Aufgabe 1.8.**

Läßt man Bortrifluorid-Etherat zu einer Lösung von Natriumborhydrid zutropfen, so erhält man ein Gas A. Die quantitative Umsetzung eines Mols von Gas A mit Wasser führt zu 6 mol Wasserstoff (H<sub>2</sub>).

- a) *Geben Sie den Namen und die Summenformel des Gases A an. Geben Sie die stöchiometrisch exakten Reaktionsgleichungen zur Bildung von A und zur Zersetzung von A mit Wasser an.*
- b) *Machen Sie einen Strukturvorschlag für das Gas A. Charakterisieren Sie die Art und Geometrie der Bindung des Gases A (Stichworte).*

Wird A mit einem Überschuß an 2-Methylpropen behandelt, entsteht eine Verbindung B, die nach anschließender Behandlung mit einer alkalischen Wasserstoffperoxidlösung einen Alkohol C ergibt.

- c) *Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen B und C.*
- d) *Schlagen Sie einen Mechanismus für die Umwandlung von A in B vor, der die von Ihnen im Aufgabenteil c) gezeichnete Struktur B erklärt. Zeichnen Sie dazu die partiellen Ladungsverteilungen ein.*

### Aufgabe 1.9.

Metallorganische Verbindungen sind hervorragende Verbindungen, um gezielte Synthesen durchzuführen. Die bekanntesten Verbindungen sind die Grignard-Verbindungen mit der Formel  $\text{RMgY}$  (R = organischer Rest, Y = Halogen).

Grignard-Verbindungen werden durch Umsetzungen von metallischem Magnesium mit organischen Halogeniden (in Ether) dargestellt.

Die Umsetzung von Formaldehyd mit Methylmagnesiumbromid führt in zwei Stufen zum



- Geben Sie die Reaktionsschemata Bildung von Ethylalkohol wieder.
  - Formulieren Sie den Mechanismus für die Addition von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  an Formaldehyd. Geben Sie dazu die Polarisierung der einzelnen Atome an.
- 2-Butylmagnesiumbromid reagiert mit Aceton zu einem Alkohol.
- Geben Sie das Reaktionsschema an (2 Stufen) und benennen Sie das Endprodukt.
  - Geben Sie Strukturen und Namen der Grignard-Verbindung und des Reaktionspartners an, die sich zu den folgenden Alkoholen umsetzen:  
 2,4-Dimethyl-3-pentanol, Triphenylmethanol  
 2-Phenylethanol (mit Grignard-Verbindung Phenylmagnesiumbromid)

### Aufgabe 1.10.

Brom reagiert mit Cyclohexen. Dabei bilden sich zwei stereoisomere Verbindungen (A und B).

- Geben Sie den Namen und das Reaktionsschema dieser Umsetzung wieder.
- Zeichnen Sie die Konfiguration eines entsprechenden Zwischenproduktes, das die Entstehung der beiden stereoisomeren Verbindungen A und B verdeutlicht.
- Bezeichnen Sie die beiden stereoisomeren Verbindungen nach der CIP-Regel.
- Wie bezeichnet man das stereoisomere Verhältnis der beiden Verbindungen A und B zueinander?
- Wird polarisiertes Licht in einer Lösung gleicher Konzentration beider Verbindungen um einen bestimmten Winkel gedreht?

**Anmerkung CIP-Regel:** Sie regelt die Bezeichnung durch R und S des chiralen Kohlenstoffatoms nach Cahn – Ingold – Prelog.

## Dritte Runde, Klausur 2

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

### Aufgabe 2.1

Werden 1,000g einer festen anorganischen Substanz A mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, entsteht eine nahezu farblose Lösung eines Salzes B und ein farbloses Gas C.

Das Gas C wird getrocknet. Das Volumen beträgt dann  $221\text{cm}^3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $96,8\text{ kPa}$ . Die Masse dieser Gasportion beträgt  $0,380\text{g}$ .

Die Lösung von B wird auf  $100\text{cm}^3$  aufgefüllt. Mit ihr werden dann die folgenden Experimente durchgeführt:

- Zu  $2\text{ cm}^3$  der Lösung wird Wasserstoffperoxid hinzugefügt. Die Lösung wird dadurch gelb. Gibt man dann Ammoniak hinzu, bildet sich ein brauner Niederschlag D. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und in verdünnter Salzsäure gelöst. Man erhält dadurch eine gelbe Lösung von E, die sich dunkelrot färbt, wenn Kaliumthiocyanat hinzugefügt wird.
- Eine Portion von  $50,0\text{ cm}^3$  der Lösung von B wird mit einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat ( $c = 0,0200\text{ M}$ ) titriert. Verbrauch:  $43,15\text{ cm}^3$ .

*Geben Sie die Formeln der Verbindungen A bis E an. Schreiben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für alle durchgeführten Reaktionen. Werten Sie alle gegebenen Informationen ggf. zur Bestätigung Ihrer Lösung aus.*

### Aufgabe 2.2

In der qualitativen anorganischen Analyse verhindert Komplexbildung oft die Bildung eines gewünschten Niederschlages. Silber wird bevorzugt als Chlorid gefällt, allerdings kann es auch den Komplex  $[\text{AgCl}_2]^-$  bilden, wenn die Chloridionenkonzentration hoch genug ist.

$20\text{ mL}$  einer  $0,1\text{ M Ag}^+$ -Lösung werden mit  $100\text{ mL}$  Salzsäure ( $6\text{ M}$ ) behandelt.

*Entscheiden Sie, ob die Bildung des Silberkomplexes  $[\text{AgCl}_2]^-$  die Fällung von Silberchlorid verhindert. Begründen Sie Ihre Entscheidung durch eine Rechnung!*

Löslichkeitsprodukt für  $\text{AgCl}$ :  $K_L = 2 \cdot 10^{-10}\text{ M}^2$

Gleichgewichtskonstante für  $\text{AgCl}_{(s)} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$ :  $K_K = 1 \cdot 10^{-5}$ .

### Aufgabe 2.3

Distickstoffpentoxid wurde bei  $45^\circ$  verdampft, wobei es zerfällt:



Die Änderung des Partialdruckes von  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen:

Aufgaben 3.Runde, Klausur 2

t in min	0	20	40	60	80	100	150
p(N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) in mbar	464	248	144	78	44	26	5,9

- a) Zeigen Sie graphisch, daß N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einer Reaktion 1.Ordnung zerfällt.  
 b) Berechnen Sie die Halbwertszeit dieses Zerfalls.

Nitrosylchlorid (NOCl) ist ein aggressives, reizend wirkendes Gas. Der Zerfall in NO und Cl<sub>2</sub> ist eine Reaktion 2.Ordnung.

In einem Gefäß befindet sich zu Beginn reines Nitrosylchlorid mit einer Konzentration von 0,050 M.

Zur Beantwortung der unten gestellten Fragen werden die folgenden Angaben gemacht:

- \* Die Zerfallskonstante beträgt  $k = 0,020 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .
- \* Das Reaktionsgefäß wird konstant bei der Temperatur von 25°C gehalten.

- c) Berechnen Sie die Konzentration von Nitrosylchlorid 30 Minuten nach Beginn.  
 d) Berechnen Sie den Gesamtdruck 30 Minuten nach Beginn.

### Aufgabe 2.4

In 100,0 g Wasser werden 100,0 g Kaliumhydroxid (wasserfrei) gelöst. Diese Lösung wird bei einer Temperatur T 10 Stunden lang bei einer Stromstärke von  $I = 6,00 \text{ A}$  elektrolysiert. Wartet man nach Beendigung der Elektrolyse so lange, bis sich die Temperatur T wieder eingestellt hat, stellt man fest, daß insgesamt 35,2 g aus der Lösung entfernt wurden.

Bestimmen Sie den Gehalt an KOH in der Lösung nach der Elektrolyse (in Massenprozent) und die Temperatur T.

Daten für die Löslichkeit von KOH in Wasser, abhängig von der Temperatur:

Es wird jeweils angegeben, wieviel g an wasserfreiem KOH sich in 100 g Lösung befinden.

0°C	10°C	20°C	30°C
49,2	50,8	52,8	55,8

Dabei befindet sich die Lösung jeweils im Gleichgewicht mit einem Bodenkörper, der aus KOH · 2 H<sub>2</sub>O besteht.

### Aufgabe 2.5

- a) Berechnen Sie den pH-Wert und den Protolysegrad  $\alpha_1$ , der in Ameisensäure ( $c = 0,5 \text{ M}$ ) herrscht.

Berechnen Sie den pH-Wert und den Protolysegrad  $\alpha_2$ , der in Essigsäure ( $c = 0,5 \text{ M}$ ) herrscht.

b) 1,5 L eines Säuregemisches enthält 0,75 mol Essigsäure und 34,5 g Ameisensäure (Methansäure).

Berechnen Sie die Protolysegrade beider Säuren in dieser Lösung, sowie deren pH-Wert.

c) 21,42 g einer einprotonigen Säure mit der Molmasse 102 g/mol werden mit Wasser zu 1,4 L Säurelösung gelöst. Es wird ein pH-Wert von 2,82 gemessen.

Berechnen Sie den  $pK_s$ -Wert der Säure!

Angaben:  $K_s(\text{Ameisensäure}) = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$   $K_s(\text{Essigsäure}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

## Aufgabe 2.6

Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Kupfer(II)-iodat ( $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ ) wird eine schwach schwefelsaure gesättigte Lösung von Kupfer(II)-iodat bei  $25^\circ\text{C}$  mit Kaliumiodid im Überschuß versetzt.

Das entstehende Iod wird dann mit Natriumthiosulfat bestimmt.

Für 20,00 mL gesättigter Kupfer(II)-iodatlösung wurden 8,50 mL Natriumthiosulfatlösung ( $c = 0,1001 \text{ M}$ ) verbraucht.

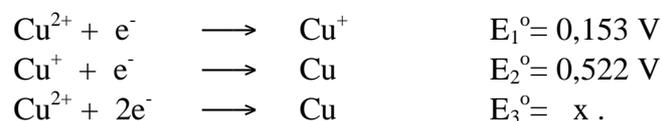
a) Stellen Sie die abgestimmten Schemata aller ablaufenden Reaktionen auf.

b) Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der Ausgangslösung.

c) Ermitteln Sie das Löslichkeitsprodukt von Kupfer(II)-iodat.

## Aufgabe 2.7

Kupfer kann Ionen des Typs  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bilden. Dabei gelten die folgenden Standardpotentiale (298K, 1013 hPa, lösliche Stoffe mit  $c = 1 \text{ M}$ ):



a) Disproportioniert  $\text{Cu}^+$  freiwillig in  $\text{Cu}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ ? Begründen Sie durch eine Rechnung.

b) Berechnen Sie den Wert von  $x$ .

c) Berechnen Sie das Standardpotential für die Reaktion  $\text{CuBr}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Br}^-$   
 $K_L(\text{CuBr}) = 5,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$ .

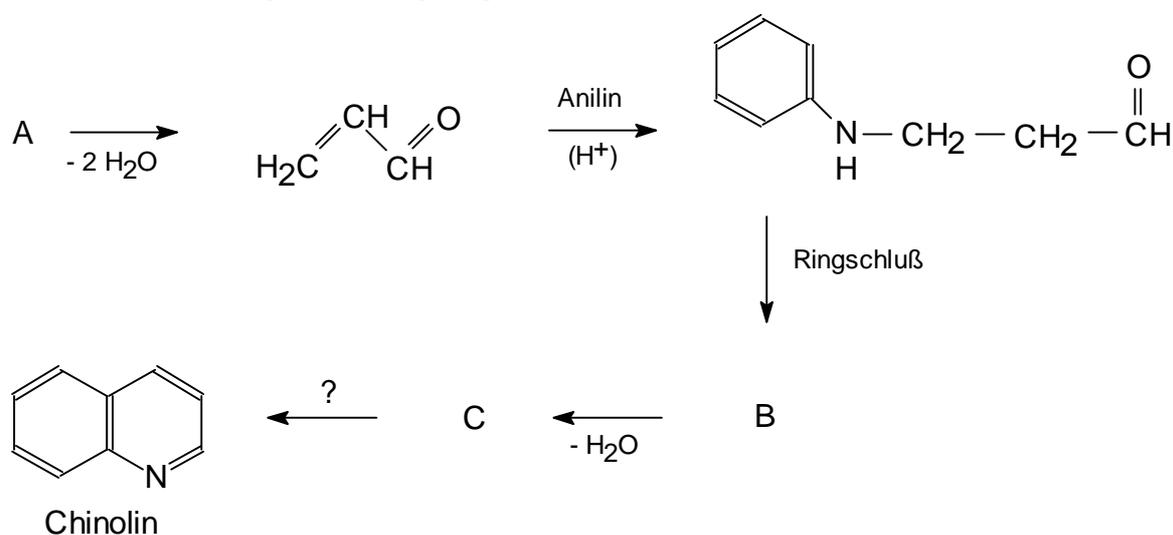
d) In eine Bromidlösung werden eine Kalomelektrode ( $E^{\circ} = 0,242 \text{ V}$ ) und eine mit Kupferbromid überzogene Kupferelektrode getaucht. Die Kalomelektrode wird an den Minuspol, die Kupferelektrode an den Pluspol eines Meßinstruments angeschlossen. Es wird dann eine Spannung von 33 mV gemessen.

Geben Sie an, welche Elektrode die Kathode ist. Berechnen Sie  $c(\text{Br}^-)$ !

e) Geben Sie eine Gleichung an, die  $c(\text{Br}^-)$  als Funktion der gemessenen Spannung angibt.

### Aufgabe 2.8.

Chinolin wird auf folgendem Weg dargestellt:



a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen A, B und C.

b) Geben Sie den Mechanismus der Reaktion zwischen  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  und Anilin an.

c) Um was für einen Reaktionstyp handelt es sich bei der Umwandlung von C in Chinolin?

d) Vergleichen Sie die Reaktivität von Chinolin insgesamt gegenüber elektrophiler Substitution mit derjenigen von Naphthalin. An welchen Stellen wird Chinolin von elektrophilen Substituenten bevorzugt angegriffen? Begründen Sie Ihre Antworten und benutzen Sie dazu mesomere Grenzstrukturen.

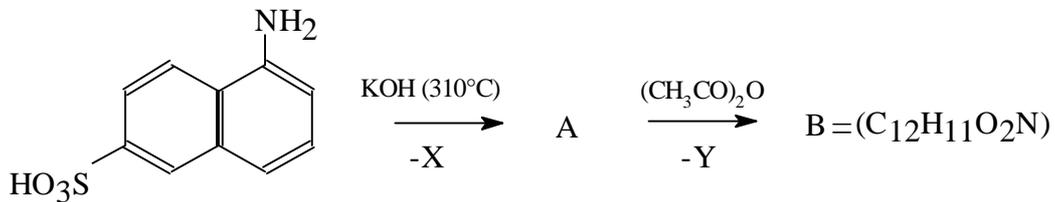
Erhitzt man Chinolin mit Natriumamid, setzt eine stark exotherme Reaktion zu einem Aminoquinolin ein.

e) Zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden möglichen Hauptprodukte.

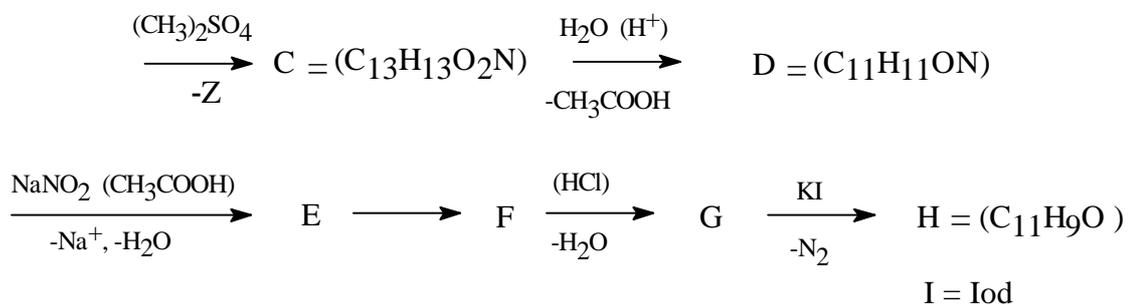
f) Geben Sie einen Reaktionsmechanismus für diese Reaktion an.

### Aufgabe 2.9.

Eine organische Synthese wurde nach dem folgenden Reaktionsschema durchgeführt:



5-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure



- a) Geben Sie die Strukturformel der Verbindungen A bis G, X und Y und ein mögliches Beispiel für Z an.
- b) Geben Sie die Namen der Verbindungen A, D und H wieder.

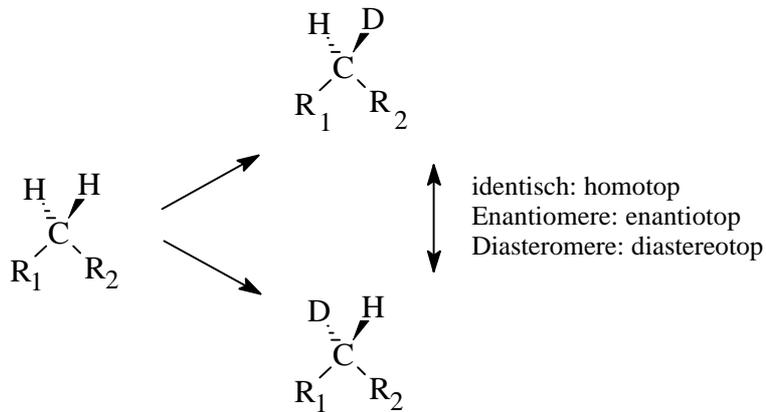
**Anmerkung:** Die Klammern auf den Reaktionspfeilen enthalten das jeweilige Lösungsmittel.

### Aufgabe 2.10.

Obwohl Methylengruppen natürlich keine asymmetrischen Kohlenstoffatome darstellen, lassen sie sich in drei Gruppen unterteilen: homotope, enantiotop oder diastereotop  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

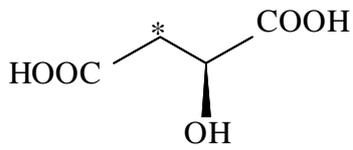
Zur Unterscheidung macht man folgendes Gedankenexperiment: Man ersetzt einmal das eine und ein anderes Mal das zweite H-Atom durch D ( $= {}^2\text{H}$ ). Handelt es sich bei den beiden neuen Molekülen um Enantiomere, handelt es sich dabei um Diastereomere, so ist die Methylengruppe enantiotop, und sind die beiden neuen Moleküle identisch, so ist die Methylengruppe homotop:

Aufgaben 3.Runde, Klausur 2

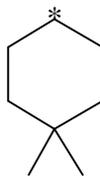


Klassifizieren Sie die durch einen Punkt (·) hervorgehobenen Methylengruppen in den folgenden Molekülen:

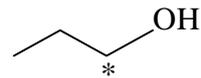
a)



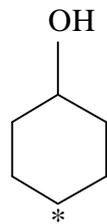
b)



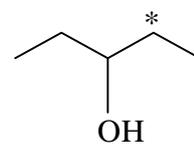
c)



d)



e)



## Vierte Runde (Theorie)

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

### Aufgabe 1

Isomerie ist in der organischen Chemie eine häufig auftretende Erscheinung. Oft spielen dabei asymmetrische Kohlenstoffatome eine Rolle, es gibt aber auch bei anderen, einfacheren Molekülen Stereoisomerie.

- 1.1. *Geben Sie die Strukturformeln aller Isomere von Dichlorethen an. Kennzeichnen Sie jedes Paar von Stereoisomeren und geben Sie die Art der Isomere an.*
- 1.2. *Wieviele unterschiedliche Dichlorpropadiene gibt es? Zeichnen Sie deren Strukturformeln und geben Sie paarweise die Art der Isomere an.*
- 1.3. *Geben Sie für Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{ClHC}=(\text{C}=\text{C})_n\text{CHCl}$  eine Regel an, die die Art der Isomeren in Abhängigkeit von  $n$  angibt. Welchen geometrischen Hintergrund hat diese Regel?*

Lange Zeit dachte man, Edelgase gingen keine Verbindung ein. Heute kennt man zahlreiche krypton- und xenonhaltige Verbindungen.

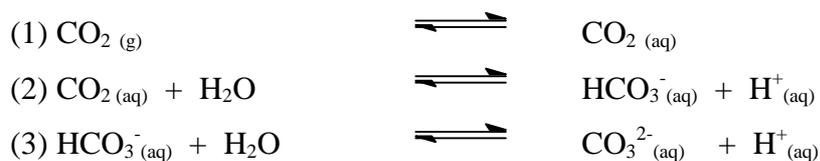
- 1.4. *Sagen Sie auf Grund der Elektronenpaar-Abstoßungstheorie die Geometrie der Moleküle  $\text{XeF}_2$  und  $\text{XeF}_4$  voraus (anschauliche Zeichnung).*
- 1.5. *Geben Sie die Oxidationszahl von Xe in diesen Verbindungen an. Was erwarten Sie in Bezug auf ihre Fähigkeit, als Oxidations- oder als Reduktionsmittel zu wirken?*

Helium ist weithin als das am stärksten inerte aller Elemente bekannt. Doch das gilt nur für die Reaktion mit anderen neutralen Atomen. Verbindungen von Helium, die formale chemische Bindungen zwischen Helium und anderen Atomen enthalten, können existieren, wenn das entstehende Gebilde eine (im allgemeinen positive) Ladung trägt. So kann Helium mit  $\text{H}^+$ , mit  $\text{He}^+$  und mit  $\text{He}^{2+}$  Verbindungen bilden, auch wenn diese nicht unbedingt langlebig sein müssen.

- 1.6. *Bestimmen Sie mit Hilfe der MO-Theorie die Bindungsordnung für jeden dieser Fälle.*

### Aufgabe 2

Der pH-Wert von Wasser wird durch die Absorption von Gasen, insbesondere Kohlendioxid beeinflusst. Dabei spielen die drei unten aufgeführten Reaktionen die entscheidende Rolle:



Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Das zusätzliche Gleichgewicht  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  könnte zwar eingeführt werden, ist aber zur Erklärung der auftretenden Erscheinungen nicht nötig.

a) Ordnen Sie die folgenden Gasmischungen nach ihrer Tendenz,  $\text{CO}_2(\text{g})$  in Wasser zu lösen (Angaben in Molprozenten):

i) 90% Ar, 10%  $\text{CO}_2$

ii) 80% Ar, 10%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{NH}_3$

iii) 80% Ar, 10%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{Cl}_2$ .

Begründen Sie Ihre Reihenfolge und geben Sie für alle in der Lösung auftretenden Reaktionen Gleichungen an.

b) Ordnen Sie die folgenden wäßrigen Systeme nach ihrer Fähigkeit,  $\text{CO}_2$  zu lösen:

i) destilliertes Wasser

ii) Salzsäure ( $c = 1\text{M}$ )

iii) Natriumacetatösung ( $c = 1\text{M}$ )

Begründen Sie Ihre Reihenfolge.

c) Berechnen Sie den pH-Wert in einem Regentropfen.

Nehmen Sie dazu einen Gehalt von 350 ppm (bezogen auf das Volumen)  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre an. Es habe sich ein Gleichgewicht zwischen gasigem und gelöstem  $\text{CO}_2$  eingestellt. Das Lösungsgleichgewicht gehorcht dem Henryschen Gesetz.

Nötige Konstanten bei 25°C: Henrykonstante  $K_{\text{H}}(\text{CO})_2 = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$   
 $K_{\text{b}}(\text{HCO}_3^-) = 2,24 \cdot 10^{-8}$  (im Gleichgewicht mit  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ),  $K_{\text{b}}(\text{CO}_3^{2-}) = 2,14 \cdot 10^{-4}$ .

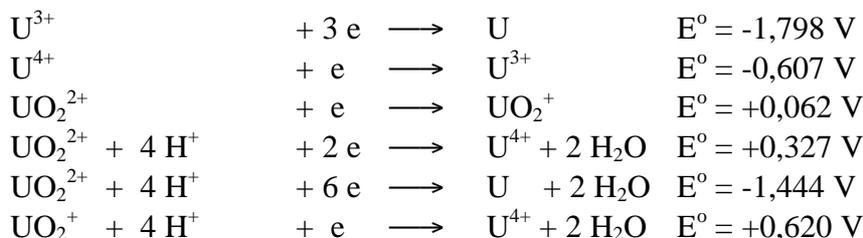
d) Berechnen Sie den pH-Wert in einer Flasche mit kohlendioxidhaltigem Wasser ( $p(\text{CO}_2(\text{g})) = 1 \text{ atm}$ )

e) 100 mL Regenwasser werden mit  $\text{NaOH}$  ( $c = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in kohlendioxidfreiem, destilliertem Wasser) unter experimentellen Bedingungen, die weiteren Gasaustausch verhindern, titriert.

Berechnen Sie, wieviel Natronlauge man zur vollständigen Titration benötigt.

### Aufgabe 3

Für die folgenden Halbreaktionen sind Normalpotentiale gegeben:



a) Ordnen Sie jeder der oben angeführten Uranspezies ihre Oxidationszahl zu.

b) Bestimmen Sie das „Schicksal“ einer kleinen Uranportion, die mit einer starken einbasigen Säure  $HX$  ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) in Berührung kommt, bei  $25^\circ\text{C}$  und in Gegenwart von Wasserstoff unter dem Druck von  $1 \text{ atm}$ .

Dabei kann angenommen werden, daß die konjugierte Base  $X^-$  nicht mit Uran oder seinen Verbindungen reagiert.

Geben Sie für die ablaufenden Reaktionen abgestimmte Gleichungen an. Begründen Sie den Ablauf der Reaktionen durch den Vergleich der Potentiale der entsprechenden Halbzellen. Geben Sie dann die Spannung der entsprechenden Zelle an.

c) Welches ist die stabilste Uran enthaltende Spezies bei  $\text{pH} = 6$  (unter sonstigen Standardbedingungen)? Begründen Sie wie unter b).

## Aufgabe 4

Eine Probe von Dichlorpropadien wird in einem Massenspektrometer analysiert.

Es wird ein starkes Signal beim Masse/Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) von 75 und ein anderes bei  $m/z$  77 beobachtet. Bei bestimmten Untersuchungsbedingungen sind dies die einzigen zwei Signale, die im Massenspektrum zu sehen sind. Bei anderen Untersuchungsbedingungen sind einige verschiedene Signale zu sehen, z.B.  $m/z$  82 (aber nicht 83) und  $m/z$  28 (aber nicht 27). Unabhängig von der Untersuchungsmethode findet man immer, daß das Signal bei  $m/z$  77 60% der Intensität des Signals bei  $m/z$  75 hat. Über andere Signale gibt es keine Aussagen. Sie können die folgenden Annahmen machen:

- die beobachteten Signale stammen von einfach geladenen Ionen, sie entstehen alle durch Zerschneiden von Dichlorpropadien, ohne daß eine Rekombination stattfindet.
- Dichlorpropadien wurde hergestellt aus elementarem Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor auf nicht näher spezifizierte Art und Weise. Das Besondere ist nur, daß der Vorrat, aus dem die Elemente entnommen wurden, jeweils eine andere Isotopenverteilung aufwies, als es natürlicherweise sonst bei Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. Chlor vorliegt. Es handelt sich dabei aber nur um stabile natürliche Isotope. Außerdem wurden keine Anstrengungen gemacht, bestimmte Atome innerhalb des Moleküls mit bestimmten Isotopen zu besetzen. Isotopeneffekte spielen bei der Synthese keine Rolle.

a) Geben Sie an, welche Isotope für  $H$ ,  $C$  bzw.  $Cl$  in Frage kommen.

b) Geben Sie die Formeln für die bei  $m/z$  75 und  $m/z$  77 beobachteten Ionen an, begründen Sie Ihre Entscheidung genau.

c) Geben Sie an, welche Isotope in den Vorratsbehältern, aus denen Dichlorpropadien hergestellt wurde, vorhanden waren. Waren in einem der Behälter mehrere Isotope, bestimmen Sie auch ihr Stoffmengenverhältnis.

Welche Isotopomere liegen in der untersuchten Probe vor? Berechnen Sie ihren Stoffmengenanteil in % ( $n/n$ ).

(Isotopomere sind Moleküle mit identischer chemischer Struktur, die aber verschiedene Isotope enthalten)

- d) *Bestimmen Sie, welches Isomer (oder welche Isomere) von Dichlorpropadien in der untersuchten Probe vorlag (vorlagen).*

## Aufgabe 5

In einem Glaskolben, der mit trockener Luft (78% Stickstoff, 21% Sauerstoff) bei Standardbedingungen gefüllt ist, befindet sich zwei Wolframfäden im Abstand von 5mm. Zwischen diesen Wolframfäden wird eine elektrische Entladung installiert. In den folgenden Minuten bildet sich eine braune Färbung im Kolben.

- a) *Welche Verbindung ist für die Färbung verantwortlich? Geben Sie eine obere Grenze für die Konzentration (in mol/L) dieser Verbindung an.*

Dieselbe braune Verbindung entsteht spontan, wenn Sauerstoff und Stickstoffmonoxid in ein evakuiertes Gefäß eingeleitet werden.

- b) *Geben Sie eine Reaktionsgleichung dafür an.*

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

c(NO) in mol/L	c(O <sub>2</sub> ) in mol/L	anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit in mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>	E <sub>unendlich</sub> (λ = 400nm)
1,16 · 10 <sup>-4</sup>	1,21 · 10 <sup>-4</sup>	1,15 · 10 <sup>-8</sup>	0,341
1,15 · 10 <sup>-4</sup>	2,41 · 10 <sup>-4</sup>	2,28 · 10 <sup>-8</sup>	0,331
1,18 · 10 <sup>-4</sup>	6,26 · 10 <sup>-5</sup>	6,24 · 10 <sup>-9</sup>	0,335
2,31 · 10 <sup>-4</sup>	2,42 · 10 <sup>-4</sup>	9,19 · 10 <sup>-8</sup>	0,656
5,75 · 10 <sup>-5</sup>	2,44 · 10 <sup>-4</sup>	5,78 · 10 <sup>-9</sup>	0,166

- c) *Bestimmen Sie die Reaktionsordnung in Bezug auf O<sub>2</sub>, in Bezug auf NO und insgesamt. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante.*

Die rechte Spalte der oberen Tabelle zeigt die Extinktion (Absorption) bei 400 nm, nachdem genügend lange Zeit verstrichen ist, um das Gleichgewicht zu erreichen. Die Weglänge d beträgt 10 cm.

- d) i *Ist die Reaktion praktisch vollständig? Begründen Sie!*  
 ii *Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten ε bei einer der Messungen.*

Wird das braune Gas, das in c) erhalten wurde, isoliert und in ein Gefäß gebracht, dessen Volumen mittels eines Stempels verändert werden kann, ergeben sich die folgenden Ergebnisse:

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

	V in mL	p <sub>gesamt</sub> in atm
Temperatur bei allen Messungen: 25°C	1000	$2,49 \cdot 10^{-3}$
	500	$4,85 \cdot 10^{-3}$
	200	$1,17 \cdot 10^{-2}$
	100	$2,24 \cdot 10^{-2}$
	50	$4,23 \cdot 10^{-2}$
	20	$9,60 \cdot 10^{-2}$
	10	$1,78 \cdot 10^{-1}$

- e) Geben Sie die Gleichung für eine Reaktion an, die das Verhalten des Druckes in Abhängigkeit vom Volumen erklärt.  
 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für diese Reaktion (nehmen Sie dabei an, daß bei 1000 mL praktisch nur  $\text{NO}_2$  vorliegt). Warum ist diese Annahme begründet?  
 Berechnen Sie mit Hilfe der bestimmten Gleichgewichtskonstante  $K_p$  die Zusammensetzung des Gases bei 1000 mL (in Partialdrücken).

Wird das System von e) einer stärkeren Kompression ausgesetzt, erhält man folgende Daten:

	V in mL	p <sub>gesamt</sub> in atm
Temperatur bei allen Messungen: 25°C	10	0,178
	5	0,331
	2	0,765
	1	1,215
	0,5	1,215
	0,2	1,215

- f) Begründen Sie, warum sich ab 1 mL ein konstanter Druck einstellt (mit Reaktionsgleichung).  
 Berechnen Sie die Partialdrücke für alle gasigen Spezies bei  $V = 1$  mL. Verwenden Sie dabei  $K_p = 7,07 \text{ atm}^{-1}$  (dieser Wert stimmt nicht mit dem in e) errechneten Wert überein).  
 Geben Sie die Gleichgewichtskonstante für den Prozeß an, der die Druckkonstanz verursacht.

## Aufgabe 6

Radioisotope werden in der Nuklearmedizin in zweifacher Funktion benutzt. Einmal in der Strahlentherapie um Krebszellen abzutöten, zum anderen um bestimmte Stoffe zu markieren und ihren Weg im Körper zu verfolgen. Eine solche Technik dient dazu, das Volumen der Blutmenge eines Patienten zu bestimmen.

- a) Drei radiopharmazeutische Mittel stehen zur Verfügung. Sie enthalten die Radioisotope  $^{71}\text{Zn}$  ( $t_{1/2} = 2,4$  Minuten) bzw.  $^{67}\text{Ga}$  ( $t_{1/2} = 78,25$  Stunden) bzw.  $^{68}\text{Ge}$  ( $t_{1/2} = 287$  Tage).  
 Jedes der Mittel weist eine Strahlungsaktivität von  $7,0 \cdot 10^7$  Bq/mL auf.

Berechnen Sie für jede der Proben

- i) die Strahlungsaktivität (in Bq/mL) nach 30 Minuten,

#### Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- ii) die Strahlungsaktivität (in Bq/mL) nach 30 Minuten und einer Verdünnung von 10 mL auf 25 L.
- b) Welche Vorteile hat - abgesehen von chemischen Effekten - der Einsatz von  $^{67}\text{Ga}$  gegenüber den anderen beiden Radioisotopen bei der Volumenbestimmung des Blutes?
- c) Bei  $^{71}\text{Zn}$  erfolgt der Abbau durch Emission eines  $\beta$ -Teilchens, bei  $^{67}\text{Ga}$  und  $^{68}\text{Ge}$  formal durch Aufnahme eines Elektrons.  
Geben Sie jeweils die Produkte an .
- d) Aus einer Probe von insgesamt 10,25 mg Ga, die zur Zeit der Synthese  $5,0 \cdot 10^{-5} \%$  (mol/mol)  $^{67}\text{Ga}$  enthält, wird Galliumcitrat ( $\text{GaC}_6\text{H}_5\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt. Die gesamte Portion Ga wird in Citrat umgewandelt. Nach der Synthese wird die Citratportion in 100mL Wasser gelöst. Acht Stunden nach der Synthese wird 1 mL der Lösung einem Patienten intravenös injiziert. Eine Stunde später wird diesem Patienten eine Blutprobe entnommen. Diese Blutprobe weist eine Aktivität von 165,6 Bq/mL auf.
- i) Berechnen Sie die Aktivität (in Bq) der 1 mL-Dosis (zur Zeit der Injektion).
- ii) Berechnen Sie das Blutvolumen dieses Patienten.

Hinweis: 1 Bq (Becquerel) = 1 Zerfall/Sekunde.

### Aufgabe 7

Die Verbindung X kommt in zwei isomeren Formen vor.

Eine Untersuchung zeigt:

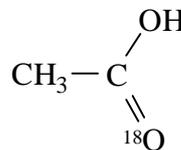
1. Im Massenspektrum von X liegt die molare Masse deutlich unter 200.
2. Bei einer Titration von X (Einwaage 43,7 mg) mit Natronlauge ( $c = 0,0100\text{M}$ ) werden  $23,7 \text{ cm}^3$  verbraucht.
3. In einer C-H-Analyse der Verbindung X ist der Gehalt an C 65,2% (m/m) und an H 8,75% (m/m). Bis auf Sauerstoff sind keine weiteren Elemente in X enthalten.
4. X läßt sich mit Wasserstoff (Katalysator: fein verteiltes Platin) zur Verbindung A reduzieren.  
Eine Reduktion von A mit  $\text{NaBH}_4$  in Ethanol führt zu einem Alkohol B.  
Verbindung B reagiert mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Alken C.  
Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von C zeigt, daß sich eine Methylgruppe an die  $-\text{CH}=\text{CH}-$  Bindung anschließt.

#### Aufgaben 4.Runde (Theorie)

5. Eine Ozonolyse von C (mit oxidativem Abbau) ergibt zwei Fragmente: Essigsäure und eine geradkettige Dicarbonsäure D.
6. Eine unter gleichen Bedingungen durchgeführte Ozonolyse von X ergibt ebenfalls zwei Fragmente: Oxalsäure ( $C_2H_4O_2$ ) und eine Verbindung E, die eine Carbonylgruppe enthält.
- a) Bestimmen Sie die Summenformel von X.
- b) Welche funktionelle Gruppe ist für die Acidität der Verbindung X verantwortlich? Begründen Sie Ihre Antwort mit der vorliegenden Titration.
- c) Bestimmen Sie die weiteren funktionellen Gruppen der Verbindung X. (Hinweis: Suchen Sie die vorliegenden Doppelbindungen)
- d) Geben Sie die Reaktionsgleichungen zur Bildung von A bis E und der Ozonolyse von C und X an.
- e) Geben Sie die Strukturformeln der beiden isomeren Formen von X an.

### Aufgabe 8

- a) Zeichnen Sie alle Strukturen mit der Summenformel  $C_4H_8FCOOH$ , die optisch aktiv sind. Kennzeichnen Sie in den Strukturformeln das bzw. die chiralen C-Atome mit einem Stern.
- b) Welche der Verbindungen in a) ist die stärkste, welche die schwächste Säure. Begründen Sie Ihre Wahl.
- c)  $^{18}O$ -markiertes 1-Propanol reagiert in saurem Medium mit unmarkierter Essigsäure. Geben Sie die Namen und die Strukturformeln (mit markiertem Sauerstoff) der Produkte an. Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion.
- d) Geben Sie - wiederum als Strukturformel mit markiertem Sauerstoff ( $^{18}O$ ) - die Reaktionsprodukte an, die in saurer Lösung mit markierter Essigsäure und unmarkiertem Propanol gebildet werden.



markierte Essigsäure

### Aufgabe 9

Die Summenformel  $C_4H_8$  ermöglicht insgesamt sechs Isomere A bis F.

Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt:

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

1. Alle Isomere sind gasförmig.
  2. Die Isomere A, B, C und D entfärben Brom sofort, E und F reagieren nicht mit Brom.
  3. Lässt man B und C mit Brom reagieren, so sind alle entstehenden Reaktionsprodukte untereinander stereoisomer.
  4. A, B und C geben nach der Reaktion mit Wasserstoff (Platinkatalysator) ein identisches Produkt.
  5. E hat eine höhere Siedetemperatur als F.
  6. C hat eine höhere Siedetemperatur als B.
- a) *Geben Sie die Namen und Strukturformeln aller Isomere der Summenformel  $C_4H_8$  an.*
- b) *Bestimmen Sie die Isomere A bis F.*

## Vierte Runde (Praxis)

### Darstellung und anschließende Bestimmung eines Kalium-Oxalato-Ferrat(III)-Komplexes $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

In diesem Versuch wird ein anionischer Kalium-Oxalato-Ferrat(III)-Komplex gebildet und als tri-Hydrat isoliert.

Der Komplex bildet grüne Kristalle, die sich in heißem Wasser gut, in kaltem jedoch schlecht lösen. Das Komplexanion ist lichtempfindlich.

**ACHTUNG:** Oxalat-Ionen sind giftig! Rückstände, die Oxalat-Ionen enthalten, müssen daher ordnungsgemäß entsorgt werden!

#### 1. Darstellung des Komplexes

In dem 250ml-Becherglas I sind 13,5g Kaliumoxalat-monohydrat ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) abgewogen. Es werden 45ml destilliertes Wasser zugefügt und erhitzt, bis sich das Salz löst (nicht kochen!).

In dem kleineren Becherglas II befinden sich 6,6g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , die in einer möglichst kleinen Menge kaltem Wasser (20-25ml) gelöst werden sollen.

Diese Eisen(II)-chloridlösung wird zu der warmen Oxalat-Lösung gegeben und mit einem Glasstab umgerührt.

Damit das Produkt auskristallisiert, wird die Lösung im Eiswasserbad gekühlt.

Nach dem Abfiltrieren der Kristalle (Vakuumfiltration: Saugflasche/Nutsche) wird mit ca. 15ml Aceton gewaschen und anschließend noch einige Minuten zur Trocknung der Kristalle „abgenutscht“.

Ca. 3g des Rohprodukts werden in einem kleinen Becherglas genau abgewogen und zur späteren Umkristallisation (siehe 6.) verwahrt.

Der Rest wird bei  $50^\circ\text{C}$  für etwa 30 min. im Trockenschrank getrocknet.

#### 2. Einstellung der $\text{KMnO}_4$ -Lösung mit 0,05M Natriumoxalat-Lösung

Der bereitgestellte 250ml-Meßkolben, in dem sich eine konzentrierte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung befindet, wird aufgefüllt.

Die Lösung hat jetzt eine Konzentration von ca. 0,04 mol/l.

Zur Einstellung der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung wird mit ca.  $60^\circ\text{C}$  warmer, schwefelsaurer 0,05M Natriumoxalat-Lösung titriert.

(Bei der Titration sollten maximal **50ml**  $\text{KMnO}_4$ -Lösung verbraucht werden!)

### 3. Durchführung der Oxalatbestimmung

Das genau eingewogene, getrocknete Produkt (ca. 2g) wird in einem 100ml-Meßkolben abgewogen, 20ml Wasser werden zugegeben und dann mit 1M Schwefelsäure auf 100ml aufgefüllt. Mit der in 2. eingestellten  $\text{KMnO}_4$ -Lösung wird der Oxalatgehalt des Komplexes bestimmt.

Die titrierten Proben **nicht** verwerfen; sie werden noch für die Eisenbestimmung benötigt!

### 4. Durchführung der Eisenbestimmung

In die (zur Oxalatbestimmung) titrierte Probe gibt man ca. 1,5g Zinkpulver und kocht die Lösung etwa 15 Minuten (nicht eindampfen!).

Durch Zugabe eines Tropfens Thiocyanatlösung wird die Lösung auf noch vorhandene  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen getestet.

Bei positivem Testergebnis muß abermals einige Minuten gekocht und getestet werden, andernfalls kann mit der Bestimmung fortgefahren werden.

Die Lösung wird filtriert, das im Filter verbleibende Zink und der Kolben werden mit kleinen Portionen verdünnter Schwefelsäure gewaschen.

Man säuert erneut mit etwa 15ml 1M Schwefelsäure an.

Die so erhaltenen Lösungen werden mit der eingestellten Permanganatlösung titriert.

Die titrierten Proben **nicht** verwerfen, sie werden noch zur komplexometrischen Bestimmung des Eisens mit Titriplex benötigt!!

### 5. Titration von $\text{Fe}^{3+}$ mit Titriplex

Zu den titrierten Proben gibt man 5ml Salpetersäure; die Lösung soll bei der Titration einen pH-Wert von etwa 2,5 haben. Dann kocht man kurz auf (3-5 Minuten), läßt wieder abkühlen und verdünnt mit 20-30ml Wasser.

Als Indikator verwendet man 5-Sulfosalicylsäure-Lösung.

Dann titriert man mit 0,100M EDTA-Lösung.

Man titriert mit Titriplex, bis die Farbe der Lösung von rotviolett nach gelb umschlägt.

Zur exakten Endpunktbestimmung muß man nach dem Farbumschlag noch einen Tropfen Indikator zugeben.

Man gibt zum Endpunkt Tropfen für Tropfen abwechselnd EDTA- und Indikatorlösung hinzu, bis keine Schlieren mehr auftreten.

### 6. Umkristallisation des hergestellten Kalium-Oxalato-Eisen(III)-Komplexes

Das nicht bei der Titration verbrauchte Komplexsalz wird in einem kleinen Becherglas genau abgewogen. Dann wird in möglichst wenig Wasser (!) in der Hitze umkristallisiert und das Filtrat mit Eiswasser gekühlt.

Wenn die Kristallisation beendet ist, werden die Kristalle abfiltriert und zweimal mit je 5ml eiskaltem dest. Wasser gewaschen.

Die Kristalle werden in der Nutsche getrocknet und in ein vorher gewogenes Gefäß überführt, in dem sie dann bei 50°C für etwa 30 Minuten im Trockenschrank getrocknet werden. Abschließend wird des gereinigte Produkt gewogen.

## Aufgaben- und Antwortbogen

(Der zum Lösen der Aufgaben vorgegebene Raum für Rechnungen ist hier weggelassen)

**Zu 1.** Bestimmen Sie die Masse des Rohprodukts: \_\_\_\_\_ g

**Zu 2.** Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für die Einstellung der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung an:

Volumen der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Verbrauch an Oxalat-Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Konzentration der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung: \_\_\_\_\_ mol/L

**Zu 3.** Bestimmen Sie den Oxalatgehalt des Komplexes

Volumen der Komplex-Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Verbrauch an  $\text{KMnO}_4$ - Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Massenanteil des Oxalats im Komplex: \_\_\_\_\_ %

**Zu 4.** Bestimmen Sie den Eisengehalt des Komplexes mit Permanganatlösung

Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung dafür an:

Volumen der Komplex-Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Verbrauch an  $\text{KMnO}_4$ - Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Massenanteil des Eisens im Komplex: \_\_\_\_\_ %

**Zu 5.** Bestimmen Sie den Eisengehalt des Komplexes mit EDTA-Lösung

Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung dafür an:

Volumen der Komplex-Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Verbrauch an EDTA-Lösung: \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml \_\_\_\_\_ ml

Massenanteil des Eisens im Komplex: \_\_\_\_\_ %

Geben Sie die Reaktionsgleichung für den Farbumschlag an:

**Berechnen Sie die Formel des Komplexes**

## **Teil 2**

### **Die Lösungen der Aufgaben der ersten vier Runden**

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

a)  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$ . Es ist Stoffmenge  $\text{Ag}^+ = \text{Stoffmenge Cl}^-$ .  
 $c(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{AgNO}_3\text{-Lösung}) = x \cdot V(\text{NaCl-Lösung})$ .

$$x = \frac{0,1200\text{M} \cdot 18,80\text{cm}^3}{25,00\text{cm}^3} \quad \mathbf{x = 0,0902 \text{ mol/dm}^3}$$

b)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , rotbraun

c)  $c(\text{Ag}^+) \geq 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  am Ende der Titration. Die Chloridionenkonzentration errechnet sich über das Löslichkeitsprodukt:  $c(\text{Cl}^-) = K_L/c(\text{Ag}^+)$ .

$$c(\text{Cl}^-) \leq \frac{1,86 \cdot 10^{-10} (\text{mol} / \text{dm}^3)^2}{2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \text{dm}^3} \quad \mathbf{c(\text{Cl}^-) \leq 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}$$

d)  $n(\text{Rest-Cl}) = c(\text{Rest-Cl}) \cdot V(\text{Rest})$

(Dabei ist zu beachten, daß am Ende der Titration das Volumen  $(25,00 + 18,80) \text{ cm}^3$  beträgt)

$$n(\text{Rest-Cl}) = 9,3 \cdot 10^{-6} \cdot 43,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,0734 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

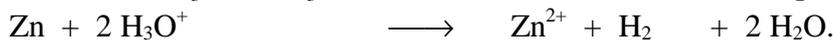
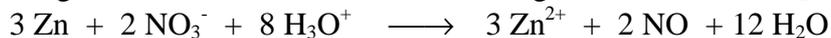
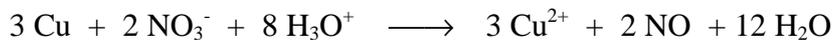
$$n(\text{Anfangs-Cl}) = 0,0902 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,255 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Rest-Cl})/n(\text{Anfangs-Cl}) = 1,81 \cdot 10^{-4} \quad \mathbf{\text{Rest}(\text{Cl}^-) = 0,018\%}$$

### Lösung Aufgabe 2

a) Kupfer und Silber werden nicht durch  $\text{H}_3\text{O}^+$  oxidiert, sondern durch  $\text{NO}_3^-$  bzw  $\text{HNO}_3$ .

Bei Zink laufen beide Oxidationsreaktionen ab:



Bei der Zugabe von Kaliumiodidlösung fallen Kupfer- und Silberiodid aus, wobei  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{Cu}^+$ -Ionen reduziert werden. Zinkiodid bleibt in Lösung.

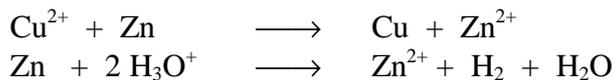


- b) Beim Erhitzen des Niederschlags entweichen 6 g Iod, das sind  $\frac{6,00}{126,90}$  mol Iod (I). Aus dem Reaktionsschema sieht man, daß 1 mol I (= 1/2 mol I<sub>2</sub>) genau 1 mol Cu<sup>2+</sup> entspricht. Es liegen also auch  $\frac{6,00}{126,90}$  mol Kupfer vor, das sind 3,00 g Kupfer.  
Neben 9,00 g Kupferiodid und 6,00 g Iod liegen in den 19,35 g Niederschlag noch 4,35 g Silberiodid vor. Der Silberanteil beträgt  $\frac{4,35\text{g}}{(107,87 + 126,90)} \cdot 107,87 = 2,00$  g Silber.

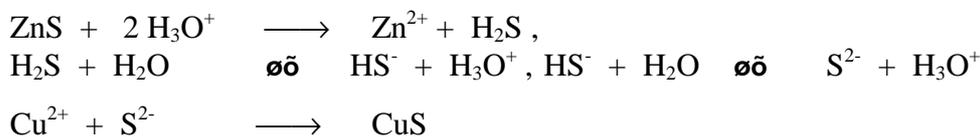
**Zusammensetzung der Legierung: 3,00g Kupfer, 2,00g Silber, 5,00g Zink.**

### Lösung Aufgabe 3

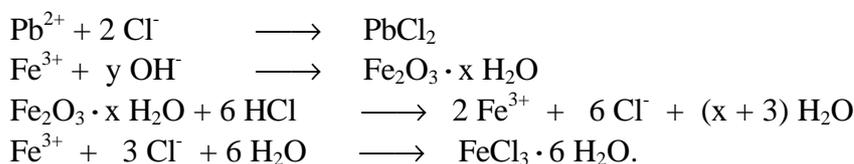
- a) Das Kupferchlorid-Zinkchlorid-Gemisch wird in Wasser gelöst, elementares Zink im Überschuß dazugegeben und dann abfiltriert. Der Rückstand aus Kupfer und überschüssigem Zink wird mit Salzsäure behandelt, die elementares Zink „löst“, Kupfer aber nicht.



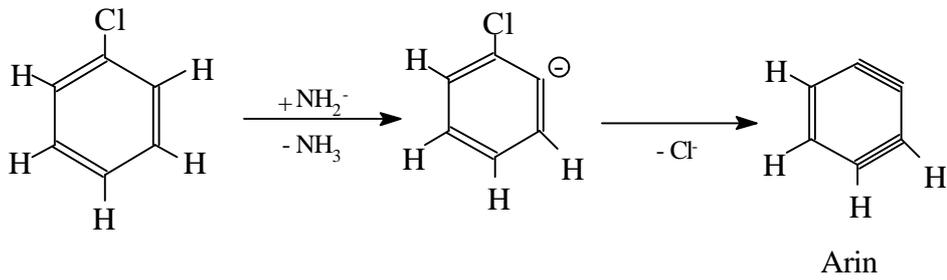
- b) Das Kupferchlorid-Zinkchlorid-Gemisch wird in Wasser gelöst, Zinksulfid und Salzsäure dazugegeben. Dabei entstehen aus dem Zinksulfid u.a. Sulfidionen, die auch im sauren Milieu mit Kupferionen schwerlösliches Kupfersulfid bilden.



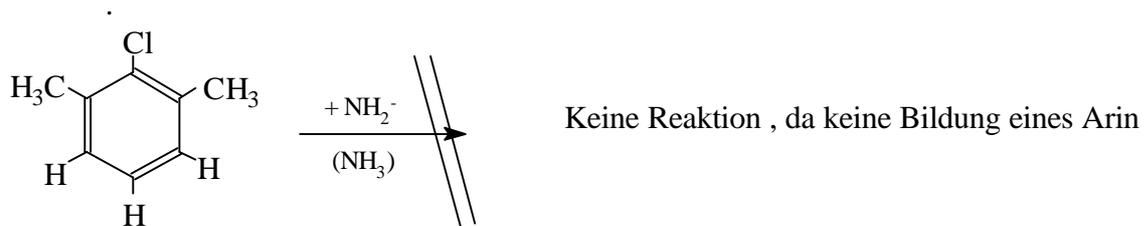
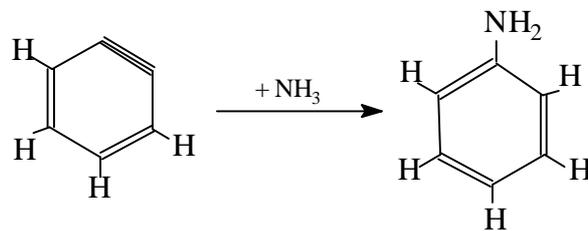
Das Eisennitrat-Bleinitrat-Gemisch wird in Wasser gelöst und mit HCl versetzt. Dabei fällt Bleichlorid aus und kann abfiltriert werden. Die verbleibende Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, dabei fällt ein rotbraunes Eisenoxidhydrat aus. Dieses kann abfiltriert und in Salzsäure gelöst werden. Beim Eindampfen fällt dann rotbraunes FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O aus.



**Lösung Aufgabe 4**

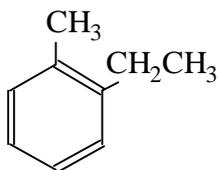


Als Zwischenprodukt entsteht ein sehr reaktives Arin, das sofort weiterreagiert:

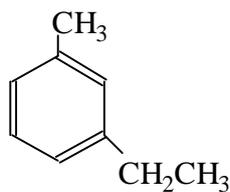


**Lösung Aufgabe 5**

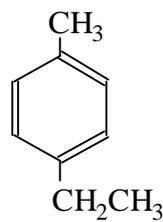
a)



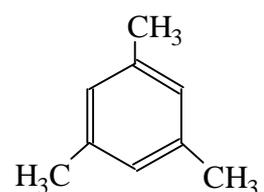
o-Ethyl-toluol  
1,2-Ethylmethyl-  
benzol



m-Ethyl-toluol  
1,3-Ethylmethyl-  
benzol

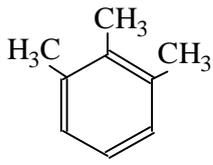


p-Ethyl-toluol  
1,4-Ethylmethyl-  
benzol

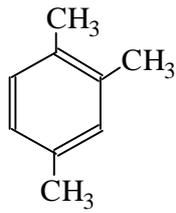


1,3,5-Trimethyl-  
benzol

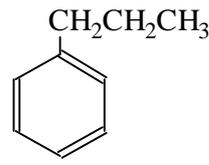
Lösungen 1.Runde



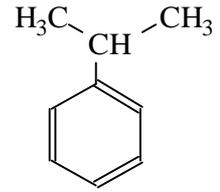
1,2,3- Trimethyl-  
benzol



2,4-Dimethyltoluol  
1,2,4-Trimethyl-  
benzol

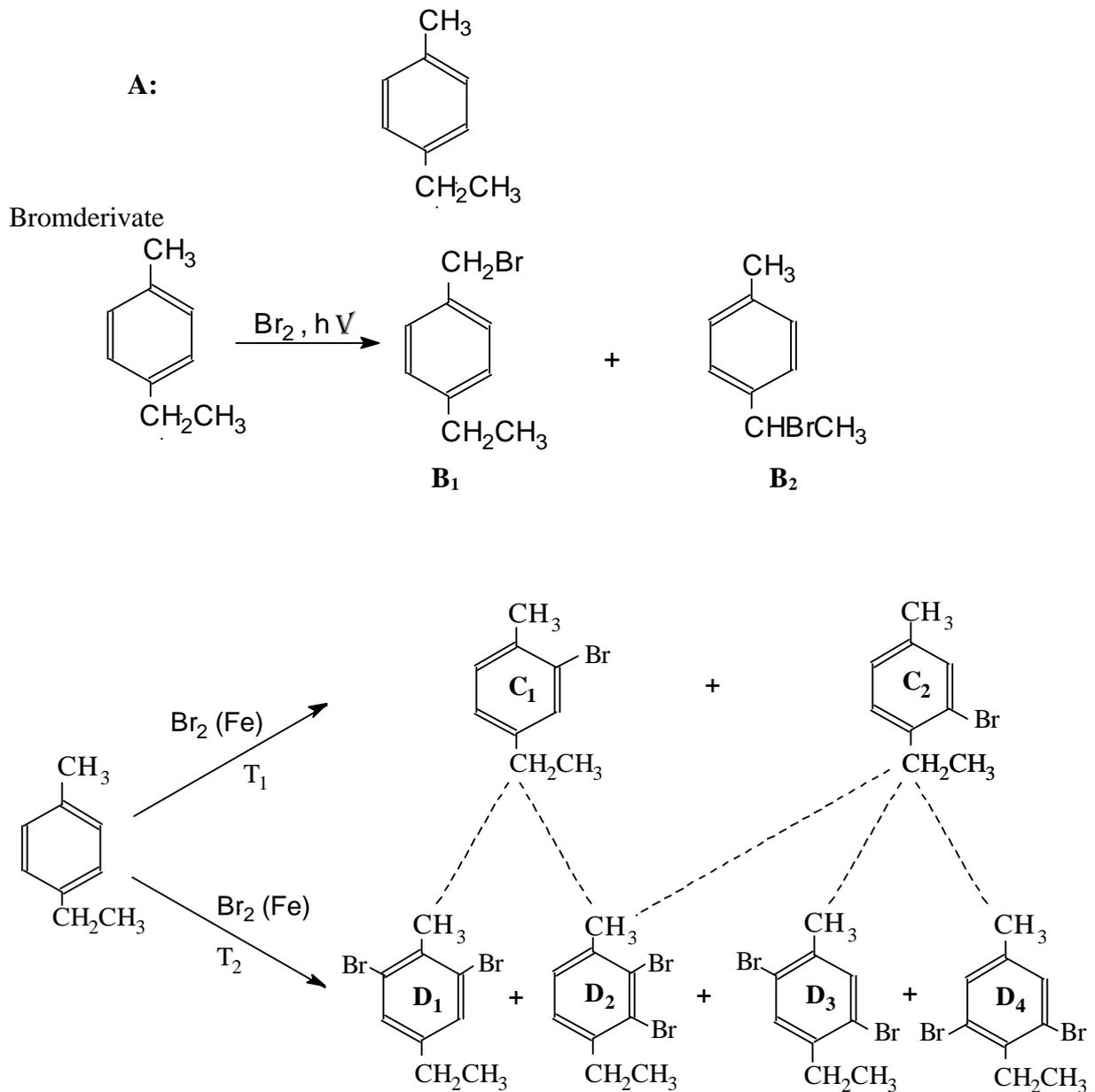


n-Propylbenzol  
1-Phenylpropan



Cumol  
Isopropylbenzol  
2-Phenylpropan

b) Gesuchtes Isomer:



## Die Lösungen der zweiten Runde

### Lösung Aufgabe 1

- a) Alkane haben die allgemeine Formel  $C_xH_{2x+2}$ . Sie verbrennen nach dem folgenden Reaktionsschema:



Da es sich um Reaktionen idealer Gase handelt, gilt das Verhältnis  $1 : \frac{3x+1}{2}$  nicht nur für die reagierenden Stoffmengen sondern auch für deren Volumina.

2 L Alkangemisch benötigen 11L Sauerstoff zur Verbrennung, jedes Alkan stellt  $\frac{2}{3}$  L des Gemisches. Danach ergibt sich für den Sauerstoffverbrauch ( $O_2$ ):

$$1.\text{Alkan } (C_{x_1}H_{2x_1+2}): \quad \frac{2}{3} L \cdot \frac{3x_1+1}{2} = (x_1 + 1/3) L$$

$$2.\text{Alkan } (C_{x_2}H_{2x_2+2}): \quad \frac{2}{3} L \cdot \frac{3x_2+1}{2} = (x_2 + 1/3) L$$

$$3.\text{Alkan } (C_{x_3}H_{2x_3+2}): \quad \frac{2}{3} L \cdot \frac{3x_3+1}{2} = (x_3 + 1/3) L$$

$$\begin{aligned} \text{Insgesamt werden also} & \quad 11 L = (x_1 + x_2 + x_3 + 1) L \text{ benötigt.} \\ \Rightarrow & \quad 10 = x_1 + x_2 + x_3 \end{aligned}$$

Mathematisch ergibt sich

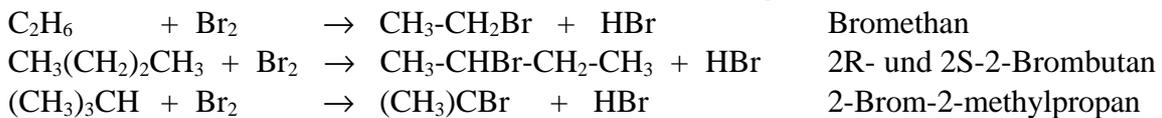
	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1)	1	2	7
2)	1	3	6
3)	1	4	5
4)	2	3	5
5)	2	4	4
6)	3	3	4

1) bis 4) kommen nicht in Frage, da Alkane mit mehr als 4 C-Atomen bei  $5^\circ C$  nicht gasförmig sind (siehe auch Aufgabenteil b)). Das Tripel (3/3/4) kommt ebenfalls nicht in Frage, da Propan keine Isomeren bildet, so verbleibt nur 5):

Das Gemisch besteht aus **Ethan** ( $CH_3-CH_3$ ), **Butan** ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ) und **Isobutan** ( $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ ).

- b) Die Aussage, daß das Volumen sich auf das 0,933-fache des Ausgangsvolumens verringert, zeigt, daß keine Verflüssigung eingetreten ist, alle Alkane also noch bei  $5^\circ C$  als Gase vorliegen ( $V_2 = V_1 \cdot T_2/T_1$ ,  $V_2 = V_1 \cdot 278/298$ ,  $V_2 = V_1 \cdot 0,933$ ). Bei der Verflüssigung eines der Alkane hätte sich das Volumen auf das 0,622-fache verringert. Ohne diese Aussage hätten auch die Gemische 3) und 4) in Frage kommen können, denn Neopentan = 2,2 - Dimethylpropan hat eine Siedetemperatur von  $9,5^\circ C$ .

- c) Es entstehen Monobromalkane und HBr nach einer Radikalreaktion, wobei Brom selektiv mit H-Atomen an sekundären bzw. tertiären C-Atomen reagiert.



## Lösung Aufgabe 2

- a) Es ist  $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46,11 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Es werden **46,11 kJ** pro mol  $\text{NH}_3$  bei der Synthese aus den Elementen frei.

- b) Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verlagerung des Gleichgewichts zu den Elementen hin, eine Erhöhung des Drucks eine Verlagerung zum Produkt hin.

Bei einem Gesamtdruck von  $p_1$  habe sich ein Gleichgewicht mit den Gleichgewichtsdrücken

eingestellt. Es gilt dann 
$$K_p = \frac{p_{\text{gl.1}}^2(\text{NH}_3)}{p_{\text{gl.1}}(\text{N}_2) \cdot p_{\text{gl.1}}^3(\text{H}_2)}$$

Wird nun der Druck erhöht, z.B. auf  $p_2 = 2 \cdot p_1$ , so erhöhten sich die Partialdrücke ohne Ablauf einer Reaktion auch auf das Doppelte und es ergäbe sich als Quotient Q der Partialdrücke

$$Q = \frac{4 \cdot p_{\text{gl.1}}^2(\text{NH}_3)}{2 \cdot p_{\text{gl.1}}(\text{N}_2) \cdot 8 \cdot p_{\text{gl.1}}^3(\text{H}_2)}$$

Da  $K_p$  bei verschiedenen Drücken

denselben Wert hat, der Quotient Q aber nur  $0,25 \cdot K_p$  ist, muß zur Erreichung der Gleichgewichtsbedingung  $K_p = \frac{p_{\text{gl.2}}^2(\text{NH}_3)}{p_{\text{gl.2}}(\text{N}_2) \cdot p_{\text{gl.2}}^3(\text{H}_2)}$  der Zähler des Quotienten Q größer, der

Nenner kleiner werden, was einer Verlagerung des Gleichgewichts zum  $\text{NH}_3$  hin entspricht.

- c) Es muß über die Gleichung  $\Delta G_R = -RT \ln K$  die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die Reaktion



errechnet werden.

$\Delta G_R$  erhält man aus  $\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$  (Der Index R steht für „Reaktion“)

i)  $\Delta H_R^\circ = -92,22 \text{ kJmol}^{-1}$

$\Delta S_R^\circ = -198,7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\Delta G_R^\circ = -33,007 \text{ kJmol}^{-1}$

$K = 6,1 \cdot 10^5$

$K_p = 6,1 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2}$  (\*)

$\Rightarrow$  im Gleichgewicht hätte sich praktisch alles zu  $\text{NH}_3$  umgesetzt, die Ausbeute betrüge **100%**.

Es kann auch hier mit dem gleichen Ansatz wie in ii) gerechnet werden, was zu der Gleichung  $27 \cdot 6,1 \cdot 10^5 \cdot (1 \text{ mol} - 0,5x)^4 - x^2 \cdot (4 \text{ mol} - x)^2 = 0$  führt. Daraus ergibt sich für x  $1,937 < x < 1,938$  und  $0,9685 < x/2 < 0,9690$ , also eine Ausbeute von  $\sim 96,9 \%$ .

Lösungen 2.Runde

(\* Es ist  $K = K_p \cdot p_o^{-\Delta n}$ . In der Aufgabenstellung sind die Angaben auf  $p_o = 1$  bar bezogen, sodaß sich der oben angegebene Wert für  $K_p$  ergibt. Sollte diese Tatsache übersehen und  $p_o = 1,013$  bar angenommen worden sein, ergibt sich  $K_p = 5,94 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2}$ , was hier aber zum selben Ergebnis führt.)

- ii) Hier ist  $T = 473$  K. Da die gegebenen Werte von  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  für 298 K gelten, müssen sie auf die neue Temperatur nach den folgenden Gleichungen umgerechnet werden:  
 $\Delta H_f(473) = \Delta H_f^\circ(298) + \Delta T \cdot C_p$       und       $S(473) = S^\circ + C_p \cdot \ln(473/298)$

	$\Delta H_f(473)$ in $\text{kJmol}^{-1}$	$S(473)$ in $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2$	5,04	144,0
$\text{N}_2$	5,09	205,0
$\text{NH}_3$	- 39,97	208,7

Für die Reaktion bei 473 K ergibt sich dann:

$$\Delta H_R = - 100,1 \text{ kJmol}^{-1} \quad **$$

$$\Delta S_R = - 219,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad **$$

$$\Delta G_R = 3,756 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \quad K = 0,3847 \quad K_p = 0,3847 \text{ bar}^{-2}.$$

(\*\* auch einfacher mit  $\Delta H_R = \Delta H^\circ_R + \Delta T \cdot \Delta C_p$  und  $\Delta S_R = \Delta S^\circ_R + \Delta C_p \cdot \ln(473/298)$ )

Ausgehend von 1 mol  $\text{N}_2$  und 3 mol  $\text{H}_2$  wird über das MWG ausgerechnet, wieviel  $\text{NH}_3$  sich bilden kann. Das Ergebnis wird dann in Beziehung gesetzt zu 2 mol  $\text{NH}_3$ , die sich bei 100%iger Ausbeute aus 1 mol  $\text{N}_2$  bilden würden.

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} \quad \text{mit} \quad p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n_{\text{gesamt}}} \cdot p_{\text{gesamt}} \quad ,$$

analog für  $p(\text{H}_2)$ ,  $p(\text{N}_2)$ .

x sei die Stoffmenge von  $\text{NH}_3$  im Gleichgewicht. Dann ist

	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	$n_{\text{gesamt}}$
vor der Reaktion	1 mol	3 mol	0 mol	4 mol
im Gleichgewicht	$1 \text{ mol} - x/2$	$3 \text{ mol} - 1,5 \cdot x$	x	$4 \text{ mol} - x$

$$\Rightarrow K_p = \frac{x^2 \cdot (4 \text{ mol} - x) \cdot (4 \text{ mol} - x)^3}{(4 \text{ mol} - x)^2 \cdot (1 \text{ mol} - x/2) \cdot (3 \text{ mol} - 1,5x)^3} \cdot (1 \text{ bar})^{-2} \quad (p_{\text{gesamt}} = 1 \text{ bar})$$

$$\Rightarrow 0,3847 \text{ bar}^{-2} = \frac{x^2 \cdot (4 \text{ mol} - x)^2}{3^3 \cdot (1 \text{ mol} - 0,5x)^4} \cdot (1 \text{ bar})^{-2} \quad (1)$$

$$\Rightarrow 27 \cdot 0,3847 \cdot (1 \text{ mol} - 0,5x)^4 - x^2 \cdot (4 \text{ mol} - x)^2 = 0$$

Näherungslösung       $0,511 \text{ mol} < x < 0,512 \text{ mol}$

Die Ausbeute ergibt sich dann als  $x/2 \text{ mol} \cdot 100\%$  .

$$0,255 \text{ mol} < x/2 < 0,256 \text{ mol}$$

**Die Ausbeute beträgt ~ 25,6%**

d) Es muß die Gleichung (1) entsprechend abgewandelt werden:

$$1,125 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-2} = \frac{x^2 \cdot (4 \text{ mol} - x)^2}{3^3 \cdot (1 \text{ mol} - 0,5x)^4} \cdot (200 \text{ bar})^{-2}$$

Näherungslösung  $0,538 \text{ mol} < x < 0,539 \text{ mol}$

Die Ausbeute ergibt sich dann als  $x/2 \text{ mol} \cdot 100\%$  .

**Die Ausbeute beträgt ~ 26,9%**

Bei allen Berechnungen wurde angenommen, dass sich die beteiligten Gase „ideal“ verhalten. Das ist schon bei Normbedingungen nur angenähert der Fall. Bei hohen Drücken müssen für genaue Berechnungen andere Gesetze angewendet werden.

e) Lösung A:

$$\begin{aligned} pK_L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11,26 &\Rightarrow K_L = 5,5 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^3 \\ K_L = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) &c(\text{Mg}^{2+}) = x, \quad c(\text{OH}^-) = 2 \cdot x \\ K_L = 4 \cdot x^3 &x = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} \quad x = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (2) \\ c(\text{OH}^-) = 2 \cdot x &c(\text{OH}^-) = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \mathbf{pH = 10,35} \end{aligned}$$

Lösung B:

Nach  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  ergibt sich  $n(\text{NH}_3) = \frac{1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 291 \text{ K}}$

$n(\text{NH}_3) = 1,03 \text{ mol}$   $c_o(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3)/0,5 \text{ L}$   $c_o(\text{NH}_3) = 2,07 \text{ mol/L}$   
 $pK_B = 14 - pK_S$   $pK_B = 4,79$

Es ist  $K_B = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$   $K_B = \frac{c(\text{OH}^-)^2}{c_o(\text{NH}_3) - c(\text{OH}^-)}$

Da  $K_B$  klein ist, kann  $c_o(\text{NH}_3) - c(\text{OH}^-) \approx c_o(\text{NH}_3)$  gesetzt werden.  $\Rightarrow$

$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c_o(\text{NH}_3)}$   $c(\text{OH}^-) = 5,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$   $\mathbf{pH = 11,76}$

(bei genauer Rechnung ohne Abschätzung  $c(\text{OH}^-) = 5,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ )

f)  $c_o(\text{NH}_3) = 1,03 \text{ mol/L}$ . Nach einer zu e) analogen Rechnung ergibt sich  $c(\text{OH}^-) = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  (ohne Abschätzung ergibt sich auch  $4,09 \cdot 10^{-3}$ ).

$c(\text{Mg}^{2+}) = K_L/c^2(\text{OH}^-) = 3,28 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ , das entspricht  $0,02 \text{ mg Mg}(\text{OH})_2$ .

Vorher waren es  $0,5 \cdot 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  [ $x/2$  nach (2)], das entspricht  $3,24 \text{ mg Mg}(\text{OH})_2$ , also fallen **3,22mg Mg(OH)<sub>2</sub>** aus.

g) Ohne Einbeziehung von  $c(\text{H}^+)$  und  $K_w$ :

$$\begin{aligned} c(\text{Mg}^{2+}) = a \quad c(\text{OH}^-) = b \quad c(\text{NH}_3) = c \quad c(\text{NH}_4^+) = d \\ K_L = a \cdot b^2 \quad K_B = b \cdot d/c \quad c_o(\text{NH}_3) = c + d \quad 2 \cdot a + d = b \quad (\text{Ladungsneutralität}) \end{aligned}$$

Die Auflösung dieses Gleichungssystems mit 4 Unbekannten liefert

$$b^4 + K_B \cdot b^3 - K_B \cdot c_o \cdot b^2 - 2 \cdot K_L \cdot b - 2 \cdot K_B \cdot K_L = 0.$$

Als Näherung ergibt sich  $4,075 \cdot 10^{-3} < b < 4,080 \cdot 10^{-3}$

$$c(\text{OH}^-) = 4,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

mit Einbeziehung von  $c(\text{H}^+)$  und  $K_w$ :

$$\begin{aligned} c(\text{Mg}^{2+}) = a & & c(\text{OH}^-) = b & & c(\text{NH}_3) = c & & c(\text{NH}_4^+) = d & & c(\text{H}^+) = e \\ K_L = a \cdot b^2 & & K_B = b \cdot d/c & & c_0(\text{NH}_3) = c + d & & 2 \cdot a + d + e = b & & b \cdot e = K_w. \end{aligned}$$

Die Auflösung dieses Gleichungssystems mit 5 Unbekannten liefert

$$b^4 + K_B \cdot b^3 - (K_B \cdot c_0 + K_w) \cdot b^2 - (2 \cdot K_L + K_B \cdot K_w) \cdot b - 2 \cdot K_B \cdot K_L = 0.$$

Als Näherung ergibt sich wie oben  $4,075 \cdot 10^{-3} < b < 4,080 \cdot 10^{-3}$

$$c(\text{OH}^-) = 4,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(es werden beide Lösungen als richtig bewertet)

### Lösung Aufgabe 3

a) Die Lösung läßt sich über die Salze finden:

100g E enthalten 33,9g A und 66,1g  $\text{NO}_3^-$ . Die Stoffmenge  $\text{NO}_3^-$  beträgt hierbei  $n(\text{NO}_3^-) = 1,066 \text{ mol}$ . E hat die Formel  $\text{A}(\text{NO}_3)_x$ . Die Molmasse von A beträgt dann  $M(\text{A}) =$

$$\frac{33,9\text{g}}{n(\text{NO}_3^-)} \cdot x. \text{ Mit Hilfe der errechneten Molmassen und der zur Oxidation abgegebenen}$$

Elektronen ( $x \cdot n(\text{A})$ ) kann A bestimmt werden.

Nach  $n = p \cdot V / (R \cdot T)$  haben 0,76 L  $\text{NO}_2$  eine Stoffmenge von  $n = 0,031 \text{ mol}$ . Dieselbe Menge Elektronen wurde bei der Oxidation von A an  $\text{NO}_3^-$  abgegeben.

x	M(A) in g/mol	rechnerisch mögliches A und Formel des Salzes	M(E · 6H <sub>2</sub> O) in g/mol	n(A) in 4,65g E · 6H <sub>2</sub> O in mol	x · n(A)
1	31,80	(S)			
2	63,59	Cu Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	295,55	0,0157	0,0315
3	95,31	Mo Mo(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	389,94	0,0113	0,0339

Für höhere x ergeben sich noch höhere Abweichungen bei der Menge der abgegebenen Elektronen im Vergleich mit den von  $\text{NO}_3^-$  aufgenommenen.

Abgesehen von der Existenz des Molybdäntrits kommt allein auf Grund der Elektronenzahl nur A = Kupfer in Frage.

Analog kann bei der Bestimmung von B vorgegangen werden:

100g F enthalten 34,4 g B und 65,6 g (das sind 1,850 mol) Chlor.

$$\text{BCl} \Rightarrow 34,4\text{g B, das sind } 1,850 \text{ mol B} \Rightarrow M(\text{B}) = 18,6 \text{ g/mol} \quad -$$

$$\text{BCl}_2 \Rightarrow 34,4\text{g B, das sind } 1,850/2 \text{ mol B} \Rightarrow M(\text{B}) = 37,2 \text{ g/mol} \quad -$$

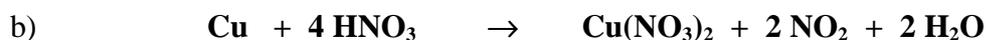
$$\text{BCl}_3 \Rightarrow 34,4\text{g B, das sind } 1,850/3 \text{ mol B} \Rightarrow M(\text{B}) = 55,8 \text{ g/mol} \quad \text{Fe}$$

$$\text{BCl}_5 \Rightarrow 34,4\text{g B, das sind } 1,850/5 \text{ mol B} \Rightarrow M(\text{B}) = 93,0 \text{ g/mol} \quad \text{Nb}$$

Eisen reagiert auch in Übereinstimmung mit den Angaben der Aufgabe nicht mit C (Quecksilber), außerdem ist Eisen im Gegensatz zu Nb ein häufig verwendetes Gebrauchsmetall..

Lösungen 2.Runde

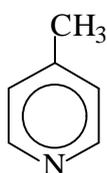
A = Cu    B = Fe    C = Hg    D = Lösung von Kupferamalgam in Hg  
 E = Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    F = FeCl<sub>3</sub>



c) 4,65 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (M = 295,55g/mol) enthalten 0,157 mol Cu, also 1,00 g Cu.  
 Die Mischung enthält also **50% (w/w) Kupfer**    **50% (w/w) Eisen.**  
 1,00 g Cu sind 0,0157 mol Cu  
 1,00 g Fe sind 0,0179 mol Fe ⇒ **46,7% (mol/mol) Kupfer**    **53,2% (mol/mol) Eisen**

### Lösung Aufgabe 4

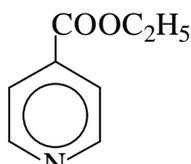
1.



A



B

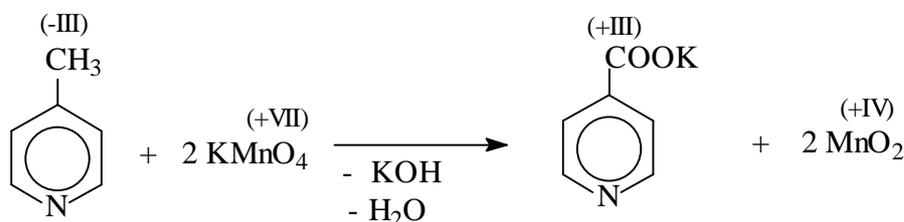


C

Beispiel für C

(Es sind auch andere Ester oder das Säurechlorid möglich)

2.



3. Da die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Kaliumpermanganat, nur 75% beträgt, gewinnt man auf 2 mol eingesetzten Kaliumpermanganats 0,75 mol Substanz.

Mit  $M_A = 93 \text{ g/mol}$ ,  $m(A) = 9,3 \text{ g}$  und  $M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ g/mol}$  ergibt sich:

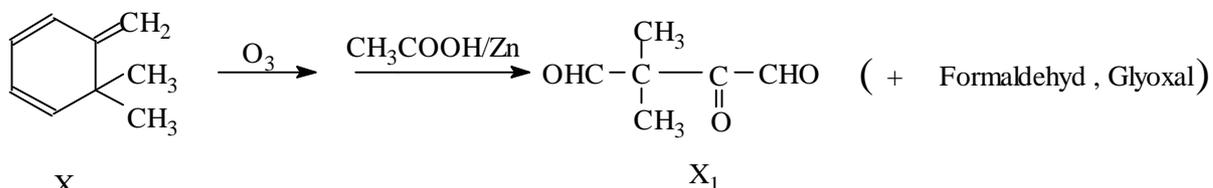
$$m(\text{KMnO}_4) = 2 \cdot \frac{m(A) \cdot M_{\text{KMnO}_4}}{M_A} \cdot \frac{1}{0,75} = \frac{9,3 \text{ g/mol} \cdot 158 \text{ g}}{93 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{0,75} = 42,1 \text{ g}$$

Es werden 42,1 g Kaliumpermanganat benötigt, um 9,3 g A umzusetzen.

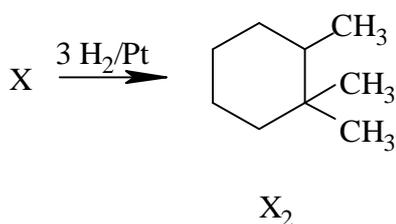
### Lösung Aufgabe 5

1.

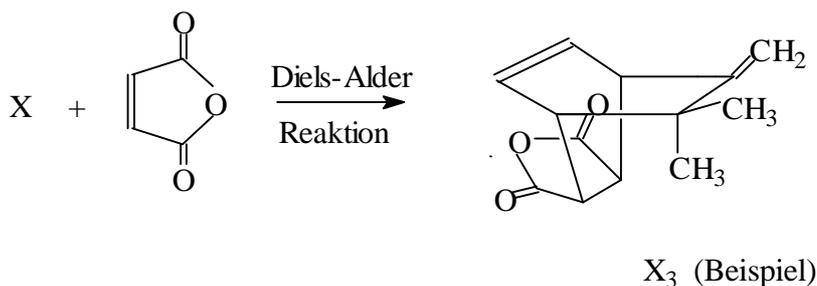
I



II

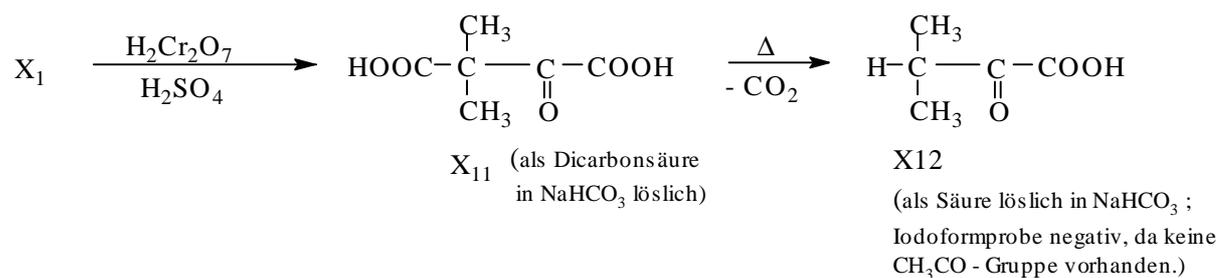


III



IV Siehe 3.

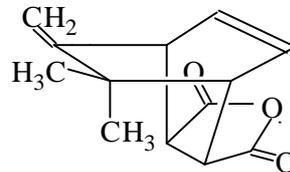
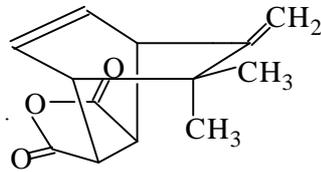
V



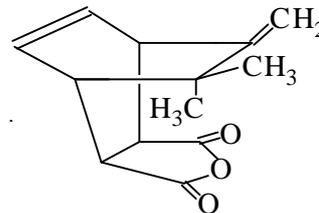
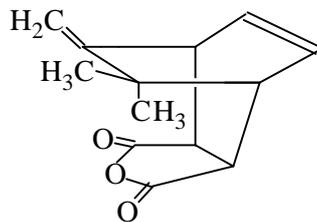
2.

Das Diels-Alder Produkt X<sub>3</sub> entsteht in zwei endo - exo- Isomeren. Von jedem Diastereoisomer existieren zwei Enantiomere.

Lösungen 2.Runde

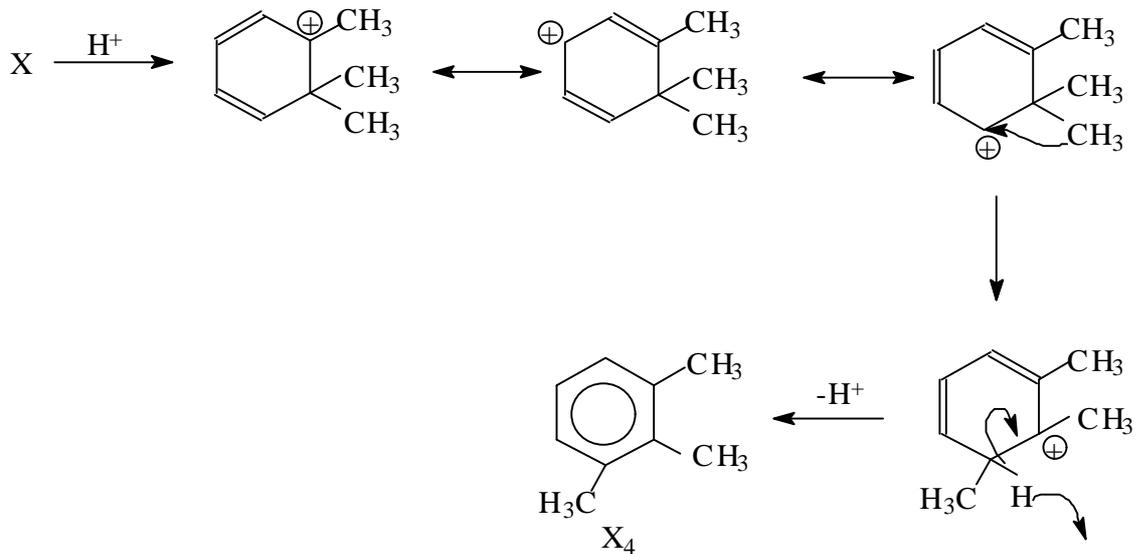


endo



exo

3. Umlagerung über Carbeniumion und Bildung des stabileren Carbeniumions durch Wanderung einer Methylgruppe



(aromatisch, daher stabil  
gegen Reduktion mit  
Wasserstoff)

## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

### Lösung Aufgabe 1.1

- a) Chrom hat die Oxidationszahl +6: D, E (Peroxdischwefelsäure)  
 b) A, C c) B, D d) A, C, D e) B, C (cis,trans), E  
 f) E g) B/D

### Lösung Aufgabe 1.2

- a)  $\text{Fe(OH)}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$  mit  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \cdot c(\text{OH}^-)$   
 $K_{Lp1} = c(\text{OH}^-)^2 \cdot c(\text{Fe}^{2+})$   $8,00 \cdot 10^{-16} \text{M}^3 = 0,5 \cdot c(\text{OH}^-)^3$   
 $c(\text{OH}^-) = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{M}$   $\text{p(OH)} = 4,93$   
**pH = 9,07**

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \cdot c(\text{OH}^-) \qquad c(\text{Fe}^{2+}) = 5,85 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

**Es lösen sich  $5,85 \cdot 10^{-6} \text{M Fe(OH)}_2$ .**

[Die entstehende OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration ist so groß, daß die Autoprotolyse des Wassers nicht berücksichtigt werden muß. Rechnet man sie mit ein, so ergibt sich das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) &= 1,00 \cdot 10^{-14} \text{M}^2 \\ c(\text{OH}^-)^2 \cdot c(\text{Fe}^{2+}) &= 8,00 \cdot 10^{-16} \text{M}^3 \\ c(\text{OH}^-) &= 2 \cdot c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{H}^+), \end{aligned}$$

dessen Lösung ebenfalls zu  $c(\text{OH}^-) = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{M}$  führt.]

- b)  $\text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$  mit  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1/3 \cdot c(\text{OH}^-)$ .  
 Benutze man hier den gleichen Lösungsweg wie in a), ergäbe sich  
 $c(\text{OH}^-) = 5,89 \cdot 10^{-10} \text{M}$ . Dieser Wert zeigt, daß die durch die Auflösung von  $\text{Fe(OH)}_3$   
 entstehenden OH<sup>-</sup>-Ionen den pH-Wert praktisch nicht verändern.  
 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 1,00 \cdot 10^{-7}$  **pH = 7,00**

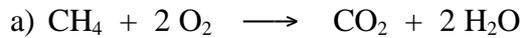
$$\begin{aligned} K_{Lp2} = c(\text{OH}^-)^3 \cdot c(\text{Fe}^{3+}) & \qquad 4,00 \cdot 10^{-38} \text{M}^4 = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot (1,00 \cdot 10^{-7} \text{M})^3 \\ c(\text{Fe}^{3+}) = 4,00 \cdot 10^{-17} \text{M} & \qquad \text{Es lösen sich } 4,00 \cdot 10^{-17} \text{M Fe(OH)}_3. \end{aligned}$$

[Ein zu a) analoges Gleichungssystem unter Einbeziehung des Protolysegleichgewichtes des Wassers führt ebenfalls zu einen pH-Wert von 7,00.]

- c) Wegen  $K_{Lp2} = c(\text{OH}^-)^3 \cdot c(\text{Fe}^{3+})$  und  $c(\text{OH}^-) = 10^{-(14,00 - 7,40)}$  ergibt sich  
 $c(\text{Fe}^{3+}) = 4,00 \cdot 10^{-38} \text{M} / (10^{-6,60})^3$   **$c(\text{Fe}^{3+}) = 2,52 \cdot 10^{-18} \text{M}$ .**

- d) Aus den Aufgabenteilen a) und b) ergibt sich, daß der pH-Wert einer so entstandenen Lösung allein durch die Auflösung von  $\text{Fe(OH)}_2$  bestimmt wird. Damit ist nach a)  
 $c(\text{OH}^-) = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{M}$  und  **$c(\text{Fe}^{2+}) = 5,85 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .**  
 Wegen  $K_{Lp2} = c(\text{OH}^-)^3 \cdot c(\text{Fe}^{3+})$  und  $c(\text{OH}^-) = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{M}$  ergibt sich  
 $c(\text{Fe}^{3+}) = 4,00 \cdot 10^{-38} \text{M} / (1,17 \cdot 10^{-5})^3$   **$c(\text{Fe}^{3+}) = 2,50 \cdot 10^{-23} \text{M}$ .**

### Lösung Aufgabe 1.3



b) Neben 1,5 mol Methan liegen 15 mol Luft (das entspricht 3 mol  $\text{O}_2$  + 12 mol  $\text{N}_2$ ) im Gemisch vor, also genau die zur vollständigen Umwandlung benötigte Sauerstoffmenge.

Bei dieser Umwandlung werden  $Q = 1,5 \cdot 803 \text{ kJ}$  frei.  $Q = 1204,5 \text{ kJ}$

Erwärmt werden damit

1,5 mol  $\text{CO}_2$  verbrauchte Wärme:  $1,5 \cdot 64,9 \text{ JK}^{-1} \cdot \Delta T$

3 mol  $\text{H}_2\text{O}$  verbrauchte Wärme:  $3 \cdot 32,6 \text{ JK}^{-1} \cdot \Delta T$

12 mol  $\text{N}_2$  verbrauchte Wärme:  $12 \cdot 25,1 \text{ JK}^{-1} \cdot \Delta T$

$\Rightarrow \Delta T \cdot (1,5 \cdot 64,9 + 3 \cdot 32,6 + 12 \cdot 25,1) \text{ JK}^{-1} = 1204,5 \cdot 10^3 \text{ J}$

$\Delta T = 2427 \text{ K} \qquad \Rightarrow \qquad (\text{Ende}) = 2452^\circ\text{C} \quad (2725\text{K})$

c) Da das Volumen konstant ist und auch die Gesamtstoffmenge sich nicht ändert (siehe a)),

kann zur Berechnung des Enddrucks die Formel  $\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$  benutzt werden.

$$p_2 = \frac{p_1 \cdot T_2}{T_1} \qquad p(\text{Ende}) = \frac{1 \cdot 10^3 \text{ hPa} \cdot 2725\text{K}}{298\text{K}} \qquad \mathbf{p(\text{Ende}) = 9144 \text{ hPa}}$$

(mit dem ungerundeten Wert für  $T_2$ : 9143 hPa)

### Lösung Aufgabe 1.4



b) Wolframsäure:  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (auch  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) Wolfram(VI)-oxid:  $\text{WO}_3$



d) Wasserstoff entsteht an der Kathode:  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

An der Anode entsteht Sauerstoff:  $4 \text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$

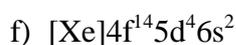
e) Kathode:  $E = 0 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} \text{ V} \cdot \ln c^2(\text{H}^+), \qquad E = -0,77 \text{ V}$

$E_{\text{Kat}} = E - 0,25 \text{ V} \qquad E_{\text{kat}} = -1,02 \text{ V}$

Anode:  $E = 0,40 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{4 \cdot 96487} \text{ V} \cdot \ln c^4(\text{OH}^-) \qquad E = 0,46 \text{ V}$

$E_{\text{An}} = E + 0,50 \text{ V} \qquad E_{\text{An}} = 0,96 \text{ V}$

Zersetzungsspannung  $U_Z = E_{\text{An}} - E_{\text{kat}} \qquad U_Z = 1,98 \text{ V}$



Lösungen 3.Runde, Klausur 1

g) Nach Bragg gilt  $n \cdot \lambda = 2 \cdot a \cdot \sin \vartheta$  hier mit  $n = 1$  (Muster 1. Ordnung)

Damit ergibt sich für a:  $a = \frac{1 \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \vartheta} = \frac{1,5405 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{2 \cdot \sin 11,69^\circ} \quad a = 3,80 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

h) Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $V = a^3 \quad V = 5,49 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

Für die Masse der Elementarzelle gilt

$$m_Z = \rho \cdot V$$

$$m_Z = 5,49 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \cdot 7,36 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$m_Z = 4,04 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

Jede Zelle enthält  $8 \cdot 1/8 = 1$  Atom W,  $12 \cdot 1/4 = 3$  Atome O und x Atome Na.

1 mol  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  hat dann die Masse

$$M = N_A \cdot m_Z$$

$$M = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 4,04 \cdot 10^{-25} \text{ g}$$

$$M = 243,29 \text{ g/mol}$$

( $m_Z$  nicht gerundet: 243,49)

Andererseits ist

$$M = M(\text{W}) + 3 \cdot M(\text{O}) + x \cdot M(\text{Na})$$

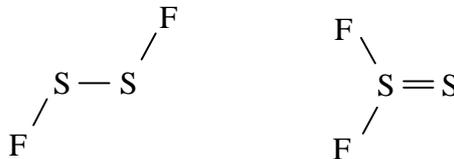
$$x = \frac{243,29 - 183,85 - 48,00}{23,00}$$

$$x = 0,50$$

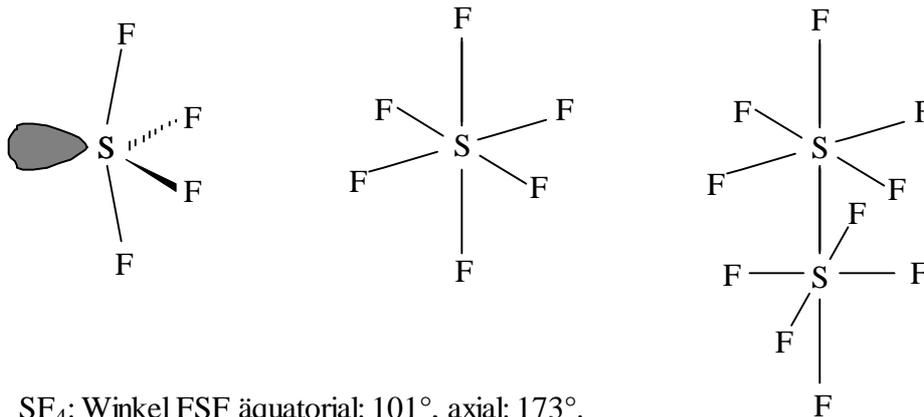
(mit  $M = 243,49 \text{ g/mol}$ :  $x = 0,51$ )

## Lösung Aufgabe 1.5

a)



b)

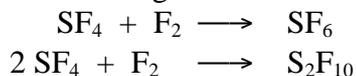


$\text{SF}_4$ : Winkel FSF äquatorial:  $101^\circ$ , axial:  $173^\circ$ .

$\text{SF}_6$ : Oktaeder

$\text{S}_2\text{F}_{10}$ : Übereinandergestellte Oktaeder, die Fluoratome stehen auf Lücke

c) Es laufen die folgenden Reaktionen ab:



Da sich die Drücke wie die Teilchenzahlen verhalten, kann man mit ihnen wie mit Teilchenzahlen rechnen bzw. man nimmt ein Gefäß von der Größe an, daß es 150 mol SF<sub>4</sub> und 90 mol F<sub>2</sub> enthält und die angegebenen Partialdrücke aufweist.

Bei der Reaktion entstehen SF<sub>6</sub> und S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> und es kann noch unverbrauchtes SF<sub>4</sub> aber kein F<sub>2</sub> vorhanden sein.

Es sei x die Stoffmenge SF<sub>4</sub>, y die von SF<sub>6</sub> und z die von S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> nach der Reaktion. Dann ergibt sich das folgende Gleichungssystem:

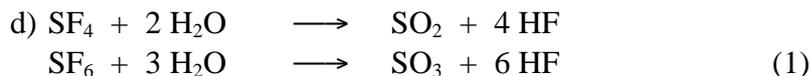
$$\begin{aligned} x + y + z &= 135 \text{ mol} && \text{(wegen des neuen Gesamtdrucks von 135 mbar)} \\ x + y + 2z &= 150 \text{ mol} && \text{(wegen der Gesamtmenge des Schwefels)} \\ y + z &= 90 \text{ mol} && \text{(wegen der Menge des umgesetzten Fluors)} \end{aligned}$$

Die Auflösung dieses Gleichungssystems ergibt

$$x = 45 \text{ mol} \quad y = 75 \text{ mol} \quad z = 15 \text{ mol.} \quad (\Sigma = 135 \text{ mol})$$

Da sich die Partialdrücke wie die Stoffmengen verhalten und ein Gesamtdruck von

$$\begin{array}{lll} 135 \text{ mbar vorliegt, gilt} & \mathbf{p(\text{SF}_4)} = \mathbf{45 \text{ mbar}} & \text{(Es gibt auch einfachere} \\ & \mathbf{p(\text{SF}_6)} = \mathbf{75 \text{ mbar}} & \text{Überlegungen, die zu diesem} \\ & \mathbf{p(\text{S}_2 \text{F}_{10})} = \mathbf{15 \text{ mbar}} & \text{Ergebnis führen)} \end{array}$$



Es ist  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  und mit den angegebenen Werten

$$\begin{aligned} \Delta G(1) &= \{-395,7 + 6 \cdot (-273,3) - [-1220,5 + 3 \cdot (-241,8)]\} \text{kJ/mol} \\ &\quad - \{298 \cdot [256,8 + 6 \cdot 173,8 - (291,5 + 3 \cdot 188,8)]\} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

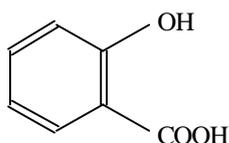
$$\Delta G(1) = \{-89,6 - 131,6\} \text{ kJ/mol} \quad \Delta G(1) = \mathbf{-221,2 \text{ kJ/mol.}}$$

Nach diesem Ergebnis kann die Reaktion spontan ablaufen bis zu einem Gleichgewicht, das weit auf der Seite der Produkte liegt. Da diese Reaktion aber kaum abläuft, muß sie kinetisch gehemmt sein, d.h. die Anregungsenergie ist sehr hoch.

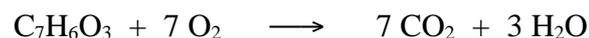
Die räumliche Anordnung in den Molekülen unterstreicht das chemische Verhalten. Während im SF<sub>4</sub> ein freies Elektronenpaar nach außen ragt und einen guten Angriffspunkt darstellt, ist das Schwefelatom im unpolaren SF<sub>6</sub> nach außen durch Fluoratome abgeschirmt.

## Lösung Aufgabe 1.6

a)



entspricht C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.



(Die folgenden Ergebnisse sind immer gleich auf die unverdünnte Lösung umgerechnet)

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d.$$

$$c_0 = 7,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad E = 0,259$$

⇒

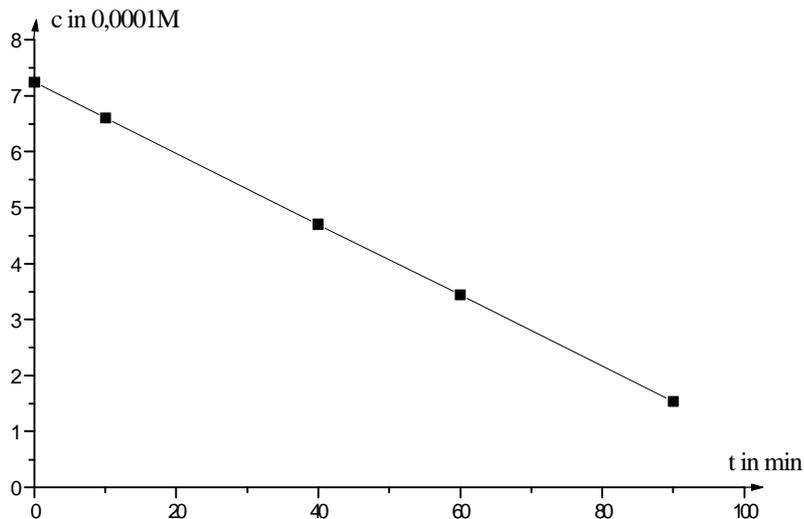
$$\epsilon \cdot d = E_0/c_0$$

$$\epsilon \cdot d = 358 \text{ M}^{-1}.$$

Lösungen 3.Runde, Klausur 1

Mit  $c = E/( \cdot d)$  ergibt sich für die einzelnen Werte von  $t$

t in min	0	10	20	60	90
c(Salicylsäure) in $10^{-4}$ M in der unverdünnten Lösung	7,24	6,60	4,70	3,44	1,54



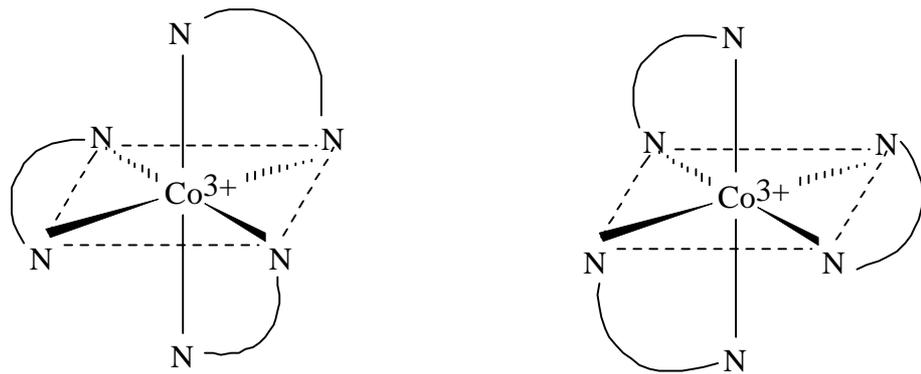
Zeichnet man  $c = f(t)$ ,  
erkennt man, daß es sich um eine Gerade handelt:  
 $c = c_0 - k \cdot t$ .  
Damit liegt eine **Reaktion 0.Ordnung** vor.

- b) Aus den Wertepaaren ( $t/c$ ) der Geraden kann die Steigung errechnet werden. Es ergibt sich als Mittelwert  $m = - 6,35 \cdot 10^{-6}$ . Damit ist  $k = 6,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{min}^{-1}$  und für die gesuchte Konzentration ergibt sich  $c_{30} = (7,24 \cdot 10^{-4} - 30 \cdot 6,35 \cdot 10^{-6})\text{M}$   **$c_{30} = 5,33 \cdot 10^{-4}\text{M}$ .**
- c) Die Sauerstoffkonzentration in der Lösung ist auf 1/5 gesunken. Damit sinkt auch die Geschwindigkeitskonstante bezogen auf die Salicylsäurekonzentration auf 1/5:  $k(\text{in Luft}) = 0,2 \cdot k(\text{in reinem Sauerstoff})$   
 $\Rightarrow c_{40} = (7,24 \cdot 10^{-4} - 40 \cdot 0,2 \cdot 6,35 \cdot 10^{-6})\text{M}$   **$c_{40} = 6,73 \cdot 10^{-4}\text{M}$ .**

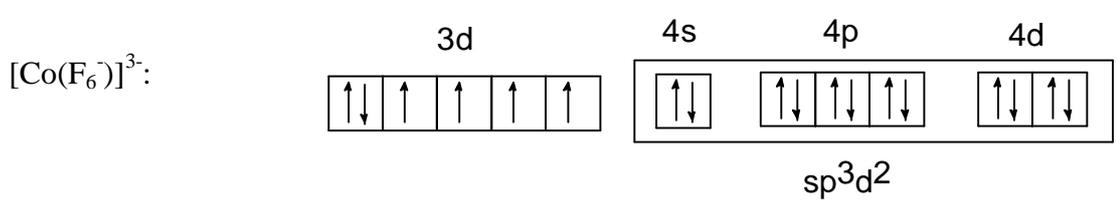
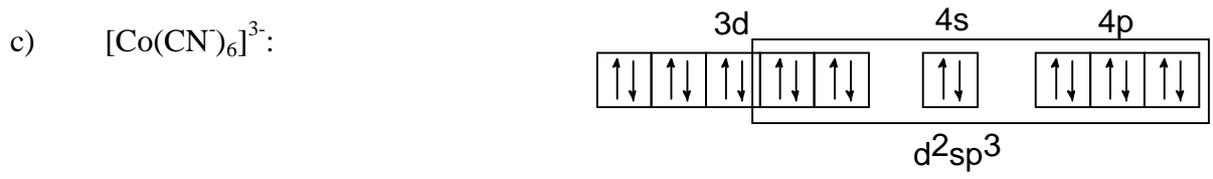
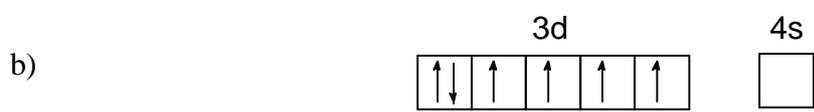
### Lösung zu Aufgabe 1.7

- a)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$   
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

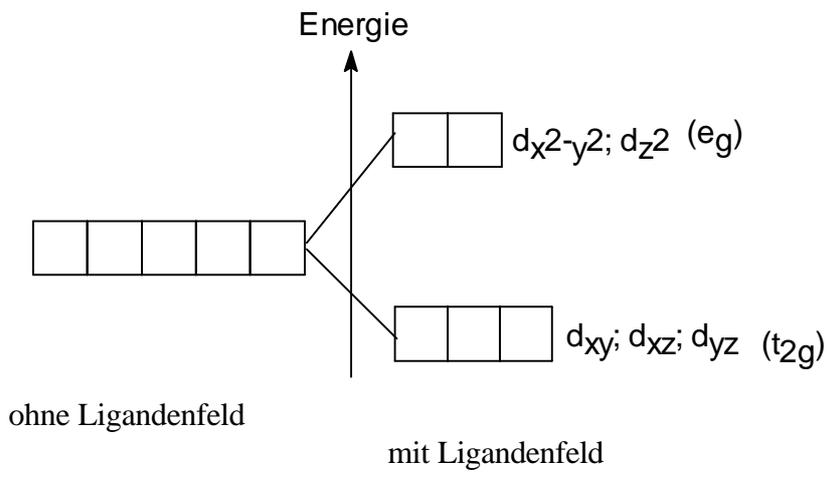
Lösungen 3.Runde, Klausur 1



N N stellt dabei jeweils ein Molekül Ethylendiamin ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) dar.



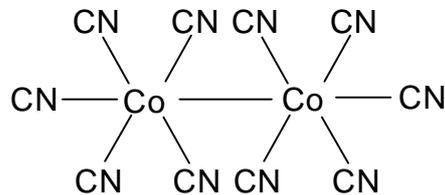
d)



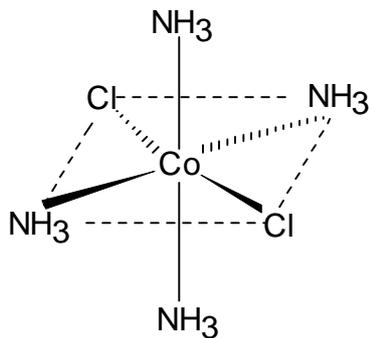
- starkes Ligandenfeld (z.B. CN) = große Aufspaltung,  $t_{2g}$  Orbitale werden vor den  $e_g$ -Orbitalen – auch doppelt (!) – besetzt. (Paarungsenergie kleiner als die Energiedifferenzen der Aufspaltung)  
Mit 6 Elektronen bildet sich daher ein low-spin Komplex bei dem alle Elektronen auch gepaart vorliegen, → Diamagnetismus.
- schwaches Ligandenfeld (z.B. F<sup>-</sup>) = geringe Aufspaltung, die Orbitale werden zuerst einfach besetzt (Paarungsenergie größer als Energiedifferenz der Aufspaltung)  
Es liegt somit ein high-spin Komplex mit 4 ungepaarten Elektronen vor,  
→ Paramagnetismus.

e) Der Komplex setzt sich aus zwei quadratisch-pyramidalen Fragmenten zusammen. Die Orbitalaufspaltung der Fragmente läßt sich folgendermaßen ableiten: Vier Liganden nähern sich dem Zentralatom auf den x- und y-Achsen (starke Anhebung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals), ein Ligand auf der z-Achse (Anhebung des  $d_z^2$ -Orbitals). Die  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -Orbitale liegen wie im Falle eines oktaedrischen Komplexes tiefer und werden im starken Ligandenfeld doppelt besetzt, ein Elektron besetzt das  $d_z^2$ -Orbital ( $[\text{Co}^{2+}(\text{CN})_5]^{3-}$ , starkes Ligandenfeld, sieben Elektronen). Durch Bildung einer Co-Co-Metallbindung erfolgt Spinpaarung der ungepaarten Elektronen.

Struktur:

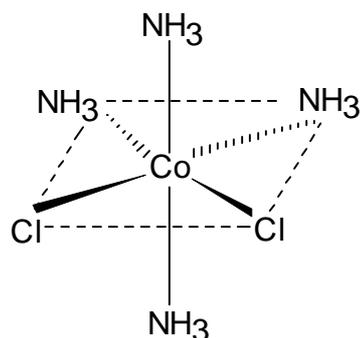


f) Die Komplexe sind cis-trans Isomere:



cis-Isomer

(dunkelgrün) <sup>1)</sup>



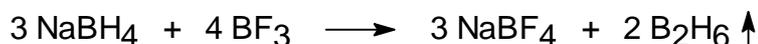
trans-  
Isomer

(blau-violett) <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Farben nicht ableitbar

### Lösung zu Aufgabe 1.8.

a) A:  $B_2H_6$  (Diboran)



b)

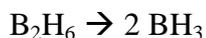


Bindungsbeschreibungen von  $B_2H_6$ :

Elektronenmangelverbindungen; Mehrzentren-Bindungen über B-H-B-Brücken;  
Ebene der B-H-B-Brücken senkrecht auf  $BH_2$ -Ebene.

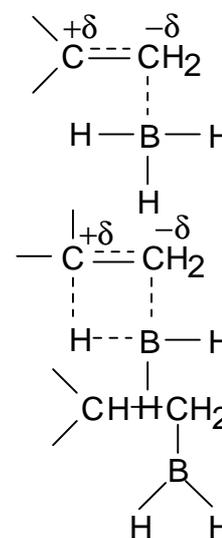
c) B:  $[(H_3C)_2CH-CH_2]_3B$   
C:  $(H_3C)_2CH-CH_2OH$

d) Mechanismus der Hydroborierung



Anlagerung des elektroarmen Bors an  $\pi$ -elektronenreiches C-Atom der Doppelbindung

Sowohl das Bor als auch der Wasserstoff addieren sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome im Übergangszustand.

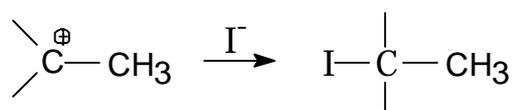


Die Bildung der C-H-Bindung verläuft dabei synchron mit der Spaltung der B-H-Bindung. Die Orientierung der B-H-Addition führt zu anti-Markownikow-Produkten.

e) (Hauptprodukt: D)  $(CH_3)_2C-CH_2I$

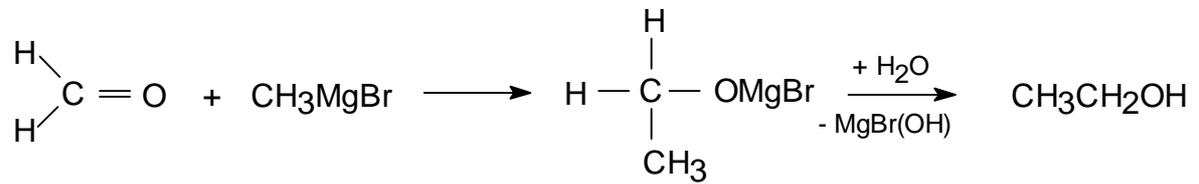
f) Bildung des tertiären Kations als stabileres Carbenium-Ion (im Gegensatz zum primären Kation):

elektrophile Addition:  
Markownikow-Addition

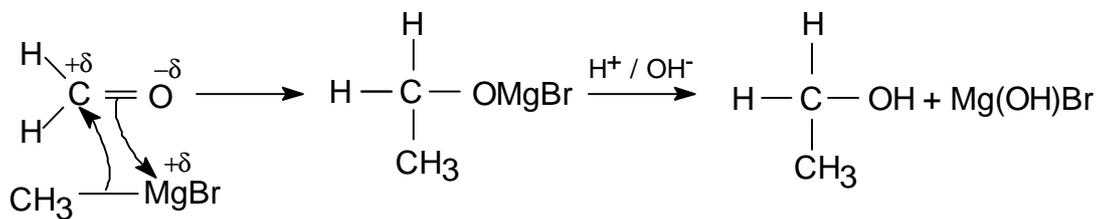


**Lösung zu Aufgabe 1.9**

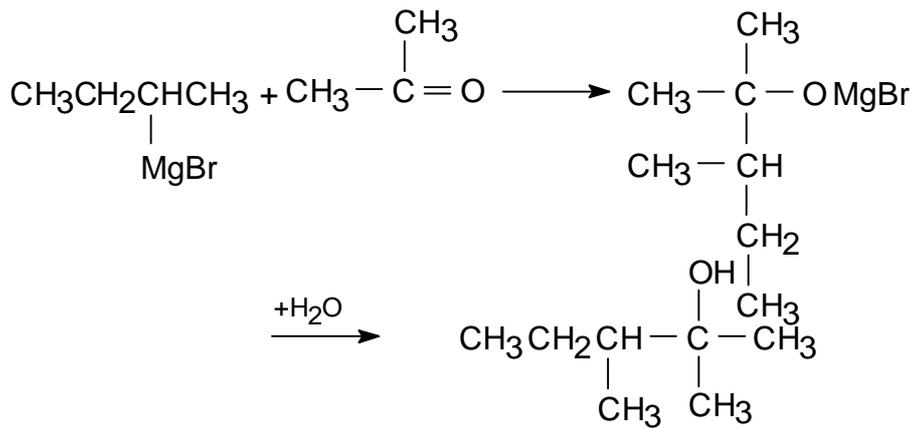
a)



b)



c)

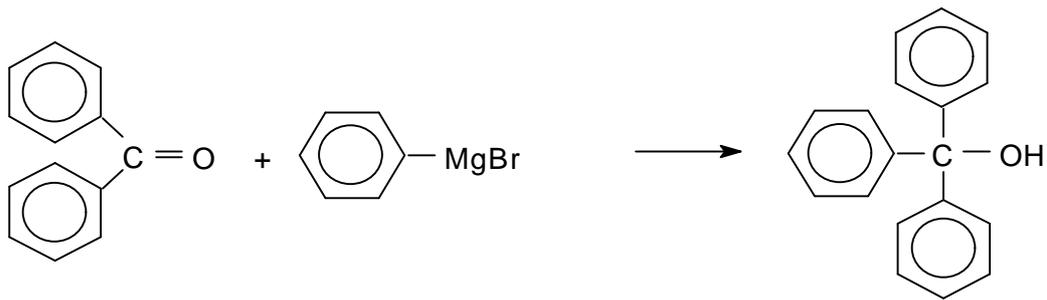


2,3-Dimethyl-2-pentanol

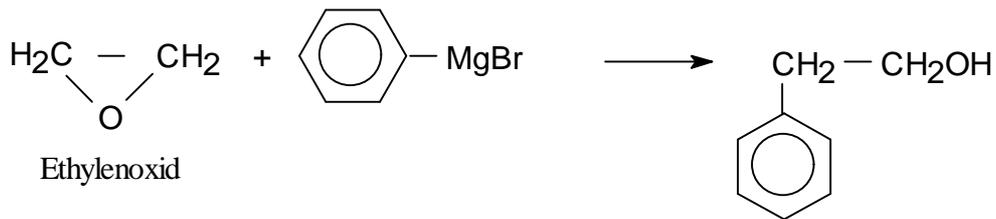
d)



2-Methylpropanal      2-Propylmagnesiumbromid



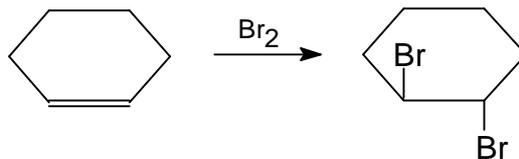
Diphenylacetone    Phenylmagnesiumbromid



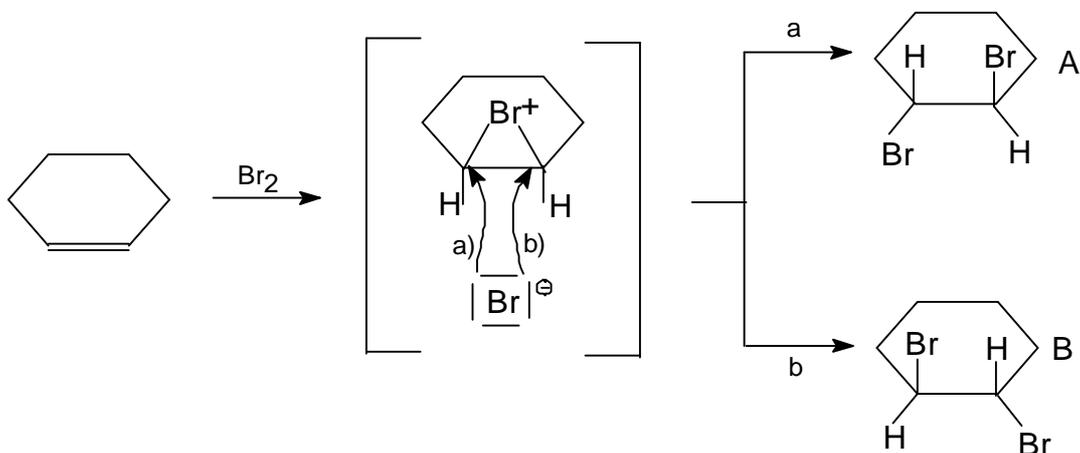
Ethylenoxid

### Lösung zu Aufgabe 1.10

a) Addition von Brom an die Doppelbindung:



b)



Rückseitenangriff unter Öffnung des cyclischen Bromoniumions führt zur Bildung der beiden Enantiomere A und B.

c)    A: (1R, 2R)-1,2-Dibromo-Cyclohexan            B: (1S, 2S)-1,2-Dibromo-Cyclohexan

d) Beide Verbindungen stehen wie Bild und Spiegelbild zueinander und sind nicht deckungsgleich. Sie sind Enantiomere.

e) Nein, da ein racemisches Gemisch beider Stereoisomere vorliegt.

## Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

### Lösung Aufgabe 2.1

Die Stoffmenge des entstehenden Gases beträgt  $n(\text{Gas}) = \frac{96800 \cdot 221 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 298} \text{ mol}$

$n(\text{Gas}) = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  (\*),  $m(\text{Gas}) = 0,380 \text{ g}$ ,  $M(\text{Gas}) = \frac{m(\text{Gas})}{n(\text{Gas})} = 44,01 \text{ g/mol}$

Das Gas ist  $\text{CO}_2$ .

#### 1. Experiment

Die Rotfärbung mit KSCN deutet auf Eisenionen in den Verbindungen A, B, D, E hin.

Versetzen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{OH}^-$

Versetzen mit  $\text{NH}_3$ :  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

Lösen in HCl:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$

Zugabe von KSCN:  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$

#### 2. Experiment

Reaktion  $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$

Stoffmenge( $\text{MnO}_4^-$ )  $43,15 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,02 \text{ L} = 8,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Stoffmenge( $\text{Fe}^{2+}$ )  $5 \cdot \text{Stoffmenge}(\text{MnO}_4^-) = 5 \cdot 8,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

nach (\*) Stoffmenge( $\text{CO}_2$ )  $= 10 \cdot 8,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$\Rightarrow \text{A} = \text{FeCO}_3$     **B = FeSO<sub>4</sub>**    **C = CO<sub>2</sub>**    **D = Fe(OH)<sub>3</sub>**    **E = FeCl<sub>3</sub>**

### Lösung Aufgabe 2.2

Zur Lösung des Problems kann man sich das folgende Gedankenexperiment vorstellen:

1. Zuerst wird zu den 20 mL der  $\text{Ag}^+$ -Lösung soviel HCl gegeben, daß praktisch alles  $\text{Ag}^+$  als AgCl ausfällt.
2. Danach wird die restliche Menge HCl hinzugegeben. Ein Teil des AgCl wird sich sicher auflösen. Man berechnet dann, wie groß die aufgelöste Menge AgCl höchstens sein wird. Ist diese Menge kleiner als die in 1. berechnete AgCl-Menge, so bleibt ein Niederschlag erhalten, bzw. es bildet sich beim Zusammengeben der beiden Lösungen ein Niederschlag.

Zu 1.: 20 mL  $\text{Ag}^+$ -Lösung enthalten  $0,1 \text{ M} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,002 \text{ mol Ag}^+$ . Es bilden sich also 0,002 mol AgCl.

Ursprünglich waren  $6 \text{ M} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,600 \text{ mol Cl}^-$  vorhanden, durch die Bildung von AgCl verbleiben noch  $0,600 \text{ mol} - 0,002 \text{ mol} = 0,598 \text{ mol Cl}^-$ .

Zu 2.: Ohne weitere Reaktion ergeben diese 0,598 mol  $\text{Cl}^-$  in den nach dem Zusammengießen

vorhandenen 120 mL eine Konzentration von  $c_0(\text{Cl}^-) = 0,598/0,120 \text{ M}$ . Da ein Teil davon zu  $[\text{AgCl}_2]^-$  reagiert, wird im Gleichgewicht  $c(\text{Cl}^-) < 0,598/0,120 \text{ M} < 5 \text{ M}$  sein.

$$\text{Nun ist } K_K = \frac{c([\text{AgCl}_2]^-)}{c(\text{Cl}^-)} \Rightarrow c([\text{AgCl}_2]^-) = K_K \cdot c(\text{Cl}^-) < 1 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \text{ M} .$$

$$\text{Dann ist die Stoffmenge } [\text{AgCl}_2]^- \text{ in } 120\text{mL: } n([\text{AgCl}_2]^-) < 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 0,120 \text{ L} \\ n([\text{AgCl}_2]^-) < 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} .$$

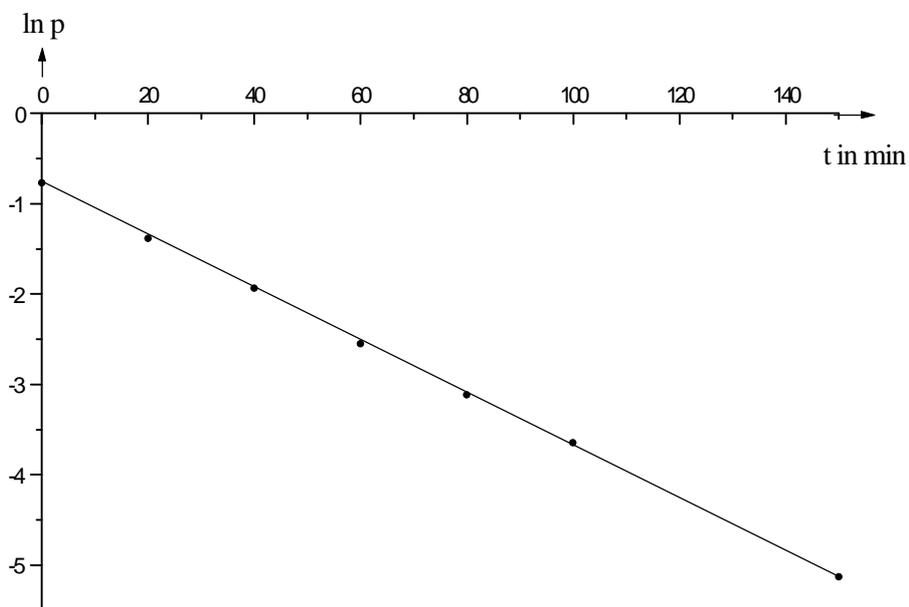
Es lösen sich also höchstens  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  der vorhandenen  $0,002 (= 2000 \cdot 10^{-6}) \text{ mol}$   $\text{AgCl}$  auf, d.h. die überwiegende Menge des  $\text{Ag}^+$  wird beim Zusammengießen der Lösungen ausfallen.

### Lösung Aufgabe 2.3

- a) Für eine Reaktion 1.Ordnung gilt:  $c = c_0 \cdot e^{-kt}$ .  
Da bei Gasen  $p$  proportional  $c$  ist, gilt ebenfalls  $p = p_0 \cdot e^{-kt} \Rightarrow \ln p = -kt + \ln p_0$

Zeichnet man  $\ln p$  als Funktion von  $t$  und es ergibt sich eine Gerade mit negativer Steigung, so liegt eine Reaktion 1.Ordnung vor. Die Konstante  $k$  läßt sich aus der Steigung der erhaltenen Geraden ermitteln. (Ebenso kann man  $\ln(p/p_0)$  als Funktion von  $t$  zeichnen und erhalte eine Gerade durch den Nullpunkt mit  $m = -k$ )

t in min	0	20	40	60	80	100	150
lnp	-0,77	-1,39	-1,94	-2,55	-3,12	-3,65	-5,13



Es handelt sich offensichtlich um eine Reaktion 1.Ordnung.

b)  $t_{1/2} = \ln 2 / k$

k kann aus der in a) aufgestellten Wertetabelle ermittelt werden:  $k = 0,030 \text{ min}^{-1}$

$\Rightarrow t_{1/2} = 23,1 \text{ min.}$

(nimmt man nicht den Mittelwert der Steigung sondern nur den aus zwei Wertepaaren ermittelten Wert, ergeben sich Abweichungen)



Für eine Reaktion 2.Ordnung gilt:  $c^{-1} = k \cdot t + c_0^{-1}$ .

Mit den gegebenen Zahlen ergibt sich  $c_{30}^{-1} = (0,020 \cdot 30 \cdot 60 + 0,050^{-1}) \text{ M}^{-1}$   
 $c_{30}^{-1} = 56$   $c_{30} = 0,018 \text{ M}$

d) Der Druck wird mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung ermittelt, wobei aber darauf zu achten ist, daß das Volumen V in  $\text{m}^3$  anzugeben ist.

Es ist  $c_0(\text{NOCl}) = 0,050 \text{ mol/L}$  und  $c_{30}(\text{NOCl}) = 0,018 \text{ mol/L}$ , d.h.  $0,032 \text{ mol/L NOCl}$  haben sich umgesetzt zu  $0,032 \text{ mol/L NO}$  und  $0,016 \text{ mol/L Cl}_2$ .

Die Gesamtkonzentration an Gasen beträgt demnach  $0,066 \text{ mol/L} = 66 \text{ mol/m}^3$ .

$p = n \cdot R \cdot T / V$  mit  $n/V = c_{30}(\text{gesamt}) = 66 \text{ mol/m}^3$  und  $T = 298\text{K}$ ,  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$   
 ergibt sich  **$p_{30} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$**  (1637 hPa)

## Lösung Aufgabe 2.4

Bei der Elektrolyse entstehen Wasserstoff und Sauerstoff, es wird Wasser elektrolysiert. Dabei entsprechen 2 mol Elektronen 1 mol Wasser. Bei der Berechnung der elektrolysierten Wassermasse stellt man fest, daß diese kleiner ist als die Masse von 35,2 g, die aus der Lösung entfernt wurden. Es muß also noch Kaliumhydroxid, allerdings in der Form von  $\text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ausgefallen sein und darüber eine gesättigte Lösung vorliegen. Diese Masse des ausgefallenen  $\text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  muß in Masse KOH und Masse  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeteilt werden, um herauszufinden, wieviel Wasser und wieviel KOH nun noch in der Lösung verblieben sind. Mit dem Ergebnis läßt sich der Gehalt an KOH in der Lösung angeben und aus den gegebenen Daten über die Löslichkeit für KOH die Temperatur T bestimmen.

Masse des elektrolysierten Wassers:  $Q = I \cdot t$   $Q = 216 \cdot 10^3 \text{ C}$   
 das entspricht  $Q/F = 216 \cdot 10^3 \text{ C} / (96487 \text{ C/mol}) = 2,24 \text{ mol Elektronen}$   
 das entspricht 1,12 mol  $\text{H}_2\text{O}$  das sind 20,1 g Wasser.

Analyse des abgeschiedenen Kaliumhydroxids:

Es wurden  $35,2\text{g} - 20,1\text{g} = 15,1 \text{ g KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 92,10 \text{ g/mol}$ ) abgeschieden.

Das sind  $\frac{15,1\text{g}}{92,10\text{g/mol}} \cdot M(\text{KOH}) = 9,2 \text{ g KOH}$  und  
 $\frac{15,1\text{g}}{92,10\text{g/mol}} \cdot 2 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 5,9 \text{ g H}_2\text{O}$ .

Berechnung des Massengehaltes von KOH:

Es liegen noch  $m(\text{H}_2\text{O}) = 100,0\text{g} - 20,1\text{g} - 5,9\text{g} = 74,0\text{g H}_2\text{O}$  vor.

Es liegen noch  $m(\text{KOH}) = 100,0\text{g} - 9,2\text{g} = 90,8\text{g KOH}$  vor.

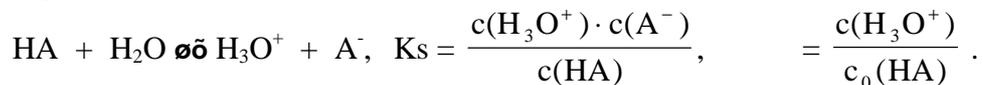
Gehalt an KOH (w/w) =  $100\% \cdot m(\text{KOH}) / (m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{KOH})) = 55,1\% \text{ (w/w)}$

Die Temperatur T errechnet sich nach den Löslichkeitsangaben

$$T = (273 + 20 + \frac{55,1 - 52,8}{55,8 - 52,8} \cdot 10) \text{ K} \quad \mathbf{T = 301 \text{ K} (= 28^\circ\text{C})}$$

## Lösung Aufgabe 2.5

Für alle Teilaufgaben ist die Gleichung für das Protolysegleichgewicht von entscheidender Bedeutung:



a)  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCOO}^-) = x$  und  $c(\text{HCOOH}) = c_0 - x$  eingesetzt ergibt

$$1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = \frac{x^2}{0,5 \text{ mol/L} - x} \quad x = 9,32 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \mathbf{pH = 2,0}$$

$$x_1 = x/0,5 \text{ mol/L} \quad x_1 = 1,9 \cdot 10^{-2}$$

Eine analoge Rechnung für Essigsäure ergibt

$$x = 2,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \mathbf{pH = 2,5} \quad x_2 = 5,9 \cdot 10^{-3}$$

b) 34,5 g Ameisensäure entsprechen  $34,5/46 = 0,75 \text{ mol}$ .

Damit haben sowohl Essigsäure als auch Ameisensäure eine Konzentration  $c_0 = 0,5 \text{ mol/L}$ .

Die Wasserstoffionen der Lösung stammen aus der Ameisensäure und aus der Essigsäure.

Es sei  $\alpha_1$  der Protolysegrad von Ameisensäure,  $\alpha_2$  der von Essigsäure.

Dann ergibt sich für die Konzentrationen

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha_1 \cdot c_0 + \alpha_2 \cdot c_0$$

$$c(\text{HCOO}^-) = c_0 \cdot \alpha_1 \quad c(\text{HCOOH}) = c_0 \cdot (1 - \alpha_1)$$

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_0 \cdot \alpha_2 \quad c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_0 \cdot (1 - \alpha_2)$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung für das MWG ein, so erhält man

$$K_s(\text{Ameisensäure}) = \frac{(0,5\alpha_1 + 0,5\alpha_2) \cdot 0,5\alpha_1}{0,5 \cdot (1 - \alpha_1)} \quad (*)$$

$$K_s(\text{Essigsäure}) = \frac{(0,5\alpha_1 + 0,5\alpha_2) \cdot 0,5\alpha_2}{0,5 \cdot (1 - \alpha_2)}$$

Wie in Aufgabenteil a) gezeigt, ist bei diesen Konzentrationen  $\alpha_1 \approx 1$ .

Man erhält dann mit dieser Abschätzung durch Division

$$\frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad \alpha_2 = 0,0994 \cdot \alpha_1 \quad \text{bzw.} \quad \alpha_1 = 10,06 \cdot \alpha_2$$

Eingesetzt in (\*) ergibt sich  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = (c_1 + c_2) \cdot c_0$

$$c_1 = 1,79 \cdot 10^{-2} \quad c_2 = 1,78 \cdot 10^{-3}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 9,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 2,0$$

- c) 21,42 g entsprechen 0,21 mol. Damit ergibt sich für die Konzentration der Säure  $c_0 = 0,15 \text{ mol/L}$ .

Es ist  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-) = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$  und  $c(\text{HA}) = (0,15 - 10^{-\text{pH}}) \text{ mol/L}$ .

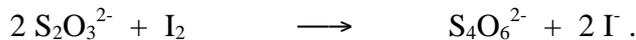
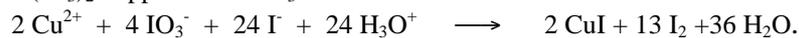
$$K_s = \frac{(10^{-2,82} \text{ mol/L})^2}{0,15 \text{ mol/L} - 10^{-2,82}} \quad K_s = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{pKs} = 4,81 \text{ Lösung}$$

## Lösung Aufgabe 2.6

- a) Iodid reduziert sowohl  $\text{Cu}^{2+}$ - als auch  $\text{IO}_3^-$ -Ionen:



Man kann diese beiden Gleichungen auch so zusammenfassen, daß entsprechend der Formel des eingesetzten Salzes  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  doppelt soviel  $\text{IO}_3^-$ -Ionen wie  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen reduziert werden:



- b) Aus der zusammengefaßten Gleichung oder auch durch entsprechende Kombination der ersten beiden Einzelgleichungen ergibt sich, daß bei der Reduktion von 1 mol  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  6,5 mol  $\text{I}_2$  entstehen, die wiederum 13 mol  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  äquivalent sind.

Verbrauchte Stoffmenge Thiosulfat:  $8,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1001 \text{ mol}$

Ausgangsstoffmenge Kupferionen:  $8,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1001 \text{ mol} : 13$

Kupferionenkonzentration :  $\frac{8,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1001}{20,00 \cdot 10^{-3} \cdot 13} \text{ M} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$

- c)  $K_L = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{IO}_3^-)$  mit  $c(\text{IO}_3^-) = 2 \cdot c(\text{Cu}^{2+})$

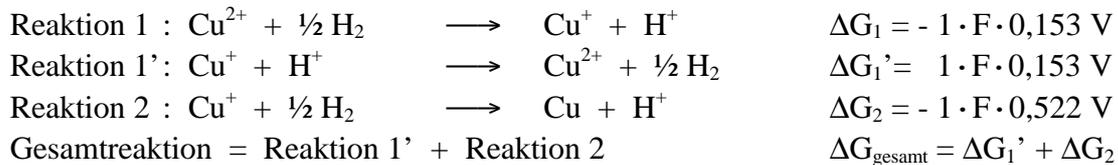
$$K_L = 4 \cdot c^3(\text{Cu}^{2+}) \quad K_L = 1,40 \cdot 10^{-7} \text{ M}^3.$$

## Lösung Aufgabe 2.7

Für die Aufgabenteile a) und b) ist es nötig zu wissen, daß sich die Standardpotentiale auf eine Messung gegenüber einer Wasserstoffhalbzelle beziehen. Rechnet man  $\Delta G = -z \cdot F \cdot E^0$  aus, so bezieht sich dieser Wert auf eine Reaktion mit Wasserstoff.

- a) Man kann die Reaktion  $2 \text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$  in zwei Einzelreaktionen zerlegen und für diese  $\Delta G$  berechnen. Dann fügt man die Einzelreaktionen zusammen und überprüft,

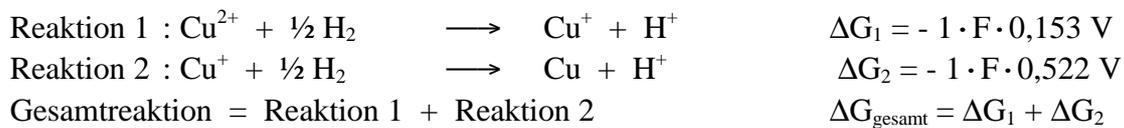
ob das dafür berechnete  $\Delta G < 0$  ist.



$$\Delta G_{\text{gesamt}} = -F \cdot (0,522 - 0,153) \text{ V} = -35,60 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{\text{gesamt}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Die Reaktion kann freiwillig ablaufen.}$$

b) Auch diese Reaktion ( $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Cu} + 2 \text{H}^+$ ) läßt sich aus zwei Reaktionen zusammensetzen:



$$\Delta G_{\text{gesamt}} = -F \cdot (0,153 + 0,522) \text{ V} . \quad \text{Außerdem ist } \Delta G_{\text{gesamt}} = -2 \cdot F \cdot E_3^\circ$$

$$\Rightarrow 0,675 \text{ V} = 2 \cdot E_3^\circ, \quad E_3^\circ = 0,338 \text{ V.}$$

c) Es ist  $E^\circ(\text{CuBr}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Cu}^+)$

Da bei dem Standardpotential  $c(\text{Br}^-) = 1 \text{ M}$  ist, errechnet sich  $c(\text{Cu}^+) = K_L/1\text{M}$ .

$$E^\circ(\text{CuBr}/\text{Cu}) = 0,522 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln 5,22 \cdot 10^{-9}$$

$$E^\circ(\text{CuBr}/\text{Cu}) = 0,032 \text{ V}$$

d) Bei galvanischen Zellen und auch bei Elektrolysezellen ist die Elektrode Kathode, an der negative Ladung in den Elektrolyten eintritt (= positive Ladung den Elektrolyten verläßt). Hier fließen, wie man an der Polung am Meßinstrument sieht, Elektronen durch den Leiter zur Kupferelektrode, die somit als Kathode bezeichnet wird.

Es ist  $U = \Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$ .

$$0,033 \text{ V} = E(\text{CuBr}/\text{Cu}) - 0,242 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad E(\text{CuBr}/\text{Cu}) = 0,033 \text{ V} + 0,242 \text{ V} = 0,275 \text{ V}$$

$$E(\text{CuBr}/\text{Cu}) = E(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Cu}^+) \quad \text{siehe auch } *$$

$$0,275 \text{ V} = 0,522 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln c(\text{Cu}^+) \quad \Rightarrow \quad c(\text{Cu}^+) = 6,64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$c(\text{Br}^-) = K_L/c(\text{Cu}^+)$$

$$c(\text{Br}^-) = 7,83 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$\begin{aligned} (* \text{ oder } E(\text{CuBr}/\text{Cu}) &= E(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{K_L}{c(\text{Br}^-)} \\ &= E(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln K_L - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Br}^-) \end{aligned}$$

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

$$\begin{aligned}
 &= E^\circ(\text{CuBr}/\text{Cu}) - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Br}^-) \\
 &= 0,032 \text{ V} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Br}^-) \quad \text{und damit} \\
 0,275 \text{ V} &= 0,032 \text{ V} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Br}^-) \quad \text{usw.)}
 \end{aligned}$$

Wegen des gerundeten Wertes für  $E^\circ(\text{CuBr}/\text{Cu})$  führt dieser Weg zum Ergebnis  $c(\text{Br}^-) = 7,76 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .  
 Noch einfacher ist es, zuerst e) zu lösen und die gemessene Spannung in die Gleichung einzusetzen)

e) Gemessene Spannung  $U = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$ .

$$U = E(\text{CuBr}/\text{Cu}) - 0,242 \text{ V}$$

$$U = [E(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Cu}^+)] - 0,242 \text{ V} \quad \text{mit } c(\text{Cu}^+) = K_L/c(\text{Br}^-)$$

$$U = [0,522 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln (5,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}/c(\text{Br}^-))] - 0,242 \text{ V}$$

$$U + 0,242 \text{ V} = 0,522 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln 5,2 \cdot 10^{-9} - \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{ V} \cdot \ln c(\text{Br}^-)$$

$$U + 0,210 \text{ V} = -0,0257 \text{ V} \cdot \ln c(\text{Br}^-)$$

$$\ln c(\text{Br}^-) = -(U + 0,210 \text{ V})/0,0257 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad c(\text{Br}^-) = e^{-(U + 0,210 \text{ V})/0,0257 \text{ V}}$$

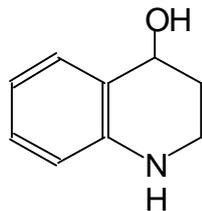
(Setzt man hier  $U = 0,033 \text{ V}$  ein, ergibt sich ebenfalls  $c(\text{Br}^-) = 7,83 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .)

**Lösung Aufgabe 2.8.**

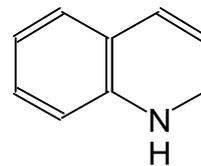
a)

A:  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$  (Glycerin)

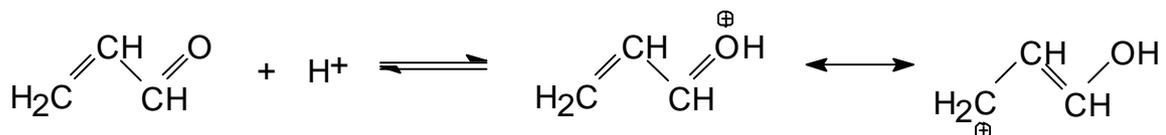
B:



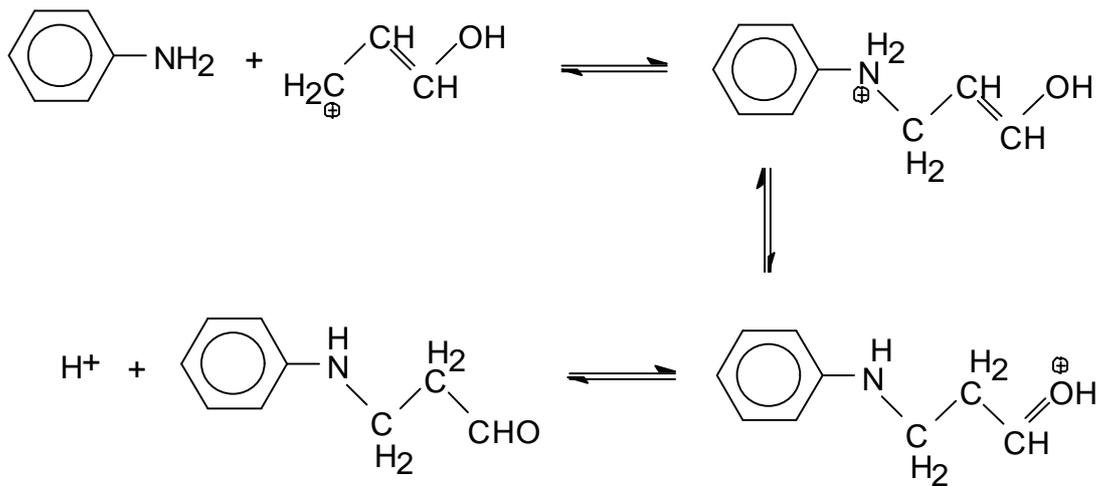
C:



b)

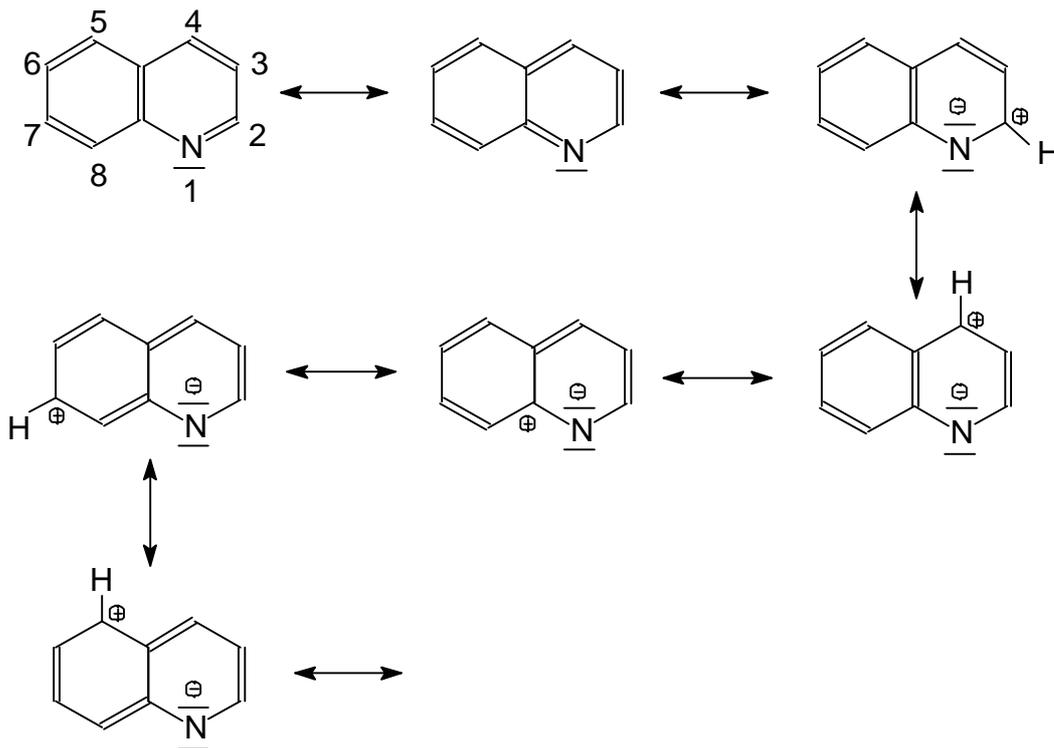


Lösungen 3.Runde, Klausur 2



c) Oxidation bzw. Dehydrierung

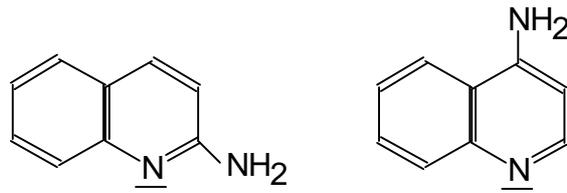
d) Insgesamt ist die Reaktivität von Chinolin im Vergleich zu Naphtalin gegenüber elektrophilen Angriffen desaktiviert:



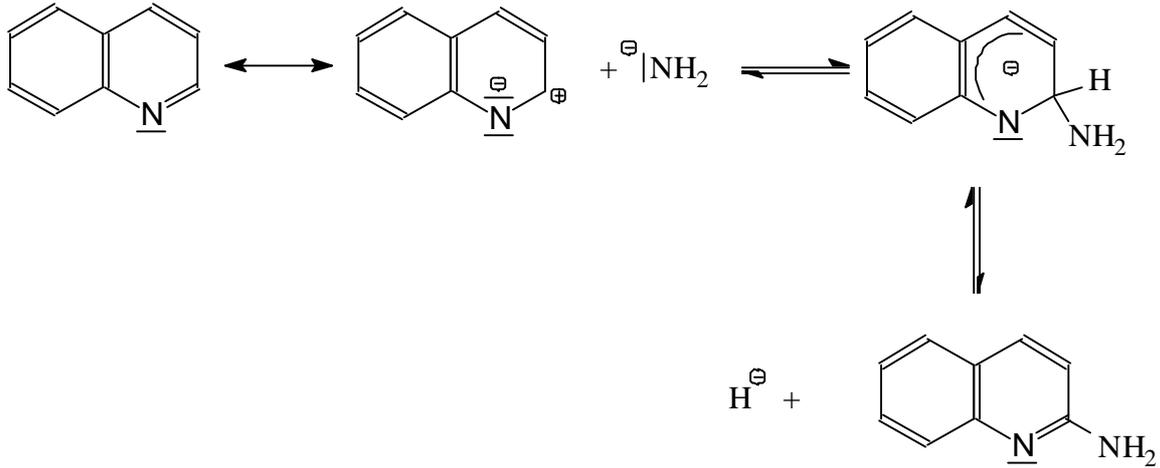
Danach sind die Positionen C2, C4 und weniger C5, C7 durch positive Teilladungen der jeweils zu durchlaufenden Übergangszustände einem elektrophilen Angriff gegenüber stark desaktiviert. Bevorzugt werden aber bei einem elektrophilen Angriff Wasserstoffatome an C6 und C8 substituiert.

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

e)

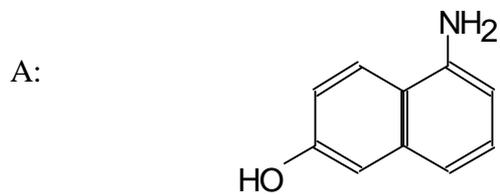


f) (Beispiel für nucleophilen Angriff)

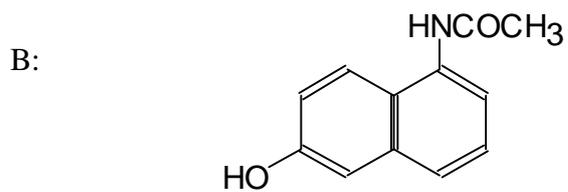


Lösung Aufgabe 2.9.

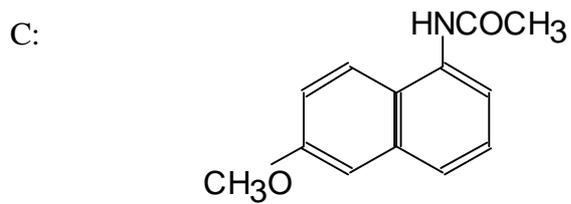
a)



X:  $\text{KHSO}_3$



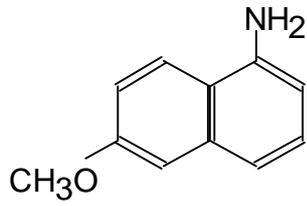
Y:  $\text{CH}_3\text{COOH}$



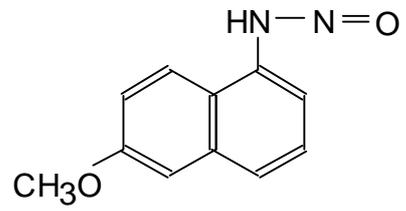
Z: z.B.  $\text{HCH}_3\text{SO}_4$

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

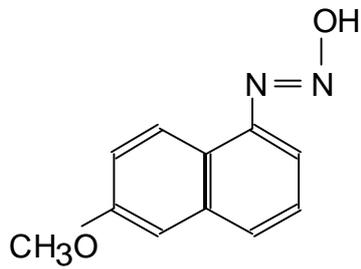
D:



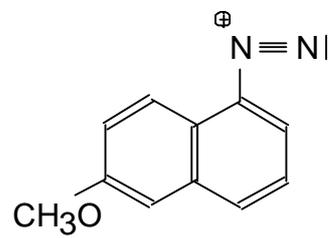
E:



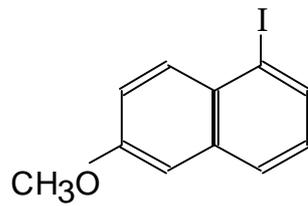
F:



G:



H:



b) A: 5-Amino-2-hydroxynaphthalin

D: 5-Amino-2-metoxynaphthalin

H: 5-Iodo-2-metoxynaphthalin

**Lösung Aufgabe 2.10.**

a) diastereotop

b) homotop

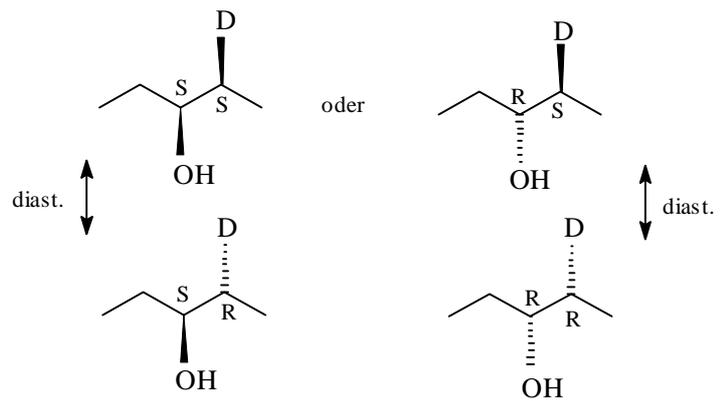
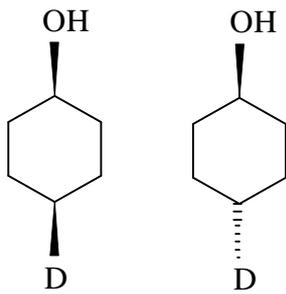
c) enantiotop

d) diastereotop

Die beiden deuterierten Moleküle sind zwar achiral aber Diastereomere

e) diastereotop

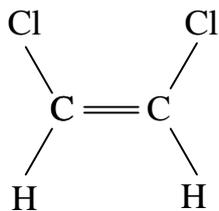
Durch Einführen von D an C2 wird auch das mittlere C3 asymmetrisch: Diastereomere



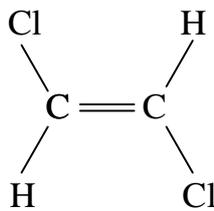
## Die Lösungen der vierten Runde

### Lösung Aufgabe 1

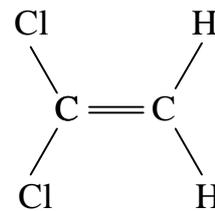
1.1



I



II

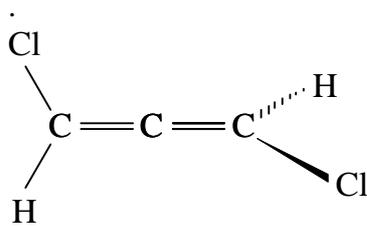


III

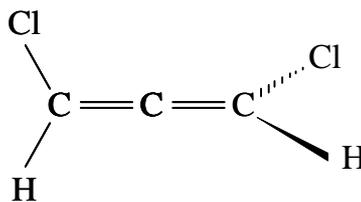
I und II sind Stereoisomere (Diastereomere), es handelt sich um cis - trans - (Z,E-) Isomerie,

I und III sind Strukturisomere (Konstitutionsisomere) wie auch II und III.

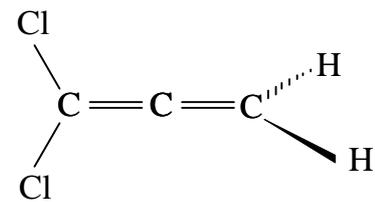
1.2



IV



V



VI

IV und V sind Enantiomere

IV und VI sind ebenso Diastereomere wie V und VI.

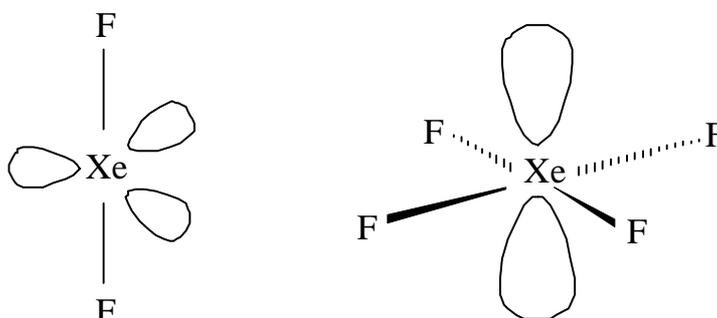
1.3. Cis-trans- (Z,E-) Isomerie tritt immer dann auf, wenn n gerade ist, optische Isomerie immer dann, wenn n ungerade ist.

Der geometrische Hintergrund ist, daß bei geradem n die  $\pi$ -Elektronenwolken der endständigen C=C -Gruppen in einer Ebene liegen. Diese Ebene stellt eine Spiegelebene des Moleküls dar, deshalb liegt keine optische Isomerie sondern Cis-trans- (Z,E-) Isomerie vor.

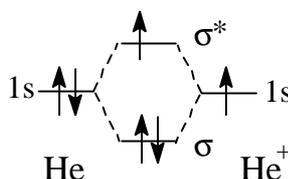
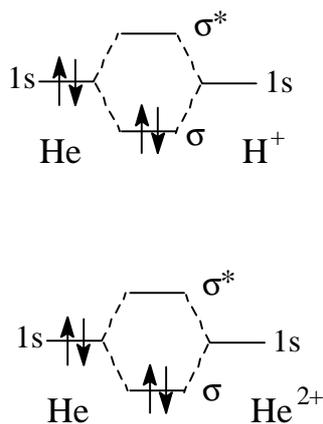
Bei Strukturen mit ungeradem n sind die Ebenen durch diese  $\pi$ -Elektronenwolken um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht. Es existiert keine Spiegelebene im Molekül, also liegt optische Isomerie vor.

1.4. Im  $\text{XeF}_2$  umgeben 5 Elektronenpaare das Xenonzentralatom. Diese Paare ordnen sich zu einer trigonalen Bipyramide. Im  $\text{XeF}_4$  umgeben 6 Elektronenpaare das Xenonzentralatom. Diese Paare ordnen sich zu einem Oktaeder an.

Wegen der größeren Raumbeanspruchung der freien Elektronenpaare bildet sich im  $\text{XeF}_2$  eine lineare, im  $\text{XeF}_4$  eine quadratische Struktur aus:



- 1.5. Da Fluor in Verbindungen immer die Oxidationszahl -1 hat, lauten die Oxidationszahlen im Xenon +2 bzw. +4. Sie können als starkes Oxidationsmittel wirken.
- 1.6. Sieht man von Unterschieden in den Energieveaus von H und He ab, kann man die folgenden MO-Diagramme zeichnen:



Aus diesen Diagrammen kann man erkennen, daß  $\text{HeH}^+$  und  $\text{He}_2^{2+}$  die Bindungsordnung 1 und  $\text{He}_2^+$  die Bindungsordnung  $\frac{1}{2}$  haben.

## Lösung Aufgabe 2

zu a) und b): Da  $\text{CO}_2$  mit Wasser zu einer sauren Lösung reagiert, löst sich  $\text{CO}_2$  am besten in Basen, am schlechtesten in Säuren.

- a)  $\text{NH}_3$  reagiert mit Wasser zu  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{OH}^-$ , hier löst sich  $\text{CO}_2$  am besten,  $\text{Cl}_2$  reagiert mit Wasser zu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ , also zu einer sauren Lösung, hier löst sich  $\text{CO}_2$  am schlechtesten. Also lautet die Reihenfolge nach sinkender Löslichkeit von  $\text{CO}_2$ :

**Mischung ii) / Mischung i) / Mischung iii).**

- b) Die Natriumacetatlösung reagiert basisch, löst also am besten, die Salzsäurelösung ist sauer, löst also am schlechtesten. Also lautet die Reihenfolge nach sinkender Löslichkeit von  $\text{CO}_2$ :

**Mischung iii) / Mischung i) / Mischung ii).**

- c) Nach dem Henryschen Gesetz gilt:  $3,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} = \frac{c(\text{CO}_{2(\text{aq})})}{p(\text{CO}_{2(\text{g})})}$ .

Mit  $p(\text{CO}_2) = 350 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$  ergibt sich für  $c(\text{CO}_2) = 1,1865 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Aus den gegebenen  $K_b$ - Werten errechnen sich die zugehörigen  $K_a$  - Werte nach  $K_b \cdot K_s = 1,00 \cdot 10^{-14}$  :  $K_{s1} = 4,46 \cdot 10^{-7}$   $K_{s2} = 4,67 \cdot 10^{-11}$ .

Es ist 
$$K_{s1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_{2(\text{aq})})} \quad *$$

und 
$$K_{s2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)}$$

Da  $K_{s1}$  sehr viel größer als  $K_{s2}$  ist, wird der pH-Wert der Lösung praktisch nur durch das erste Protolysegleichgewicht bestimmt.  $\Rightarrow$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) = \sqrt{4,46 \cdot 10^{-7} \cdot 1,1865 \cdot 10^{-5}} \text{ M} = 2,30 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pH} = 5,64$$

[Man kann nun überprüfen, ob die Annahme richtig ist, daß nur der 1. Protolyseschritt den pH-Wert bestimmt. Berechnet man mit  $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) = 2,30 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  die nach dem 2. Protolyseschritt entstehende Konzentration an  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $= 4,67 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ ), so erkennt man, daß mit diesem Protolyseschritt praktisch keine Veränderung des pH-Wertes erfolgt.]

\* Das Besondere an der Berechnung ist, daß im Nenner von  $K_{s1}$   $c(\text{CO}_{2(\text{aq})})$  steht und nicht  $c_0 - c(\text{H}^+)$ , da immer das Sättigungsgleichgewicht mit der Luft besteht. Der Unterschied im Ergebnis ist minimal.

- d) Nach den gleichen Berechnungen wie in c) mit  $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$  ergibt sich für  $c(\text{CO}_{2(\text{aq})}) = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  und  $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  **pH = 3,91**

- e) Es handelt sich um die Titration einer schwachen, zweibasigen Säure mit einer starken Base. Zunächst wird  $c_0$  der Säure ermittelt:

$$c_0 = c(\text{CO}_{2(\text{aq})}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}). \quad \text{Die Werte entnehme man Aufgabenteil c):}$$

$$c_0 = 1,1865 \cdot 10^{-5} \text{ M} + 2,30 \cdot 10^{-6} \text{ M} + 4,67 \cdot 10^{-11} \text{ M} = 1,417 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Zur Titration von 100 mL benötigt man also  $0,1 \cdot 2,834 \cdot 10^{-5} \text{ mol OH}^-$ , das sind

**$V_1 = 28,34 \text{ mL}$**  der eingesetzten Natronlauge ( $c = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

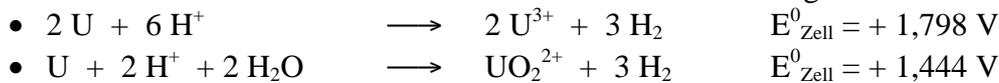
### Lösung Aufgabe 3

- a) U (0)       $\text{U}^{3+}$  (III)       $\text{U}^{4+}$  (IV)       $\text{UO}_2^+$  (V)       $\text{UO}_2^{2+}$  (VI)

- b) Die beschriebenen Bedingungen sind Standardbedingungen, also können die Standardreduktionspotentiale benutzt werden, um die Richtung spontan ablaufender Reaktionen zu bestimmen. Die Standardreduktionspotentiale stellen das Potential einer Standardhalbzelle im Vergleich mit einer Standardwasserstoffhalbzelle dar ( $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{H}_2$   $E^\circ = 0,000 \text{ V}$ ). Die Halbzelle mit dem positiveren Potential stellt die Kathode dar, an ihr findet spontan Reduktion statt, in der anderen Halbzelle mit der Anode dann jeweils Oxidation. Damit ergibt sich, welche Reaktionen ablaufen.

Die Zellspannung errechnet sich aus  $E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode})$ .

Für die Reaktion von Uran mit Säure kommen 2 Reaktionen in Frage:

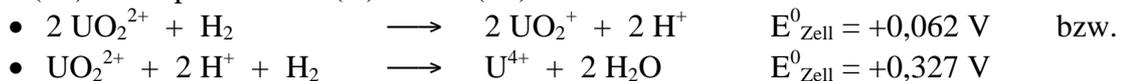


Einerlei, welcher Prozeß bevorzugt wird, weder  $\text{U}^{3+}$  noch  $\text{UO}_2^{2+}$  sind Endprodukte.

$\text{U(III)}$  oxidiert spontan zu  $\text{U(IV)}$ :



und  $\text{U(VI)}$  wird spontan zu  $\text{U(V)}$  oder  $\text{U(IV)}$  reduziert:



$\text{U(V)}$  wiederum wird spontan zu  $\text{U(IV)}$  reduziert:



Da  $\text{U}^{4+}$  als einzige Spezies nicht mit  $\text{H}^+$  oder  $\text{H}_2$  spontan reagieren kann, ist es unter den gegebenen Bedingungen die am Schluß vorherrschende Spezies.

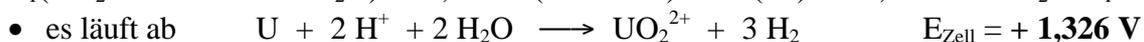
- c) Es liegen Standardbedingungen bis auf  $c(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-6}$  vor. Man muß deshalb bei der Berechnung der Potentiale die vereinfachte Form der Nernstschen Gleichung benutzen  
Das Potential der Wasserstoffhalbzelle ist  $E_2 = (R \cdot T/F) \cdot \ln c(\text{H}^+)$   $E_2 = - 0,355 \text{ V}$

Es folgt nun die Berechnung für die einzelnen Vorgänge wie in Aufgabenteil b) aufgestellt:

$$E_1(\text{U}^{3+}/\text{U}) = - 1,798 \text{ V} \quad E_2 > E_1$$



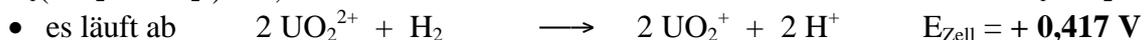
$$E_1(\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+/\text{U} + 2 \text{H}_2\text{O}) = -1,444 + (R \cdot T/6 \cdot F) \cdot \ln c^4(\text{H}^+) = - 1,681 \quad E_2 > E_1$$



$$E_1(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}) = - 0,607 \text{ V} \quad E_2 > E_1$$



$$E_1(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = 0,062 \text{ V} \quad E_1 > E_2$$



$$E_1(\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+/\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,327 + (R \cdot T/2 \cdot F) \cdot \ln c^4(\text{H}^+) = - 0,383 \quad E_2 > E_1$$



## Lösungen 4.Runde

$E_1(\text{UO}_2^+ + 4 \text{H}^+/\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,620 \text{ V} + (\text{R} \cdot \text{T}/\text{F}) \cdot \ln c^4(\text{H}^+) = -0,799 \text{ V}$      $E_2 > E_1$   
**anders als in b)** läuft ab  $2 \text{UO}_2^+ + 6 \text{H}^+ + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{U}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O}$      $E_{\text{Zell}} = +0,444 \text{ V}$ .  
 Es reagiert also wieder U zu  $\text{U}^{3+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$ .

$\text{U}^{3+}$  reagiert zu  $\text{U}^{4+}$  und dieses (anders als in b)) weiter zu  $\text{UO}_2^{2+}$  oder zu  $\text{UO}_2^+$ .  
 $\text{UO}_2^{2+}$  endlich reagiert zu  $\text{UO}_2^+$ , welches nicht weiterreagiert und **überwiegend** vorliegt.

### Lösung Aufgabe 4

- a) Als Isotope kommen in Frage:  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H} = \text{D}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$ .
- b) Als Ion für m/z 75 kommen ohne Vorüberlegungen mehrere Ionen in Frage. Man muß deshalb zur eindeutigen Beantwortung auch das Auftreten der anderen Peaks heranziehen.

Das Ion bei m/z 82 muß  $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  sein. Das Fehlen von m/z 83 zeigt, die Abwesenheit von  $^{13}\text{C}$ .

Das Ion bei m/z 28 kann dann nur  $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^2\text{H}^2\text{H}$  sein, die Fehlen von m/z 27 zeigt die Abwesenheit von  $^1\text{H}$ .

Damit kann das Ion bei m/z 75 nur  $^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}_3^2\text{H}_2$  sein, das bei m/z 77  $^{37}\text{Cl}^{12}\text{C}_3^2\text{H}_2$ .

- c) Im Vorratsbehälter für Wasserstoff lag nur  $^2\text{H} = \text{D}$ ,  
 im Vorratsbehälter für Kohlenstoff lag nur  $^{12}\text{C}$  vor,  
 im Vorratsbehälter für Chlor lagen  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  vor.

$$\text{Intensität}(m/z 77) = 0,6 \cdot \text{Intensität}(m/z 75), \quad \Rightarrow \quad n(m/z 77) = 0,6 \cdot n(m/z 75)$$

$$\Rightarrow \quad \text{Anteil}(^{37}\text{Cl}) = [0,6/(1 + 0,6)] \cdot 100\% = \mathbf{37,5\%},$$

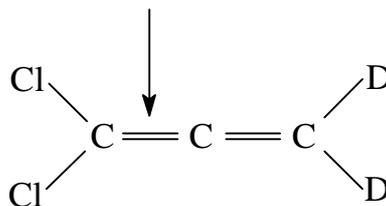
$$\text{Anteil}(^{35}\text{Cl}) = \mathbf{62,5\%},$$

Die Verteilung der Chlorisotope auf die Isotopomere erfolgt statistisch, es handelt sich um eine Binomialesperiment mit  $p(^{37}\text{Cl}) = 0,375$ .

Es gibt drei Isotopomere:

- |   |  |                           |
|---|--|---------------------------|
| 1. $\text{C}_3\text{D}_2^{35}\text{Cl}_2$             | p(1.) = $0,625^2$                            | entspricht <b>39,06 %</b> |
| 2. $\text{C}_3\text{D}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | p(2.) = $2 \cdot 0,625 \cdot 0,375 = 0,4688$ | entspricht <b>46,88%</b>  |
| 3. $\text{C}_3\text{D}_2^{37}\text{Cl}_2$             | p(3.) = $0,375^2 = 0,1406$                   | entspricht <b>14,06%</b>  |

- d) Die Fragmente  $\text{CCl}_2^+$  (m/z 82) und  $\text{C}_2\text{D}_2^+$  (m/z 28) können nur bei dem unten stehenden Isotop entstehen. Der Pfeil gibt die Stelle an, an der es fragmentiert wurde.



## Lösung Aufgabe 5

a) Es entsteht NO<sub>2</sub>.

Aus 1 mol O<sub>2</sub> kann maximal 1 mol NO<sub>2</sub> entstehen.

$$1 \text{ L Luft enthält } n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}, n = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,21 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} \text{ mol} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2.$$

Also ist  $c(\text{NO}_2) \leq 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

(Das Gesamtvolumen im geschlossenen Kolben ändert sich nicht!)



c) 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<sub>2</sub> 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  $k = 7,13 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Lösungen 4.Runde

- d) i Vergleicht man die Messungen 1), 2) und 3) mit praktisch der gleichen Extinktion, so liegen in 1) und 2) größer, bei 3) allerdings nur noch ganz geringer ( $3,6 \cdot 10^{-6}$  mol/L) Sauerstoffüberschuß vor. Sollte die Reaktion nicht vollständig sein, hätte man im letzten Fall eine signifikante Änderung der Extinktion erwarten können. Also verläuft die Reaktion praktisch vollständig.

- ii Lambert-Beersches Gesetz:  $E = \epsilon \cdot c \cdot d$  mit  $d = 10$  cm und  $c(\text{NO}_2) = c_o(\text{NO})$ .

Für die Messung Nr.1 ist 
$$= \frac{0,341}{10 \cdot 1,16 \cdot 10^{-4}} \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 294 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

- e) Ohne Reaktion ist zu erwarten, daß  $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$  ist. Das Produkt  $p \cdot V$  nimmt aber bei Volumenverringern ständig ab, d.h. die Stoffmenge Gas muß sich verringern. Das liegt



Da sich  $p \cdot V$  von 1000 mL zu 500 mL nur geringfügig ändert, kann man annehmen, daß bei 1000 mL fast ausschließlich  $\text{NO}_2$  vorliegt.

1000 mL:  $p \cdot V = 2,49 \text{ atm} \cdot \text{mL}$

bei 10 mL müßte dann ohne Reaktion  $p^* = 2,49 \cdot 10^{-1}$  atm sein,

tatsächlich sind es aber nur  $p = 1,78 \cdot 10^{-1}$  atm, also  $0,71 \cdot 10^{-1}$  atm weniger.

Es muß sich also Stoffmenge, die  $2 \cdot 0,71 \cdot 10^{-1}$  atm entspricht in  $\text{N}_2\text{O}_4$  umgewandelt haben.

$\Rightarrow p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,71 \cdot 10^{-1}$  atm

$p(\text{NO}_2) = (1,78 - 0,71) \cdot 10^{-1}$  atm =  $1,07 \cdot 10^{-1}$  atm.

$$K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} \quad K_p = 6,20 \text{ atm}^{-1}$$

Bei 1000 mL ist  $p_{\text{gesamt}} = 2,49 \cdot 10^{-3}$  atm,

$p(\text{NO}_2) = x$  atm,  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = (2,49 \cdot 10^{-3} - x)$  atm

also  $6,20 = \frac{2,49 \cdot 10^{-3} - x}{x^2}$   $x = 2,45 \cdot 10^{-3}$   $p(\text{NO}_2) = 2,45 \cdot 10^{-3}$  atm,

$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,04 \cdot 10^{-3}$  atm.

[Berücksichtigt man in der Rechnung diese geringfügige Menge  $\text{N}_2\text{O}_4$ , kommt man auf  $K_p = 7,07 \text{ atm}^{-1}$ .]

Es gibt viele andere Lösungswege. Die Ergebnisse sind auch abhängig davon, welches weitere Volumen man neben  $V = 1000$  mL man heranzieht:

V in ml	500	200	100	50	20	10
$K_p$ in $\text{atm}^{-1}$	5,34	6,26	6,31	6,19	6,26	6,20

- f) Es findet eine Verflüssigung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  statt: 
$$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{fl})$$
  
Es stellt sich dann der Dampfdruck ein.

Bei 1 mL sei  $p(\text{NO}_2) = x$  atm. Dann ist  $7,07 = \frac{1,215 - x}{x^2}$   $x = 0,35$

$p(\text{NO}_2) = 0,35$  atm

$p(\text{N}_2\text{O}_4) = (1,215 - 0,35)$  atm = **0,865 atm.**

Für die Verflüssigung ist  $K_p = \frac{1}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$ ,  $K_p = 1,156 \text{ atm}^{-1}$ .

### Lösung Aufgabe 6

a) Es sei  $I_0$  die Intensität zu Beginn,  $I_t$  die Intensität nach Ablauf der Zeit  $t$ .

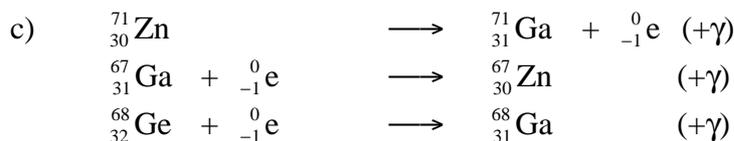
Dann gilt:  $I_t = I_0 \cdot e^{-t \cdot \ln 2 / t_{1/2}}$ .

Mit Hilfe der Halbwertzeiten 2,4 min für  $^{71}\text{Zn}$ , 4695 min. für  $^{67}\text{Ga}$ ,  $4,133 \cdot 10^5$  min für  $^{68}\text{Ge}$  errechnet sich  $I_t$ , für die verdünnte Lösung ergibt sich der Faktor 1/2500:

Nukleotid	$I_t$ in Bq mL <sup>-1</sup>	$I_t$ nach Verdünnung in Bq mL <sup>-1</sup>
$^{71}\text{Zn}$	$1,21 \cdot 10^4$	4,834
$^{67}\text{Ga}$	$6,97 \cdot 10^7$	$2,788 \cdot 10^4$
$^{68}\text{Ge}$	$7,00 \cdot 10^7$	$2,800 \cdot 10^4$

b) Bei  $^{71}\text{Zn}$  ist die Halbwertzeit zu klein. Nach 30 Minuten ist insbesondere in der verdünnten Lösung die Intensität so weit abgesunken, daß keine verläßliche Messung mehr möglich ist. Bei  $^{68}\text{Ge}$  liegt das umgekehrte Problem vor, nach 30 Minuten hat die Aktivität praktisch nicht abgenommen. Außerdem verbleibt das Nucleotid mit einer Halbwertzeit von einem Jahr sehr lange im Körper des Patienten und es besteht die Gefahr, daß Zellen geschädigt werden.

$^{67}\text{Ga}$  hat eine Halbwertzeit, die für eine Messung ausreichend ist, man kann eine kleine Dosis radioaktiven Materials verwenden, das dann aber auch nicht so lange im Körper des Patienten verbleibt.



d) i) Das Mittel enthält ursprünglich  $1,025 \cdot 10^{-2} \text{ g} / 69,72 \text{ gmol}^{-1} = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ga}$ .  
 Davon sind  $1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 5,0 \cdot 10^{-7} = 7,35 \cdot 10^{-11} \text{ mol } ^{67}\text{Ga}$ . Das sind  $4,43 \cdot 10^{13}$  Atome.  
 Für den radioaktiven Zerfall, dessen Kinetik von 1. Ordnung ist, ist die Zerfallsrate  $I_t = k \cdot n_t(^{67}\text{Ga})$ , wobei  $I_t$  die Aktivität in Bq zur Zeit  $t$ ,  $n_t$  die Anzahl der Atome  $^{67}\text{Ga}$  zur Zeit  $t$  und  $k = \ln 2 / t_{1/2} = 2,461 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ist.

Damit ist die Intensität zur Zeit der Synthese ( $t = 0 \text{ s}$ )  $I_0 = 2,461 \cdot 10^{-6} \cdot 4,43 \cdot 10^{13} \text{ Bq} = 1,09 \cdot 10^8 \text{ Bq}$  (in 100mL Lösung).

In 1 mL nach 8 Stunden ist dann

$$I_8 = I_0 \cdot e^{-t \cdot \ln 2 / t_{1/2}} \cdot V_{\text{Dosis}} / V_{\text{gesamt}} = 1,09 \cdot 10^8 \cdot e^{-8 \ln 2 / 78,25} / 100 \text{ Bq}$$

$$I_8 = 1,015 \cdot 10^6 \text{ Bq}$$

ii) Nach einer weiteren Stunde ist dann die Aktivität

$$I_9 = I_8 \cdot e^{-1 \cdot \ln 2 / 78,25} = 1,006 \cdot 10^6 \text{ Bq.}$$

Der Vergleich dieser Aktivität mit der gemessenen (105,6 Bq in 1 mL) ergibt den Verdünnungsfaktor =  $1,006 \cdot 10^6 / 165,6 = 9524$ .

Das Volumen des Blutes des Patienten beträgt danach **6,1 L**.

(Es wurde erst am Schluß gerundet)

## Lösung Aufgabe 7

a) X hat die Summenformel  $C_{10}H_{16}O_3$  mit  $M(X) = 184,13 \text{ g/mol}$ .

b) Vermutung: X eine -COOH - Gruppe, ist also eine einprotonige Säure R - COOH.

Rechnerische Überprüfung: Bei der Neutralisation müßten gleiche Stoffmengen von X und NaOH verbraucht werden.

$$43,7 \text{ mg X entsprechen } 43,7 \cdot 10^{-3} \text{ g} / M(X) = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol X}$$

$$23,7 \text{ cm}^3 \text{ NaOH (c = 0,01 M) enthalten } 23,7 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ M} = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH q.e.d.}$$

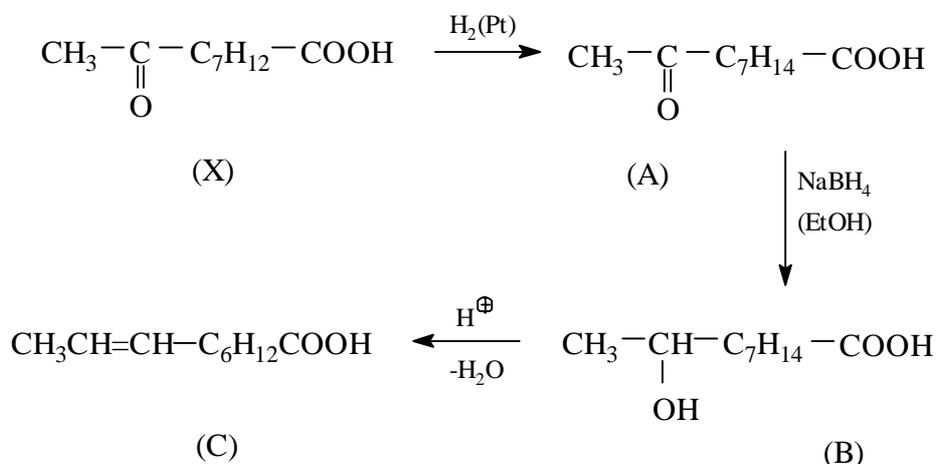
Damit hat X die Formel  $C_9H_{15}O - COOH$ .

c) Der Rest  $C_9H_{15}O-$  muß noch 2 Doppelbindungen enthalten. (Man kann die Zahl n der Doppelbindungen in einem Molekül  $C_aH_bO_c$  berechnen nach  $n = (2 \cdot a + 2) - b/2$ . Danach ergibt sich für  $C_{10}H_{16}O_3$   $n = 3$ , wobei eine Doppelbindung in der COOH - Gruppe enthalten ist.)

Die Reduktion mit Wasserstoff weist auf eine Doppelbindung zwischen 2 C-Atomen hin, die Reduktion der dabei entstandenen Verbindung A mit  $NaBH_4$  zu einem Alkohol (B) weist auf eine Carbonylgruppe hin.

Der Hinweis aus der NMR-Spektroskopie gibt die Stellung der Carbonylgruppe in der Kette an. Die Stellung der C,C-Doppelbindung wird durch die NMR-Spektroskopie von C nicht bestimmt.

d)



Die Ozonolyse mit oxidativem Abbau von C sichert die Reaktionen und bisher ermittelten Strukturen von X bis C:



(C)

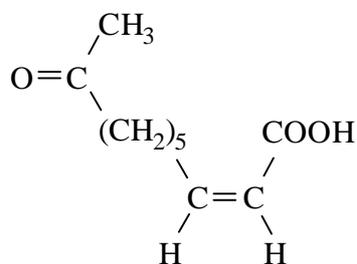
(D)

Die Lage der C,C - Doppelbindung ergibt sich aus der Ozonolyse von X:

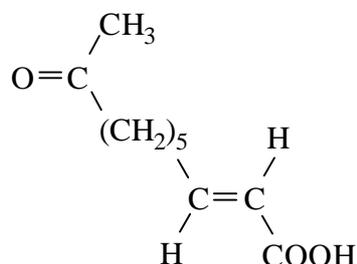


Damit ist **X**:  $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  und **E**:  $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

e)



cis - Form



trans - Form

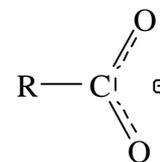
## Lösung Aufgabe 8

- a) **A**:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HF}-\text{COOH}$       **B**:  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HF}-\text{CH}_2\text{COOH}$   
**C**:  $\text{CH}_3-\text{C}^*\text{HF}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$       **D**:  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{C}^*\text{HF}-\text{COOH}$   
**E**:  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}^*\text{F}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$       **F**:  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_2\text{F})-\text{COOH}$   
**G**:  $\text{CH}_3-\text{C}^*\text{HF}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$       **H**:  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$   
**I**:  $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COOH}$

b) Die Säurestärke ergibt sich aus der Stabilität des Anions.

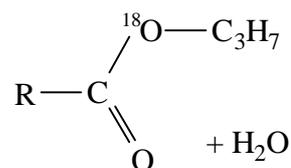
**A** ist die stärkste Säure, da das Fluoratom in  $\beta$ -Stellung zur Carboxylatgruppe steht und durch Elektronenabzug das Anion stabilisiert, d.h. hohe Azidität.

Aus dem gleichen Grund sind **H** und **I** die schwächsten Säuren, wobei **H** noch durch den induktiven Effekt der Methylgruppe in  $\beta$ -Stellung zur Carboxylatgruppe zusätzlich destabilisierend wirkt. Damit ist **H** die schwächste Säure.



- c) Den Mechanismus entnehme man den entsprechenden Lehrbüchern der Organischen Chemie.

Entscheidend daran ist, daß die Sauerstoffbrücke aus dem Alkohol stammt, damit ergeben sich als Reaktionsprodukte:

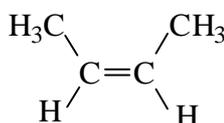


- d) Da zu Beginn der Reaktion an das doppelt gebundene Sauerstoffatom ein  $\text{H}^+$ -Ion angelagert wird, entstehen an der Säure zwei gleichberechtigte OH-Gruppen, aus denen im späteren Verlauf der Veresterung Wasser abgespalten wird. Dadurch kann das markierte Sauerstoffatom im Ester verbleiben und es entsteht daneben unmarkiertes Wasser - oder das markierte Sauerstoffatom findet sich im Wasser wieder und es liegt daneben unmarkierter Ester vor.

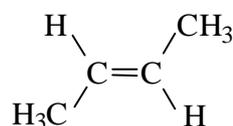
### Lösung Aufgabe 9



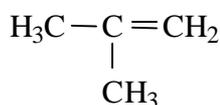
1 - Buten



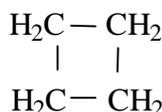
cis - 2 - Buten



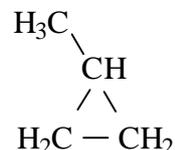
trans - 2 - Buten



Methylpropen



Cyclobutan



Methylcyclopropan

- b) Die Isomere A bis D sind die vier Alkene. E und F sind die zwei Cycloalkane. Methylcyclopropan hat im Gegensatz zu Cyclobutan ein Dipolmoment und damit einen höheren Siedepunkt:

**E ist Methylcyclopropan**

**F ist Cyclobutan**

A bis C ergeben ein identisches Produkt (n-Butan) bei der Reduktion mit Wasserstoff. Daraus folgt:

**D ist Methylpropen**

Übrig bleibt noch die Identifizierung von A, B und C. Bei der Addition von Brom an zwei dieser Verbindungen (B und C) sollen sich Stereoisomere ergeben. Das kann nur bei cis-2-Buten (2R,3R bzw. 2S,3S-2,3-Dibrombutan) und bei trans-2-Buten (2R,3S = 2S,3R-2,3-Dibrombutan, Mesoprodukt) der Fall sein.

**A ist 1-Buten.**

Lösungen 4.Runde

Die Siedetemperatur von cis-2-Buten ist wegen des vorhandenen Dipolmoments größer als die der trans-Verbindung, deren Dipolmoment = 0 ist.

**C ist cis-2-Buten**

**B ist trans-2-Buten.**

## Teil 3



## 30. Internationale Chemieolympiade

Melbourne, 5. bis 14. Juli 1998

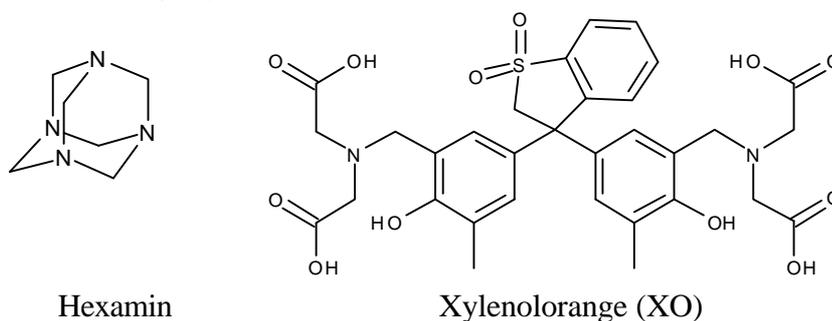
## Theoretische Klausur

### Aufgabe 1

Die folgenden 8 Schritte beschreiben die Analyse einer Legierung, die sowohl Zinn als auch Blei enthält.

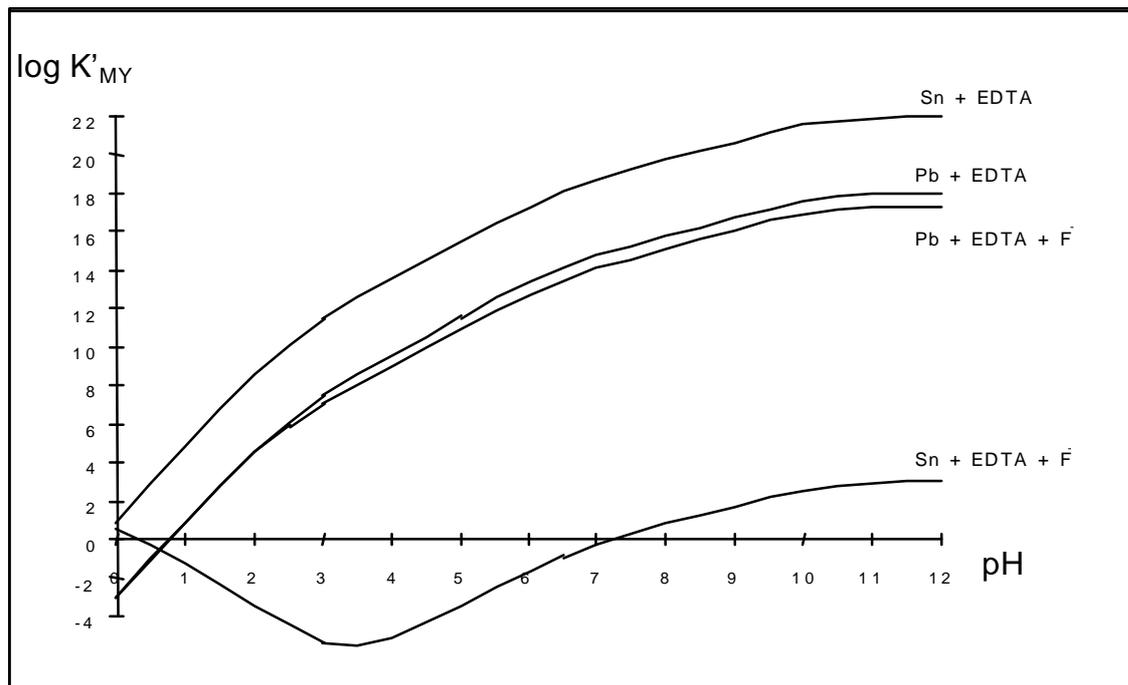
- 0.4062 g der Legierung werden unter Erhitzen in einem kleinen Becherglas in einer Mischung aus Salzsäure (11 mol/L) und Salpetersäure (16 mol/L) vollständig aufgelöst. Dabei werden Blei zu Pb(II) und Zinn zu Sn(IV) oxidiert.
- Die Lösung wird 5 Minuten erhitzt, um Stickoxide und Chlor auszutreiben, dabei bleibt etwas Säure zurück. Nach dem Abkühlen der Lösung bildet sich ein Niederschlag, der einige Zinnverbindungen und eine Bleiverbindung enthält.
- 25.00 mL einer Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA-Lösung (0.2000 mol/L) werden hinzugefügt. Der Niederschlag löst sich auf und man erhält eine farblose Lösung.
- Diese Lösung wird quantitativ in einen 250.0 mL Masskolben überführt und zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt.
- Zu 25.00 mL dieser Lösung gibt man 15 mL einer 30 %-igen Lösung von Hexamin (Hexamethylentetramin), etwas Wasser und zwei Tropfen Xylenorange-Lösung. Dabei stellt sich der pH-Wert auf 6 ein.
- Die klare gelbe Lösung aus Schritt 5 wird mit einer Bleinitratlösung (0.009970 mol/L) titriert, bis die Farbe von Gelb auf Rot umschlägt. Dabei werden 24.05 mL verbraucht..
- 2.0 g festes NaF werden jetzt dem Titrierkolben zugegeben, dabei wird die Lösung gelb.
- Diese Lösung wird mit weiterer Bleinitratlösung (0.009970 mol/L) titriert, bis die Lösung wieder auf Rot umschlägt. Dabei werden 15.00 mL verbraucht..

Der pK<sub>b</sub>-Wert von Hexamin ist 9,5. Xylenorange ist rot bei pH unter 4, gelb bei pH über 5. Die Strukturen beider Substanzen:



K'<sub>MY</sub> ist die „conditional formation“- Konstante:  $K'_{MY} = \alpha K_{MY}$ .

Die Werte von K'<sub>MY</sub> für die Bildung der EDTA-Komplexe von Pb(II) und Sn (IV) sind im folgenden Bild angegeben, sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Fluorid.



- 1-1. Welche Bleiverbindung fällt in Schritt 2 aus?
- 1-2. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung, die das Verschwinden des Niederschlags in Schritt 3 erklärt (bei pH = 6).
- 1-3. Welche Rolle spielt Hexamin in Schritt 5 der Analyse?
- 1-4. Welche Rolle spielt Xylenorange in der Analyse?
- 1-5. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung (i) für die Reaktion während der Titration. Schreiben Sie eine weitere abgestimmte Ionengleichung (ii) für die Reaktion des Farbwechsels am Endpunkt von Schritt 6.
- 1-6. Welche Rolle spielt NaF in Schritt 7 der Analyse?
- 1-7. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung für die Reaktion von NaF in Schritt 7.
- 1-8. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung, die den Farbwechsel von Rot auf Gelb in Schritt 7 erklärt.
- 1-9. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung, die erklärt, warum in der Abbildung ( $\log K'_{MY}$  vs pH) die Graphen für Pb+EDTA und Pb+EDTA+F<sup>-</sup> unter pH 2 zusammenfallen.
- 1-10. Berechnen Sie die Massenprozentage von Zinn und Blei in der Legierung.

## Aufgabe 2

### Teil A: Datierung historischer Ereignisse mit Hilfe von Pb-210.

Nathan Thompson, einer der ersten Einwohner der Lord Howe Insel, beschloss, einige europäische Bäume in seinem Garten zu pflanzen. Leider kennt man den Zeitpunkt der Pflanzung nicht genau.

Im Laufe der Jahre sammelten sich die Pollen dieser Bäume am Grund des Sees in der Nähe von Nathans Haus.

Sehr kleine Mengen des radioaktiven Pb-210 (Halbwertszeit 22.3 Jahre) lagerten sich zur selben Zeit ab. Beachten Sie, dass diese europäischen Bäume schon im ersten Jahr der Pflanzung Pollen produzieren.

1995 nahm eine Forschergruppe vom Grund des Sees eine Probe. Diese wurde in 1cm-Scheiben geschnitten und auf Pollen und radioaktives Pb-210 untersucht.

Die Untersuchung ergab:

- Pollen der europäischen Bäume gibt es erstmals in einer Tiefe von 50 cm.
- Die Aktivität von Pb-210 am oberen Ende der Probe betrug 356 Bq/kg, jene in 50 cm Tiefe 1.40 Bq/kg.

2-1. In welchem Jahr pflanzte Nathan Thompson die Bäume?

Radioaktives Pb-210 ist ein Tochternuklid von U-238. U-238 kommt in der Erdkruste vor. Aus bestimmten Gründen wird eine bestimmte Menge Pb-210 aus der Atmosphäre durch Regen ausgewaschen und an Sedimentteilchen gebunden, die sich am Grund eines Sees ablagern können.

- Die U-238 Zerfallskette lautet:
- U-238 – U-234 – Th-230 – Ra-226 – Rn-222 – (Po-218 – Bi-214)\* – Pb-210 – Pb-206 (stabil)

\* Sehr kleine Halbwertszeiten: Minuten und Tage

2-2. Welcher Schritt der Zerfallsreihe erklärt, wieso Pb-210 in Regenwasser enthalten ist, während das Mutternuklid U-238 nur in der Erdkruste vorkommt?

### Teil B: Trennung von Radionukliden für medizinische Anwendungen

Ga-67 wird zur Sichtbarmachung von Lymphgefäßen benutzt.

Es wird hauptsächlich hergestellt durch 11-stündigen Beschuss eines Targets, das mit Zn-68 auf >98% angereichert wurde, mit hochenergetischen Protonen. Der Zn-68-Gehalt von natürlichem Zink beträgt 18.8%.

Auf Grund der Targetgeometrie werden auch andere Radionuklide produziert (siehe Tabelle 1). Zwölf Stunden nach Ende des Beschusses wird Ga-67 an einen Kationenaustauscher gebunden. Die anderen Radionuklide und das Zink-68 werden danach in die Waschlösung eluiert, wobei das Gas-67 auf dem Austauscher bleibt.

Tabelle 1

Radionuklid	Halbwertszeit
Co-55	18.2 h
Ni-57	36.0 h
Co-57 (Tochter von Ni-57)	270 Tage
Cu-64	12.7 h
Cu-67	61.7 h
Zn-65	244 Tage
Ga-67	78.35 h
Ga-66	9.4 h

Cu-64 und Co-55 haben ideale Halbwertszeiten für den Gebrauch in der Nuklearmedizin. Daher ist es günstig, sie aus der Waschlösung zu isolieren.

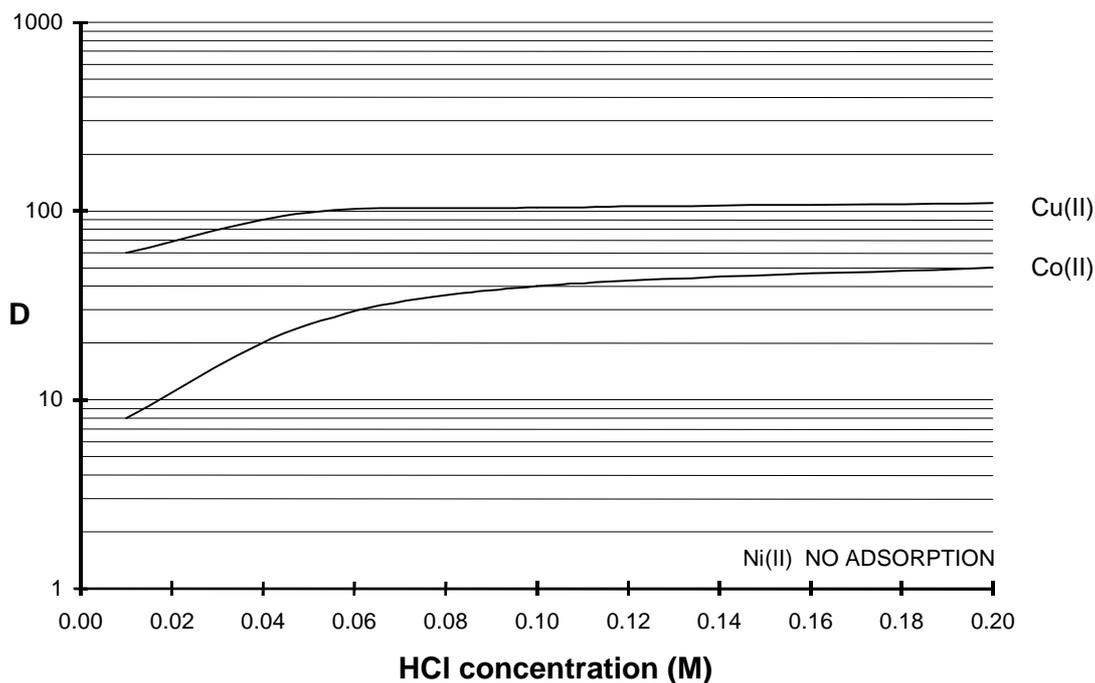
Der Verteilungskoeffizient **D** ist ein Mass für die Verteilung des Metallions zwischen Ionenaustauscher und Eluat.

Für einen gegebenen Ionenaustauscher und ein gegebenes Eluat ist **D** definiert als:

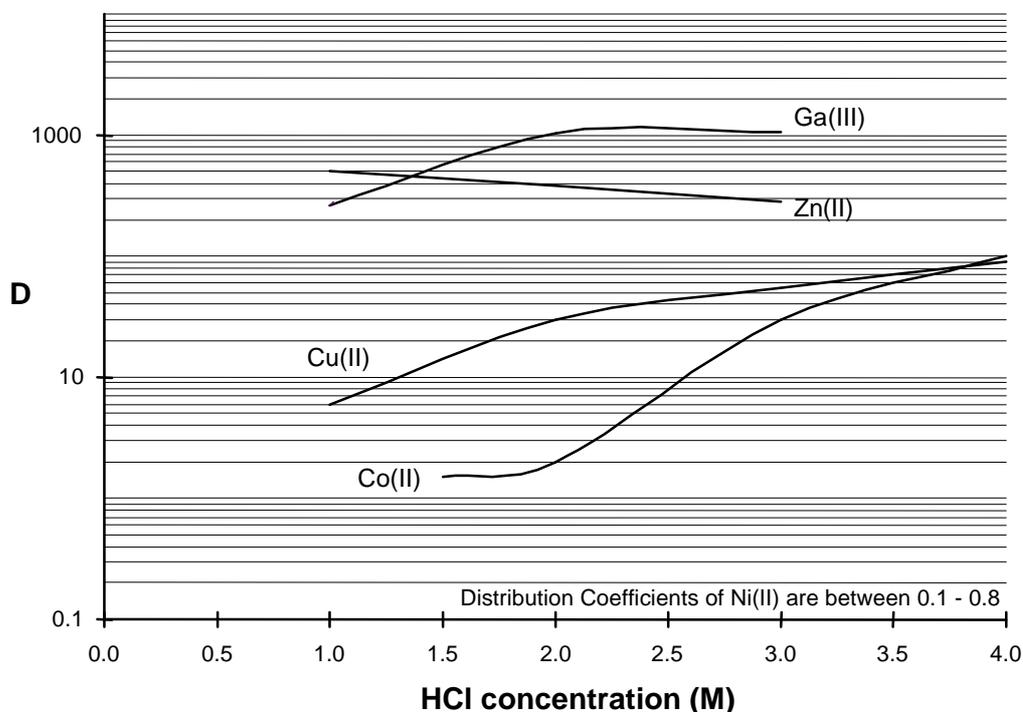
$$D = \frac{\text{Aktivität pro mg Harz}}{\text{Aktivität pro mL Eluat}}$$

Für eine vernünftige Trennung zweier Metallionen müssen ihre D-Werte eine Mindestdifferenz von 10 aufweisen.

- 2-3. Die Waschlösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand in einer kleinen Menge 0.2 M HCl/96% Methanol aufgenommen und auf einen Anionenaustauscher aufgebracht. Verwenden Sie die Verteilungskoeffizienten **D** (gegeben in den Abbildungen 1 und 2), um eine Rangfolge der Lösungsmittel für das Eluieren von Cu-64 und Co-55 aufzustellen. Die möglichen Alternativen sind auf dem Antwortbogen gegeben.
- 2-4. Nachdem die relevanten Radionuklide isoliert wurden, kann die Anwesenheit langlebiger Radionuklide die medizinische Verwendung von Cu-64 oder Co-55 oder Ga-67 stören. Kreuzen Sie auf dem Antwortblatt an, ob die dortigen Aussagen richtig oder falsch sind (eine oder mehrere Aussagen können wahr sein).
- 2-5. Angenommen, es tritt eine Kontamination von Cu-64 oder Co-55 oder Ga-67 mit Radionukliden ein. Welche Methode könnte das Ausmaß dieser Kontamination senken? Kreuzen Sie auf dem Antwortblatt an, ob die dortigen Aussagen richtig oder falsch sind (eine oder mehrere Aussagen können wahr sein).
- 2-6. Angenommen, man beschießt natürliches Zink (anstelle eines mit Zn-68 angereicherten Targets) mit hochenergetischen Protonen. Kreuzen Sie auf dem Antwortblatt an, ob die dortigen Aussagen richtig oder falsch sind (eine oder mehrere Aussagen können wahr sein).



**Abbildung 1** - Verteilungskoeffizienten  $D$  für Metallionen zwischen Austauschharz und 96 %-igem Methanol bei verschiedenen HCl-Konzentrat (beachten Sie, der  $D$ -Wert von Zink ist  $>1000$ ).



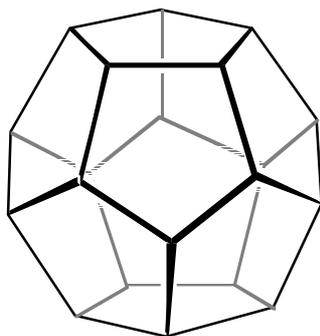
**Abbildung 2** - Verteilungskoeffizienten  $D$  für Metallionen zwischen Austauschharz und 55 %-igem Isopropanol bei verschiedenen HCl-Konzentrationen.

### Aufgabe 3

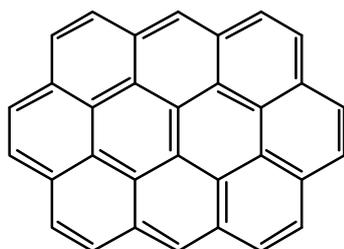
Die dreidimensionalen Strukturen polycyclischer Moleküle können oft erklärt werden, indem man das Bestreben zur Minimierung der Ringspannung berücksichtigt.

Betrachten Sie nachstehende Moleküle:

Dodecahedran,  $C_{20}H_{20}$



und Ovalen,  $C_{32}H_{14}$ .

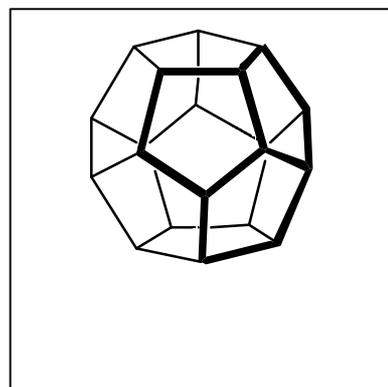


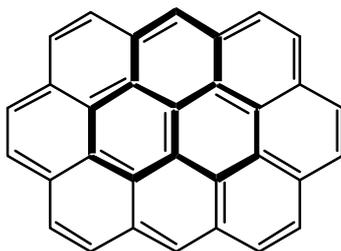
Jeder  $C_5$ -Ring von Dodecahedran ist ein regelmässiges Fünfeck, wohingegen jeder  $C_6$ -Ring von Ovalen als regelmässiges Sechseck betrachtet werden kann.

- 3-1. Wie gross sind die  $\angle$  (CCC) Bindungswinkel für jeden dieser Ringe?
- 3-2. Welche Konfiguration (trigonal planar,  $120^\circ$ ; tetraedrisch,  $109.5^\circ$ ; oder oktaedrisch,  $90^\circ$ ) kommt den obengenannten  $\angle$  (CCC) Bindungswinkeln am nächsten?
- 3-3. Welche Hybridisierung ( $sp$ ,  $sp^2$ , oder  $sp^3$ ) entspricht am ehesten den geometrisch Strukturen von Dodecahedran und von Ovalen?

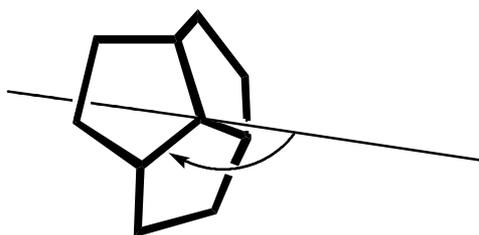
Eine Verknüpfung “junction” wird hier als 3-Ringsystem definiert, welches ein gemeinsames zentrales C-Atom besitzt.

Vergleichen Sie die Verknüpfung (fett eingezeichnet) der drei Fünfecke im Dodecahedran mit der Verknüpfung der drei Sechsecke des Ovalens auf der nächsten Seite:



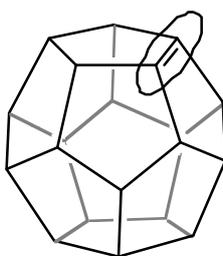


Betrachten Sie eine Achse, die durch das zentrale C-Atom einer "junction" geht: Die Achse soll dabei mit allen drei C-C Bindungen den gleichen Winkel bilden.

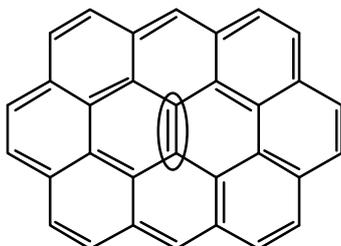


- 3-4. Wie gross ist dieser Winkel für Dodecahedran (machen Sie eine auf etwa  $\pm 3$  Grad genaue Abschätzung) und für Ovalen?
- 3-5. Subtrahieren Sie  $90^\circ$  von jedem der oben genannten Winkel, so erhalten Sie die Abweichung von der Planarität für jede "junction". Welche "junction" ist planar?

Nun betrachten Sie zwei polycyclische „Alkene“, Dodecahedren ( $C_{20}H_{18}$ ):



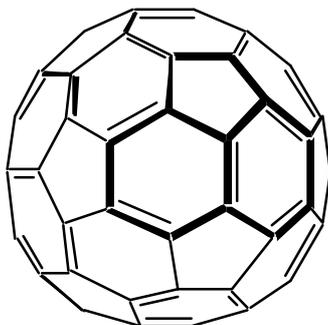
und Ovalen:



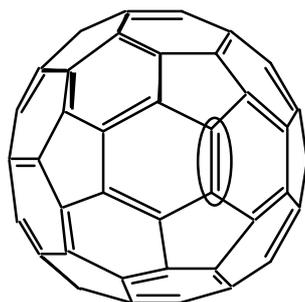
Nehmen Sie an, dass das Molekulargerüst starr ist und durch eine  $H_2$ -Addition an die (markierte) Doppelbindung nicht deutlich verzerrt wird. Nehmen Sie dazu an, dass alle Doppelbindungen in diesen Systemen lokalisiert sind.

3-6. Vergleichen Sie die oben eingekreisten Paare von C-Atomen: Für welches C=C Paar erwartet man, dass die H<sub>2</sub>-Addition stärker exotherm ist?

Nun zu den Fullerenen. Für alle bekannten Fullerene ist die Abweichung der Planarität sämtlicher "junctures" kleiner als bei Dodecahedran.



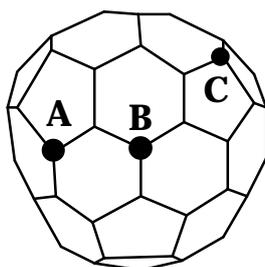
Bei C<sub>60</sub> sind alle "junctures" äquivalent. Betrachten Sie eine H<sub>2</sub>-Addition an eine C=C Bindung von C<sub>60</sub>:



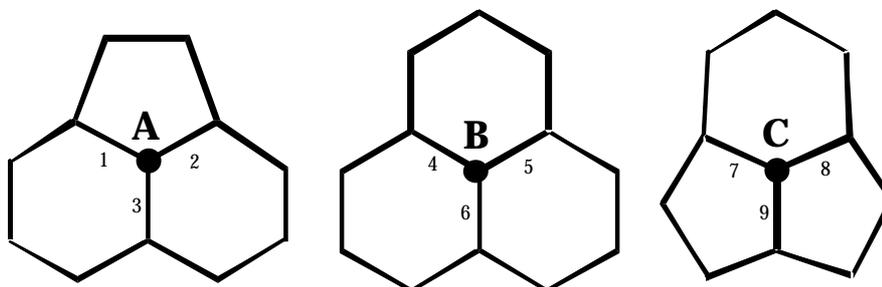
3-7. Für welche Substanz (C<sub>60</sub> oder Dodecahedren oder Ovalen) ist die H<sub>2</sub>-Addition am stärksten exotherm? (Nehmen Sie erneut lokalisierte Doppelbindungen an.)

3-8. Für welche Substanz (C<sub>60</sub> oder Dodecahedren oder Ovalen) ist die H<sub>2</sub>-Addition am schwächsten exotherm?

Es gibt Fullerene, die kleiner sind als C<sub>60</sub>, wie zum Beispiel C<sub>58</sub>. Die C<sub>58</sub>-Struktur wird auf der nächsten Seite gezeigt (dabei wird jede Unterscheidung zwischen Einfach- und Doppelbindung ignoriert).



Die Zentralatome von drei „junctures“ sind mit A, B und C bezeichnet und unten zwecks größerer Klarheit nochmals hervorgehoben:

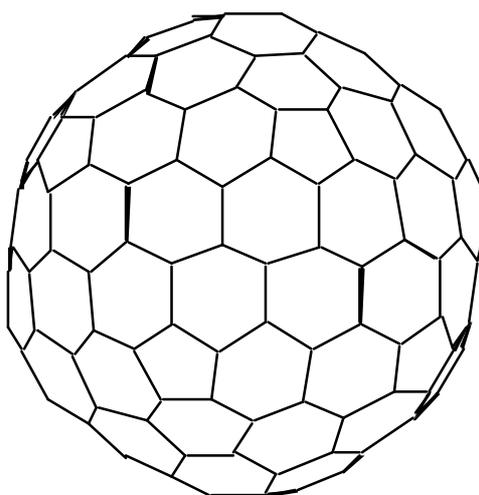


3-9. Welche „junction“ hat die geringste Abweichung von der Planarität ?

3-10. Welche „junction“ hat die grösste Abweichung von der Planarität?

3-11. Welche der obigen C-C Bindungen (bezeichnet mit 1 bis 9) stellt die bevorzugteste Stelle für eine H<sub>2</sub>-Addition dar?

Schlussendlich betrachten Sie ein grösseres Fulleren, C<sub>180</sub>:



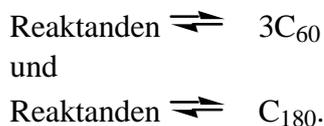
In erster Näherung sind sowohl C<sub>60</sub> als auch C<sub>180</sub> perfekte Kugeln.

3-12. Welche Substanz hat die grössere mittlere Abweichung von der Planarität an jeder „junction“? C<sub>60</sub> oder C<sub>180</sub>?

3.13 Vergleichen Sie die Geometrien von C<sub>60</sub>, C<sub>180</sub>, und Graphit. Welche der Aussagen auf dem Antwortblatt (bezüglich der Bildungsenthalpien in kJ\*g<sup>-1</sup>) ist korrekt?

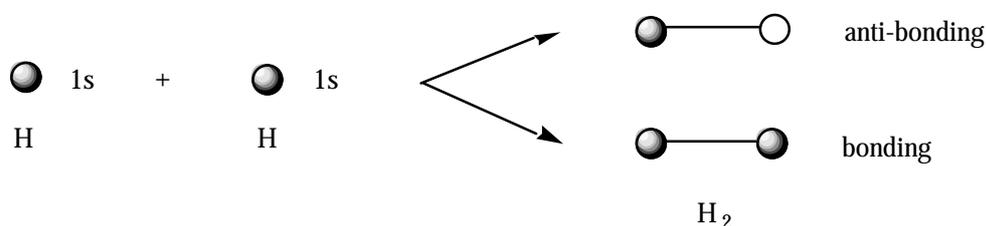
Fullerene werden äussert rasch (innerhalb von Millisekunden) erzeugt. Bei allen Methoden entsteht C<sub>60</sub> in grösseren Mengen als C<sub>180</sub>.

3-14. Welches der Diagramme auf dem Antwortblatt stellt die Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Reaktionsverlauf am besten dar:



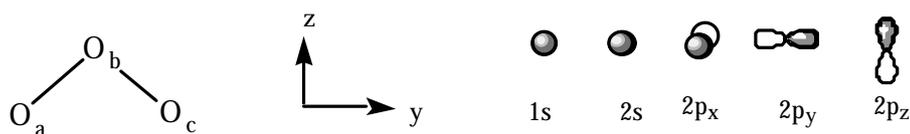
### Aufgabe 4

Wenn zwei Wasserstoffatome zusammenkommen, so kombinieren die 1s-Atomorbitale zu einem bindenden und einem antibindenden Molekülorbital.



In ähnlicher Weise kann man die Atomorbitale höherer Atome zu Molekülorbitalen kombinieren, wenn man die Molekülsymmetrie in Betracht zieht.

Betrachten Sie das Ozonmolekül, O<sub>3</sub>, das wie ein australischer Bumerang gebaut ist. Man kann die Sauerstoffatome wie folgt anordnen (in der yz-Ebene) und annehmen, dass es an jedem Atom 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> and 2p<sub>z</sub> Orbitale gibt.

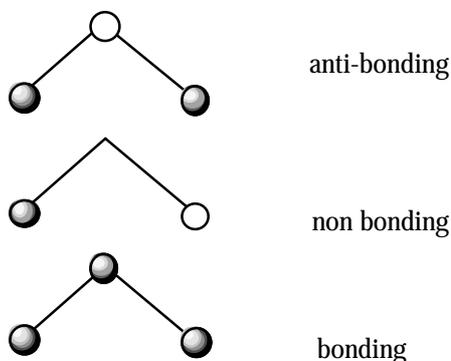


Die Atome O<sub>a</sub> and O<sub>c</sub> sind durch Symmetriebeziehungen verknüpft und die 1s-Orbitale dieser Atome bilden symmetrische und antisymmetrische Kombinationen.



In diesem Molekül wird das 1s-Atomorbital bei O<sub>b</sub> als symmetrisch klassifiziert. Es kann mit den symmetrischen Kombinationen von O<sub>a</sub> and O<sub>c</sub>, wie sie oben gegeben ist, kombinieren (nicht aber mit der antisymmetrischen) um bindenden bzw. antibindende Molekülorbitale zu

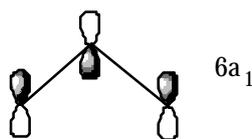
bilden. Die antisymmetrische Kombination ist nichtbindend. Die sich dabei ergebenden drei Molekülorbitale sind:



- 4-1. Versuchen Sie mit Hilfe einer ähnlichen Annäherung, die Molekülorbitale, die durch die getrennte Wechselwirkung von  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -, und  $2p_z$ -Atomorbitalen entstehen können, darzustellen. (Bedenken Sie, dass Sie zuerst die symmetrischen und die antisymmetrischen Kombinationen von  $O_a$  und  $O_c$  darstellen.)

Wir können nun diese Molekülorbitale nach steigender Energie anordnen. Diese Anordnung gilt auch für andere dreiatomige Moleküle. Die Energie dieser Orbitale unterscheidet sich in einem gewinkelten dreiatomigen Molekül (wie Ozon) von der in einem linearen Molekül (wie Kohlendioxid). Die Unterschiede in der Orbitalenergie können in einem "Walsh-Diagramm" für  $XY_2$ -Moleküle so dargestellt werden, wie auf dem Antwortbogen gezeigt wird. Dieses stellt die Energie jedes Molekülorbitals als Funktion des  $Y-X-Y$ -Bindungswinkels dar. Dabei wurden den Orbitalen anstelle einer beliebigen Nummerierungen sogenannte Symmetriesymbole zugeschrieben.

Das so angesprochene  $6a_1$ -Orbital im Walsh-Diagramm wird unten gezeigt:



- 4-2. Warum steigt die Energie des  $6a_1$ -Orbitals bei einer Änderung des Bindungswinkels von  $90^\circ$  to  $180^\circ$  so stark an?

Nur besetzte Molekülorbitale beeinflussen die Geometrie. Ein doppelt besetztes Orbital hat mehr Einfluss auf die Geometrie als ein einfach besetztes Orbital. So hat z.B.  $O_3$  24 Elektronen und daher sind die Orbitale bei einem Bindungswinkel von  $135^\circ$  bis  $6a_1$  doppelt besetzt. Als Folge ist der Bindungswinkel von Ozon in der Struktur mit der geringsten Energie (dabei muss noch die sterische Abstoßung und der gegenteilige Verlauf der Energie der  $4b_2$ ,  $1a_2$  und  $6a_1$ -Orbitale einbezogen werden) eher im linken Teil des Walsh-Diagramms zu finden. Dies stimmt sehr gut mit dem tatsächlichen Bindungswinkel von  $116^\circ$  überein.

- 4-3. Welches sind die höchsten besetzten Orbitale der Moleküle  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{FO}_2$  bei einem Bindungswinkel von  $135^\circ$ ?
- 4-4. Die Bindungswinkel von  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_3$  betragen experimentell bestimmt  $180^\circ$ ,  $180^\circ$  bzw.  $116^\circ$ . Benutzen Sie das Walsh-Diagramm des Antwortbogens um vorherzusagen, ob  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{FO}_2$  stärker oder schwächer gewinkelt sind als  $\text{O}_3$ .

## Aufgabe 5

Metallisches Gold kommt häufig in Alumosilicaten vor. Das Gold kann daraus extrahiert werden, indem man das goldhaltige Gesteinsmehl mit luftgesättigter Natriumcyanid-Lösung behandelt. Während dieses Prozesses wird Gold langsam in den wasserlöslichen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplex umgewandelt (Reaktion 1).

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wird die wässrige Phase abgepumpt und das Gold durch Reaktion des Goldkomplexes mit metallischem Zink zurückgewonnen. Dabei entsteht  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  (Reaktion 2).

- 5-1. Geben Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktionen (1) und (2) an.

Gold ist in der Natur häufig mit Silber legiert, das ebenfalls mit luftgesättigter Natriumcyanid-Lösung oxidiert werden kann.

- 5-2. Fünfhundert Liter (500 L) einer Lösung, deren Konzentration an  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$   $0.0100 \text{ mol/L}$  und an  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$   $0.0030 \text{ mol/L}$  beträgt, wird auf ein Drittel des Volumens eingengt und mit 40 g Zink behandelt. Berechnen Sie die Konzentrationen von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  nach Reaktionsende. Vernachlässigen Sie dabei Abweichungen von Standardbedingungen und gehen Sie davon aus, dass alle Reaktionen vollständig ablaufen.



- 5-3.  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ist sehr stabil. Welche Konzentration an Natriumcyanid wird benötigt, um 99 Mol% des Goldes in Form dieses Cyanidkomplexes in Lösung zu halten?

Bildungskonstante von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  :  $K_f = 4 \times 10^{28}$

- 5-4. Es wurden große Anstrengungen unternommen, um Alternativen zu obiger Methode der Goldextraktion zu entwickeln. Warum? Wählen Sie eine der im Antwortblatt vorgeschlagenen Möglichkeiten.

**Aufgabe 6**

Im Gegensatz zum Kohlenstoff kann Zinn Verbindungen bilden, deren Koordinationszahl größer als 4 ist. Analog zum Kohlenstoff bildet Zinn das Chlorid  $\text{SnCl}_4$ .

6-1. Zeichnen Sie zwei denkbare Geometrien von  $\text{SnCl}_4$ .

Lewis-Säuren wie beispielsweise  $\text{SnCl}_4$  reagieren mit Lewis-Basen wie beispielsweise  $\text{Cl}^-$ -Ionen oder Aminen. Für das Chloridion werden die beiden folgenden Reaktionen beobachtet:



und



6-2. Zeichnen Sie drei denkbare Geometrien von  $\text{SnCl}_5^-$ .

6-3. Versuchen Sie mit Hilfe des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells (VSEPR) die bevorzugte Geometrie des  $\text{SnCl}_5^-$  vorherzusagen.

6-4. Zeichnen Sie drei denkbare Geometrien von  $\text{SnCl}_6^{2-}$ .

6-5. Welche Geometrie wird aufgrund des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells (VSEPR) von  $\text{SnCl}_6^{2-}$  bevorzugt?

Eine Lösung von  $\text{SnCl}_6^{2-}$  (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  $^{120}\text{Sn}$  und  $^{35}\text{Cl}$  besteht.

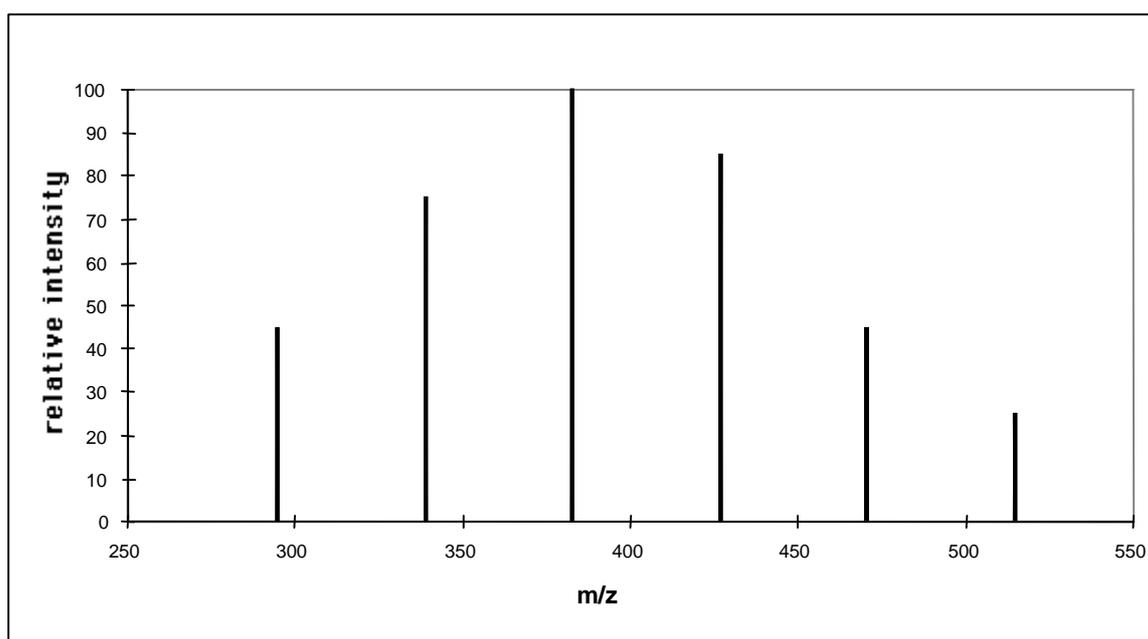
6-6. Geben Sie die Summenformel der unter den Messbedingungen resultierenden detektierten Verbindung an.

Eine Lösung von  $\text{SnBr}_6^{2-}$  (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  $^{120}\text{Sn}$  und  $^{79}\text{Br}$  besteht.

6-7. Geben Sie die Summenformel der durch diese Methode detektierten zinnhaltigen Verbindung an.

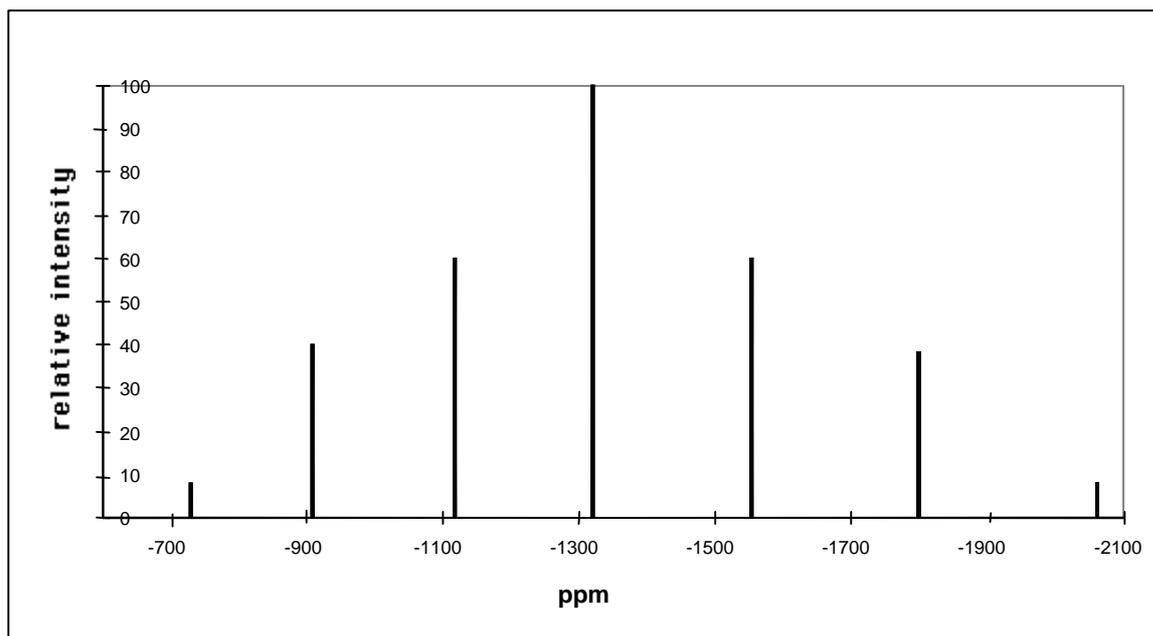
Das ESMS Spektrum einer Lösung äquimolarer Mengen von  $\text{SnCl}_6^{2-}$  und  $\text{SnBr}_6^{2-}$  (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalze) weist auf die Anwesenheit von 6 Haupt-komponenten hin:



6-8. Notieren Sie für jede der vier neu resultierenden Verbindungen eine Summenformel.

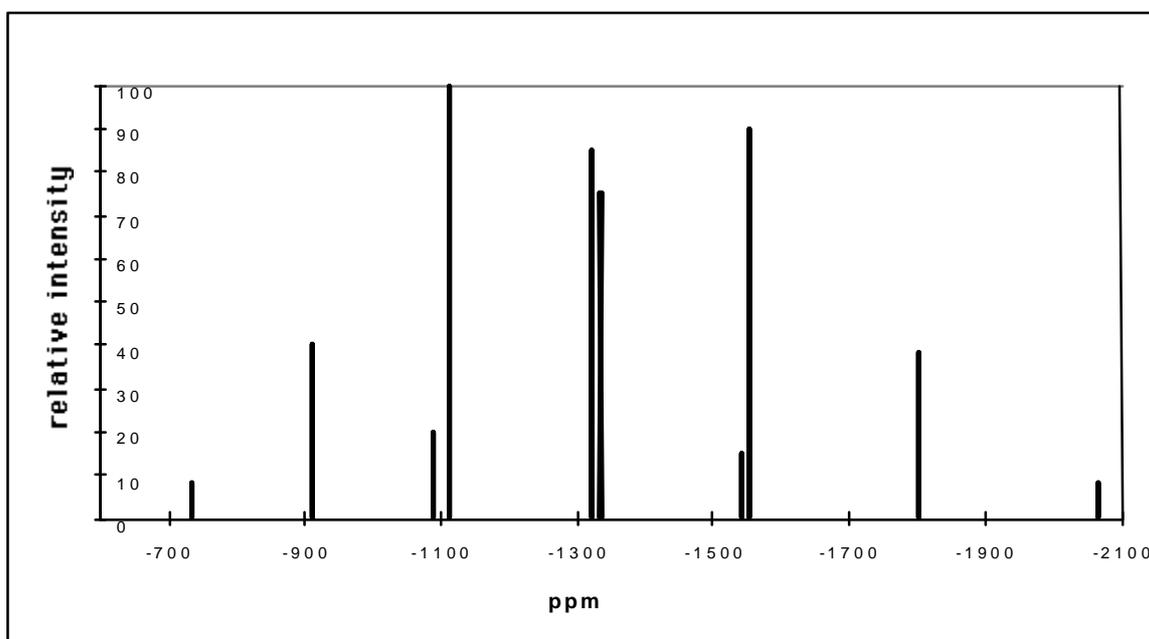
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie liefern für jedes Proton bzw.  $^{13}\text{C}$  Atom eines Moleküls je nach chemischer Umgebung ein unterschiedliches Signal. Diese Signale werden in ppm relativ zu einem Standard aufgezeichnet. Entsprechend liefert ein  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Spektrum je ein Signal für jedes Zinnatom in unterschiedlicher chemischer Umgebung.

Das  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Spektrum einer Lösung von  $\text{SnCl}_6^{2-}$  (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) weist nur ein einziges Signal bei  $-732$  ppm auf. Das  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Spektrum einer Lösung von  $\text{SnBr}_6^{2-}$  (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) weist ein Signal bei  $-2064$  ppm auf. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum einer Lösung äquimolarer Mengen von  $\text{SnCl}_6^{2-}$  und  $\text{SnBr}_6^{2-}$  zeigt bei  $60^\circ\text{C}$  sieben Signale (nachfolgendes Spektrum).



6-9. Notieren Sie die Summenformeln der zinnhaltigen Verbindungen in dieser Lösung, die die im Antwortblatt aufgelisteten Signale hervorrufen.

Beim Abkühlen dieser Lösung verändert sich das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet man 10 Signale:



6-10. Zeichnen Sie die Geometrien der vier zinnhaltigen Teilchen, die in dieser Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  die Signale bei  $-1092$  und  $-1115$  bzw. bei  $-1322$  und  $-1336$  ppm hervorrufen.

## Aufgabe 7

Der Pilz *Aspergillus nidulans* erzeugt zwei isomere Lactone (zyklische Ester) **A** und **B** ( $C_{10}H_{10}O_4$ ), die beide in kalter wässriger NaOH-Lösung, aber nicht in wässriger  $NaHCO_3$ -Lösung aufgelöst werden können. Sowohl **A** als auch **B** ergeben mit wässriger  $FeCl_3$ -Lösung eine violette Färbung. Die Reaktion von **A** mit  $CH_3I$  in Anwesenheit von  $K_2CO_3$  ergibt **C** ( $C_{11}H_{12}O_4$ ), dessen  $^1H$  NMR-Spektrum drei **nicht** identische Methylgruppen zeigt (wovon eine direkt an den aromatischen Ring gebunden ist). Selektive Demethylierung von **C** mit  $BCl_3$  und anschließende wässrige Aufarbeitung ergibt **D**, ein weiteres Isomer von **A**. Das  $^1H$  NMR-Spektrum von **D** zeigt die Anwesenheit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke bei  $\delta$  11.8 ppm.

Verbindung **D** wird folgendermassen synthetisiert: Das Phenol **E** (**Struktur auf Antwortblatt gegeben**) wird mit Methyljodid /  $K_2CO_3$  methyliert, wobei **F** ( $C_9H_{12}O_2$ ) erhalten wird. Anschliessend wird **F** mit metallischem Lithium in flüssigem Ammoniak und 2-Methylpropan-2-ol zum symmetrischen unkonjugierten Dien **G** reduziert. Eine Konjugation von diesem Dien wird durch eine Reaktion mit  $KNH_2$  in flüssigem Ammoniak mit anschließender wässriger Aufarbeitung erreicht. Dabei entsteht nur ein Produkt **H**. Die Ozonolyse von **H** mit anschließender nicht-reduktiver Aufarbeitung ergibt neben anderen Produkten den Ketoester **I** (**Struktur auf Antwortblatt gegeben**). Verbindung **H** reagiert nach Diels-Alder mit But-2-in-disäuredimethylester **J** zum Addukt **K** ( $C_{15}H_{20}O_6$ ), welches beim Erhitzen unter Abspaltung von Ethen den aromatischen Ester **L** ergibt. Basische Hydrolyse von **L** mit nachfolgender Ansäuerung ergibt **M** ( $C_{11}H_{12}O_6$ ), welches beim Erhitzen unter Vakuum in **N** ( $C_{11}H_{10}O_5$ ) umgewandelt wird. Die Reduktion von **N** mit  $NaBH_4$  in Dimethylformamid liefert **C** und ein isomeres Lacton **O**, welches auch durch Methylierung von **B** erhalten werden kann.

- 7-1. Geben Sie die Strukturformeln von **A** bis **O** für die entsprechenden Reaktionen auf dem Antwortblatt an.
- 7-2. Geben Sie für die letzte Reaktion eine zweite mögliche Struktur für **B** an.

## Die Lösungen der theoretischen Klausur

### Lösung Aufgabe 1

1-1.  $\text{PbCl}_2$

1-2. Mit  $\text{H}_4\text{Y} = \text{EDTA}$ :  $\text{PbCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{PbY}^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$   
(Punktabzug falls  $\text{H}_4\text{Y}$  oder  $\text{Y}^{4-}$  in der Gleichung auftauchen)

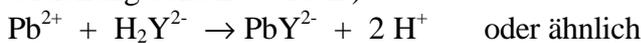
1-3. Die richtige der 4 vorgegebenen Lösungen war anzukreuzen:

	Es komplexiert das Zinn
x	Es bildet einen pH-Puffer
	Es reagiert mit Chlor oder den Stickoxiden
	Es ist ein pH-Indikator

1-4. Die richtige der 4 vorgegebenen Lösungen war anzukreuzen:

	Es komplexiert das Zinn
	Es wirkt als pH-Puffer
x	Es ist ein Metallkomplex-Indikator
	Es ist ein pH-Indikator

1-5. (Die standardisierte Bleilösung wird benutzt, um den Überschuß an EDTA aus Schritt 5 zu komplexieren. Ein Teil der EDTA ist bereits als  $\text{SnY}$  bzw.  $\text{PbY}^{2-}$  gebunden. Diese Spezies sind an der hier erfolgenden Titration nicht beteiligt. Bei  $\text{pH} = 6$  liegt EDTA hauptsächlich als  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  vor, diese Form muß auch in der Gleichung benutzt werden.)



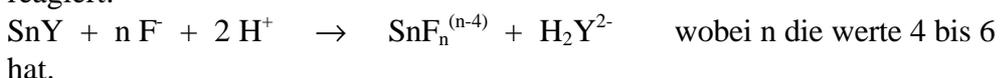
Am Endpunkt bildet ein leichter Überschuß an  $\text{Pb}^{2+}$  einen roten Komplex mit dem Xylenorange-Indikator:



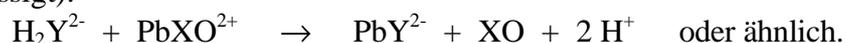
1-6. Die richtige der 4 vorgegebenen Lösungen war anzukreuzen:

x	Es komplexiert das Zinn
	Es bildet einen pH-Puffer
	Es komplexiert das Blei
	Es reagiert mit dem Xylenorange

1-7. Aus der Zeichnung kann man erkennen, daß bei  $\text{pH} = 6$  Fluorid mit  $\text{Sn}^{4+}$  einen stabilen Komplex bildet und dabei EDTA ersetzt, während es mit  $\text{Pb}^{2+}$  so nicht reagiert:



1-8. Die freigesetzte EDTA (siehe 1-7.) zerstört die kleine Menge des roten  $\text{PbXO}$ -Komplexes. Dabei entsteht freies gelbes XO (Ladungen werden vernachlässigt):



1-9. Unter  $\text{pH} = 2$  ist  $\text{F}^-$  protoniert und kann deshalb keinen Komplex bilden:  
 $\text{H}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{HF}$  oder ähnlich.

1-10. In Schritt 6 wird der Überschuss an EDTA in der 25 mL Probe bestimmt.  
 $n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{EDTA, Überschuss})$

$$= 24,05 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot 0,009970 \text{ mol/L} = 2,398 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Ursprünglich (Schritt 3) wurden zu dieser Probe

$$n(\text{EDTA, gesamt}) = 25,00 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot 0,2000 \text{ mol/L} / 10$$

$$= 5,000 \cdot 10^{-4} \text{ mol EDTA zugegeben.}$$

Es wurden also durch  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  komplexiert

$$n(\text{EDTA, verbraucht}) = (5,000 - 2,398) \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 2,602 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

In Schritt 8 wird die in Schritt 7 aus  $\text{SnY}$  freigesetzte Stoffmenge EDTA bestimmt, wobei  $n(\text{Sn}^{4+}) = n(\text{EDTA, freigesetzt}) = n(\text{Pb}^{2+}, \text{verbraucht})$  ist.

$$n(\text{Sn}^{4+}) = 15,00 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot 0,009970 \text{ mol} = 1,496 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Insgesamt wurden  $2,602 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  EDTA für  $\text{Sn}^{4+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  verbraucht, davon  $1,496 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  für  $\text{Sn}^{4+}$ , also befinden sich  $1,106 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$   $\text{Pb}^{2+}$  in der 25 mL Probe.

In der Ausgangsmenge von 0,4062 g der Legierung befanden sich also

$$m(\text{Sn}^{4+}) = 10 \cdot 1,496 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 118,69 \text{ g/mol} = 0,1776 \text{ g} \quad \text{und}$$

$$m(\text{Pb}^{2+}) = 10 \cdot 1,106 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 207,19 \text{ g/mol} = 0,2292 \text{ g.}$$

$$\text{Sn: } 100\% \cdot 0,1776 / 0,4062 = \mathbf{43,72 \%}$$

$$\text{Pb: } 100\% \cdot 0,2292 / 0,4062 = \mathbf{56,42 \%}.$$

Anmerkung: Die Summe ist größer als 100% wegen der Rundungen.

Es ist nicht korrekt,  $\% \text{Sn} = 100\% - \% \text{Pb}$  oder umgekehrt zu rechnen, da andere Elemente in der Legierung gewesen sein könnten.

## Lösung Aufgabe 2

2-1. Für die Aktivität gilt:  $A = A_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ ,  $A/A_0 = e^{-k \cdot t}$ ,  $\ln(A/A_0) = -$

$$k \cdot t \quad t = -\ln(A/A_0) \cdot k^{-1} \quad \text{mit } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$t = -\ln \frac{1,40}{356} \cdot \frac{22,3}{\ln 2} = 178$$

Der Baum wurde also  $1995 - 178 = 1817$  gepflanzt.

2-2.

	U-238 – U-234
	U-234 – Th-230
	Th-230 – Ra-226
X	Ra-226 – Rn-222

2-3. (1 ist das beste).

4	<b>A</b>	0.2 M HCl 96% Methanol 2.0 M HCl 55% Isopropylalkohol 1.0 M HCl 55% Isopropylalkohol	um Ni-57 zu entfernen, danach um Cu-64 zu entfernen, danach um Co-55 zu entfernen.
1	<b>B</b>	0.2 M HCl 96% Methanol 2.0 M HCl 55% Isopropylalkohol 1.0 M HCl 55% Isopropylalkohol	um Ni-57 zu entfernen, danach um Co-55 zu entfernen, danach um Cu-64 zu entfernen
2	<b>C</b>	2.0 M HCl 55% Isopropylalkohol 1.0 M HCl 55% Isopropylalkohol	um Co-55 zu entfernen, danach um Cu-64 zu entfernen
3	<b>D</b>	0.2 M HCl 96% Methanol 3.0 M HCl 55% Isopropylalkohol 4.0 M HCl 55% Isopropylalkohol	um Ni-57 zu entfernen, danach um Co-55 zu entfernen, danach um Cu-64 zu entfernen

2-4.

	wahr	falsch
Ni-57 kann als Verunreinigung von Co-55 anwesend sein.		X
Co-57 stört den medizinischen Gebrauch von Co-55.	X	
Cu-67 stört den medizinischen Gebrauch von Cu-64.	X	
Ga-66 stört den medizinischen Gebrauch von Ga-67.		X
Ga-67 stört den medizinischen Gebrauch von Cu-64.		X

2-5.

	wahr	falsch
Entfernen von Ni-57 bevor Co-55 isoliert wird.	X	
Abtrennen des Ni-57 vom beschossenen Target bevor Ga-67 isoliert wird.	X	
Abtrennen der Radionuklide unmittelbar nach dem Ende des Bombardements.	X	
Ni-57 vor der Isolierung von Co-55 zerfallen lassen.		X

2-6.

	wahr	falsch
Es wird fünfmal mehr Ga-67 produziert.		X
Es wird fünfmal weniger Ga-67 produziert	X	
Es wird weniger Ga-67 produziert und die Verunreinigung mit Cu-64, Co-55, Co-57 und Ni-57 steigt.		X
Es wird weniger Ga-67 produziert und die Verunreinigung mit Cu-64, Co-55, Co-57 und Ni-57 bleibt gleich.	X	

### Lösung Aufgabe 3

3-1.

	Polygon ∠(CCC) Winkel (Grad)
Dodecahedran	108
Ovalen	120

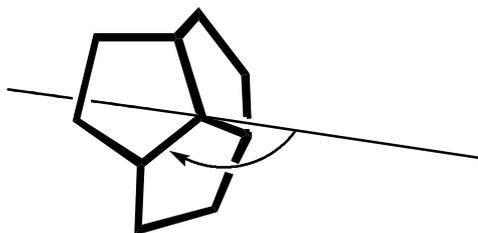
3-2.

	Trigonal planar	Tetraedrisch	Oktaedrisch
Dodecahedran		X	
Ovalen	X		

3-3.

	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
Dodecahedran			X
Ovalen		X	

3-4.



Dodecahedran, $C_{20}H_{20}$	109-115	Grad
Ovalen, $C_{32}H_{14}$	90	Grad

3-5. Welche „juncture“ ist planar?

<input type="checkbox"/>	Dodecahedran, $C_{20}H_{20}$
<input checked="" type="checkbox"/>	Ovalen, $C_{32}H_{14}$

3-6. Für welches C=C Paar ist die  $H_2$ -Addition stärker exotherm?

Dodecahedren	<input checked="" type="checkbox"/>
Ovalen	<input type="checkbox"/>

3-7. Für welche Substanz ist die  $H_2$ -Addition am stärksten exotherm ?

$C_{60}$	<input type="checkbox"/>
Dodecahedren	<input checked="" type="checkbox"/>
Ovalen	<input type="checkbox"/>

3-8. Für welche Substanz ist die  $H_2$ -Addition am schwächsten exotherm?

$C_{60}$	<input type="checkbox"/>
Dodecahedren	<input type="checkbox"/>
Ovalen	<input checked="" type="checkbox"/>

3-9. Welche „juncture“ hat die geringste Abweichung von der Planarität?

<b>A</b>	<input type="checkbox"/>	<b>B</b>	<input checked="" type="checkbox"/>	<b>C</b>	<input type="checkbox"/>
----------	--------------------------	----------	-------------------------------------	----------	--------------------------

3-10. Welche „juncture“ hat die größte Abweichung von der Planarität?

A

B

C

3-11. Bevorzugteste Stelle für die H<sub>2</sub>-Addition:

Bindung mit der Nummer

3-12. Welche Substanz hat die grössere mittlere Abweichung von der Planarität an jeder „juncture“?

C<sub>60</sub>

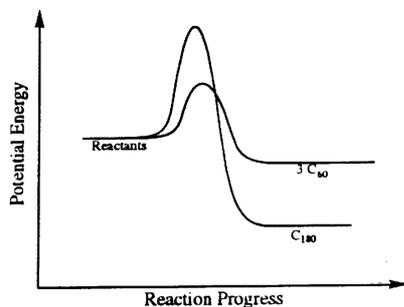
C<sub>180</sub>

3-13. Welche der Aussagen (bezüglich der Bildungsenthalpien **in kJ\*g<sup>-1</sup>**) ist korrekt?

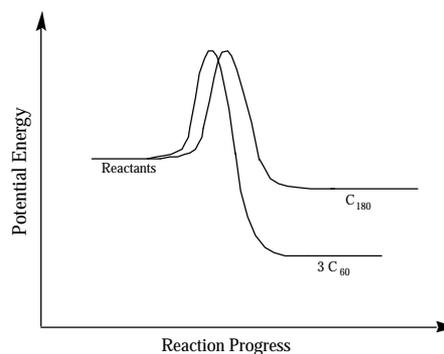
<input type="checkbox"/>	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{60}) < \Delta H^\circ_f(\text{C}_{180}) < \Delta H^\circ_f(\text{Graphit})$
<input checked="" type="checkbox"/>	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{60}) > \Delta H^\circ_f(\text{C}_{180}) > \Delta H^\circ_f(\text{Graphit})$
<input type="checkbox"/>	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{60}) = \Delta H^\circ_f(\text{C}_{180}) < \Delta H^\circ_f(\text{Graphit})$
<input type="checkbox"/>	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{60}) = \Delta H^\circ_f(\text{C}_{180}) = \Delta H^\circ_f(\text{Graphit})$
<input type="checkbox"/>	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{60}) = \Delta H^\circ_f(\text{C}_{180}) > \Delta H^\circ_f(\text{Graphit})$
<input type="checkbox"/>	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{180}) > \Delta H^\circ_f(\text{C}_{60}) > \Delta H^\circ_f(\text{Graphit})$

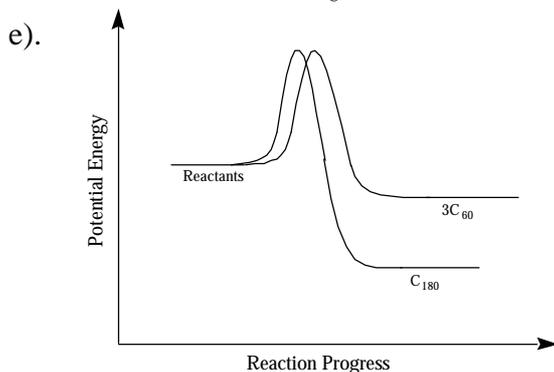
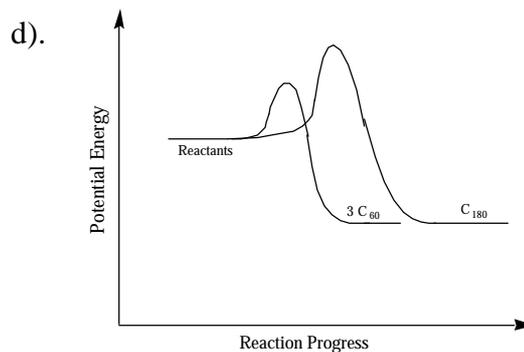
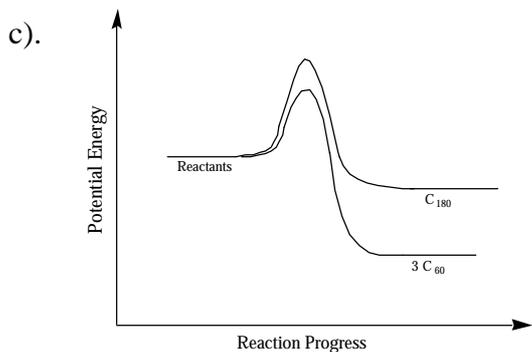
3-14. Welches der Diagramme stellt die Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Reaktionsverlauf am besten dar:

a).



b).





Das passende Diagramm ist:  a)

### Lösung Aufgabe 4

4-1. Siehe nächste Seite. Die gedruckten Symbole waren vorgegeben, die mit der Hand eingezeichneten waren als Lösung gefordert.

4-2. Wählen Sie eine Möglichkeit

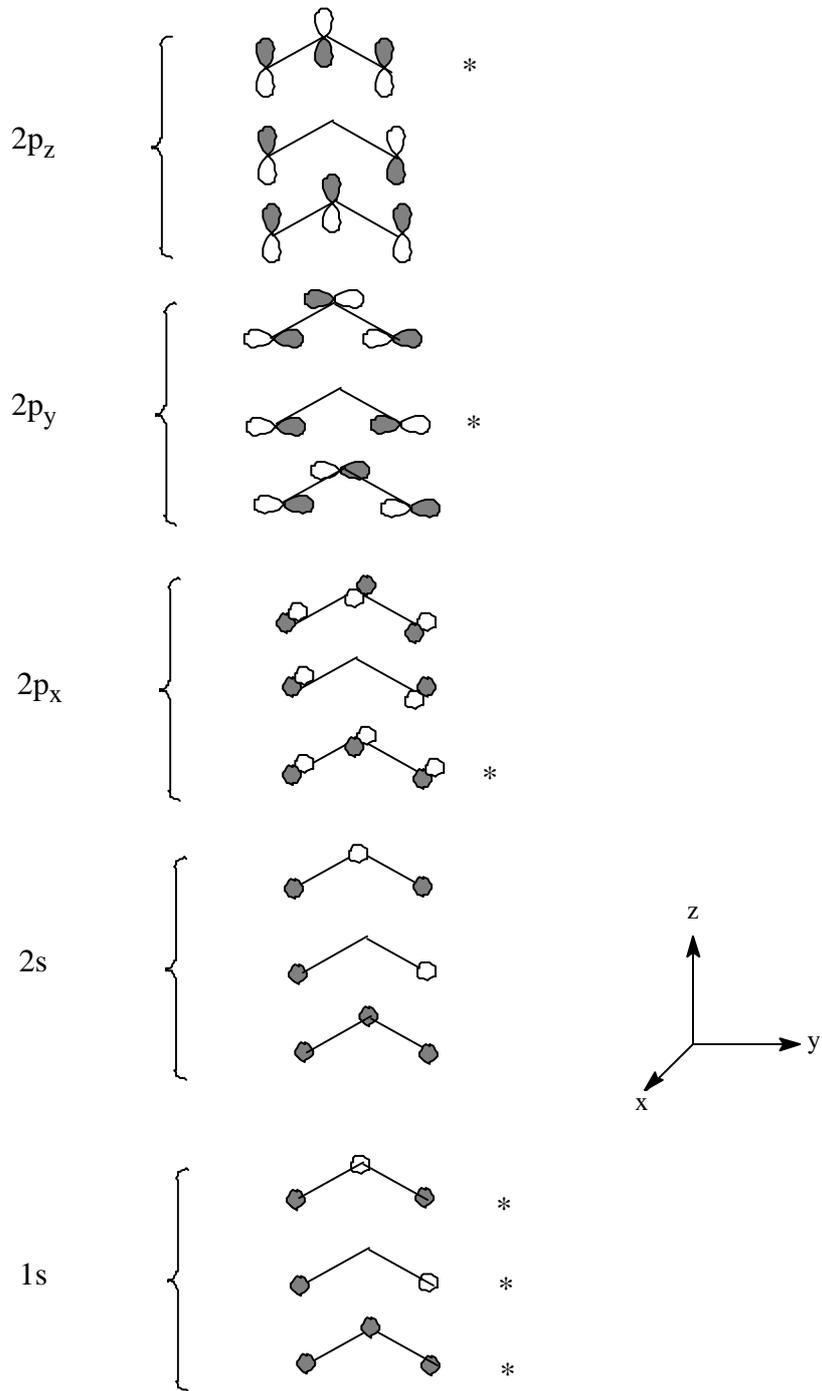
- |    |                                     |  |
|----|-------------------------------------|--|
| a) | <input type="checkbox"/>            | Weil der bindende Charakter abnimmt    |
| b) | <input type="checkbox"/>            | Weil der antibindende Charakter steigt |
| c) | <input checked="" type="checkbox"/> | Sowohl (a) als auch (b)                |
| d) | <input type="checkbox"/>            | Weil die Überlappung abnimmt           |

4-3.

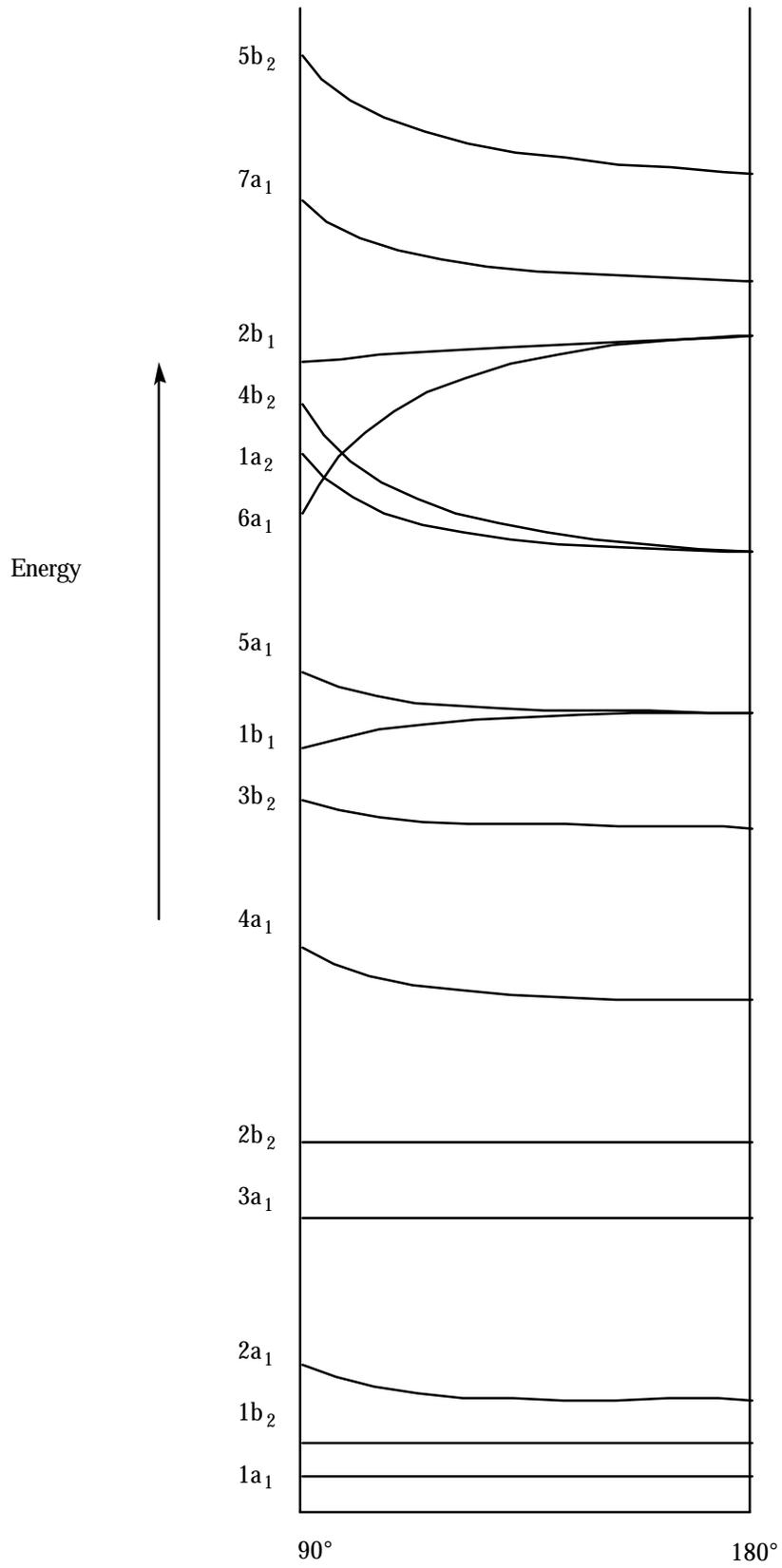
$O_3$	$BO_2$	$CO_2$	$NO_2$	$FO_2$
$6a_1 (24e^-)$	$4b_2 21 e^-$	$4b_2 22 e^-$	$6a_1 23 e^-$	$2b_1 25 e^-$

Atomorbitale

Molekülorbitale



\* im Antwortbogen vorgegeben

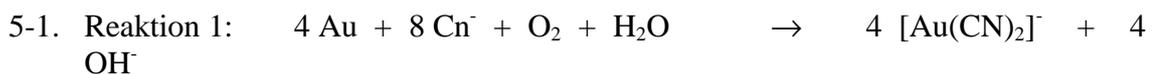


Walsh-Diagramm für XY<sub>2</sub> Moleküle

4-4. Welche der folgenden Aussagen ist wahr? (Wählen Sie nur eine Möglichkeit)

- |    |   |   |
|----|---|---|
| a) |   | NO <sub>2</sub> ist stärker gewinkelt als O <sub>3</sub> , und FO <sub>2</sub> ist stärker gewinkelt als O <sub>3</sub>             |
| b) |   | NO <sub>2</sub> ist stärker gewinkelt als O <sub>3</sub> , und FO <sub>2</sub> ist weniger stark gewinkelt als O <sub>3</sub>       |
| c) |   | NO <sub>2</sub> ist weniger stark gewinkelt als O <sub>3</sub> , und FO <sub>2</sub> ist weniger stark gewinkelt als O <sub>3</sub> |
| d) | X | NO <sub>2</sub> ist weniger stark gewinkelt als O <sub>3</sub> , und FO <sub>2</sub> ist stärker gewinkelt als O <sub>3</sub>       |

### Lösung Aufgabe 5



5-2.  $E_{\text{Ag/Zn}}^{\circ} = -0,31 \text{ V} - (-1,26 \text{ V}) = 0,95 \text{ V}$   
 $E_{\text{Au/Zn}}^{\circ} = -0,60 \text{ V} - (-1,26 \text{ V}) = 0,66 \text{ V}$   
 $E_{\text{Ag/Zn}}^{\circ} > E_{\text{Au/Zn}}^{\circ} \Rightarrow$  der Ag-Komplex wird zuerst reduziert.

Stoffmenge Ag in 500 mL = 1,5 mol

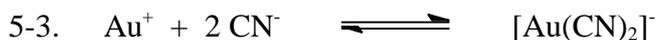
Stoffmenge Au in 500 mL = 5,0 mol

Stoffmenge Zn in 40 g = 0,61 mol

0,61 mol Zink reagieren mit 1,2 mol  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , es verbleiben also 0,3 mol  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  in der Lösung,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  reagiert nicht.

$c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 0,01 \text{ mol/L} \cdot 3 = \mathbf{0,03 \text{ mol/L}}$

$c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 0,3 \text{ mol} \cdot 3 / 500 \text{ L} = \mathbf{0,002 \text{ mol/L}}$



$$K_f = \frac{c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-)}{c(\text{Au}^+) \cdot c(\text{CN}^-)^2} = 4 \cdot 10^{28} \quad (*)$$

Es soll sein  $c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) / [c(\text{Au}^+) + c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-)] = 99/100$

$$100 \cdot c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 99 \cdot c(\text{Au}^+) + 99 \cdot c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-)$$

$$c(\text{Au}^+) = c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) / 99$$

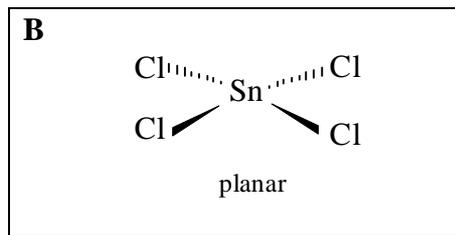
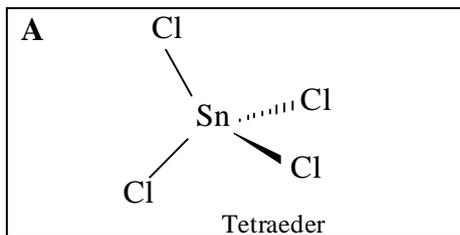
eingesetzt in (\*) ergibt sich  $c(\text{CN}^-) = \mathbf{5 \cdot 10^{-14}}$ .

5-4.

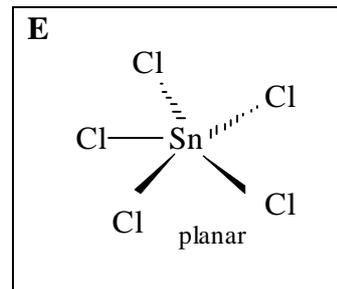
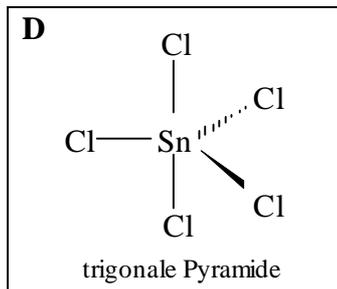
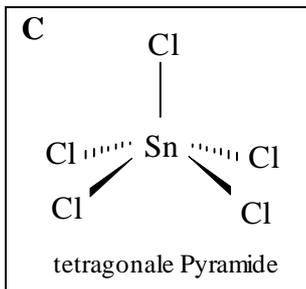
	Natriumcyanid korrodiert die Anlagen
X	Natriumcyanid gelangt ins Grundwasser und die produzierte Blausäure ist stark toxisch
	Das bei diesem Prozess erzeugte Gold ist nicht rein

**Lösung Aufgabe 6**

6-1. Zeichnen Sie zwei denkbare Strukturen mit möglichen Geometrien von  $\text{SnCl}_4$ .



6-2. Zeichnen Sie drei denkbare Strukturen mit möglichen Geometrien von  $\text{SnCl}_5^-$ .



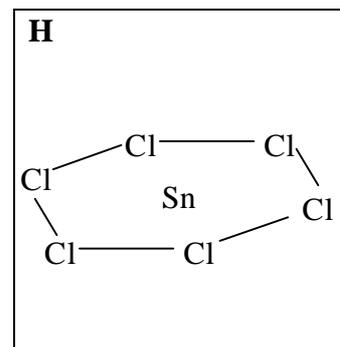
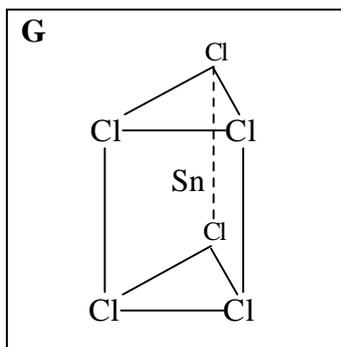
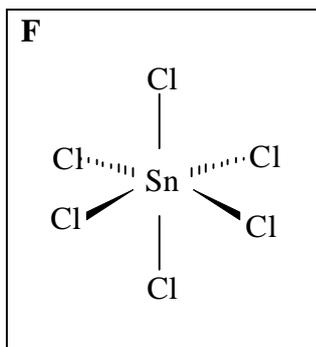
6-3.

C?

D?  X

E?

6-4. Zeichnen Sie drei denkbare Geometrien für  $\text{SnCl}_6^{2-}$ .



6-5.



6-6.



6-7.



6-8.

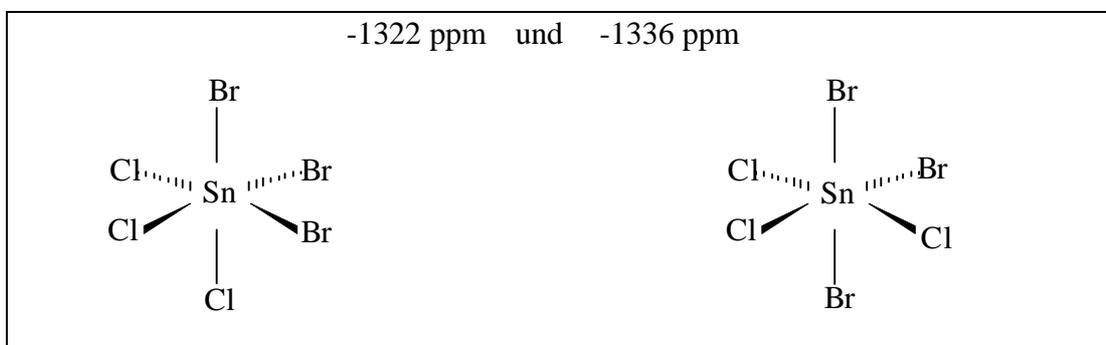
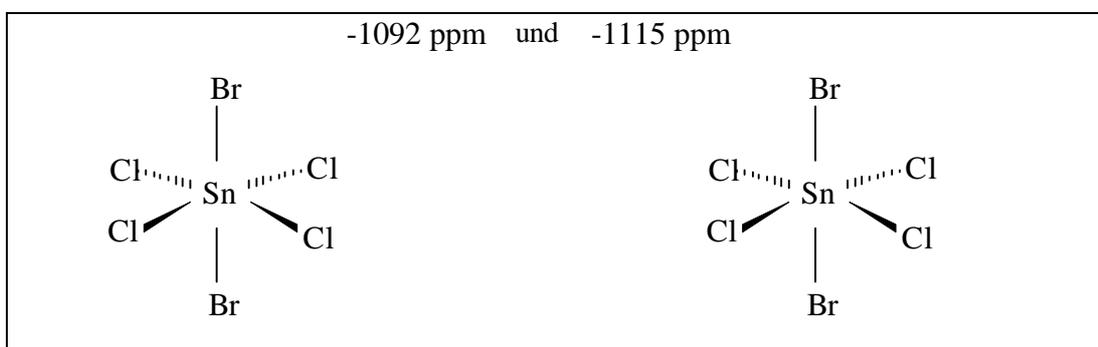
m/z=339*	m/z=383*	m/z=427*	m/z=471*
SnCl <sub>4</sub> Br <sup>-</sup>	SnCl <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SnCl <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SnClBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>

6-9.

-912 ppm*	-1117 ppm*	-1322 ppm*	-1554 ppm*	-1800 ppm*
SnCl <sub>5</sub> Br <sup>2-</sup>	SnCl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	SnCl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SnCl <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SnClBr <sub>5</sub> <sup>2-</sup>

\* diese Zahlen sind auf dem Antwortbogen vorgegeben.

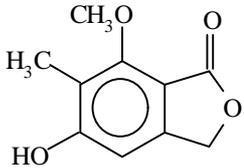
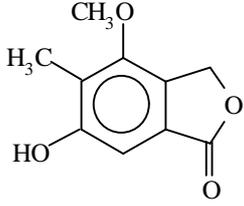
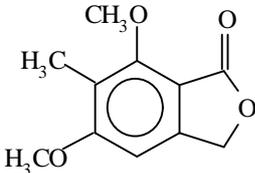
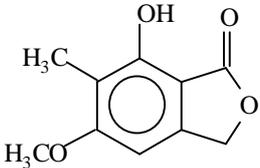
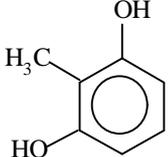
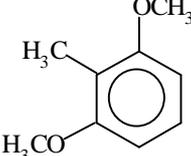
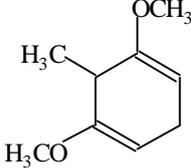
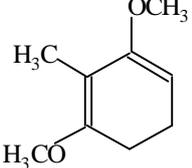
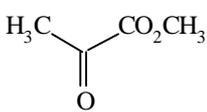
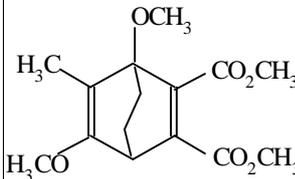
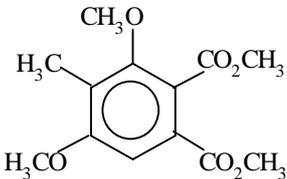
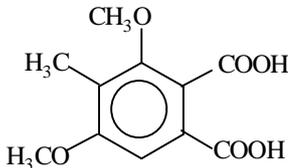
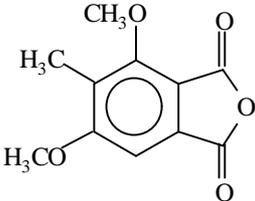
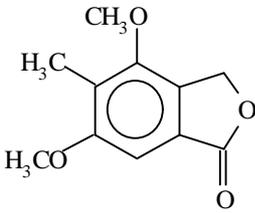
6-10. Zeichnen Sie die Geometrien der vier zinnhaltigen Teilchen, die in dieser Lösung bei -30 °C die nachfolgend aufgeführten Signale hervorrufen.



Es wird auch als richtig anerkannt, wenn die linke und die rechte Struktur vertauscht ist.

**Lösung Aufgabe 7**

7.1 und 7.2

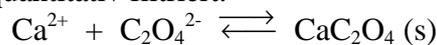
 <p style="text-align: center;"><b>A</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>B</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>D</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>E</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>F</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>G</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>H</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>I</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>J</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>K</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>L</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>M</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>N</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>O</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>O</b> Andere Struktur für <b>B</b></p>

## Praktische Klausur

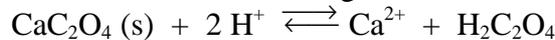
### Experimentelle Aufgabe 1

Bestimmung von Calcium durch Ausfällen als Oxalat und nachfolgende Titration mit Permanganat.

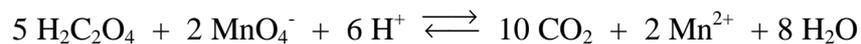
In dieser Aufgabe müssen Sie die Konzentration an Calciumionen in einer Lösung bestimmen, die Calcium und Magnesium enthält. Dazu wird Calcium selektiv als Calciumoxalat gefällt. Der Niederschlag wird dann quantitativ filtriert.



Der Niederschlag wird danach mit Säure wieder aufgelöst:



Die dabei freigesetzte Oxalsäure wird mit Permanganat-Lösung bekannter Konzentration titriert:



### Bildung des Calciumoxalat-Niederschlags

1. Benützen Sie die 25.00 mL-Pipette und den 250.0 mL-Messkolben, um die Ihnen zur Verfügung gestellte Calcium/Magnesium-Lösung genau um den Faktor 1/10 zu verdünnen.

**Analysieren Sie zwei Proben der verdünnten Calcium/Magnesium-Lösung. Sie haben ausreichend Reagenzien für drei Analysen. Sie müssen sich aber Ihre Zeit und Ihre Ausrüstung sorgfältig einteilen.**

**Führen Sie die folgenden Arbeitsschritte mit jeder Ihrer Proben durch:**

2. Überführen Sie 25.00 mL der verdünnten Calcium/Magnesium-Lösung in ein 250 mL Becherglas, fügen Sie ungefähr 10 mL einer 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und ungefähr 50 mL Wasser zu.

**VORSICHT!** 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist ätzend! In den folgenden Schritten wird fast bis zum Sieden erhitzt. Seien Sie vorsichtig!



3. Bedecken Sie das Becherglas mit einem Uhrglas und erhitzen Sie vorsichtig auf der Heizplatte, bis die Lösung sehr heiss ist, aber nicht kocht.
4. Entfernen Sie das Becherglas von der Heizplatte. Fügen Sie vorsichtig das feste Ammoniumoxalat (1.5 g) zu und schwenken Sie das Becherglas bis sich das meiste Ammoniumoxalat aufgelöst hat.

**VORSICHT!** Oxalatlösungen sind giftig. Schütten Sie keine Oxalat-lösungen in den Ausguss. Geben Sie diese in das mit **“Permanganate/Oxalate residues”** bezeichnete Gefäss am Ende Ihrer Experimentierbank.



5. Geben Sie 5-10 Tropfen Methylrotindikator in das Becherglas. Während die Lösung noch heiss ist, erhöhen Sie den pH, indem Sie langsam 1:1 Ammoniaklösung unter ständigem Umrühren zugeben, bis die Farbe gerade von Rosa auf Orange umschlägt. Wenn Sie zu viel Ammoniak zugeben, wird die Lösung gelb. Zur Korrektur können Sie wieder 1 Tropfen 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugeben, um den pH-Wert zu senken. Wiederholen sie dann die pH-Einstellung mit Ammoniaklösung.

**VORSICHT!** 1:1 Ammoniaklösung ist ätzend und besitzt einen stechenden Geruch! Halten Sie die Flasche verschlossen, wenn Sie nicht gebraucht wird.



6. Lassen Sie die Lösung mindestens 60 Minuten stehen, um die quantitative Fällung des Oxalats zu ermöglichen. Nicht umrühren!

**Während dieser Wartezeit sollten Sie Aufgabe 2 vollständig durchführen.**

**Fahren Sie nicht mit Punkt 7 fort, solange Sie nicht sicher sind, ob die Ausfällung vollständig ist.**



### Filtration des Calciumoxalat-Niederschlages

7. Falten Sie einen Rundfilter, legen Sie ihn in einen Trichter (befeuchten) und plazieren Sie diesen in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben. Dekantieren Sie den größten Teil der überstehenden Lösung aus Schritt 6 in den Filter. Sammeln Sie das Filtrat. Spülen Sie auch das Uhrglas über dem Filter ab.
8. Überprüfen Sie das Filtrat auf die Anwesenheit von Calciumionen, indem Sie auf der schwarzen Plastikfolie einen Tropfen der Ammoniumoxalat-Testlösung zu einem Tropfen des Filtrats geben. Sollte sich ein weisser Niederschlag oder eine Trübung bilden, war die Calciumfällung in Punkt 6 leider nicht vollständig. Vielleicht war der pH-Wert nicht richtig eingestellt oder die Zeit hat zur vollständigen Fällung nicht ausgereicht. Je nachdem wieviel Zeit Sie noch haben, können Sie die Analyse zwecks grösserer Genauigkeit neu beginnen oder mit dem begonnenen Experiment fortfahren.
9. Wenn Sie kein Calcium im Filtrat finden, spülen Sie den Calciumoxalat-Niederschlag sorgfältig in den Filter. Benützen Sie den Gummiwischer am Ende des Glasstabes, um die letzten Spuren des Niederschlages aus dem Becherglas in den Filter zu bringen.
10. Waschen Sie den Niederschlag viermal mit Portionen von ca. 10 mL Wasser und sammeln Sie das Waschwasser in einem Erlenmeyerkolben.

11. Entsorgen Sie alle Filtrate und das Waschwasser in das Abfallgefäß "Permanganate/Oxalate residues". Waschen Sie auch den Erlenmeyerkolben sorgfältig aus und entsorgen Sie dieses Wasser auch in dasselbe Abfallgefäß.
12. Waschen Sie den Niederschlag noch einmal mit 10 mL Wasser. Sammeln Sie dieses Waschwasser in einem Erlenmeyerkolben und prüfen Sie es auf die Anwesenheit von Oxalat, indem Sie auf der schwarzen Plastikfolie einen Tropfen der gesättigten Calciumnitrat-Testlösung zu einem Tropfen des Waschwassers geben. Sollte sich ein weißer Niederschlag oder eine Trübung bilden, so fahren Sie mit dem Waschen und Testen fort, bis das Waschwasser frei von Oxalat ist.
13. Ist dies der Fall, dann werfen Sie das Waschwasser und spülen den Erlenmeyerkolben.

**ACHTUNG! Zeigen Sie der Laboraufsicht Ihre Niederschläge. Lassen Sie Ihr Antwortblatt von der Laboraufsicht abzeichnen, bevor Sie zum nächsten Schritt übergehen.**



14. Stoßen Sie mit dem Glasstab ein kleines Loch in den Filterboden und waschen Sie den Niederschlag mit etwa 20 mL Wasser durch das Loch in einen Erlenmeyerkolben. Achten Sie darauf, dass auch der Glasstab und das gesamte Filterpapier (auch die Falten) ordentlich abgespült werden.
15. Um die letzten Spuren des Calciumoxalats auf dem Filter in den Erlenmeyerkolben zu überführen, tropfen Sie mit der Pasteurpipette ungefähr 25 mL 3 M Schwefelsäure auf das Filterpapier und spülen Sie schliesslich das Papier mit etwa 20 mL Wasser ab.

#### Titration mit Permanganat

16. Ergänzen Sie auf etwa 100 mL mit Wasser. Erhitzen Sie die Lösung auf ca. 60°C. Sobald sich der Calciumoxalatniederschlag aufgelöst hat, titrieren Sie die heisse Lösung sorgfältig mit der Kaliumpermanganat-Lösung bekannter Konzentration.

**HINWEIS!** Es ist nicht nötig, die Temperatur zu messen.

Faustregel: Lö-

sungen ab 60°C kann man nicht mehr anfassen.



17. Schütten Sie die austitrierte Lösung in die Flasche "Permanganate/Oxalate residues".

**Berechnen Sie den Mittelwert der Calciumkonzentration in der ursprünglichen Calcium/Magnesium-Lösung.**

Molare Massen in g/mol:	Ca: 40,08	Mg: 24,31
	Mn: 54,94	C: 12,01
	O: 16,00	

## Experimentelle Aufgabe 2

### Analyse einer Mischung von Cobalt(III)-Komplexen

Bei der Synthese des Komplexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  entsteht in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

Sie sollen die Menge  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  in einer Mischung aus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  mit Hilfe eines Kationenaustauschers bestimmen.

Es handelt sich dabei um ein stark saures Austauscherharz, welches  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen enthält, von denen die  $\text{H}^+$  ausgetauscht werden können.

Dabei setzt ein Mol von  $\text{M}^{n+}$  n Mol von  $\text{H}^+$  frei. In dieser Aufgabe wird die Lösung, die man durch Ionenaustausch erhält, verwendet, um eine zuvor standardisierte NaOH-Lösung zu titrieren.

### Vorbereitung des Kationenaustauschers

10 g des Kationenaustauschers in der  $\text{H}^+$ -Form stehen zur Verfügung. Vor der Verwendung muss das Harz zunächst säurefrei gewaschen werden:

Überführen Sie das Harz mit 50 mL Wasser in ein 250 mL-Becherglas. Lassen Sie dann das Harz absetzen. Dieser Vorgang dauert einige Minuten.

1. Gießen Sie vorsichtig möglichst viel der sauren Lösung in das 600 mL-Abfall-Becherglas ab. Versuchen Sie, den Verlust von Harz gering zu halten. Waschen Sie das Harz mit 20 mL Portionen von destilliertem Wasser. Testen Sie einen Tropfen der Waschlösung mit Hilfe des Glasstabes und des pH-Papiers, bis der Säureüberschuss vollständig entfernt ist ( $\text{pH} \sim 5$ ). Sie dürfen dafür nicht mehr als 200 mL Wasser verwenden.

Gießen Sie soviel Wasser ab, dass das Harz gerade noch mit Wasser bedeckt ist.

Waschwasser keinesfalls in den Ausguss, sondern im Abfallbehälter mit der Aufschrift „acid waste“ sammeln. Das Harz darf nicht trocken werden.



### Herstellung und Standardisierung einer $\sim 0.0125$ M NaOH-Lösung

4. Stellen Sie 250.0 mL einer  $\sim 0.0125$  M NaOH-Lösung her, indem Sie Ihre  $\sim 0.125$  M NaOH-Lösung mit destilliertem Wasser in einem 250 mL-Masskolben verdünnen.
5. Titrieren Sie 25.00 mL der verdünnten NaOH-Lösung mit Hilfe der am Platz bereitgestellten 0.01253 M HCl-Lösung und Phenolphthalein.

### Analyse

Am Platz stehen ungefähr 40 mL einer 0.005000 M HCl Lösung, die exakt 0.2000 g einer Mischung der Cobalt(III)-Komplexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  in exakt 40.00 mL enthalten.

6. Pipettieren Sie 25.00 mL der Cobaltkomplexlösung in ein 250 mL Becherglas (Becherglas Nr. 1) und fügen Sie ~25 mL Wasser zu.
7. Geben Sie ungefähr die Hälfte (~ 5 g) des feuchten Harzes mit dem Plastiklöffel zur Cobalt(III)-Lösung und lassen Sie dieses mindestens 5 Minuten für den Austauschvorgang reagieren. Schwenken Sie dabei die Mischung vorsichtig, um den Austausch zu beschleunigen.
8. Überführen Sie die saure Lösung mit Hilfe von ~20 mL Wasser in ein 250 mL Becherglas (Becherglas Nr. 2). Versuchen Sie dabei, soviel Harz wie möglich zurückzulassen.

Die Lösung ist nun deutlich heller. Dies ist ein Hinweis darauf, dass nun der Grossteil der Cobaltkomplexe an das Harz gebunden wurde. Sie müssen nun mit einem zweiten Ansatz die letzten, in Lösung verbliebenen Spuren der Cobalt(III)-Komplexe an das Harz binden (restliche Säure freisetzen):

9. Geben Sie den Großteil des frischen Harzes (~ 4 g) zur Lösung im Becherglas Nr. 2 und lassen Sie unter Umschwenken erneut 5 Minuten den Austauschprozess stattfinden.

Danach sollte die Lösung farblos sein. Falls nicht (vermutlich wegen zu geringer Austauschzeit), wiederholen sie den Waschvorgang (mit wenig Wasser) und den Austauschvorgang mit dem letzten Rest an Harz (~ 1 g).

10. Legen Sie ein Filterpapier in einen Trichter ein und waschen Sie das Papier säurefrei. Filtrieren Sie anschliessend die beiden harzhaltigen Lösungen und sammeln Sie das saure Filtrat in einem 100 mL Masskolben. Waschen Sie mit kleinen Portionen Wasser das Harz aus und füllen Sie den Masskolben dabei auf 100 mL auf.
11. Titrieren Sie mit dieser sauren Lösung 25.00 mL der zuvor standardisierten NaOH-Lösung.  
Berechnen Sie die Stoffmenge von  $H^+$  (mol), die durch 25.00 mL der Cobalt(III)-Komplexmischung freigesetzt wurden und berechnen Sie den Prozentsatz an  $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$  in Ihrer Probe.

Molare Massen in g/mol: Co 58,93; N 14,01; H 1,01; Cl 35,45; O 16,00.

## Die deutsche Mannschaft

Die deutsche Mannschaft wurde aus den unten aufgeführten Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Torsten Brand	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Katharina Cziupka	Gymnasium Athenaum, Stade	Niedersachsen
Lutz Dittrich	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder	Brandenburg
Lutz Heyne	Gymnasium Friedrichshain, Berlin	Berlin
Jörn Hinz	Gymnasium Marne, Marne	Schleswig-Holstein
Mareike Jahnke	Gymnasium Augustinianum, Greven	Nordrhein-Westpf.
Günther Jutz	Bernhard-Strigel-Gymnasium, Memmingen	Bayern
Holger Kramer	Oranien-Schule, Wiesbaden	Hessen
Michael Müller	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Andreas Rausch	Hanns-Seidel- Gymnasium, Hösbach	Hessen
Michael Rödel	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Achim Schulze	Kepler-Gymnasium, Weiden	Bayern
Mark Sevecka	Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut	Bayern
Hans Jakob Wörner	Deutsch-Französisches Gymnasium, Freiburg	Baden-Württembg..

An der **30. Internationalen Chemie-Olympiade 1998 in Melbourne** nahmen 47 Länder mit insgesamt 184 Schülerinnen und Schülern teil.

Eine Punktwertung liegt zur Zeit noch nicht vor, nach einer Abschätzung liegt die deutsche Mannschaft ungefähr auf Rang 8 einer inoffiziellen Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird.

Torsten Brand	(88,97 Punkte, Rang 16)	Goldmedaille
Mark Sevecka	(88,55 Punkte, Rang 20)	Goldmedaille
Lutz Dittrich	(79,44 Punkte, Rang 64)	Bronzemedaille
Hans Jakob Wörner	(79,11 Punkte, Rang 66)	Bronzemedaille

Betreuer: StD Wolfgang Hampe, Dipl.Chem. Johannes Zipfel



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	
Kuweit																															
Lettland																															
Litauen																															
Mexiko																															
Neuseeland																															
Norwegen																															
Österreich																															
Philippinen																															
Polen																															
Rumänien																															
Rußland																															
Schweden																															
Schweiz																															
Singapur																															
Slovak. Rep.																															
Slovenien																															
Sowjetunion																															
Spanien																															
Taiwan																															
Thailand																															
Tschech. Rep.																															
Tschechoslow.																															
Türkei																															
Ukraine																															
Ungarn																															
Uruguay																															
USA																															
Venezuela																															
Vietnam																															
Weißrußland																															
Zypern																															
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	
Anzahl	3	5	7	7	7	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	4

## Inoffizielle Mannschaftswertung von 1974 bis 1985

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft)

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Austragung in	R	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	R	D	CS
1.	SU	SU	<b>DDR</b>	CS	SU	PL	PL	H	CS	R	<b>D</b>	SU
.	R	H	SU	SU	PL	SU	<b>D</b>	CS	<b>D</b>	SU	CS	CS
.	CS	PL	H	H	<b>D</b>	R	<b>DDR</b>	PL	PL	<b>D</b>	SU	<b>D</b>
.	H	BG	PL	PL	<b>DDR</b>	CS	H	BG	NL	CS	H	A
5.	PL	R	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL
.	<b>DDR</b>	<b>DDR</b>	R	A	H	S	R	<b>D</b>	SU	A	GB	H
.	BG	S	BG	<b>D</b>	A	H	BG	<b>DDR</b>	H	F	PL	<b>DDR</b>
.	YU	CS	CS	<b>DDR</b>	R	<b>D</b>	CS	R	BG	<b>DDR</b>	USA	PL
.	S	A	S	R	S	BG	S	SU	<b>DDR</b>	PL	R	USA
10		<b>D</b>	<b>D</b>	BG	BG	SF	SF	NL	S	NL	DK	F
.		YU	YU	YU	TR	<b>DDR</b>	NL	SF	F	BG	S	GB
.		B	B	B	SF		I	S	SF	GB	NL	R
.							B	F	N	N	SF	BG
.								I	R	DK	F	N
15									DK	SF	BG	S
.									YU	S	N	SF
.									I	I	I	YU
.										YU	GR	B
.											YU	GR
20											B	DK
.												C

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 123 )

### Inoffizielle Mannschaftswertung von 1986 bis 1997

Austragung in	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
	NL	H	SF	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CAN
1.	NL	SU	RC	<b>DDR</b>	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H
.	PL	RC	<b>D</b>	<b>D</b>	PL	R	H	TW	GB	IR	RC	<b>D</b>
.	<b>D</b>	R	USA	RC	<b>D</b>	H	PL	USA	USA	R	RUS	TR
.	SU	CS	PL	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TW
5.	A	<b>D</b>	GB	SU	CS	NL	A	SU	SGP	<b>D</b>	<b>D</b>	IR
.	USA	F	<b>DDR</b>	H	R	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS
.	H	GB	N	PL	F	I	<b>D</b>	<b>D</b>	TW	SL	UKR	ROK
.	BG	PL	R	R	A	<b>D</b>	R	CDN	CZ	TW	CZ	RC
.	F	H	H	CS	<b>DDR</b>	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP
10	R	<b>DDR</b>	SU	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	R	PL
.	CS	NL	I	NL	GB	CS	SGP	A	<b>D</b>	RUS	GB	USA
.	GB	USA	NL	GB	I	SU	CS	R	H	H	TW	UKR
.	S	BG	BG	A	AUS	A	AUS	P	R	AUS	BLR	AUS
.	<b>DDR</b>	A	CS	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN
15	CDN	S	AUS	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	R
.	N	SF	SGP	F	N	SGP	ROK	LET	T	TR	TR	A
.	DK	N	F	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T
.	B	DK	A	AUS	T	BG	CH	DK	UKR	USA	I	EST
.	SF	I	SF	CDN	SF	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ
20	GR	GR	CDN	DK	CDN	S	LET	NL	F	RA	ROK	VN
.	KT	C	DK	SF	BG	T	NZ	LIT	PL	ROK	EST	F
.	YU	B	C	B	C	CH	S	SL	NL	UKR	CDN	S
.		YU	S	C	S	LET	LIT	F	SL	LIT	T	BLR
.		CDN	B	GR	CH	LIT	N	C	CDN	T	VN	NZ
25		CH	CH	CH	B	SF	CDN	GB	LIT	NL	SL	LET
.		KT	KT	KT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA
.					KT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO
.					CY	B	TW	B	BG	S	NZ	GB
.						CY	B	S	SF	NZ	DK	SL
30						SLO	SF	SF	EST	EST	PL	LIT
.							GR	SLO	LET	CDN	SLO	I
.							CY	GR	CH	MEX	MEX	DK
.							MEX	MEX	MEX	N	LET	NL
.								N	SLO	SLO	N	IRL
35								CH	B	LET	CY	N
.								YV	CY	CY	BG	MEX
.								CY	GR	B	S	CH
.								KT	TR	GR	LIT	CY
.									YV	SF	E	E
40									C	YV	B	SF
.									KT	KT	GR	BG
.										C	SF	YV
.											YV	GR
.											C	B
45											KT	RI
												KT
												C

(Liste der Abkürzungen siehe nächste Seite )

## Liste der teilnehmenden Nationen (Abkürzungen)

A	_sterreich	NL	Niederlande
AUS	Australien	NZ	Neuseeland
B	Belgien	PL	Polen
BG	Bulgarien	R	Rum@nien
BLR	Weißrußland	RA	Argentinien
C	Cuba	RI	Indonesien
CDN	Kanada	RC	China
CH	Schweiz	ROK	Shdkorea
CS	Tschechoslowakei	RUS	Russische Föderation
CY	Cypern	S	Schweden
CZ	Tschechische Republik	SF	Finnland
D	Bundesrepublik Deutschland	SGP	Singapur
DDR	Deutsche Demokratische Republik	SL	Slowakische Republik
DK	Dänemark	SLO	Slowenien
E	Spanien	SU	Sowjetunion
EST	Estland	T	Thailand
F	Frankreich	TR	Thrkei
GB	Großbritannien	TW	Taiwan (Chinese Taipeh)
GR	Griechenland	UKR	Ukraine
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
H	Ungarn	VN	Vietnam
I	Italien	YU	Jugoslawien
IR	Iran	YV	Venezuela
IRL	Irland		
KT	Kuwait		
LET	Lettland		
LIT	Litauen		
MEX	Mexiko		
N	Norwegen		