

Alle Infor-
mationen unter
www.icho.de

Vorbereitungsaufgaben für die zweite Runde des Auswahlverfahrens zur IChO 2023 in der Schweiz

Einleitung

Im Folgenden findet sich eine Zusammenstellung von Aufgaben aus vorangegangenen Runden des Auswahlverfahrens zur Internationalen ChemieOlympiade. Diese sind thematisch so ausgewählt, dass anhand dieser Aufgaben eine zielgerichtete Vorbereitung auf die zweite Runde der IChO 2023 möglich ist. Dazu ist es keineswegs notwendig, alle Aufgaben vollständig zu bearbeiten. Diese Aufgabensammlung soll vor allem zur Orientierung dienen und einen Eindruck über die möglichen Aufgabentypen und Fragestellungen geben. Manche Aufgaben, vor allem die aus ehemaligen vierten Runden, gehen vom Schwierigkeitsgrad deutlich über das Niveau der zweiten Runde hinaus, können aber dennoch genutzt werden, um einen guten inhaltlichen Überblick zu erlangen. Auf Seite 4 findet sich eine Liste, in der einige wichtige Stichworte aufgelistet sind. Anhand dieser Stichworte ist auch ein unabhängiges Lernen, z.B. mit Lehrbüchern möglich. Es empfiehlt sich jedoch, zumindest ein paar der hier gesammelten Aufgaben zu bearbeiten, um sich mit den Aufgabentypen vertraut zu machen. Die Lösungen zu den Aufgaben finden sich jeweils gesammelt am Ende der drei Überkapitel AC (anorganische Chemie), OC (organische Chemie) und PC (physikalische Chemie).

Viel Spaß beim Lernen und viel Erfolg in der zweiten Runde!



Vorbereitungsaufgaben 2. Runde 2023

Inhalt

Stichwortliste	4
AC: Münzmetalle	5
Aufgaben aus früheren ersten Runden	5
Aufgaben aus früheren zweiten Runden	10
Aufgaben aus früheren dritten Runden	11
Lösungen	22
OC: Zucker	40
Aufgaben aus früheren ersten Runden	40
Aufgaben aus früheren dritten Runden	41
Aufgaben aus früheren vierten Runden	47
Lösungen	49
PC: UV-Vis/IR.....	56
Aufgaben aus früheren ersten Runden	56
Aufgaben aus früheren zweiten Runden	57
Aufgaben aus früheren dritten Runden	63
Aufgaben aus früheren vierten Runden	71
Lösungen	75

Stichwortliste

Diese Stichwortliste ist als Ergänzung zu den allgemeinen theoretischen Vorkenntnissen, einsehbar im Anforderungskatalog, zu sehen und gibt einige wichtige Punkte wieder, welche in den folgenden Vorbereitungsaufgaben behandelt werden.

AC: Münzmetalle

Zu den Münzmetallen werden an dieser Stelle nicht nur die „klassischen“ Münzmetalle Gold, Silber und Kupfer gezählt, sondern auch die modernen Münzmetalle Nickel, Zink und Eisen!

- Elektrochemie, Nernstsche Gleichung, Redoxreihe
- Oxidationszahlen, Redoxreaktionen
- Grundlagen von Kristallstrukturen, Konzept der Elementarzelle
- Legierungen
- Grundlagen der Komplexchemie, VSEPR-Modell
- Farbigkeit anorganischer Verbindungen
- Elektronenkonfiguration, Masse- und Ordnungszahlen
- Stöchiometrisches Rechnen, quantitative Analyse
- Qualitative Analyse, Fällungsreaktionen
- Säure-Base-Chemie, pH-Wert

OC: Zucker

- Allgemein Aufbau und Struktur von Kohlenhydraten
- Acetale, Halbacetale
- Funktionelle Gruppen, typische Reaktionen von Zuckern
- Stereochemie, Chiralität, Isomerie
- Optische Aktivität, anomeres Zentrum
- Nomenklatur von Zuckern, CIP-Nomenklatur
- Allg. IUPAC-Nomenklatur für organische Verbindungen
- Fischer-Projektion, Haworth-Projektion, Sesselschreibweise

PC: UV-Vis-/IR-Spektroskopie

- Elektromagnetische Strahlung
- Absorption, Lambert-Beersches-Gesetz
- Konzepte der Farbigkeit, Farbstoffe
- Elektronische Spektroskopie/UV-Vis, Einfluss funktioneller Gruppen
- Schwingungsspektroskopie/IR
- Freiheitsgrade und Schwingungen
- Harmonischer/anharmonischer Oszillator
- Kinetischer Isotopeneffekt

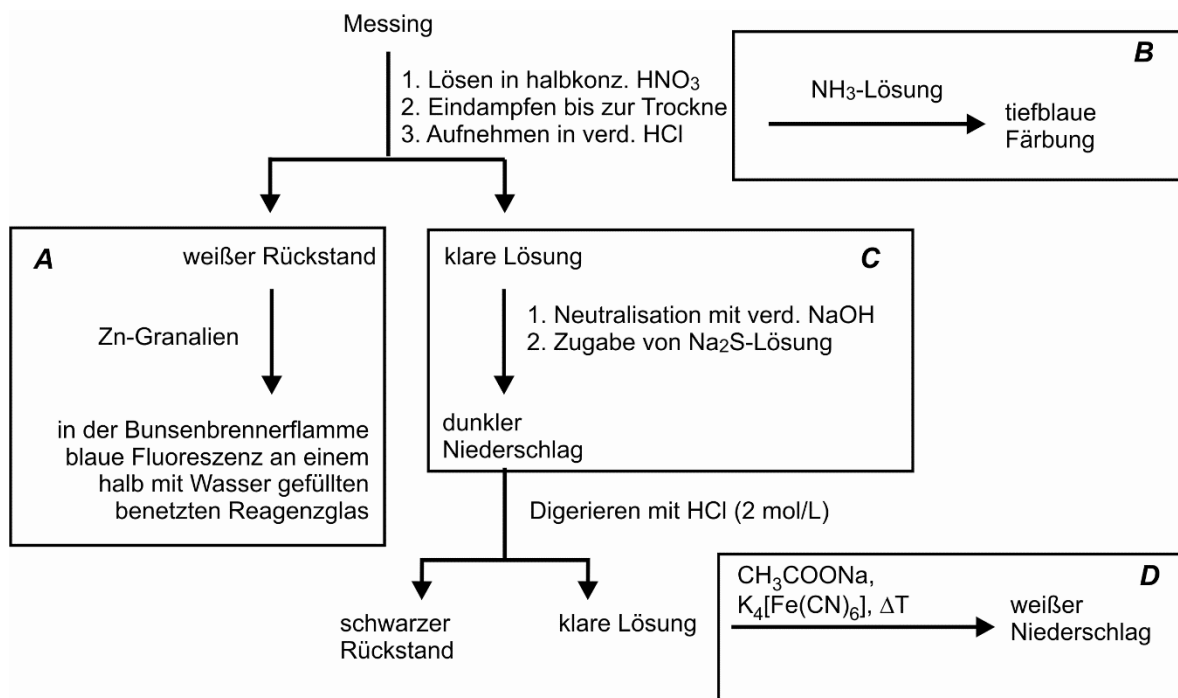
AC: Münzmetalle

Aufgaben aus früheren ersten Runden

Erste Runde: Es ist nicht alles Gold was glänzt!

2010

Die qualitative Untersuchung eines Stücks Messing nach dem unteren Schema liefert Zink, Zinn und Kupfer als Bestandteile.



Für das Auftreten der unter **A** beschriebenen Fluoreszenzerscheinung existieren verschiedene Theorien und es wurden weitere Experimente in wässriger Lösung durchgeführt:

Edukte	Sn(II)-chlorid, verd. HCl	Sn(II)-sulfat, verd. H ₂ SO ₄	Sn(IV)-chlorid verd. HCl	Sn(II)-sulfat, verd. H ₂ SO ₄ , Zn	Sn(II)-chlorid, verd. HCl, Zn
Fluoreszenz beobachtbar	ja	nein	ja	nein	ja

- a) **Kasten A:** Woraus besteht der weiße Rückstand? Welche Substanz/en ist/sind für die blaue Fluoreszenz verantwortlich? Aus welchem Grund werden beim Nachweis **A** die Zink-Granalien zugesetzt?
- b) **Kasten B:** Was verursacht die tiefblaue Färbung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!
- c) **Kasten C:** Woraus besteht der dunkel gefärbte Niederschlag?
- d) **Kasten D:** Woraus besteht der weiße Niederschlag? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Für eine quantitative Untersuchung wird eine Probe von 3,954 g Messing genau eingewogen, gelöst und in einen 500-mL-Messkolben überführt. Nach Auffüllen bis zur Eichmarke werden Proben von 50 mL analysiert. Kupfer wird elektrolytisch abgeschieden, Zink wird mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Zinkammoniumphosphat gefällt.

Ergebnisse:

gefunden Cu /mg	294,3	295,8
gefunden $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ /mg	263,9	265,6

- e) Ermitteln Sie die Zusammensetzung des Messings in prozentualen Massenanteilen.
- f) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die zur Bildung von Zinkammoniumphosphat führt. Was entsteht, wenn dieses Fällungsprodukt im Ofen geglüht werden würde? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Bei der Fällung von Zinkammoniumphosphat muss sehr genau auf den pH-Wert geachtet werden. Der optimale pH-Wert zur Fällung wird beispielsweise mit Methylrot (Umschlag nach gelb!) eingestellt.

- g) Geben Sie den pH-Umschlagsbereich von Methylrot an! Nennen Sie störende Nebenreaktionen, die bei pH-Werten von deutlich unter und über dem optimalen pH auftreten und das Analyseergebnis verfälschen könnten.

In eine Kaliumhydroxid-Lösung ($w = 10\%$) wird Zinkpulver gegeben und eine 1-Cent-Münze hinein getaucht. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden überzieht sich die Münze mit einem silbrigen Metallspiegel. Sie wird mit Wasser abgespült und in die

Bunsenbrennerflamme gehalten. Nach kurzer Zeit ist die Münze „vergoldet“. Das gleiche Experiment lässt sich auch mit einer Lösung von Zink(II)-chlorid ($w = 10\%$) in Gegenwart von Zink-Granalien durchführen. Es funktioniert auch mit einem Kupferblech und ebenso, wenn das Kupfer keinen direkten Kontakt zum metallischen Zink hat. Wollte man diese ungewöhnliche Reaktion mit Hilfe der Nernstschen Gleichung erklären, müsste man von einer geringen Kupfer(II)-Konzentration in den Lösungen beider Experimente ausgehen.

h) Berechnen Sie die Grenzkonzentrationen an Kupfer(II)-Ionen, ab welcher die Reaktion theoretisch ablaufen sollte:

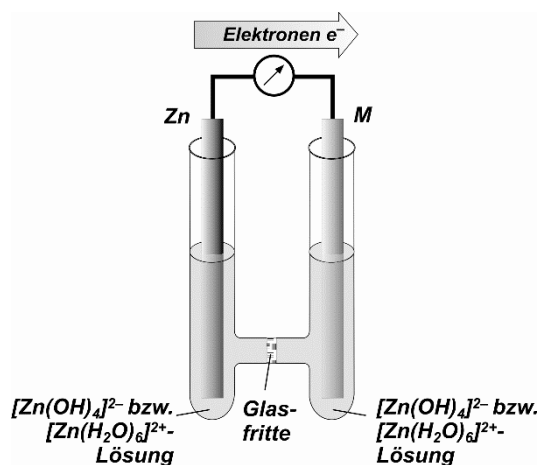
- für die Reaktion in Kaliumhydroxid-Lösung ($\text{pH} = 14$)

- für die Reaktion in Zinkchlorid-Lösung ($\text{pH} \leq 7$)

Wie viele Cu^{2+} -Ionen würden sich dann jeweils in 1 Liter Lösung befinden? Halten Sie es im Hinblick auf Ihr Ergebnis für möglich, dass Kupfer das Reduktionsmittel darstellt? Geben Sie eine kurze Begründung!

Gegeben sind: $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763\text{ V}$; $E^0(\text{Zn}/[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = -1,285\text{ V}$, bei $\text{pH} = 14$; $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,340\text{ V}$.

(Hinweis: Eine mögliche Temperaturabhängigkeit der angegebenen Standardpotenziale E^0 soll nicht berücksichtigt werden, für $\text{pH} = 7$ sind die gegebenen Potenzialwerte für Zn/Zn^{2+} einzusetzen, für die Dichte der ZnCl_2 -Lösung wird näherungsweise $d = 1\text{ kg/L}$ angenommen)



Die Kombination von Halbzellen nach dem dargestellten Aufbau ergibt elektrochemische Zellen mit den folgenden Potenzialen:

Elektrode	Elektrode M	Elektrolyt 1* Potenzial E / V	Elektrolyt 2* Potenzial E / V
Zn	Zn	0	0
Zn	Cu	1,1	0,7
Zn	Ag	1,6	1,0
Zn	Fe	0,75	0,8
Zn	Cd	0,3	0,2

* Elektrolyt 1: Lösung von $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
(1 mol/L),
Elektrolyt 2: Lösung von ZnCl_2
(1 mol/L, leicht sauer)

- Formulieren Sie exemplarisch für das galvanische System Zn/Ag in alkalischer Lösung die beiden Halbzellenreaktionen. Was wird reduziert, was wird oxidiert?
- Was könnte die treibende Kraft für den Redoxvorgang sein?
- Aus welchem Grund lässt sich bei der Kombination Zn/Cd nahezu keine Spannung messen?

Neben metallischen Legierungen, die auf Grund der unbegrenzten Mischbarkeit vieler Metalle oftmals beliebig zusammengesetzt sind, existieren intermetallische Systeme mit definierten Stöchiometrien. Ein bekanntes Beispiel für derartige Systeme sind „Hume-Rothery-Phasen“. Es handelt sich um binäre Systeme eines Metalls der Gruppen 12 (IIb), 13 (IIIa) oder 14 (IVa) und eines Metalls der Gruppen 3 - 11 (Ib, IIIb - VIIIb).

Hierbei werden Systeme (Phasen) bestimmter Zusammensetzungen bevorzugt gebildet, wobei das Verhältnis der Summe der Valenzelektronen zu der Summe der Atome bestimmte Zahlenwerte annimmt. Systeme gleicher Zusammensetzungsverhältnisse bilden auch gleiche Strukturen im Festkörper aus. Zum Beispiel existiert im Bronze-System eine β -Phase in einer kubisch-raumzentrierten Struktur mit der Zusammensetzung Cu_5Sn . Das oben genannte Verhältnis der Summe von Valenzelektronen zu der Summe der Atome beträgt in diesem Fall $(5 \cdot 1 + 1 \cdot 4) : (5 + 1) = 3 : 2$.

l) Beschreiben Sie, nach welchen Kriterien die Hume-Rothery-Phasen in die drei wichtigsten β -, γ - und ε -Phasen eingeteilt sind. Geben Sie für jede Phase ein Beispiel aus dem Kupfer-Zink-System an und bestimmen Sie das Verhältnis der Summen der Valenzelektronen zu den Summen der Atome. Nennen Sie den entsprechenden Strukturtyp!

Ein metallurgisches Labor soll die Eigenschaften einer Messing-Probe (Cu / Zn) mit einem Massenanteil von 24,45% Kupfer mit einer Bronze-Probe (Cu / Sn) gleichen Strukturtyps vergleichen.

m) Welcher Hume-Rothery-Phase und welchem Strukturtyp gehört die oben genannte Messing-Probe an? Geben sie das Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen an.

n) Welchen prozentualen Massenanteil an Kupfer muss eine Bronze-Probe gleicher Struktur und Phase aufweisen? Geben sie das Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen an. (Sollten Sie Aufgabe m) nicht gelöst haben, so gehen Sie von einer γ -Phase Cu_5Zn_8 der Messing-Probe aus).

Aufgaben aus früheren zweiten Runden

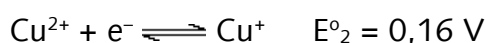
Aufgabe 2-4 Disproportionierung von Kupfer

2015

0,168 g Kupfer(II)-nitrat werden in Wasser gelöst, so dass 100 mL Lösung entstehen. Für diese Lösung wird mit dem pH-Meter ein pH-Wert von 4,40 bestimmt.

- Aus welchem Grund reagiert eine wässrige Lösung von Kupfer(II)-nitrat sauer? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Berechnen Sie den pK_S -Wert der 1. Protolysestufe!*
- Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung, ab dem Kupfer(II)-hydroxid aus einer Lösung mit $c(\text{Cu}^{2+}) = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ausfällt. ($K_{L, 25^\circ\text{C}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$)*

Für Cu^+ -Ionen lassen sich zwei Redoxgleichgewichte formulieren:



- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Disproportionierung von Cu^+ -Ionen an und berechnen Sie die zugehörige Gleichgewichtskonstante bei 22 °C!*
- Welche Oxidationsstufe von Kupferionen sollte aufgrund der Elektronenkonfiguration die stabilste sein? Welche findet sich hauptsächlich in wässriger Lösung und warum? Begründen Sie Ihre Aussagen!*
- 10 mmol Kupfer(I)-nitrat werden bei 22 °C in 1 L Wasser gelöst. Berechnen Sie die Zusammensetzung in mol/L. (Verwenden Sie hier $K = 1,72 \cdot 10^6$ anstelle des in c) errechneten Wertes. Es müssen nur kupferhaltige Spezies berücksichtigt werden.)*

Kupfer(I)-oxid wird bei einer Temperatur von 20°C in einer Cu^{2+} -Lösung der Konzentration $c = 0,01 \text{ mol/L}$ suspendiert. ($K_L(\text{CuOH}) = 1,0 \cdot 10^{-15}$)

- Berechnen Sie den pH-Wert, ab dem Kupfer(I)-oxid in wässriger Lösung stabil ist. Welchen Einfluss hat die Temperatur im Bereich von 0 °C bis 100 °C? Zeichnen Sie einen Graphen!*

Aufgaben aus früheren dritten Runden

Aufgabe 3-17

Strukturen II

2010

Die Strukturen von Ionenverbindungen werden durch die Angabe von Elementarzellen beschrieben.

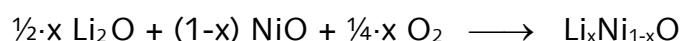
NiSO_4 hat eine orthorhombische Elementarzelle, d.h. die drei Achsen bilden miteinander jeweils einen rechten Winkel, mit den folgenden Abmessungen: $a = 633,8 \text{ pm}$, $b = 784,2 \text{ pm}$, $c = 515,5 \text{ pm}$. Für die Dichte wurden etwa $3,9 \text{ g/cm}^3$ gefunden.

a) Berechnen Sie, wie viele Formeleinheiten die Elementarzelle enthält und wie groß danach die Dichte sein sollte.

Die Kristallstruktur von Nickel(II)-oxid ist identisch mit der von Kochsalz. Dabei sind O^{2-} -Ionen kubisch flächenzentriert angeordnet und alle Oktaederlücken mit Ni^{2+} -Ionen besetzt.

Die Dichte des reinen Nickeloxids beträgt $6,67 \text{ g/cm}^3$.

Wird Nickel(II)-oxid mit Lithiumoxid und Sauerstoff behandelt, entstehen Kristalle der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, die gute Halbleiter darstellen:



Die Struktur von $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ist die gleiche wie beim NiO , es sind jedoch einige Nickel- durch Lithiumionen ersetzt und um Ladungsneutralität zu erreichen, einige Ni^{2+} -Ionen oxidiert worden.

Ein Halbleiter der Dichte $6,21 \text{ g/cm}^3$ wurde mit dieser Methode hergestellt.

b) Zeichnen Sie eine Elementarzelle von Nickeloxid.

c) Berechnen Sie x .

(Annahme: Das Volumen der Elementarzelle ändert sich nicht.)

d) Berechnen Sie den prozentualen Anteil an Ni^{3+} -Ionen, bezogen auf alle Nickelionen des Halbleiterkristalls.

Schreiben Sie die einfachste Formel für diesen Halbleiter, indem Sie Ni(II) , Ni(III) und ganzzahlige Indizes benutzen.

(Sollten Sie c) nicht gelöst haben, so verwenden Sie $x = 0,15$.)

Aufgabe 3-05

Kupfersulfathydrate

2011

1,36 g wasserfreies Kupfersulfat befinden sich auf einer Waage in einem evakuierten Gefäß bei 25 °C. Bei dieser Temperatur wird Wasserdampf langsam in das Gefäß eingelassen. Dabei steigt der Druck von 0,0 auf 1,5 kPa an.

Der Zusammenhang zwischen der Masse der Portion und dem Druck ist aus dem Diagramm zu ersehen.

Wenn der Punkt A erreicht ist, bleibt der Druck für eine gewisse Zeit konstant, obwohl weiter Wasserdampf eingeleitet wird.

a) *Geben Sie den Grund für die Konstanz des Druckes an.*

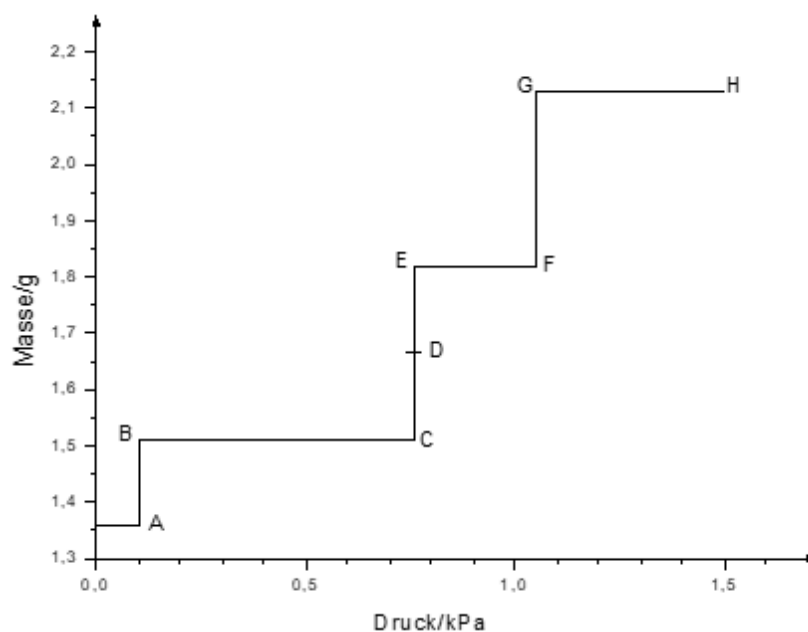
Verschiedene Hydrate von Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) sind bei verschiedenen Wasserdampfdrücken stabil.

b) *Berechnen Sie aus den Daten des Diagramms die verschiedenen Werte für x.*

Auf dem halben Weg zwischen C und E ist Punkt D eingezeichnet.

c) *Welche Phase oder welche Phasen existieren an diesem Punkt? Geben Sie die Formel(n) und die Zusammensetzung in Massenprozent an.*

d) *Wie ändert sich das Diagramm bei Temperaturerhöhung auf z.B. 30 °C?*



Aufgabe 3-12

Gold

2011

Im Jahre 1940 wurden in Kopenhagen von dem ungarischen Chemiker George de Hevesy die aus Gold bestehenden Nobelpreis-Medaillen von Max von Laue und James Franck in einer Flüssigkeit aufgelöst. Die Medaillen konnten so dem Zugriff der deutschen Besatzer entzogen werden. Nach Ende des Krieges extrahierte de Hevesy das in der Lösung „verborgene“ Gold und führte es an die Königliche Schwedische Akademie der Wissenschaften zurück. Es wurden für von Laue und Franck neue Auszeichnungen hergestellt.

- In welcher Flüssigkeit löste George de Hevesy die Nobelpreis-Medaillen auf? Geben Sie die genaue Zusammensetzung an!*
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Entstehung des Lösungsmittels und zum Löseprozesses des Goldes selbst!*

Als eines der edelsten Metalle löst sich Gold nur in dieser Flüssigkeit, da der Vorgang der Auflösung stark begünstigt ist.

- Stellen Sie die Gründe dieser Begünstigung qualitativ heraus (Tipp: Au/Au^{3+} : $E^\circ = 1,50\text{V}$)*

Es gibt verschiedene Verfahren zur Gewinnung von Gold. Das älteste ist sicherlich die Goldwäsche, welches auf Grund seiner Primitivität heutzutage aber kaum noch angewendet wird. Vielmehr kann Gold durch Cyanidlaugerei aus Golderzen erhalten werden. Bei lebhafter Durchmischung und Durchlüftung mit Druckluft findet die Auslaugung des durch einen vorgeschalteten Schritt erhaltenen goldhaltigen Schlammes durch Zugabe von wässriger Kaliumcyanid-Lösung statt. Abschließend wird Zinkstaub dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für den Auslaugeprozess mit Kaliumcyanid-Lösung und anschließender Versetzung mit Zinkstaub! Gehen Sie von der Bildung von Au(I) aus!*

Man kennt eine Vielzahl an Gold-Verbindungen, die wegen ihrer Zusammensetzung zunächst als Gold(II)-Verbindungen charakterisiert wurden z. B. CsAuCl_3 . Diese Annahme stellte sich in weiteren Untersuchungen als falsch heraus.

- Wie liegen diese Gold(II)-Verbindungen wirklich vor?*
- Machen Sie einen Strukturvorschlag für die Verbindung CsAuCl_3 ! Hinweis: Gehen Sie von einer Komplexverbindung aus.*

Aufgabe 3-16

Tolle(n)s Silber

2011

Das Tollens-Reagenz zum Nachweis von Aldehyden wird folgendermaßen hergestellt: Zu einer wässrigen Silbernitrat-Lösung wird Ammoniak-Lösung hinzuge tropft. Es fällt ein braunroter Niederschlag (1) aus, der sich bei weiterer Ammoniak-Zugabe wieder löst (2). Eine wässrige Lösung der auf Aldehydgruppen zu testenden Substanz wird auf 70 °C erwärmt und mit der Tollens-Lösung versetzt. Bei einem positiven Nachweis färbt sich die Lösung schwarz und die Gefäßwand überzieht sich mit einem glänzenden Belag (3).

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen, die die Beobachtungen 1 – 3 verdeutlichen. Verwenden Sie in Ihren Gleichungen für den Aldehyd $RCHO$ ($R = \text{Rest}$).

Ein Lehrer in Wedel hat auch mit Tollens-Reagenz gearbeitet:

Hamburger Abendblatt
(<http://www.abendblatt.de/>)

HAMBURG
MISSGLÜCKTES CHEMIEEXPERIMENT

🕒 Großeinsatz an Schule in Wedel

Ein missglücktes Chemieexperiment hat einen nächtlichen Großeinsatz an der Integrierten Gesamtschule in Wedel (Kreis Pinneberg) ausgelöst. Am Donnerstagvormittag war dort im Chemieunterricht Silbernitrat freigesetzt worden und es war zu einer Verpuffung gekommen, teilte die Feuerwehr Wedel mit.

WEDEL. Ein missglücktes Chemieexperiment hat einen nächtlichen Großeinsatz an der Integrierten Gesamtschule in Wedel (Kreis Pinneberg) ausgelöst. Am Donnerstagvormittag war dort im Chemieunterricht Silbernitrat freigesetzt worden und es war zu einer Verpuffung gekommen, teilte die Feuerwehr Wedel mit. Silbernitrat kann laut Feuerwehr unter Umständen brennbar oder explosiv sein. Erst am Abend wurde die Feuerwehr informiert. "Da hat der Lehrer wohl Bauchgrummeln bekommen, dass das Ganze zu einer größeren Gefahr werden könnte", sagte Feuerwehrsprecher Dennis Renk am Freitagmorgen.

"Eine konkrete Gefahr hat zu keinem Zeitpunkt bestanden, es ging darum, das Risiko unkontrollierter chemischer Reaktionen auszuschalten", betonte der Sprecher. Bis zu 60 Feuerwehrleute waren von 22 Uhr bis in die Morgenstunden an der Gesamtschule im Einsatz. Unter Atemschutz wurde versucht, mögliche chemische Reaktionen mit anderen Chemikalien zu stoppen. Da eine explosive Wirkung nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, wurde um 0.30 Uhr der Kampfmittelräumdienst alarmiert, um die Silbernitratlösung aus dem Chemieraum zu bergen. Trotz des Chemiealarms könne der Unterricht am Freitag aber wahrscheinlich wie gewohnt stattfinden, sagte Renk.dpa/lno

Tatsache ist: Nach längerem Stehen bilden sich im Tollens-Reagenz schwarzbraune Flocken.

- b) *Um welche Substanz geht es hier wirklich? Begründen Sie Ihre Annahme mit einer Reaktionsgleichung! (Tipp: Die "schwarzbraunen Flocken" haben einen Silberanteil von über 90 % und zerfallen bei Reibung oder Schlag in die Elemente!)*

Überschüssiges Tollens-Reagenz soll entsorgt werden. Es stehen Kupfersulfat, Glucose, Aluminiumchlorid, Kupferspäne, Kaliumiodid und Ascorbinsäure zur Verfügung.

- c) *Welche Substanzen eignen sich zur Entsorgung, welche nicht? Begründen Sie Ihre Entscheidung.*

Wird eine Lösung von Silbernitrat mit Kaliumcyanid versetzt entsteht Silbercyanid, welches sich im Festkörper zugleich als Cyanid und Isocyanid beschreiben lässt.

d) *Welchen strukturellen Aufbau sollte Silbercyanid im Festkörper aufweisen? Fertigen Sie eine Zeichnung einer möglichen Anordnung der Bausteine an!*

Silberfluorid ist im Gegensatz zu den anderen Silberhalogeniden in Wasser gut löslich. Ursache könnte der ähnliche Ionenradius der beiden Ionensorten sein. Die Dichte von Silberfluorid beträgt $\rho = 5,851 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Es kristallisiert in der Natriumchlorid-Struktur.

e) *Beschreiben Sie die Natriumchlorid-Struktur. Fertigen Sie eine Zeichnung an!*

f) *Schätzen Sie die Ionenradien der beiden Ionensorten in Silberfluorid mit Hilfe einer Berechnung ab.*

Aufgabe 3-06

Silber

2021

Silber mit dem Elementsymbol Ag (abgeleitet vom lateinischen Wort *argentum* für „Silber“) gehört zusammen mit Kupfer und Gold zur Gruppe der Münzmetalle. Es ist ein relativ weiches Schwermetall mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit aller Elemente im „unmodifizierten“ Zustand.

a) *Geben Sie die Elektronenkonfiguration von elementarem Silber an.*

Silber kommt in der Natur meist gediegen oder in Form von sulfidischen Mineralien vor. Dadurch, dass Gold häufig mit Silber legiert vorkommt, wird Silber oft als Nebenprodukt der Cyanidlaugerei von Gold gewonnen. Die Cyanidlaugerei beruht auf der Oxidation des im Gestein fein verteilten Goldes oder Silbers durch Luftsauerstoff in einer cyanidhaltigen alkalisch-wässrigen Lösung. Aus den dabei entstehenden $[M(\text{CN})_2]^-$ -Komplexen werden durch Zugabe von elementarem Zink Silber bzw. Gold gewonnen.

b) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zur Gewinnung von elementarem Silber ausgehend von fein verteiltem Ag und Ag_2S durch Cyanidlaugerei und anschließende Zugabe von Zinkstaub. Geben Sie die Oxidationszahlen an, die sich im Laufe der Reaktion ändern.*

Hinweis: *Es bilden sich keine gasförmigen Nebenprodukte.*

Silberbesteck wird üblicherweise nicht zum Verzehr von Eiern genutzt.

- c) Beschreiben Sie, was dabei passieren könnte und formulieren Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung.

Hinweis: In der Reaktion bildet sich Wasser als Nebenprodukt.

Silbernitratlösung ist ein beliebtes Reagenz, um im Labor Halogenidionen nachzuweisen.

- d) Sortieren Sie die nicht-radioaktiven Silberhalogenide nach absteigender Löslichkeit in Wasser.
- e) Berechnen Sie, wie viele Liter Wasser man benötigt, um 1 g AgCl vollständig zu lösen.

$$(K_L(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10})$$

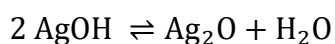
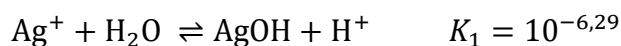
Durch Zugabe von Ammoniaklösung lässt sich Silberchlorid deutlich leichter in Lösung bringen, da sich dabei ein linearer Komplex bildet.

- f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Silberchlorid mit Ammoniak.

Die Komplexbildungskonstante für $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ beträgt $\beta = 1,6 \cdot 10^7$.

- g) Berechnen Sie, welche Anfangskonzentration (in mol/L) eine Ammoniaklösung mindestens haben muss, damit man in einem Liter davon 1,00 g AgCl auflösen kann. Vernachlässigen Sie die Säure-Base-Eigenschaften von NH_3 .

Möchte man Halogenid-Ionen mithilfe von Silbernitrat nachweisen, muss die Analysenlösung zuerst angesäuert werden, um die Bildung von Silberhydroxid zu vermeiden. Silberhydroxid steht zudem im Gleichgewicht mit Ag_2O und unter stark basischen Bedingungen bildet sich das Komplexion $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$.



- h) Bestimmen Sie K_L von AgOH.
- i) Berechnen Sie den pH-Wert, ab dem AgOH aus einer 1 M AgNO_3 -Lösung ausfällt.
- j) Bestimmen Sie die Komplexbildungskonstante von $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$. Hinweis: Sollten Sie Aufgabe h) nicht gelöst haben, verwenden Sie $K_L([\text{Ag}(\text{OH})_2]^-) = 2,5 \cdot 10^{-8}$.

k) Benennen Sie die Komplexionen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ und $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ nach IUPAC.

Die Konzentration von Silberionen lässt sich durch Titration nach Volhard bestimmen. Dabei titriert man eine Silber-Analysenlösung mit einer Thiocyanat Maßlösung, wobei das schwerlösliche Silberthiocyanat ausfällt. Als Indikator wird Fe^{3+} verwendet, sodass sich am Ende der Titration das leuchtend rote $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ bildet.

Bei der Titration von 50 mL einer Silbernitrat-Lösung (mit 0,1 mmol Fe^{3+} als Indikator) verpassen Sie den Umschlagspunkt und stoppen die Titration nach Zugabe von 20,8 mL ihrer 0,1 M Thiocyanat-Maßlösung. Sie entscheiden sich, die Menge an $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ in ihrer Lösung durch UV/VIS-Spektroskopie zu bestimmen, um damit auf die Silberkonzentration zurückzurechnen. Sie messen eine Absorbanz von 2,516 ($d = 1 \text{ cm}$).



Zuerst müssen Sie den Extinktionskoeffizienten für $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ bestimmen. Dafür erstellen Sie folgende Messreihe ($d = 1 \text{ cm}$):

$c([\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+})$ / (mmol/L)	0,0050	0,010	0,020	0,050	0,100
Absorbanz	0,028	0,066	0,115	0,312	0,589

l) Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten für $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ grafisch.

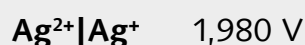
m) Berechnen Sie die Masse an Silbernitrat (in g) in den 50 mL Silbernitrat-Lösung.
B Sie dabei das Bildungsgleichgewicht von $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Aufgabe 3-13 **Bronze, Silber und Gold hab' ich nie gewollt, ich will nur eins, nur Messing** 2022

Die Münzmetalle Gold, Silber und Kupfer bilden zusammen mit Röntgenium die Gruppe 11 im Periodensystem, in der die Elemente über eine abgeschlossene d-Unterschale verfügen.

a) Gib für Gold, Silber und Kupfer jeweils die Elektronenkonfiguration an. Hinweis: Vollständig besetzte Schalen können mit der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Edelgases abgekürzt werden.

In Verbindungen treten die Münzmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen auf, einige ihrer Salze sind gut in Wasser löslich. Standardreduktionspotentiale der Elemente sind im Folgenden tabelliert:

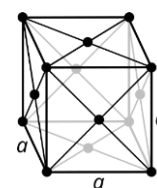


- b) Begründe anhand der Reduktionspotentiale, ob wässrige Lösungen von Kupfer(I)- und Silber(I)-Salzen stabil sind, indem du entsprechende Reaktionsgleichungen aufstellst.

Das schwerere Homolog Röntgenium wurde zuerst 1994 in Darmstadt erzeugt. In einem Teilchenbeschleuniger wurde Bismut (Bi ist ein Reinelement) mit Atomen eines anderen Elements beschossen. Bei der Kernfusion entstanden einige Atome Röntgenium-272 sowie gleichviele Neutronen.

- c) Stelle eine vollständige Reaktionsgleichung der Kernreaktion unter Verwendung aller Ordnungs- und Massenzahlen auf.

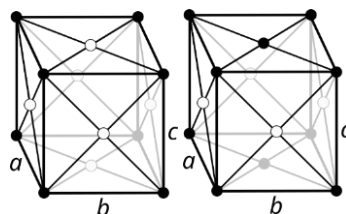
In allen drei Münzmetallen tritt bei Standardbedingungen eine kubisch-dichteste Packung mit der flächenzentrierten Elementarzelle auf, die nebenstehend abgebildet ist.



- d) Vervollständige die nachfolgende Tabelle, indem du die jeweils fehlenden Größen berechnest.

	Atomradius / pm	a / pm	ρ / kg m ⁻³
Gold	144	407	
Silber		409	10490
Kupfer	128		8960

Wegen der sehr ähnlichen Atomradii bilden Gold und Silber in jedem Verhältnis Mischkristalle, in denen die Atome statistisch angeordnet sind. Gold und Kupfer mischen sich ebenfalls in jedem Verhältnis, jedoch treten die geordneten Überstrukturen AuCu und AuCu_3 auf, die nachfolgend dargestellt sind:



- e) Berechne die Dichte der beiden Überstrukturen, indem du direkten Kontakt der Atome überall dort annimmst, wo es möglich ist.

Kupfer bildet mit Zink und Zinn intermetallische Verbindungen in variablen Zusammensetzungen, sogenannte Hume-Rothery-Phasen. Für die Struktur der Phasen ist die Valenzelektronenkonzentration (VEK) der Verbindung entscheidend, d.h. die durchschnittliche Anzahl von Valenzelektronen pro Atom. Als Valenzelektronen werden dabei Elektronen in s- und p-Orbitalen der äußersten Schale gezählt.

Hume-Rothery-Phasen mit einer VEK von 1,62 (γ -Phasen) bilden kubisch-dichteste Strukturen, bei einer VEK von 1,5 (β -Phasen) werden kubisch-innenzentrierte Strukturen gefunden. Eine γ -Phase ist beispielsweise Cu_9Al_4 , dagegen handelt es sich bei CoZn_3 um eine β -Phase.

- f) Gib die stöchiometrische Zusammensetzung von β -Bronze und β -Messing an.

Der Kupferanteil einer Probe von Bronze oder Messing lässt sich sowohl kolorimetrisch als auch elektrogravimetrisch bestimmen. Eine Messingprobe der Masse 1,857 g wurde zunächst in konzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 200,0 mL verdünnt.

- g) Erkläre, weshalb der erste Schritt unbedingt im Abzug durchgeführt werden muss.

Bei der kolorimetrischen Kupferbestimmung werden zunächst Lösungen bekannter Kupferkonzentration vorbereitet. Anschließend wird die Absorbanz aller Lösungen, auch die der Probenlösung, bei der Wellenlänge 650 nm gemessen.

$c(\text{Cu}^{2+}) / \text{mol L}^{-1}$	Absorbanz
0,025	0,064
0,050	0,107
0,075	0,164
0,100	0,209
0,150	0,318
0,200	0,403
0,250	0,508
Probe	0,148

h) Erstelle eine Kalibriergerade für die kolorimetrische Kupferbestimmung und ermittle daraus den Kupfergehalt der Probe.

Zur elektrogravimetrischen Bestimmung wird ein Aliquot von 20,00 mL der Probenlösung elektrolysiert. Als Kathode wird eine Platinelektrode der Masse 9,8354 g verwendet, deren Masse während der Elektrolyse auf 9,9266 g zunimmt und danach konstant bleibt.

- i) Berechne den Kupfergehalt der Probe nach der elektrogravimetrischen Bestimmung und vergleiche mit dem Ergebnis der kolorimetrischen Bestimmung.
- j) Erkläre, wie die Bestimmung verfälscht wird, falls bei der Elektrolyse eine zu hohe Spannung angelegt wird.
- k) Ermittle den ungefähren Wert von x in der Summenformel CuZn_x der Probe und begründe, welche Struktur du für diese Hume-Rothery-Phase erwartest.

Lösungen

Erste Runde: Es ist nicht alles Gold was glänzt!

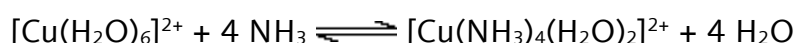
2010

- a) Bei dem weißen Rückstand handelt es sich um Zinnstein (SnO_2), welcher durch das oxidative Lösen entsteht.

Verantwortlich für die blaue Fluoreszenz sind Zinnchloride.

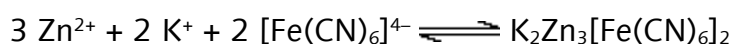
Zink dient dazu, den schwerlöslichen Zinnstein durch Reduktion von Sn(IV) zu Sn(II) in Lösung zu bringen.

- b) Kupfertetraammin-Komplex



- c) Der Niederschlag besteht aus schwarzem Kupfersulfid und weißem Zinksulfid.

- d) Der Niederschlag besteht aus dem schwerlöslichen Zinksalz $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$



- e) In jeder Probe befinden sich 395,4 mg der Legierung.

Kupfer: Gefundener Mittelwert: 295,05 mg Cu, dies entspricht 74,6 % Cu

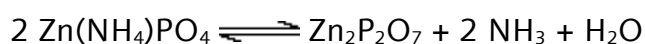
Zink: Gefundener Mittelwert: 264,75 mg

$$\frac{264,75 \text{ mg} \cdot 65,39 \text{ mg}}{178,39 \text{ mg}} = 97,05 \text{ mg} \text{ dies entspricht } 24,5 \% \text{ Zn.}$$

Zinn: $(100 - 74,6 - 24,5) \% = 0,9 \% \text{ Sn}$

- f) $\text{Zn}^{2+} + 2 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 2 \text{NH}_4^+ + (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$

(Auch andere Darstellungen in Ionenform zulässig!)

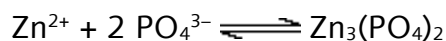
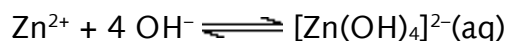
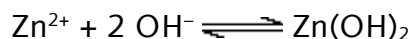


- g) Umschlagsbereich Methylrot: 4,4 – 6,2

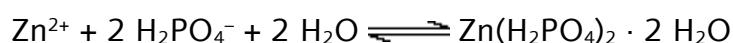
$\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ ist im sauren und ammoniakalischen Bereich löslich.

Mögliche Nebenreaktionen (Auswahl, für die volle Punktzahl sollten jeweils mindestens 2 Nebenreaktionen genannt werden).

Zu hoher pH:



Zu tiefer pH:



h) Alkalische Lösung:

Bei pH = 14 beträgt das Potenzial $\text{Zn}/[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $E = -1,285 \text{ V}$. Damit eine Reduktion von Zn(II) durch Kupfer stattfinden kann, muss das Potenzial von Cu/Cu^{2+} mindestens auf das Potenzial von Zn/Zn^{2+} absinken. Für die Konzentration an Cu(II) ergibt sich somit:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1 \text{ mol/L}} \quad (\text{oder } E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c^0} \text{ wobei mit } c^0 \text{ die Standardkonzentration} = 1 \text{ mol/L} \text{ gemeint ist.})$$

$$-1,285 \text{ V} = 0,34 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1 \text{ mol/L}}$$

$$\Rightarrow c(\text{Cu}^{2+}) = 1,268 \cdot 10^{-44} \text{ mol/L}$$

Für die Zahl der Kupfer(II)-Ionen in 1 L Lösung ergibt sich damit:

$$Z = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,268 \cdot 10^{-44} \text{ mol L}^{-1} / 1 \text{ mol} = 7,636 \cdot 10^{-21} \text{ L}^{-1}$$

Zink(II)-chlorid-Lösung:

Die 10 %-ige Zink(II)-chlorid-Lösung ($d = 1 \text{ kg/m}^3$) besitzt eine Zn^{2+} -Konzentration von 0,73 mol/L. Damit ergibt sich für das Potenzial Zn/Zn^{2+} :

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{1 \text{ mol/L}}$$

$$E = -0,763 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{0,73 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = -0,768 \text{ V}$$

Für die Konzentration der Kupfer(II)-Ionen (s. o.) ergibt sich damit:

$$-0,768 \text{ V} = 0,34 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1 \text{ mol/L}}$$

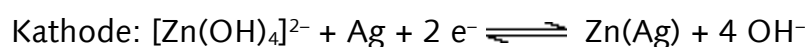
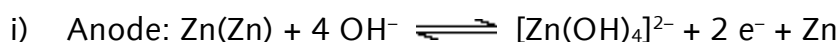
$$\Rightarrow c(\text{Cu}^{2+}) = 1,172 \cdot 10^{-30} \text{ mol/L}$$

Nernstsche Formeln siehe oben

Für die Zahl der Kupfer(II)-Ionen in 1 L Lösung ergibt sich damit

$$Z = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,172 \cdot 10^{-30} \text{ mol/L}}{1 \text{ mol}} = 7,058 \cdot 10^{-7} \text{ L}^{-1}$$

Die Konzentration an Kupfer(II)-Ionen ist in beiden Fällen so gering, dass Kupfer nicht als Reduktionsmittel in Frage kommen kann.



Zink(II) wird reduziert, Zink(0) wird oxidiert.

- j) Die Legierungsbildung ist der Abscheidung auf reinem Zinkmetall bevorzugt.
- k) Cadmium und Zink bilden ein Eutektikum / keine intermetallische Verbindung. Daher findet dieser Prozess nicht bevorzugt statt.
- l) Die Einteilung nach Phasen und Strukturtypen erfolgt nach dem Verhältnis der Summe der Valenzelektronen zu der Summe der Atome. Die Zahl der zu berücksichtigten Valenzelektronen entspricht der Nummer der Gruppe im Periodensystem (alte Nomenklatur mit Haupt- und Nebengruppen). Eine Ausnahme bilden die Elemente der achten Nebengruppe, deren Zahl an Valenzelektronen wird gleich Null gesetzt.

Die Hume-Rothery-Phasen zeichnen sich jeweils durch bestimmte Elektronen-Atom-Verhältnisse aus. Die drei wichtigsten Vertreter sind die β -, γ - und ε -Phasen.

Phase	Strukturtyp	Beispiele	Verhältnis Valenzelektronenzahl : Atomzahl
β -Phase	kubisch- raumzentrierte Struktur	CuZn	$(1+2) : (1+1) = 3 : 2$
γ -Phase	komplizierte kubische Struktur	Cu ₅ Zn ₈	$(5+16) : (5+8) = 21 : 13$
ε -Phase	hexagonal- dichteste Kugelpackung	CuZn ₃	$(1+6) : (1+3) = 7 : 4$

- m) Die Messing-Probe hat die allgemeine Zusammensetzung Cu_xZn_y. Die Phase enthält 24,45 % Kupfer und 75,55 % (100 % - 24,45 %) Zink.

Es gilt:

$$0,2445 = \frac{x \cdot M(\text{Cu})}{x \cdot M(\text{Cu}) + y \cdot M(\text{Zn})} \quad (1) \quad \text{und} \quad 0,7555 = \frac{y \cdot M(\text{Zn})}{x \cdot M(\text{Cu}) + y \cdot M(\text{Zn})} \quad (2)$$

$$(1)/(2): \frac{0,2445}{0,7555} = \frac{x \cdot M(\text{Cu})}{y \cdot M(\text{Zn})}$$

mit $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$ $M(\text{Zn}) = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich:

$$0,3236 = 0,9718 \cdot \frac{x}{y} \quad y = 3,003 x \quad \Rightarrow \quad y \approx 3 x$$

Stöchiometrische Zusammensetzung der Messing-Probe: CuZn₃.

Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen: $(1 + 6) : (1 + 3) = 7 : 4$.

Es handelt sich um eine ε -Phase mit dem Strukturtyp der hexagonal dichtesten Kugelpackung.

- n) Die stöchiometrische Zusammensetzung von Bronze der ε -Phase lautet Cu_3Sn mit einem Valenzelektronen-Atom-Verhältnis von $(3 + 4) : (3 + 1) = 7 : 4$ entsprechend der Messing-Probe.

Der Massenanteil Kupfer in Prozent beträgt:

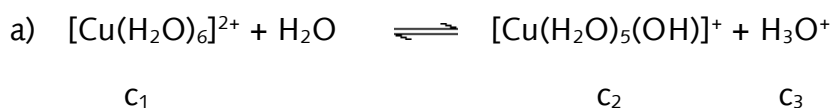
$$\frac{3 \cdot M(\text{Cu})}{3 \cdot M(\text{Cu}) + M(\text{Sn})} \cdot 100 \% = \frac{3 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1}}{3 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1} + 118,71 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 100 \% = 61,63 \%$$

Für die alternative γ -Phase Cu_5Zn_8 ergibt sich für eine Bronze gleicher Phase: $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$

Massenanteil Kupfer:

$$\frac{31 \cdot M(\text{Cu})}{31 \cdot M(\text{Cu}) + 8 \cdot M(\text{Sn})} \cdot 100 \% = \frac{31 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1}}{31 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1} + 8 \cdot 118,71 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 100 \% = 67,47 \%$$

2-4 Disproportionierung von Kupfer 2015



Anmerkung: Auch die Formulierung mit einem Tetraaqua-Komplex ist als richtig zu bewerten.

$M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 187,56 \text{ g/mol}$, damit beträgt die Konzentration der Lösung:
 $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$K_S = \frac{c_2 / (1 \text{ mol/L}) \cdot c_3 / (1 \text{ mol/L})}{c_1 / (1 \text{ mol/L})}$$

$$c_2 = c_3 = 10^{-4,40} \text{ mol/L} \qquad c_1 + c_2 = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c_1 = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 10^{-4,40} \text{ mol/L} = 8,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

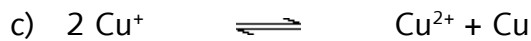
$$K_S = 1,78 \cdot 10^{-7} \quad \text{damit folgt } K_S = 6,75$$

$$\text{b) } K_{L, 25^\circ\text{C}} = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) / (1 \text{ mol/L})^3 \quad \Rightarrow \quad c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{L, 25^\circ\text{C}} \cdot (1 \text{ mol/L})^3}{c(\text{Cu}^{2+})}}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,03 \cdot 10^{-2}}} \text{ mol/L} \qquad c(\text{OH}^-) = 3,94 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 8,40 \qquad \text{pH} = 5,6$$

Der Anteil der protolysierten Cu^{2+} - Ionen kann bei diesem pH-Wert vernachlässigt werden.



$$E_1 = E^{\circ}_1 + \frac{RT}{F} \cdot \ln c(\text{Cu}^+) \quad E_2 = E^{\circ}_2 + \frac{RT}{F} \cdot \ln (c(\text{Cu}^{2+}) / c(\text{Cu}^+))$$

Im Gleichgewicht gilt: $E_1 = E_2$, $\Rightarrow \ln K = (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) \cdot \frac{F}{RT}$ $T = 295 \text{ K}$

$$\ln K = (0,52 - 0,16) \cdot \frac{96485}{8,314 \cdot 295} = 14,16 \quad K = 1,41 \cdot 10^6$$

- d) Ausgehend von der Elektronenkonfiguration sollte Kupfer(I) am stabilsten sein. Bei Kupfer(I) liegt mit einer d^{10} -Konfiguration eine abgeschlossene „Schale“ vor. Kupfer(II) dagegen besitzt ein d^9 -System. Die Stabilität von Kupfer(II) in wässriger Lösung kommt durch die hohe Hydratationsenthalpie, die bei der Solvatation der kleinen, hochgeladenen Kupfer(II)-Ionen frei wird. Dieser Effekt überdeckt die ungünstige Elektronenkonfiguration.

e) $K = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) / (1 \text{ mol/L})^2}{c^2(\text{Cu}^+) / (1 \text{ mol/L})}$

$$c(\text{Cu}^+) = x \text{ mol/L} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = y \text{ mol/L}$$

$$K = y/x^2 \quad x + 2y = 0,01 \quad \Rightarrow \quad y = \frac{1}{2} (0,01 - x)$$

$$K = (0,01 - x) / 2x^2$$

$$x^2 + (x / 2 \cdot K) - (0,01 / 2 \cdot K) = 0$$

$$K = 1,72 \cdot 10^6$$

$$x = 5,38 \cdot 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad c(\text{Cu}^+) = 5,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$y = 4,97 \cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad c(\text{Cu}^{2+}) = 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- f) Kupfer(I)-oxid könnte sich nur auflösen, wenn eine Disproportionierung abläuft. Dies geschieht nicht, wenn $E_2 > E_1$ (vgl. c))

$$c(\text{Cu}^+) = K_L \cdot (\text{mol/L})^2 / c(\text{OH}^-) \quad \Rightarrow \quad c(\text{Cu}^+) = 10^{-15} \cdot (\text{mol/L})^2 / c(\text{OH}^-) \quad \Rightarrow$$

$$c(\text{Cu}^+) = 0,1 \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$E_1 = 0,52 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [0,1 \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{mol/L})]$$

$$E_1 = 0,46 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{mol/L})]$$

$$E_2 = 0,16 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [0,01 / (0,1 \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{mol/L}))]$$

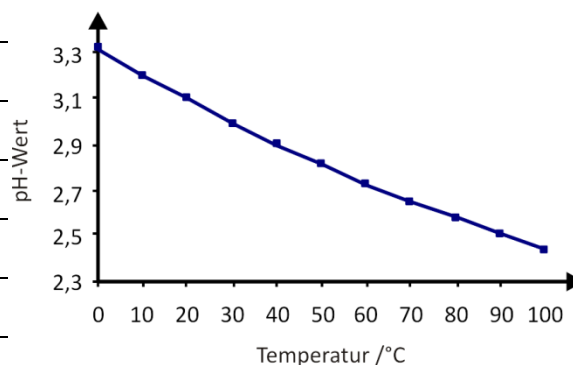
$$E_2 = 0,10 - \frac{RT}{F} \cdot \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{mol/L})]$$

$$E_2 > E_1 \Rightarrow \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{mol/L})] < \frac{-0,36 \cdot F}{2 \cdot R \cdot T} \quad \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{mol/L})] < -7,13$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 8,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 3,1$$

Die Erhöhung der Temperatur erfordert einen kleineren pH-Wert, damit Kupfer(I)-Ionen vorliegen können. Mit der Ungleichung $\ln [c(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{mol/L})] < \frac{-0,36 \cdot F}{2 \cdot R \cdot T}$ ergibt sich die folgende Wertetabelle:

Temp. in °C	$\ln \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \text{ mol/L}}$	$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \text{ mol/L}}$	pH
0	-7,65	$4,76 \cdot 10^{-4}$	3,32
10	-7,38	$6,24 \cdot 10^{-4}$	3,20
20	-7,13	$8,01 \cdot 10^{-4}$	3,10
30	-6,89	$1,02 \cdot 10^{-3}$	2,99
40	-6,67	$1,27 \cdot 10^{-3}$	2,90
50	-6,47	$1,55 \cdot 10^{-3}$	2,81
60	-6,27	$1,89 \cdot 10^{-3}$	2,72
70	-6,09	$2,27 \cdot 10^{-3}$	2,64
80	-5,92	$2,69 \cdot 10^{-3}$	2,57
90	-5,75	$3,18 \cdot 10^{-3}$	2,50
100	-5,60	$3,70 \cdot 10^{-3}$	2,43



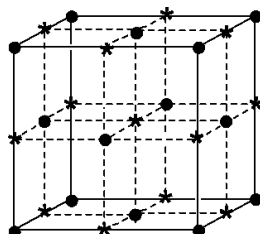
3-17

Strukturen II

2010

- a) $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot c$ $V_{\text{Zelle}} = 2,562 \cdot 10^8 \text{ pm}^3 = 2,562 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$
 $m_{\text{Zelle}} = \rho \cdot V_{\text{Zelle}}$ $m_{\text{Zelle}} \approx 3,9 \text{ g/cm}^3 \cdot 2,562 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 = 9,992 \cdot 10^{-22} \text{ g}$
 $m(\text{NiSO}_4) = \frac{154,76 \text{ g/mol}}{N_A} = 2,570 \cdot 10^{-22} \text{ g}$
 $m_{\text{Zelle}} / m(\text{NiSO}_4) \approx 3,89 \approx 4$ $\Rightarrow 4 \text{ Formeleinheiten/Zelle}$
 $\rho_{\text{exakt}} = 4 \cdot m(\text{NiSO}_4) / V_{\text{Zelle}}$ $\rho_{\text{exakt}} = 4,01 \text{ g/cm}^3$

b)



- Sauerstoffionen
- * Nickelionen

(Da bei umgekehrte Kugelpackung aufbauen ist auch die

- c) Über die Dichte von Nickeloxid wird die Kantenlänge a der Elementarzelle errechnet: Zur Elementarzelle gehören $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ Sauerstoffionen und $12 \cdot 1/4 + 1 = 4$ Nickelionen.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a^3} = \frac{4 \cdot (M(\text{Ni}) + M(\text{O}))}{N_A \cdot a^3}$$

$$M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}, M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow a = 4,206 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Mit der gleichen Formel mit dem bekannten a und der neuen Dichte = 6,21 g/cm^3 errechnet man x , indem man $M(\text{Ni})$ durch $[(1-x) \cdot M(\text{Ni}) + x \cdot M(\text{Li})]$ ersetzt:

$$6,21 \text{ g/cm}^3 = \frac{4 \cdot [(1-x) \cdot 58,69 + x \cdot 6,941 + 16] \text{ g/mol}}{N_A \cdot a^3} \quad \Rightarrow \quad x = 0,10$$

- d) Für jedes Lithiumion muss ein Nickelion entfernt und ein anderes zu Ni^{3+} oxidiert worden sein.

$\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$ entspricht $\text{LiNi}_9\text{O}_{10}$. Von 9 Nickelionen ist eins oxidiert: 11.1%

$\text{LiNi(III)Ni(II)}_8\text{O}_{10}$ (Mit $x=0,15$ ergibt sich: $\text{Li}_{0,15}\text{Li}_{0,85}\text{O}$ entspricht $\text{Li}_3\text{Ni}_{17}\text{O}_{20}$.)

Von 17 Nickelionen sind 3 oxidiert: 17,6% $\text{Li}_3\text{Ni(II)}_{14}\text{Ni(III)}_3\text{O}_{20}$.)

3-05

Kupfersulfathydrate

2011

a) 0,1 kPa ist der Wasserdampfdruck des ersten Hydrates. Hinzutretender Wasserdampf wird als Kristallwasser eingebaut. Dadurch erhöht sich der Druck nicht.

$$b) \quad 1,36 \text{ g CuSO}_4 \text{ sind } \frac{1,36 \text{ g}}{159,62 \text{ g/mol}} = 8,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol CuSO}_4$$

$$\Delta m(\text{A-B}) = 0,15 \text{ g, das sind } 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O} \Rightarrow x_1 = 1$$

$$\Delta m(\text{C-E}) = \Delta m(\text{F-G}) = 2 \cdot \Delta m(\text{A-B}) \Rightarrow x_2 = 3 \quad \text{und} \quad x_3 = 5$$

c) $\Delta m(\text{C-D}) = \Delta m(\text{D-E})$

\Rightarrow Es liegt ein äquimolares Gemisch aus $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vor.

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 177,64 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 213,67 \text{ g/mol}$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}: \quad \frac{177,64}{177,64 + 213,67} \cdot 100\% = 45,4\%$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}: \quad \frac{213,67}{177,64 + 213,67} \cdot 100\% = 54,6\%$$

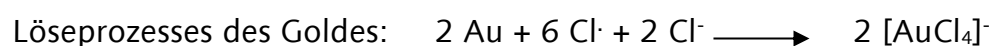
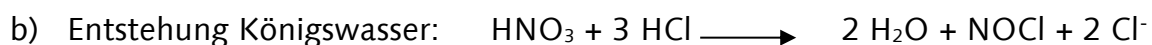
d) Die waagerechten Strecken vergrößern sich (die Gleichgewichtsdrücke erhöhen sich), die Massenzunahme bleibt gleich.

3-12

Gold

2011

a) Die Nobelpreis-Medaillen wurden in Königswasser aufgelöst. Die genaue Zusammensetzung lautet: drei Raumteile konz. Salzsäure und ein Raumteil konz. Salpetersäure.



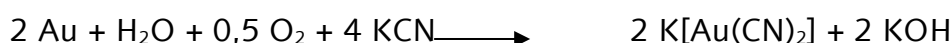
Anmerkung:

Die Mischung aus einer oxidierenden Säure (Salpetersäure) und einer nicht-oxidierenden Säure (Salzsäure) ist für die Aggressivität von Königswasser

verantwortlich. Es entsteht aktiviertes Chlor (naszierendes Chlor) und Nitrosylchlorid.

c) Die Gründe für die Begünstigung liegen in der Bildung des stabilen Komplexions $[\text{AuCl}_4]^-$. Dies führt zur Herabsetzung von $c_{\text{Au}^{3+}}$ und demnach auch des Redoxpotenzials (Au/Au^{3+}).

d) Zugabe von Kaliumcyanidlösung:

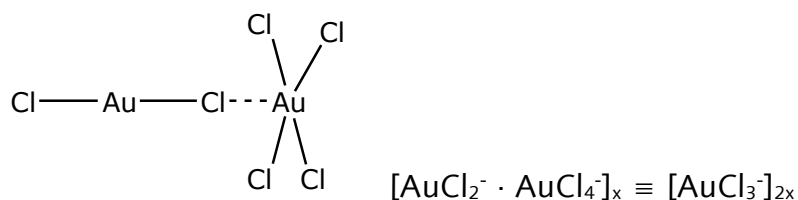


Versetzung mit Zinkstaub:



e) Die Gold(II)-Verbindungen liegen in Wirklichkeit als Doppelverbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes vor z. B. $\text{CsAuCl}_3 \equiv \text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$

f)



3-16

Tolle(n)s Silber

2011

- a) (1) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 $2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ OH}^- \rightleftharpoons (2 \text{ AgOH}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 (2) $\text{Ag}_2\text{O} + 4 \text{ NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{ OH}^-$
 (3) $2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{ OH}^- + \text{RCHO} \rightleftharpoons 2 \text{ Ag} + \text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}$

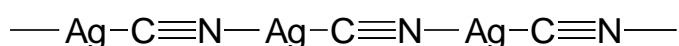
b) Es bildet sich hoch explosives Silbernitrid



c) Nicht geeignet sind Kupfersulfat und Aluminiumchlorid. Kupfersulfat würde die Ammoniakkonzentration senken (Gleichgewichtsverschiebung) und somit die Bildung von Silbernitrid noch begünstigen. Aluminiumchlorid würde Silberchlorid bilden, dieses löst sich aber als Ammin-Komplex wieder auf.

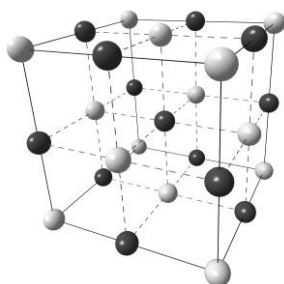
Geeignet sind Kupferspäne, Glucose, Ascorbinsäure und Kaliumiodid. Die ersten drei reduzieren die Silberkationen. Iodid-Ionen bilden unter den Bedingungen schwerlösliches Silberiodid.

- d) Die Cyanid-Ionen verbrücken die Metallzentren, binden also mit Kohlenstoff und Stickstoff an Silber; es bildet sich eine kettenförmige Struktur aus:



Auch andere sinnvolle Lösungen mit verbrückenden Liganden werden akzeptiert.

- e) Die Natriumchlorid-Struktur lässt sich ausgehend von einer kubisch-dichtesten Kugelpackung in einfacher Weise herleiten: Die Chlorid-Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, die Natrium-Kationen besetzen alle Oktaeder-Lücken oder umgekehrt. Auf diese Weise hat jedes Ion sechs Nachbarn. Die Koordination im Kristall wird daher als 6,6-Koordination bezeichnet.



- f) Ausgehend von der obigen Darstellung wird zunächst Z für beide Ionensorten berechnet. Für die hell dargestellte Ionensorte folgt: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$. Für die dunkel dargestellte Ionensorte folgt: $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$. (Alternativ kann man auch nur ein Viertel des Würfels betrachten.)

Die Dichte beträgt $\rho = 5,85 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$\rho = \frac{Z \cdot M(\text{Ag}) + Z \cdot M(\text{F})}{N_A \cdot a^3}$$

a^3 muss ermittelt werden und aus diesem lässt sich dann die Kantenlänge a des betrachteten Würfels berechnen.

$$a^3 = \frac{Z \cdot M(\text{Ag}) + Z \cdot M(\text{F})}{N_A \cdot \rho} = \frac{4 \cdot 107,9 \text{ g mol}^{-1} + 4 \cdot 19,00 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 5,851 \text{ g cm}^{-3}} = 1,441 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$a = \sqrt[3]{1,441 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3} \quad a = 5,243 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

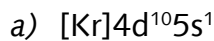
Auf einer Kante befinden sich 2 x Radius Silberionen und 2 x Radius Fluoridionen,

$$\Rightarrow r = a/4 \quad r = 131,1 \text{ pm}$$

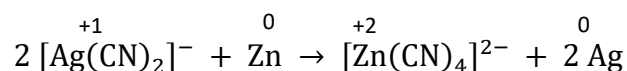
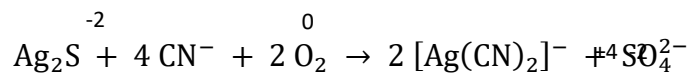
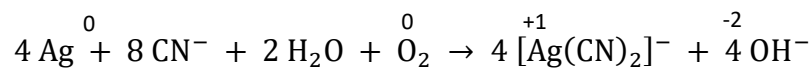
3-06

Silber

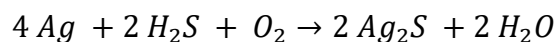
2021



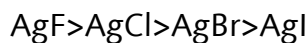
b)



c) Es findet eine Reaktion mit H_2S und O_2 statt, wobei schwarzes Silbersulfid gebildet wird:



d)



e)

$$n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{1,00 \text{ g}}{143,32 \text{ g/mol}} = 6,98 \text{ mmol}$$

$$K_L \cdot \left(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_L \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = \frac{n}{V}$$

$$\rightarrow V = \frac{n}{\sqrt{K_L} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \frac{6,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} \text{ mol/L}} = 535 \text{ L}$$

f)



g)

$$c = 6,98 \text{ mmol/L} = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0 - 2c$$

$$K = K_L \cdot \beta = 2,72 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{Cl}^-] \cdot [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{c^2}{([\text{NH}_3]_0 - 2c)^2}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 2c + \frac{c}{\sqrt{K}} = 148 \text{ mmol/L}$$

h)

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_w}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_L} \rightarrow K_L = \frac{K_w}{K_1} = 1,95 \cdot 10^{-8}$$

i)

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_L}{[\text{Ag}^+]} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-] = 6,29$$

Alternativ ohne Verwendung K_L aus Aufgabe h):

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+]} \rightarrow \text{pH} = -\log_{10}(K_1 \cdot [\text{Ag}^+]) = 6,29$$

j)

$$\beta = \frac{[[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{OH}^-]^2} = \frac{\sqrt{K_2}}{K_L} = 9,77 \cdot 10^3$$

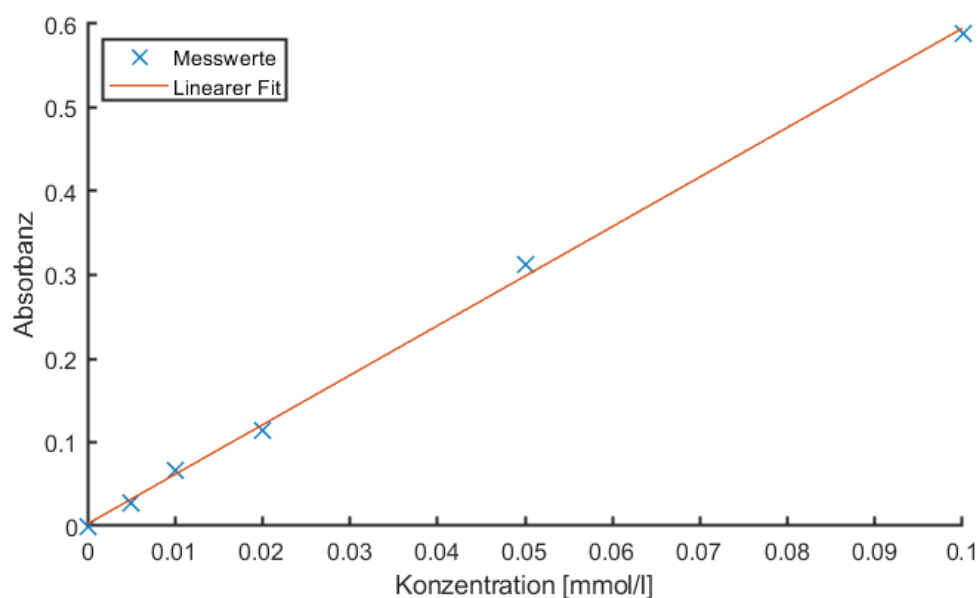
Ergebnis mit alternativem K_L : $\beta = 7,62 \cdot 10^3$

k)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: Diamminsilber(I)

$[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$: Dihydroxoargentat(I)

d)



m)

$$[[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}] = \frac{A}{\epsilon d} = 0,423 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = c$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = \frac{0,1 \text{ mmol}}{70,8 \text{ mL}} = 1,412 \text{ mmol/L}$$

$$K = 10^3 = \frac{c}{([\text{Fe}^{3+}]_0 - c) \cdot ([\text{SCN}^-]_0 - c)}$$

$$\rightarrow [\text{SCN}^-]_0 = 0,424 \text{ mmol/L}$$

$$V = \frac{[\text{SCN}^-]_0 \cdot 0,0708 \text{ L}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,300 \text{ mL}$$

$$\rightarrow \text{Umschlagspunkt bei } 20,8 \text{ mL} - 0,3 \text{ mL} = 20,5 \text{ mL}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 20,5 \text{ mL} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2,05 \text{ mmol}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 2,05 \text{ mmol} \cdot 170 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,349 \text{ g}$$

3-13

Bronze, Silber und Gold hab' ich nie gewollt, ich will nur eins, nur Messing

2022

a)

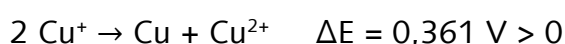
Gold: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

Silber: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$

Kupfer: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

b)

Kupfer(I)-Salze sind in wässriger Lösung nicht stabil, da die Disproportionierung exergon ist:



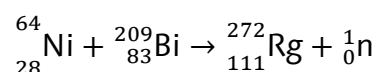
Silber(I)-Salze sind dagegen in wässriger Lösung stabil, da die Disproportionierung endergon ist:



c)

Natürliches Bismut ist ^{209}Bi (Atommasse 208,98 u). Die Produkte einer Kernfusion enthalten 272 Nukleonen + 1 Neutron, also fehlen noch $273 - 209 = 64$ Nukleonen.

^{272}Rg hat 111 Protonen, ^{209}Bi 83, es fehlen also $111 - 83 = 28$, d. h. Nickel-64 ist der Stoßpartner.



d)

	Atomradius / pm	a / pm	ρ / kg m^{-3}
Gold	144	407	19400
Silber	145	409	10490
Kupfer	128	362	8960

In der flächenzentrierten Elementarzelle ergibt sich die Gitterkonstante als: $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$

Für Cu ist daher: $a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4}{\sqrt{2}} \cdot 128 \text{ pm} = 362 \text{ pm}$

Nach Umformen folgt für Ag: $r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot 409 \text{ pm} = 145 \text{ pm}$

Die Dichte von Au ist das Verhältnis von Masse und Volumen der Elementarzelle:

$$m = 4 \cdot \frac{196,97 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,308 \cdot 10^{-21} \text{ g} = 1,308 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

$$V = a^3 = (407 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 = 6,742 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,308 \cdot 10^{-24} \text{ kg}}{6,742 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} = 1,940 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$$

e)

AuCu₃: Die Elementarzelle ist würfelförmig, die Gitterkonstante a ergibt sich aus dem Au–Cu-Kontakt entlang der Diagonalen $d = 2 \cdot (128 + 144) \text{ pm} = 544 \text{ pm}$:

$$a = b = c = \frac{d}{\sqrt{2}} = \frac{544 \text{ pm}}{\sqrt{2}} = 385 \text{ pm}$$

$$m = \frac{3 \cdot 63,55 \text{ g mol}^{-1} + 196,97 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6,437 \cdot 10^{-22} \text{ g} = 6,437 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

$$V = a^3 = (385 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 = 5,707 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{6,437 \cdot 10^{-25} \text{ kg}}{5,707 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} = 1,128 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$$

AuCu: Die Elementarzelle ist nicht würfelförmig. Die Gitterkonstanten a und b entsprechen denen im Au: $a = b = 407 \text{ pm}$. (1 Punkt) Die Gitterkonstante c folgt aus dem Au–Cu-Kontakt entlang der Diagonalen $d = 2 \cdot (128 + 144) \text{ pm} = 544 \text{ pm}$:

$$b^2 + c^2 = d^2, c = \sqrt{d^2 - b^2} = \sqrt{544^2 - 407^2} \text{ pm} = 361 \text{ pm}$$

$$m = \frac{2 \cdot 63,55 \text{ g mol}^{-1} + 2 \cdot 196,97 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 8,652 \cdot 10^{-22} \text{ g} = 8,652 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

$$V = a^2 \cdot c = (407 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot 361 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 5,980 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{8,652 \cdot 10^{-25} \text{ kg}}{5,980 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} = 1,447 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$$

f)

Valenzelektronenzahlen

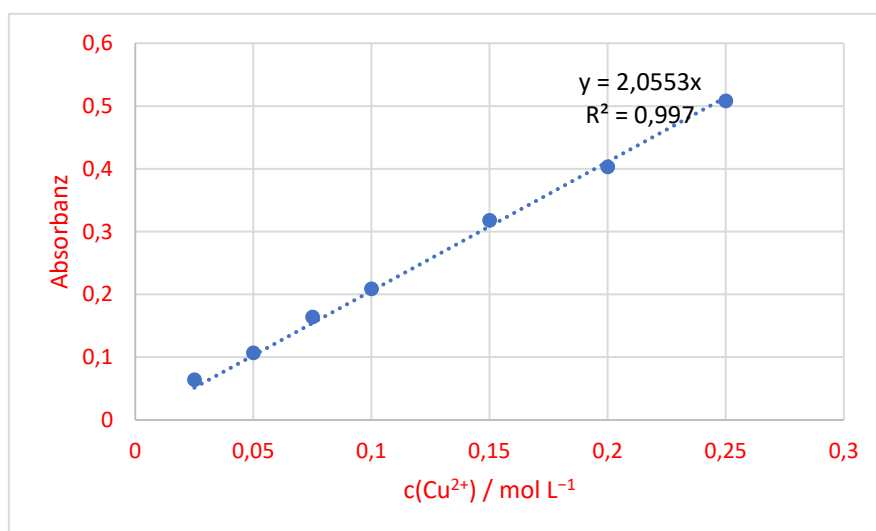
- Cu: 1
- Zn: 2
- Sn: 4

Für eine β -Phase ist eine VEK von 1,5 erforderlich. Diese ist in CuZn (β -Messing) und Cu₅Sn (β -Bronze) realisiert.

g)

Bei der Oxidation von Kupfer durch konzentrierte Salpetersäure entstehen gasförmige Stickstoffoxide/nitrose Gase, die sehr giftig sind.

h)



Aus der Ausgleichsgeraden ist für die Probe $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,0720 \text{ mol L}^{-1}$ abzulesen. Die in 200 mL gelöste Probe enthält folglich $0,0720 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,2000 \text{ L} = 0,0144 \text{ mol Cu}$. Das entspricht einer Masse von $0,0144 \text{ mol} \cdot 63,55 \text{ g mol}^{-1} = 0,915 \text{ g}$.

Massenanteil $w = 0,915 \text{ g} / 1,857 \text{ g} = 49,3 \%$

i)

An der Kathode wird nur Kupfer abgeschieden: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Die im Aliquot enthaltene Masse Cu ist also $9,9266 \text{ g} - 9,8354 \text{ g} = 0,0912 \text{ g}$. In der gesamten Probe waren demnach $0,0912 \text{ g} \cdot 200,0 \text{ mL} / 20,00 \text{ mL} = 0,912 \text{ g}$ Cu enthalten.

Massenanteil $w = 0,912 \text{ g} / 1,857 \text{ g} = 49,1 \%$

Dieses Ergebnis entspricht ziemlich genau dem der kolorimetrischen Bestimmung.

j)

Falls die Spannung so hoch ist, dass auch das unedle Zn^{2+} an der Kathode reduziert wird und sich dort abscheidet, wird eine zu hohe Masse der Elektrode gemessen. Der Kupferanteil der Probe wird dadurch zu hoch bestimmt.

k)

Der Massenanteil von Cu in der Verbindung ist $w = \frac{63,55}{63,55 + 65,39x}$.

Für $x = 1$ ist $w = 0,4929$. Dies stimmt gut mit den zuvor bestimmten Werten überein. Mit einer VEK von $(1 \cdot 1 + 1 \cdot 2) / (1 + 1) = 1,5$ handelt es sich bei der Verbindung um β -Messing, entsprechend ist eine kubisch-innenzentrierte Struktur zu erwarten.

OC: Zucker

Aufgaben aus früheren ersten Runden

Aufgabe 1-05

Kohlenhydrate I

2016

Pflanzen bauen auf unterschiedliche Weise Kohlenhydrate auf, die im sogenannten Sekundärstoffwechsel weiter umgesetzt werden. Viele Kohlenhydrate lassen sich der allgemeinen Formel $C_n(H_2O)_n$ zuordnen.

- a) Zeichnen Sie alle Strukturformeln der Konstitutionsisomeren der Formel $C_3(H_2O)_3$, die weder cyclisch sind, noch Ester- oder Ethergruppen enthalten (Stereoisomere müssen nicht berücksichtigt werden). Kennzeichnen Sie die Verbindungen, die zu den Kohlenhydraten zählen!

Die als Kohlenhydrate identifizierten Verbindungen des Aufgabenteils a) lassen sich in wässriger Lösung ineinander überführen.

- b) Zeichnen Sie die Strukturformel des Zwischenproduktes! Welche Art von Isomerie kann beim Zwischenprodukt auftreten?

Das Kohlenhydrat des Aufgabenteils a), das keine Ketogruppe enthält, kann dimerisieren. Im Infrarot-Spektrum des dimeren Produktes erfolgt keine Absorption im Bereich zwischen 1600 und 1800 cm^{-1} .

- c) Zeichnen Sie die Strukturformel/n möglicher Dimerer (Stereoisomere müssen nicht berücksichtigt werden). Welches Dimer wird bevorzugt gebildet? Begründen Sie Ihre Antwort!
- d) Welche Art von Reaktion liegt bei der Dimerisierung vor?

Aufgabe 1-06

Kohlenhydrate II

2016

Kohlenhydrate zeigen aufgrund ihrer zahlreichen funktionellen Gruppen eine ausgeprägte Stereochemie. Zur Darstellung der stereochemischen Zusammenhänge wird oft die Fischer-Projektion genutzt.

- a) Erklären Sie die Vorgaben/Regeln zur Erstellung einer Fischer-Projektion am Beispiel der D-Mannose! Wann wird ein Kohlenhydrat als D- bzw. L-Verbindung bezeichnet?

Weit häufiger als die Fischer-Projektion wird die Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (CIP) zur Festlegung der räumlichen Lage von Atomen genutzt.

- b) Erklären Sie die Vorgaben/Regeln der CIP-Nomenklatur am Beispiel von (R)-Bromchlor-methyl-methan!
- c) Zeichnen Sie alle Stereoisomere von 1,3,4,5,6-Pentahydroxyhexan-2-on in der Fischerprojektion! Bestimmen Sie an allen chiralen Kohlenstoffatomen die Konfiguration nach der CIP-Nomenklatur.

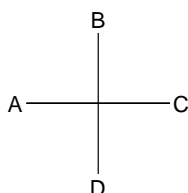
Aufgaben aus früheren dritten Runden

Aufgabe 3-10

Fischer-Projektionen

2008

Ausgesprochen praktisch ist die Schreibweise von Enantiomeren („Spiegelbildisomere“) in der Fischer-Projektion. In einer Fischer-Projektion werden die Bindungen der Kohlenstoffatome als zwei gekreuzte Linien gezeichnet. Die waagerechte Linie repräsentiert Bindungen, die aus der Zeichenebene nach vorne herausragen. Die senkrechte Linie dagegen Bindungen, die hinter der Zeichenebene liegen.

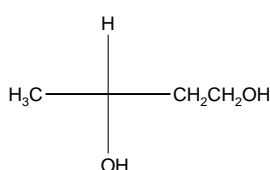


A und C liegen vor der Zeichenebene

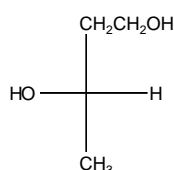
B und D liegen hinter der Zeichenebene

Gegeben sind folgende vier Fischer-Projektionen:

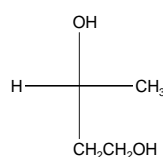
Verbindung **A**



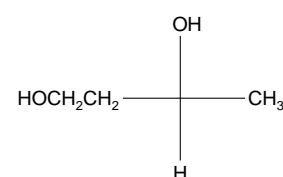
Verbindung **B**



Verbindung **C**



Verbindung **D**



- a) Zeichnen Sie die Konfiguration (räumliche Struktur) von Verbindung **A**. Folgende Anweisungen zum Zeichnen bitte beachten: Bindung hinter der Zeichenebene (-----), vor der Zeichenebene (◀).
- b) Geben Sie den vollständigen Namen der Verbindung **A** wieder (mit R,S-Nomenklatur).
- c) Welche der Verbindungen **B** bis **D** ist mit **A** identisch und welche nicht?

- d) Geben Sie den (die) Namen der nichtidentischen Verbindung(en) von **A** an. In welcher stereochemischen Beziehung steht **A** zu dieser (diesen) Verbindung(en)?

Aufgabe 3-19 Veränderungen von Zuckerlösungen 2008

Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls von β -D-Glucose zeigt, dass das Zuckermolekül in der Sesselform eines Sechsrings vorliegt. Dabei sind alle OH-Gruppen an den C-Atomen des Sessels äquatorial angeordnet. Das IR-Spektrum des Feststoffes zeigte keine Carbonyl-Bande.

Löst man β -D-Glucose in Wasser und misst den optischen Drehwinkel von linear polarisiertem Licht in der Lösung sofort, so erhält man einen Drehwert von ca. $+19-20^\circ$.

Nach einiger Zeit stellt sich dann in der Lösung ein Drehwert von $+52,5^\circ$ ein.

Aus dieser Lösung lässt sich ein neues Produkt **A** isolieren. Es hat einen zu β -D-Glucose verschiedenen Schmelzpunkt und Drehwert des linear polarisierten Lichtes.

- a) Formulieren Sie die in der wässrigen Lösung ablaufenden Reaktionen und Produkte. Benutzen Sie zur Darstellung die Sesselformen der Zuckermoleküle.

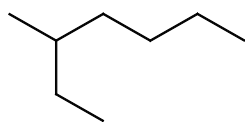
Zu einer frisch zubereiteten wässrigen Lösung von β -D-Glucose mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mol/L}$ wird eine ebenfalls frisch zubereitete wässrige Lösung des Zuckers **X** mit der Konzentration $0,1 \text{ mol/L}$ zugegeben. In der Lösung wird darauf ein Drehwert des linear polarisierten Lichtes von 0° gemessen.

- b) Geben Sie den Namen des zugegebenen Zuckers **X** an. Zeichnen Sie den Zucker in Sesselform und in Fischer-Projektion.

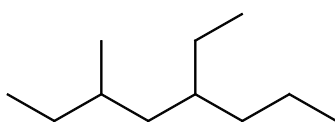
Aufgabe 3-19 Namen und Strukturen organischer Verbindungen 2010

Die Namen organischer Verbindungen werden mit Hilfe von der IUPAC festgelegten Regeln bestimmt.

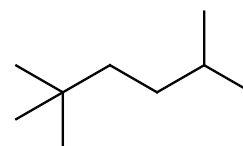
- a) Geben Sie die korrekten IUPAC-Namen folgender organischer Strukturen an:



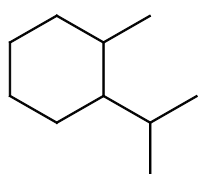
(A)



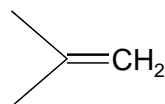
(B)



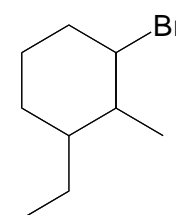
(C)



(D)

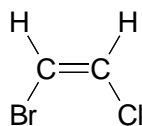


(E)

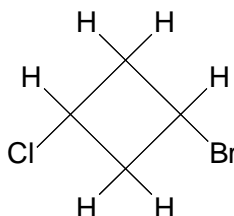


(F)

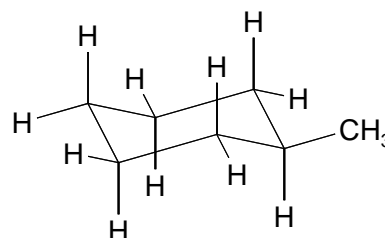
b) Bestimmen Sie, ob die nachfolgenden Verbindungen Stereoisomerie besitzen. Geben Sie bei einer positiven Entscheidung die Art der Isomerie an.



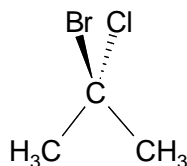
(A)



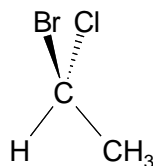
(B)



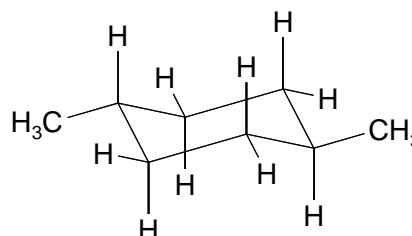
(C)



(D)



(E)



(F)

Für die vollständige Beschreibung der räumlichen Anordnung („absolute Struktur“) der Atome und Gruppen einer Verbindung wird im Fall von Kohlenstoffatomen, die vier verschiedene Substituenten tragen, die R/S-Nomenklatur genutzt.

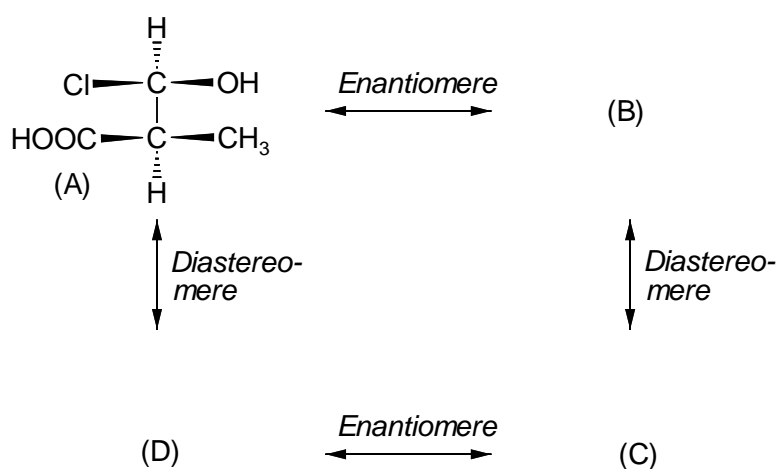
c) Sortieren Sie die nachfolgenden Gruppen entsprechend ihrer Priorität nach der R/S-Nomenklatur. (Ordnen Sie diese in Richtung fallender Priorität.)

i) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{H}$; $-\text{CH}_3$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

ii) $-\text{OH}$; $-\text{CH}_3$; $-\text{Br}$; $-\text{CH}_2\text{OH}$

iii) $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{COOCH}_3$; $-\text{C}\equiv\text{N}$

d) Vervollständigen Sie das nachfolgende Schema:



e) Geben Sie an, ob die stereogenen Zentren der jeweiligen Verbindungen A bis D eine R- oder S-Konfiguration aufweisen.

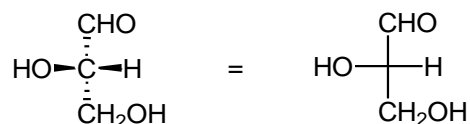
f) Wie bezeichnet man die Isomerie zwischen den Verbindungen A und C bzw. zwischen den Verbindungen B und D?

Aufgabe 3-07

Kohlenhydrate

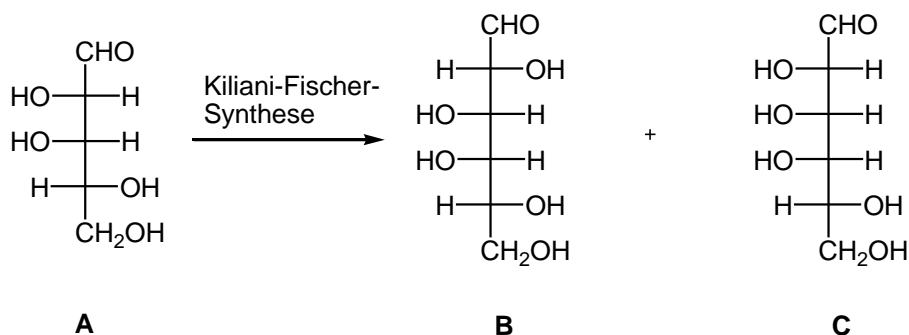
2016

Eine Darstellungsmöglichkeit für Strukturformeln von Kohlenhydraten ist die Fischer-Projektion.



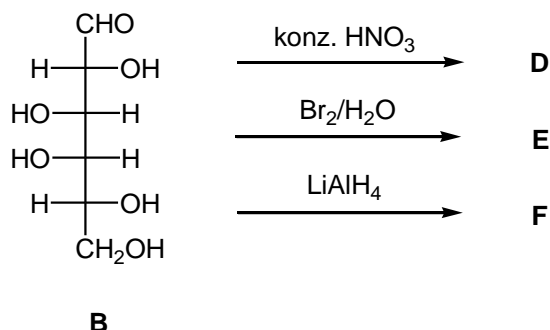
Dabei gilt, dass horizontale Linien aus der Projektionsebene heraus auf den Betrachter zu bzw. vertikale Linien aus der Projektionsebene heraus vom Betrachter weg zeigen. Eine Kette von Kohlenstoffatomen wird dabei so gezeichnet, dass das am höchsten oxidierte C-Atom oben steht.

Eine typische Synthesereaktion von Kohlenhydraten, die zur Verlängerung der Kohlenstoff-Kette um ein C-Atom dient, ist die Kiliani-Fischer-Synthese (auch Cyanhydrinsynthese genannt). Diese ist hier am Beispiel von (-)-Lyxose (Verbindung **A**) dargestellt:



- a) Kennzeichnen Sie alle Chiralitätszentren der Verbindung **A** mit einem Sternchen und bestimmen Sie an diesen die Konfiguration nach der Nomenklatur von Cahn-Ingold-Prelog (CIP)!
- b) Welche stereochemische Beziehung herrscht zwischen den Verbindungen **B** und **C**?

Kohlenhydrate können reduzierend und oxidierend wirken. Dies soll am Beispiel typischer Reaktionen von Verbindung **B** verdeutlicht werden:

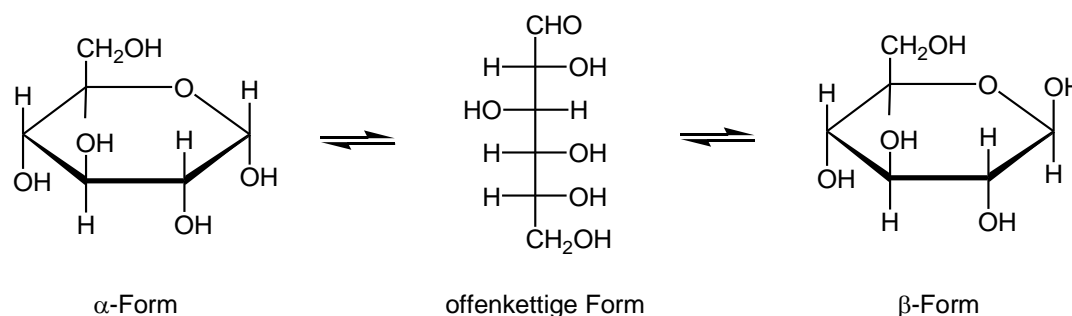


c) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Produkte **D**, **E** und **F**.

Bei Verbindung **D** handelt es sich um Schleimsäure. Diese Verbindung ist optisch inaktiv.

d) Begründen Sie kurz und prägnant, warum Schleimsäure optisch inaktiv ist.

Eine alternative Darstellungsmöglichkeit für Kohlenhydrate ist die sogenannte Haworth-Projektion. Die Fischer-Projektion wird üblicherweise für die offenkettige Form der Kohlenhydrate verwendet, die Haworth-Projektion für die geschlossene Ringform. Dies soll am Beispiel von D-Glucose veranschaulicht werden:



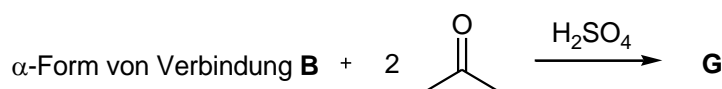
Dabei existieren zwei Formen, die α -Form, bei der die CH_2OH -Gruppe und die OH -Gruppe am C1-Atom auf unterschiedlichen Seiten (oben bzw. unten) stehen, sowie die β -Form, bei der diese beiden Gruppen auf derselben Seite stehen.

Um eine Fischer-Projektion in eine Haworth-Projektion umzuwandeln, kann man sich der sogenannten FLOH-Regel bedienen. Dabei steht „FLOH“ für „Fischer links, oben Haworth“. D.h. Gruppen, die sich in der Fischer-Projektion links befinden, befinden sich in der Haworth-Projektion oben und umgekehrt.

e) Zeichnen Sie die Haworth-Projektion der α - sowie der β -Form von Verbindung **B**.

Eine typische Reaktion in der Synthesechemie der Kohlenhydrate ist die Umsetzung mit Aceton, da sich dabei Acetale bilden, die als Schutzgruppen für bestimmte OH-Gruppen des Kohlenhydrates dienen können und somit z.B. eine selektive Glykolysierung an der CH₂OH-Gruppe ermöglichen.

So kann beispielsweise die α -Form der Verbindung **B** mit zwei Äquivalenten Aceton unter sauren Bedingungen zur Reaktion gebracht werden, wobei ein Diacetal **G** gebildet wird. Aus geometrischen Gründen können dabei nur solche Acetale entstehen, bei denen vicinale, d.h. benachbarte, OH-Gruppen in cis-Stellung zueinander stehen.



- f) Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **G** in der Haworth-Projektion.
- g) Begründen Sie, warum unter sauren Bedingungen auch die β -Form von Verbindung **B** zu Verbindung **G** als Produkt führt.

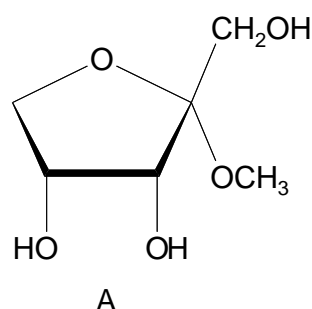
Aufgaben aus früheren vierten Runden

Aufgabe 4-10

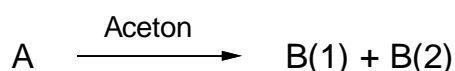
Reaktionen von Zucker

2008

Ausgangsverbindung der Reaktion ist 1-O-Methyl- α -D-ribulose (Verbindung A).

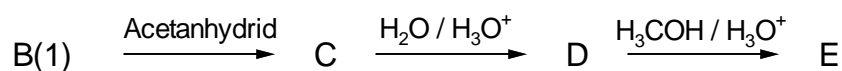


Verbindung A wird mit Aceton / H⁺-Lösung umgesetzt und führt zu zwei Verbindungen.



- a) Zeichnen Sie die Strukturformeln beider möglicher Verbindungen B(1) und B(2). Welche der Verbindung ist das Hauptprodukt? Begründen Sie!

Die weitere Synthese geht vom Hauptprodukt B(1) aus. Diese Verbindung wird mit Acetanhydrid umgesetzt zu Verbindung C. Beim vorsichtigen Erhitzen von C in verdünnter Säure entstehen D und zwei weitere Produkte. Ein Äquivalent D reagiert mit Methanol zu E. Im Zucker E ist nicht mehr feststellbar, ob ein α - oder β -Zucker vorliegt.



- b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen C bis E wieder.
- c) Begründen Sie, warum bei Verbindung E nicht mehr feststellbar ist, ob ein α - oder β -Zucker vorliegt.

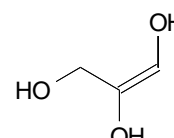
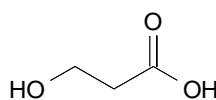
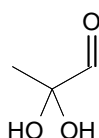
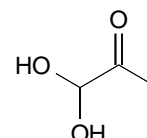
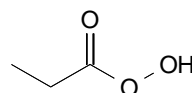
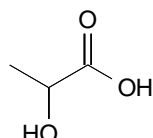
Lösungen

Aufgabe 1-05

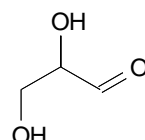
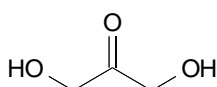
Kohlenhydrate I

2016

a) keine
Kohlenhydrate:

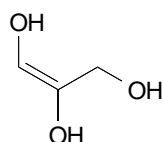


Kohlenhydrate:



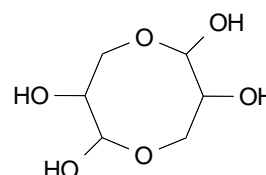
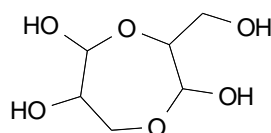
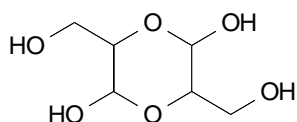
Anmerkung: eventuell sind nicht alle gezeigten Isomere stabil!

b)



Das Zwischenprodukt kann cis- oder trans (E/Z)-Stereoisomerie zeigen.

c)



Bevorzugt sollte der Sechsring gebildet werden, da aufgrund der minimalen Ringspannung die Ausbildung von fünf- und sechsgliedrigen Ringen gegenüber anderen Ringgrößen energetisch günstiger ist.

d) Es handelt sich um eine zweifache Halbacetalbildung.

Aufgabe 1-06

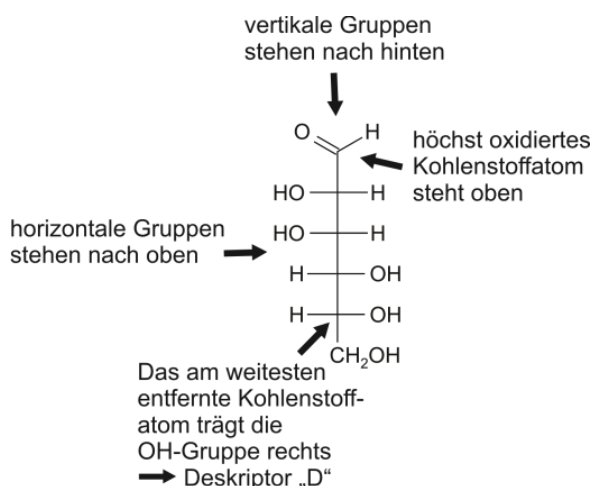
Kohlenhydrate II

2016

- a) Bei der Fischer-Projektion liegen horizontale Gruppen oberhalb der Zeichenebene, vertikale Gruppen unterhalb der Zeichenebene.

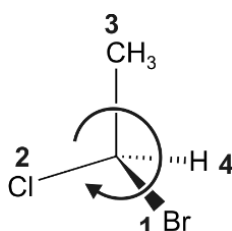
Die Kohlenstoffkette wird von oben nach unten gezeichnet, wobei das am höchsten oxidierte Kohlenstoffatom oben steht.

Steht die OH-Gruppe des vom höchstoxidierten Kohlenstoffatom am weitesten entfernten chiralen Kohlenstoffatoms auf der rechten (bzw. linken) Seite, bekommt das Molekül die Bezeichnung/den Deskriptor D (bzw. L).

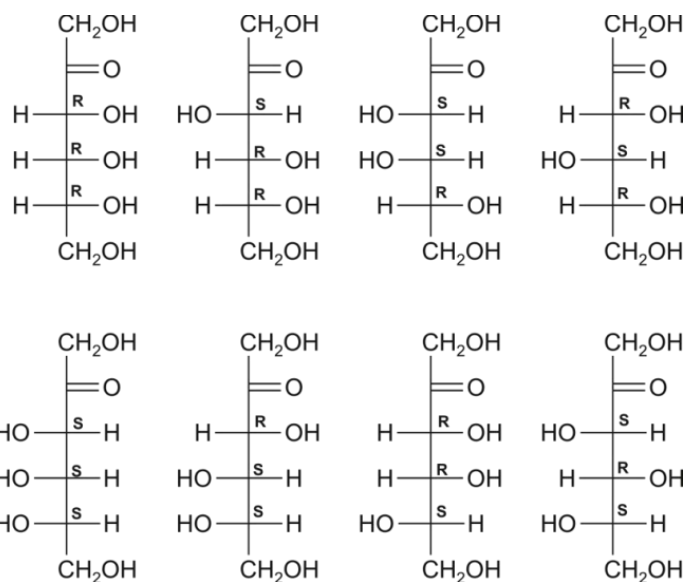


- b) Bei der CIP-Nomenklatur werden den vier verschiedenen Liganden am chiralen Kohlenstoff-Atom unterschiedliche Prioritäten zugeordnet, die sich nach den Ordnungszahlen der unmittelbaren und nachfolgenden Atome richten: Je höher die Ordnungszahl, desto höher die Priorität.

- Das chirale Kohlenstoffatom liegt in der Papierebene. Der Ligand geringster Priorität wird nach hinten (hinter die Papierebene) orientiert, die anderen drei Liganden liegen vorne.
- Festlegung des Drehsinns: Pfeil von Ligand Nr. 1 (höchste Priorität) über Ligand 2 (zweithöchste P.) zum Liganden 3 (dritthöchste P.) verläuft im Uhrzeigersinn \Rightarrow R-Konfiguration, verläuft gegen den Uhrzeigersinn \Rightarrow S-Konfiguration.
Beispiel (R)-Brom-chlor-methyl-methan: Prioritäten: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$



c)

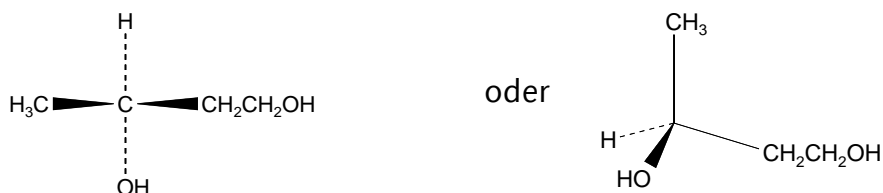


Aufgabe 3-10

Fischer-Projektionen

2008

a)



b) S-3-Hydroxybutan-1-ol oder S-1,3-Dihydroxybutan

c) A ist identisch mit B und D, C ist nicht identisch mit A

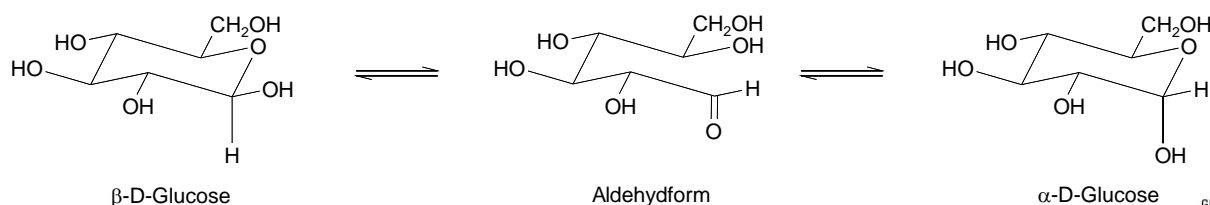
d) Name von C: R-3-Hydroxybutan-1-ol. Verbindung A und C sind Enantiomere.

Aufgabe 3-19

Veränderungen von Zuckerlösungen

2008

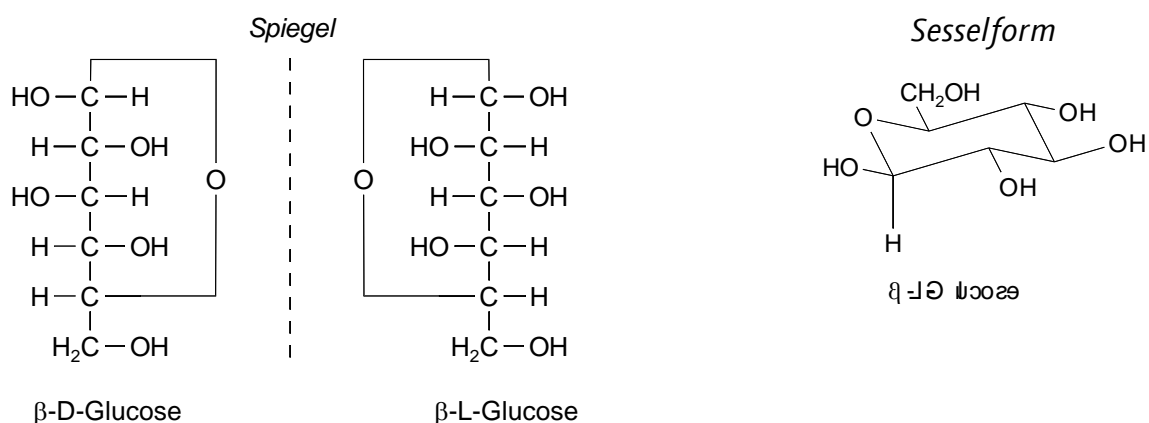
a)



GEFÖRDERT VOM

b)

Gesucht wird das Spiegelbild zu β -D-Glucose, die β -L-Glucose (nicht die α -Verbindung)



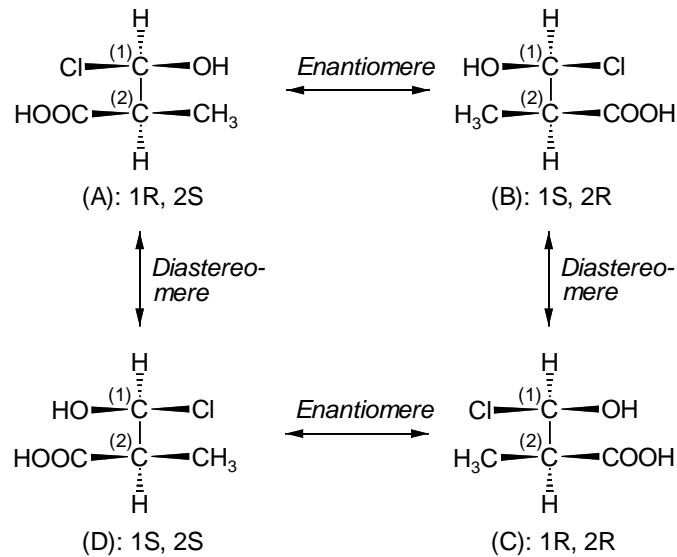
Aufgabe 3-19

Namen und Strukturen organischer Verbindungen

2010

- a) A: 3-Methylheptan B: 5-Ethyl-3-methyloctan
 C: 2,2,5-Trimethylhexan D: 1-Isopropyl-2-methylcyclohexan
 E: 2-Methylpropen F: 1-Brom-3-ethyl-2-methylcyclohexan
- b) A: *E/Z*-Isomerie (veraltet auch cis-trans)
 B: *E/Z*-Isomerie (veraltet auch cis-trans)
 C: keine Isomerie D: keine Isomerie
 E: Enantiomere F: *E/Z*-Isomerie (veraltet auch cis-trans)
- c) i) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{CH}_3$; $-\text{H}$
 ii) $-\text{Br}$; $-\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}_3$
 iii) $-\text{OH}$; $-\text{COOCH}_3$; $-\text{COOH}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$

d) und e) Schema Enantiomere und Diastereomere:



f) Isomerie (A/C) und (B/D):

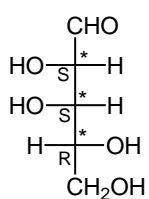
Verbindungen (A) und (C) sowie (B) und (D) sind jeweils Diastereomere.

Aufgabe 3-07

Kohlenhydrate

2016

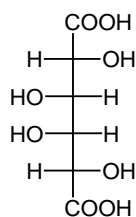
a)



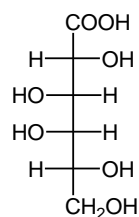
b) Es handelt sich um Diastereomere.

c)

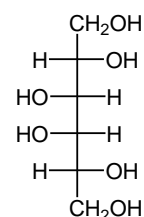
D



E

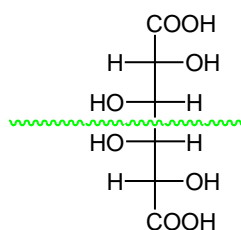


F

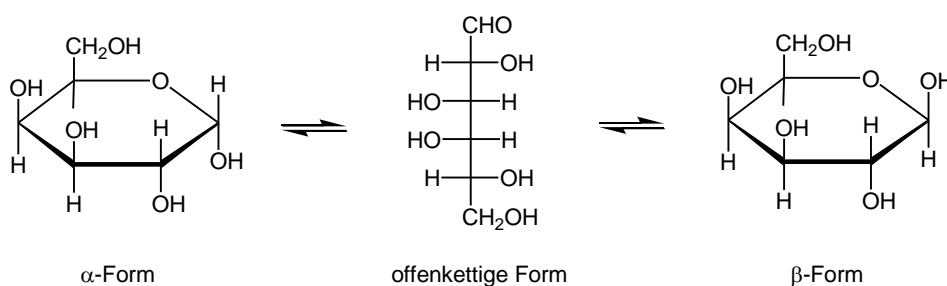


GEFÖRDERT VOM

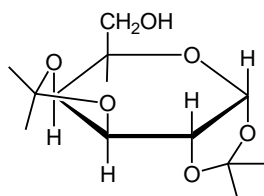
- d) Schleimsäure besitzt eine innere Spiegelebene (meso-Form) und ist damit optisch inaktiv



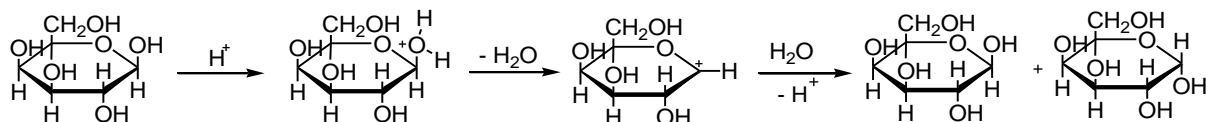
- e)



- f)



- g) Im sauren Milieu wandelt die β -Form teilweise in die α -Form um:



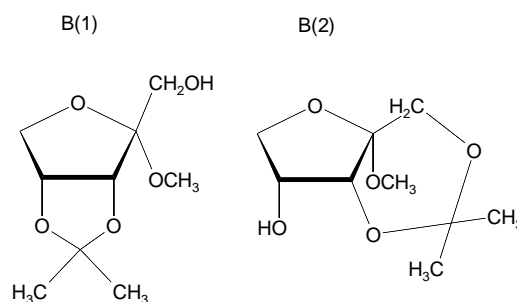
Anmerkung: Der Mechanismus wird nicht erwartet.

Aufgabe 4-10

Reaktionen von Zucker

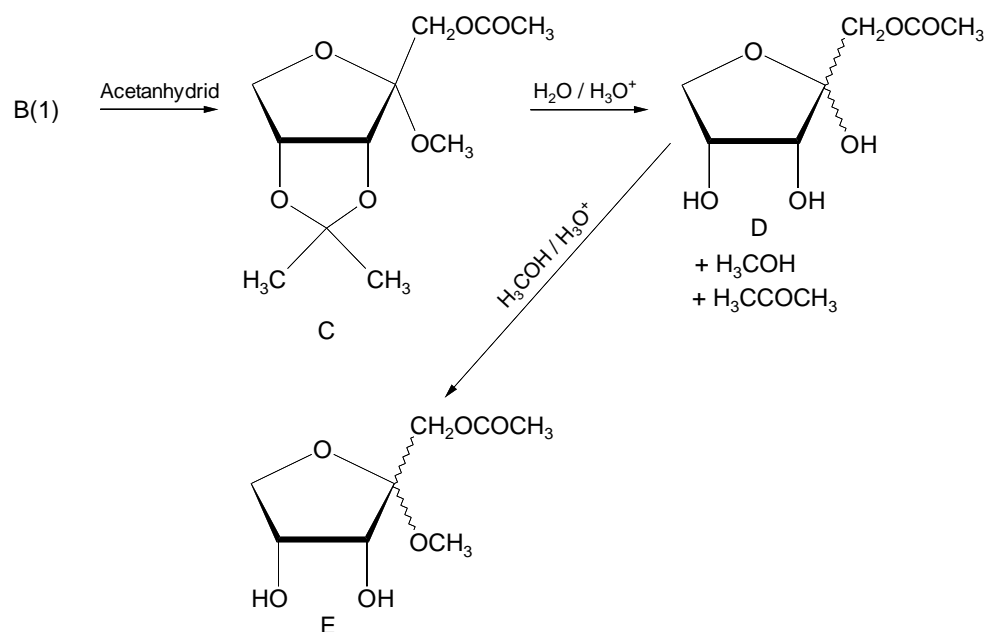
2008

a)



B(1) ist das Hauptprodukt. Grund: sterische Hinderung bei der Bildung von B(2).

b)



c) Zucker D hat nach der Verseifung keine fixierte glykosidische OH-Gruppe mehr. Damit liegt es an den Reaktionsbedingungen zur Verbindung E, welcher Zucker überwiegend gebildet wird.

PC: UV-Vis/IR

Aufgaben aus früheren ersten Runden

Aufgabe 1-04

Purpur

2017

Purpur ist ein blau-violetter Farbstoff, der schon in der Antike zur Färbung von Kleidungsstücken verwendet wurde. Er wurde in der Antike durch Extraktion aus Meeresschnecken gewonnen. Da diese Methode sehr kostspielig war, stellten purpurne Kleidungsstücke ein Statussymbol dar. Im alten Rom war es beispielsweise nur den Senatoren vorbehalten, eine Toga mit einem purpurnen Streifen zu tragen.

a) Erklären Sie kurz, wodurch es zur Farbigkeit von Stoffen kommt. Gehen Sie dabei auf die folgenden Fälle ein:

- i) *Flammenfärbung bei Alkali- und Erdalkalimetallen*
- ii) *$TiCl_3 \cdot 6 H_2O$*
- iii) *β -Carotin*

b) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Farbstoffe Purpur und Indigo!

c) Erklären Sie folgende Begriffe kurz und prägnant:

- i) *Chromophor*
- ii) *Auxochrom*
- iii) *Antiauxochrom*
- iv) *Bathochromer Effekt*
- v) *Hypsochromer Effekt*

d) Zeichnen Sie eine mesomere Grenzstruktur, die das farbgebende chromophore System indigoider Verbindungen verdeutlichen kann!

Purpur steht in einem Redoxgleichgewicht mit der farblosen Verbindung **U**. Während sich Purpur nur sehr schlecht in Wasser löst, ist Verbindung **U** gut wasserlöslich.

e) Geben Sie die Reaktionsgleichung des Gleichgewichts zwischen Purpur und der Verbindung **U** an! Kennzeichnen Sie dabei über den Reaktionspfeilen, bei welcher Reaktion es sich um die Reduktion bzw. Oxidation handelt! Mit welchem Fachbegriff lässt sich Verbindung **U** relativ zu Purpur beschreiben?

f) Erklären Sie, woran könnte es liegen, dass Purpur nur schlecht, Verbindung **U** jedoch gut in Wasser löslich sind!

g) Erklären Sie, warum Purpur farbig ist, Verbindung **U** jedoch nicht!

Purpur verdankt seinen Namen der Gewinnung aus Meeresschnecken. Eine weitverbreitete Gattung ist dabei die Meeresschnecke Herkuleskeule *murex brandaris*. 1909 sammelte der Chemiker Paul Friedländer 12000 dieser Schnecken und extrahierte daraus 1,4 g des Farbstoffs Purpur.

h) Berechnen Sie, wieviel Mol Purpur sich in einem Kilogramm "Schnecke" befinden. (Nehmen Sie dabei an, dass der Purpurgehalt jeder Schnecke gleich groß ist und eine Schnecke 20 g wiegt.)

Aufgaben aus früheren zweiten Runden

Aufgabe 2-1

Farbe und Lösungsmittel

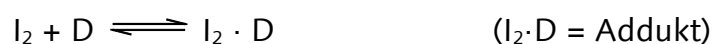
2008

Die Farbintensität der Elemente der Gruppe 17 des PSE nimmt vom Fluor in Richtung Iod zu. Während Fluor ein nahezu farbloses Gas ist, weist Chlor in höherer Konzentration eine gelbliche Farbe auf, Brom ist eine braune Flüssigkeit und Iod bildet schwarz-violette Kristalle aus.

a) Erklären Sie diesen Befund mit Hilfe eines qualitativen MO-Energieniveau-Schemas der Dihalogenmoleküle X_2 ($X = Cl, Br, I$) und begründen Sie, wodurch sich die Farbänderung ergibt.

(Es sollen nur die Atomorbitale der Valenzelektronen berücksichtigt werden)

Wird Iod in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, so besitzen die Lösungen verschiedene Farben. Iod bildet als Elektronenpaar-Akzeptor mit den Molekülen vieler Lösungsmittel Lewis-Säure-Base-Addukte, die einen Charge-Transfer-Übergang zeigen. Die Bildung solcher Addukte lässt sich photometrisch untersuchen. Es sind Gleichgewichtsreaktionen, die sich wie folgt beschreiben lassen (D = Donator):



mit der Gleichgewichtskonstanten: $K = \frac{c(I_2 \cdot D)}{c(I_2) \cdot c(D)}$

Unter der Annahme, dass die Stoffmengenkonzentration des Donators viel größer ist als die des Adduktes, vereinfacht sich die obige Gleichung zu:

$$K = \frac{c(I_2 \cdot D)}{[c_0(I_2) - c(I_2 \cdot D)] \cdot c_0(D)} \quad (c_0 = \text{Ausgangskonzentrationen})$$

Für den Extinktionskoeffizient ϵ_0 ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\epsilon_0 = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{c(I_2 \cdot D) \cdot d} \quad (d = \text{Schichtdicke der Küvette})$$

Die Lewis-Säure-Base-Addukte von Iod mit Benzol und Mesitylen werden in Tetrachlorkohlenstoff photometrisch untersucht. Es werden folgende Daten gefunden:

$c_0(I_2) \cdot 10^5$ in mol/L	$c_{i,0}(\text{Benzol})$ in mol/L	$\frac{c_0(I_2) \cdot d}{\log \frac{I_0}{I}} \cdot 10^5$ in cm · mol/L	$c_0(I_2) \cdot 10^5$ in mol/L	$c_{i,0}(\text{Mesitylen})$ in mol/L	$\frac{c_0(I_2) \cdot d}{\log \frac{I_0}{I}} \cdot 10^5$ in cm · mol/L
3,26	1,0000	10,29	9,20	1,0000	12,02
6,96	0,9240	10,58	49,5	0,0281	62,9
10,42	0,8120	10,98	1597	0,0281	63,5
10,42	0,6190	12,59	99,0	0,01398	121,6
17,40	0,2130	24,90			
43,5	0,0862	51,00			
21,8	0,0433	93,00			

b) Ermitteln Sie die durchschnittlichen Gleichgewichtskonstanten K für die Addukte von Iod mit Benzol und Mesitylen!

Geben Sie an, welcher der beiden Komplexe bevorzugt gebildet wird!

So wie Iod zeigen auch andere Substanzen eine starke Solvatochromie. Dieses Phänomen kann genutzt werden, um einen empirischen Parameter für die Polarität von Lösungsmitteln zu ermitteln. Aus der solvensabhängigen Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums lässt sich die molare Anregungsenergie E_T einer ausgewählten Verbindung berechnen:

$$E_T = h \cdot \nu_{\max} \cdot N_A$$

ν_{\max} = Frequenz im längstwelligsten Absorptionsmaximum

Je größer der ermittelte E_T -Wert ist, desto polarer ist das Lösungsmittel. Für verschiedene Verbindungen treten erwartungsgemäß unterschiedliche Absorptionsmaxima auf. Um Aussagen über Polaritäten von Lösungsmitteln zu treffen, müssen die E_T -Werte verschiedener Verbindungen aufeinander bezogen werden. Verbindung A dient als Bezugs substanz.

A und B zeigen im UV/VIS-Spektrum bei folgenden Wellenlängen λ_{\max} Absorptionsmaxima:

Lösungsmittel	λ_{\max} der Verbindung A in nm	λ_{\max} der Verbindung B in nm
Dimethylformamid	653	526
Methylenchlorid	695	541
Acetonitril	622	518

- c) Ermitteln Sie für beide Substanzen A und B die entsprechenden $E_T(A)$ - und $E_T(B)$ -Werte in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Geben Sie ganzzahlige Ergebnisse an!)
- d) Fertigen Sie ein Diagramm der Wertepaare ($E_T(A) / E_T(B)$) für gleiche Lösungsmittel an und zeichnen Sie die Ausgleichsgerade! Bestimmen Sie deren Gleichung!

Die Verbindung B wird in weiteren Lösungsmitteln vermessen und liefert folgende Wellenlängen λ_{\max} für die längstwelligsten Absorptionsmaxima:

Lösungsmittel	λ_{\max} (in nm)
Aceton	538
Benzol	578
n-Butylether	592
Chloroform	553
Dichlorethan	546
Diethylether	571
Dimethoxyethan	550
Dioxan	568
Tetrachlorkohlenstoff	599
Tetrahydrofuran	555

- e) Bestimmen Sie mit Hilfe Ihrer Geradengleichung die Standardwerte $E_T(A)$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (benutzen Sie wieder nur ganzzahlige Werte) und ordnen Sie alle 13 Lösungsmittel anhand der $E_T(A)$ -Werte nach ihrer Polarität von unpolar nach polar!
- f) Was könnte der Grund sein, dass zur Bestimmung der empirischen Polaritätsparameter von Lösungsmitteln verschiedene Verbindungen eingesetzt werden müssen?

Die Polarität der Lösungsmittel hat großen Einfluss auf die Löslichkeit von Stoffen. Polare Substanzen lösen sich zumeist besser in polaren Lösungsmitteln, unpolare besser in unpolaren. Als ein Lösungsvermittler kann Verbindung C dienen, die sich wie folgt herstellen lässt: Die Reaktion von Oxiran (Ethylenoxid) mit Ethylenglycol (1,2-Ethandiol) liefert unter Säurekatalyse unter anderem eine Verbindung A, die im Massenspektrum einen Molekülpeak M^+ von 150 aufweist.

Verbindung A lässt sich mit Thionylchlorid in Gegenwart einer katalytischen Menge eines quartären Ammoniumsalzes in Verbindung B überführen, die einen Molekülpeak M^+ von 186 zeigt. 750 mmol der Verbindung A werden zunächst mit Kaliumhydroxid-Lösung ($w(\text{KOH}) = 60\%$) und anschließend mit einer Lösung von 750 mmol der Verbindung B umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird eine Verbindung C erhalten, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 ein Singulett bei $\delta = 3.691$ zeigt.

g) *Geben Sie die Summenformeln und Strukturformeln von den Verbindungen A, B und C an! Wie heißt die Verbindung C mit systematischem Namen und mit Trivialnamen?*

Verbindung C wird in Benzol gelöst und die Lösung mit Kaliumchlorid versetzt.

h) *Welche nicht zu erwartende Beobachtung kann man machen? Geben Sie eine Erklärung!*

Aufgabe 2-3

Spektroskopie

2014

Spektroskopische Methoden sind heutzutage aus der Chemie nicht mehr wegzudenken. NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie werden zur Strukturbestimmung unbekannter Substanzen eingesetzt, der Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf bekannte Verbindungen kann mit der Schwingungs-Rotations-Spektroskopie untersucht werden. Die verwendeten Verfahren sind die IR- und die Raman-Spektroskopie.

a) *Worin bestehen die grundlegenden Unterschiede dieser beiden Techniken im Hinblick auf die Art der Messung?*

Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Verfahren sind die Auswahlregeln, die bestimmen, welche Schwingung untersucht werden kann. Bei der IR-Spektroskopie muss durch die Schwingung eine Änderung des Dipolmomentes erfolgen, bei der Raman-Spektroskopie die Polarisierbarkeit der untersuchten Verbindung.

Die Anzahl der Schwingungen z eines Moleküls mit N Atomen ergibt sich zu:

lineare Moleküle	$z = 3 N - 5$
nicht-lineare Moleküle	$z = 3 N - 6$

b) Skizzieren Sie für die folgenden Moleküle i) und ii) alle möglichen Schwingungen und für iii) 4 der möglichen Schwingungen und geben Sie jeweils an, ob diese IR- und/oder Raman-aktiv sind! Zeichnen Sie für jede Schwingung eine eigene Darstellung.

i) H_2O

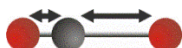
ii) N_2

iii) BF_3

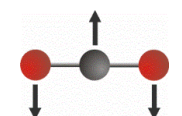
Beispiel: CO_2



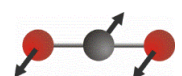
symmetrische Streckschwingung



asymmetrische Streckschwingung



Deformationsschwingung



Deformationsschwingung

(Atome schwingen ober- und unterhalb der Papierebene)

- c) Wie viele Signale (Banden) erwarten Sie im IR-Spektrum von Kohlenstoffdioxid? Begründen Sie Ihre Entscheidung!
- d) Aus welchem Grund wird bei der Berechnung der Anzahl der möglichen Schwingungen eines linearen Moleküls nur "5" und nicht "6" abgezogen?

Die Spektren sollen Aussagen über Schwingungen in einem Molekül liefern. Die Auflösung solcher Spektren ist oft schlecht, d.h. die Banden sind sehr breit. Der Grund dafür ist, dass neben den Schwingungen auch immer Molekülrotationen angeregt werden.

Eine Möglichkeit, die Rotation auszuschalten, besteht in der Abkühlung der Proben. Dies kann durch eine Expansion in einem Trägergas ins Vakuum geschehen (Überschallexpansion). Um die Überschallexpansion zu gewährleisten, müssen der Druck eines Systems aus Reservoirs und Kammer dem folgenden Verhältnis genügen:

$$\frac{p_{\text{Kammer}}}{p_{\text{Reservoir}}} \leq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma + 1}}$$

(γ ist der Adiabatenkoeffizient des Gases und ergibt sich z.B. aus den Freiheitsgraden.)

e) Berechnen Sie den maximalen Kammerdruck für eine Überschallexpansion bei einem Reservoirdruck von 650 mbar und Helium als Gas!

S-(–)-Limonen wurde in einer Messreihe untersucht. Nach dem Verdampfen wurde es mittels Helium als Trägergas in die Kammer expandiert. In der Kammer konnte das Gasgemisch dann Raman-spektroskopisch untersucht werden. Dabei wurden Schwingungen verschiedener Konformere beobachtet.

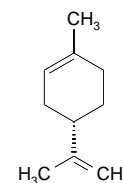


Abb. 1: S-(–)-
Limonen

f) Wie viele und welche Art von Schwingungen erwarten Sie im S-(–)-Limonen? Geben Sie jeweils auch ungefähre Wellenzahlenbereiche an, in denen diese Schwingungen beobachtbar sein sollten!

Aufgaben aus früheren dritten Runden

Aufgabe 3-04

Kinetische Isotopeneffekte

2018

Der Austausch von Atomen einer Verbindung durch Isotope führt zu veränderten Reaktionsgeschwindigkeiten. Der kinetische Isotopeneffekt (KIE) beschreibt für eine gegebene Reaktion das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Isotope. Die Messung kinetischer Isotopeneffekte ist ein wichtiges Werkzeug zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, da sie Rückschlüsse über die Beteiligung von Bindungen am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion erlaubt.

Das wichtigste Beispiel für kinetische Isotopeneffekte ist der Wasserstoff mit seinen Isotopen Protium und Deuterium (^1H vs. $^2\text{H}=\text{D}$):

$$\text{KIE} = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}}$$

Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Energiedifferenz der Schwingungsgrundzustände der Isotope. Abbildung 1 zeigt das Energieprofil einer C–H-Bindung. Für den Bindungsbruch wurde bei 25 °C ein KIE von 8,5 gemessen.

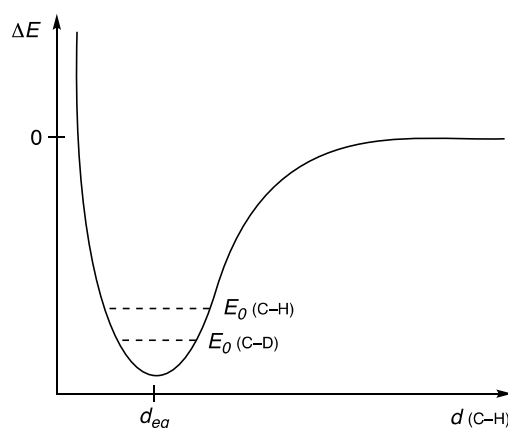
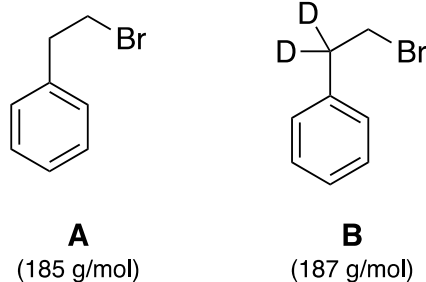


Abb. 2: Abhängigkeit der Bindungsenergie einer C–H-Bindung vom Abstand d . Im Diagramm sind außerdem der Gleichgewichtsabstand d_{eq} sowie die Schwingungsgrundzustände einer C–H- und einer C–D-Bindung gegeben.

- a) Berechnen Sie die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand einer C–H- und einer C–D-Bindung für einer Temperatur von $\theta = 25^\circ\text{C}$.

- b) Erklären Sie kurz, warum der kinetische Isotopeneffekt beim Kohlenstoff (^{12}C vs. ^{13}C) wesentlich kleiner ist als bei Wasserstoff.

Für die Reaktion von 1-Brom-2-phenylethan (**A**) bzw. 1-Brom-2,2-dideutero-2-phenylethan (**B**) mit DBU (eine starke nicht-nucleophile Base) wurde der kinetische Isotopeneffekt auf zwei verschiedene Arten bestimmt.



1. Bestimmungsmethode:

Jeweils eine Lösung von **A** bzw. **B** (0.01 mol/L) werden mit 10 Äquivalenten DBU versetzt und die Konzentration des Edukts mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Gehen Sie davon aus, dass das Reaktionsprodukt bei der verwendeten Wellenlänge keine signifikante Absorption aufweist.

Reaktionsdauer [s]	0 s	100 s	200 s	300 s	400 s	500 s
Extinktion A	4,35	2,68	1,65	1,01	0,62	0,38
Extinktion B	4,35	3,87	3,44	3,06	2,72	2,42

- c) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **A** bzw. **B** durch geeignete Auftragung der photometrischen Daten. Ermitteln Sie daraus den KIE.

Hinweis: Gehen Sie davon aus, dass die Reaktion 1. Ordnung bzgl. **A** abläuft.

- d) Erklären Sie die Tatsache, dass das DBU bei der Analyse der Reaktionskinetik im beschriebenen Experiment vernachlässigt werden kann.

2. Bestimmungsmethode:

Eine Lösung (1 L) von **A** und **B** (jeweils 0,05 mol/L) wird mit DBU versetzt. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald die Absorption der Reaktionslösung auf

50% gesunken ist. Die bedeutet ein Reaktionsumsatz von 50,0%. Die nicht umgesetzten Edukte mit einer Gesamtmasse von 9,266 g werden zurückgewonnen.

- e) Ermitteln Sie das Verhältnis von **A** zu **B** nach 50% Umsatz und anschließende Abtrennung der nicht umgesetzten Edukte. Berechnen Sie daraus den KIE.
- f) Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion und kennzeichnen Sie den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Aufgabe 3-03

Spektroskopie

2019

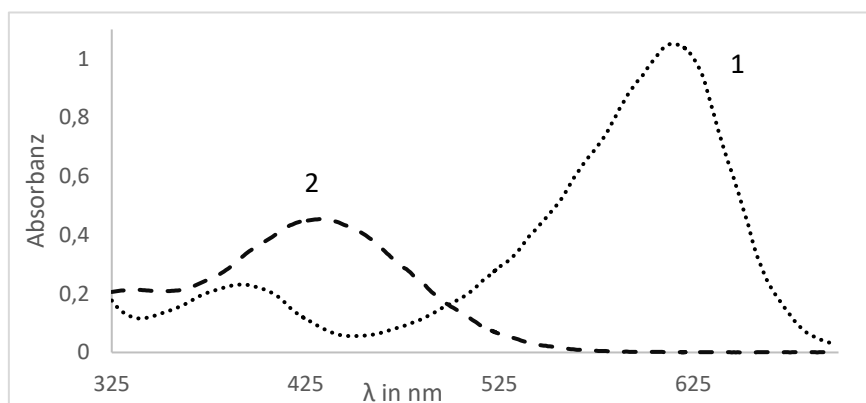
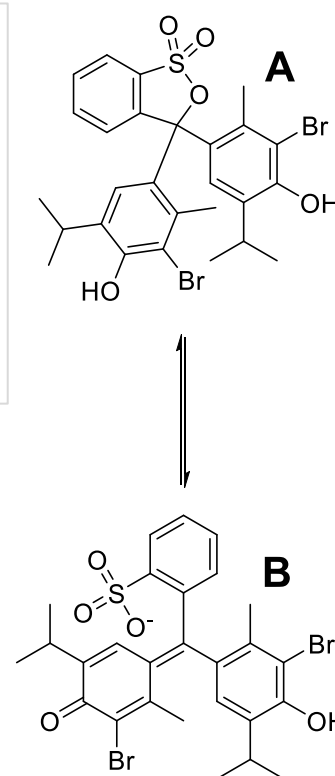


Abbildung 1: UV-Vis Spektren von Bromthymolblau

Damit ein Stoff als Säure-Base-Indikator verwendet werden kann, muss es mindestens zwei Strukturen geben, die unterschiedliche Banden im UV-Vis-Spektrum aufweisen.

- a) Benennen Sie die notwendigen Bestandteile eines UV-Vis-Spektrometers!



Bromthymolblau ist ein Indikator, der für die Überprüfung der Wasserqualität von Aquarien gerne verwendet wird. Sie finden die Strukturformeln rechts. In der Abbildung 1 finden Sie die zugehörigen Absorptionsspektren.

- b) Begründen Sie auf molekularer Ebene, wann organische Moleküle Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen.

- c) Ordnen Sie den beiden Strukturformeln je ein Absorptionsspektrum zu, benennen die saure bzw. die basische Form und erklären Sie die jeweils beobachteten Absorptionsmaxima.

Als isosbestischer Punkt eines Indikators wird diejenige Wellenlänge bezeichnet, bei der die saure und die basische Form des Indikators identische Extinktionskoeffizienten aufweisen. Dieser Punkt dient der Konzentrationsbestimmung der gesamten gelösten Indikatormenge. Ausgehend von einer Stammlösung mit der Konzentration $c = 1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ wurden 4,0 mL der Stammlösung mit 6 mL $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Salzsäurelösung versetzt. Die Absorbanz bei 500 nm und einer Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$ beträgt 0,166.

- d) Berechnen Sie den Extinktionskoeffizienten ϵ_{500} in $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ und die Transmission ($d = 1 \text{ cm}$) dieser Lösung in %!

Je 5 mL einer Bromthymolblau-Stammlösung der Konzentration $c = 1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ wurden mit 5 mL Puffer versetzt. Es wurde je ein Spektrum aufgenommen und die Absorbanz bei 450 nm, 500 nm und 615 nm bestimmt. Aus den Absorbanzen bei 450 nm und 615 nm lassen sich die Konzentrationsverhältnisse der sauren und basischen Form berechnen.

Tab. 1: Absorptionsmaxima von Bromthymolblau für ausgewählte Wellenlängen und einem pH-Wert von $\text{pH} = 6,90$.

λ in nm	A	$\epsilon_{\text{basisch}}$ in $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$	ϵ_{sauer} in $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$
450	0,338	238	1129
615	0,646	2603	2,70

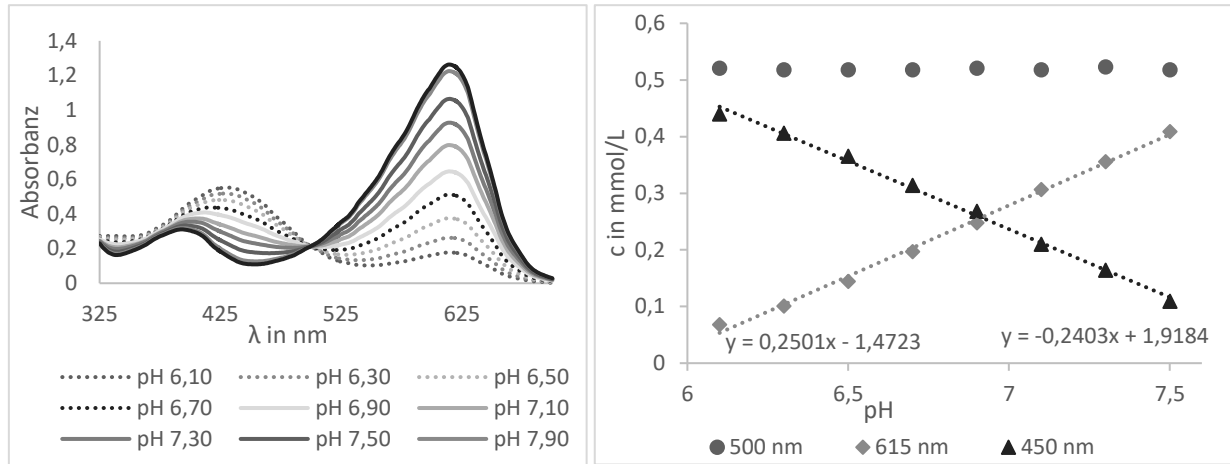


Abbildung 2: UV-Vis-Spektren von Bromthymolblau in verschiedenen Pufferlösungen (links). Auftragung der berechneten Konzentrationen der sauren und basischen Form des Indikators in Abhängigkeit vom pH-Wert der Pufferlösung (rechts).

e) Berechnen Sie c_{basisch} aus der Messung bei $\lambda = 615$ nm und c_{sauer} aus der Messung bei $\lambda = 450$ nm.

Diese Berechnung wurde nun für alle pH-Werte durchgeführt und führt zur Auftragung der Konzentrationen gegen den pH-Wert (siehe Abb. 2, rechts)

f) Berechnen Sie den pK_s -Wert von Bromthymolblau aus der Auftragung der Konzentrationen gegen den pH-Wert bei 615 nm und 450 nm.

Für die Messungen wurde ein Phosphatpuffer der Konzentration $c_{\text{ges}} = 500 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ verwendet. Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure mit $pK_{S1} = 2,16$, $pK_{S2} = 7,21$ und $pK_{S3} = 12,32$. Ihnen steht Dinatriumhydrogenphosphat-Heptahydrat und Natriumdihydrogenphosphat zur Verfügung.

g) Erläutern Sie, wie Sie 50 mL des Puffers mit $\text{pH} = 7,5$ herstellen. Berechnen Sie dazu die eingesetzten Massen der Phosphatsalze in Gramm!

Indikatoren werden üblicherweise in Konzentrationen im Bereich von $\leq 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ eingesetzt, während die zu titrierende Substanz in einer Konzentration von $3 \frac{\text{mmol}}{100 \text{ mL}}$ vorgelegt wird.

h) Erläutern Sie, warum Indikatoren in kleinen Konzentrationen zugesetzt werden! Gehen Sie dabei auch auf mögliche Fehlergrenzen ein.

Aufgabe 3-15

Quantenmechanik - nur ein bisschen Mathe?

2021

Schwingungen von zweiatomigen Molekülen können auf einem einfachen theoretischen Niveau als Bewegung von zwei mit einer Feder verbundenen Massepunkten mit den Massen m_1 und m_2 beschrieben werden. Dieses Zweikörperproblem kann durch ein Einkörperproblem gleichwertig beschrieben werden: Die Bewegung im Molekül entspricht genau der Bewegung eines Massepunktes mit der *reduzierten Masse*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

der über eine Feder gleicher Stärke und Länge mit einer festen Wand verbunden ist.

Wenn für die Feder ideales Verhalten angenommen wird, kann jedem Kernabstand r eine potentielle Energie

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2,$$

welche auch als *harmonisches Potential* bezeichnet wird, zugeordnet werden. Dabei bezeichnet k die Kraft- (oder Feder-)Konstante der Bindung und r_0 den Gleichgewichtsabstand der Kerne.

Schwingungen des Moleküls werden dann durch die Bewegung einer Masse μ in diesem Potential beschrieben. Aufgrund der geringen Massen der Atome muss dabei die Quantenmechanik herangezogen werden. Dabei stellt sich heraus, dass für die Schwingungsenergie E nur bestimmte, *diskrete Werte*

$$E_v = hf \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0; 1; 2; \dots,$$

die durch die Schwingungsquantenzahl v beschrieben werden, zulässig sind, d. h. die Energie ist *gequantelt*. Übergänge zwischen diesen *Energieniveaus* können in der *Schwingungsspektroskopie* durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden. Die Übergangsfrequenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus in einem quantenmechanischen harmonischen Oszillator ist

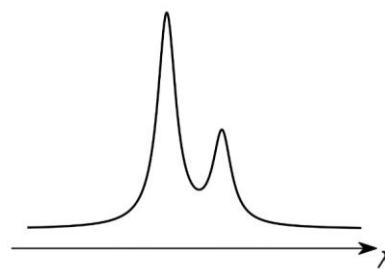
$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- a) Für ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ liegt der Übergang von $v = 0$ nach $v = 1$ bei einer Wellenzahl von $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 2888 \text{ cm}^{-1}$. Berechnen Sie daraus in der Näherung des harmonischen Oszillators die Kraftkonstante k der Bindung in N m^{-1} .

Wasserstoff und Chlor kommen natürlich in jeweils 2 Isotopen vor (wir sehen einmal von radioaktiven Spurenisotopen ab), nämlich ${}^1\text{H}$ und ${}^2\text{H}$ bzw. ${}^{35}\text{Cl}$ und ${}^{37}\text{Cl}$. Von HCl existieren aus diesem Grund 4 Isotopomere, die sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden.

- b) Berechnen Sie die Übergangsfrequenzen von ${}^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ sowie ${}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$. Nehmen Sie dafür an, dass die Bindungsstärke für alle Isotopomere gleich ist. Verwenden Sie für die Kraftkonstante $516 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, falls Sie a) nicht gelöst haben.

- c) Im Folgenden ist ein Ausschnitt aus dem Absorptions-Schwingungsspektrum von HCl dargestellt. Ordnen Sie den beiden Banden, die von zwei unterschiedlichen Isotopomeren stammen, jeweils ein Isotopomer zu und begründen Sie Ihre Wahl.



Aus der quantenmechanischen Beschreibung folgt außerdem, dass das Molekül auch im Schwingungsgrundzustand mit $v = 0$ eine positive Nullpunktsenergie E_0 hat:

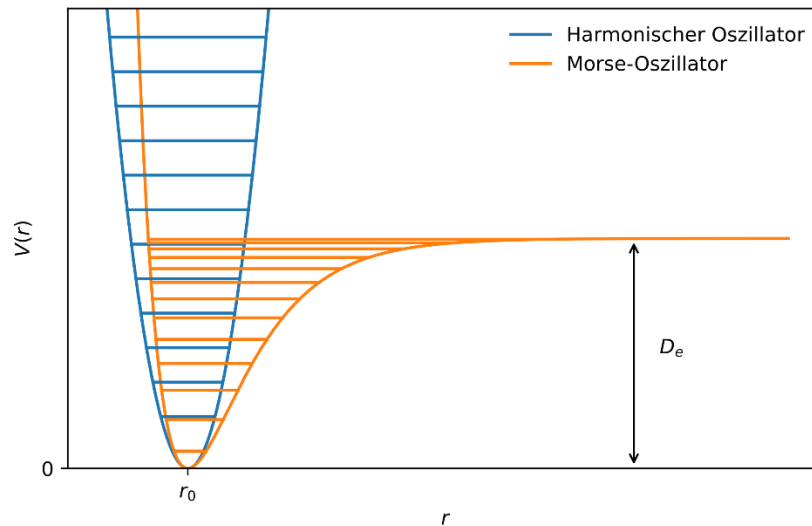
$$E_0 = \frac{1}{2} hf$$

- d) Berechnen Sie die molare Nullpunktsenergie von ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

Oft können Molekülschwingungen nur unzureichend genau durch das harmonische Potential beschrieben werden. Eine bessere Annäherung an die Realität kann durch das Morse-Potential

$$V(r) = D_e \cdot (1 - e^{-a(r-r_0)})^2$$

erreicht werden. Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie der Bindung (unter Nichtbeachtung der Nullpunktsenergie), r_0 der Gleichgewichtsabstand und a ein Maß für die Bindungsstärke.



- e) Nennen Sie zwei Gründe, warum die Potentialkurve einer realen chemischen Bindung durch das Morse-Potential besser als durch das harmonische Potential beschrieben wird.

Aufgaben aus früheren vierten Runden

Aufgabe 4-08 Spektroskopie in der chemischen Biologie

2017

Ein Teilgebiet der chemischen Biologie beschäftigt sich mit der Festphasensynthese von DNA-bzw. RNA-Strängen an einem sogenannten Synthesizer. Eine dafür benötigte Substanz ist ein Phosphoramidit, welches an ein Nukleosid gekoppelt ist.

Ein Doktorand möchte ein solches oben erwähntes Phosphoramidit herstellen, wofür ihm die fünf (natürlichen) Nukleobasen (Abb. 1, obere Reihe) zur Verfügung stehen.

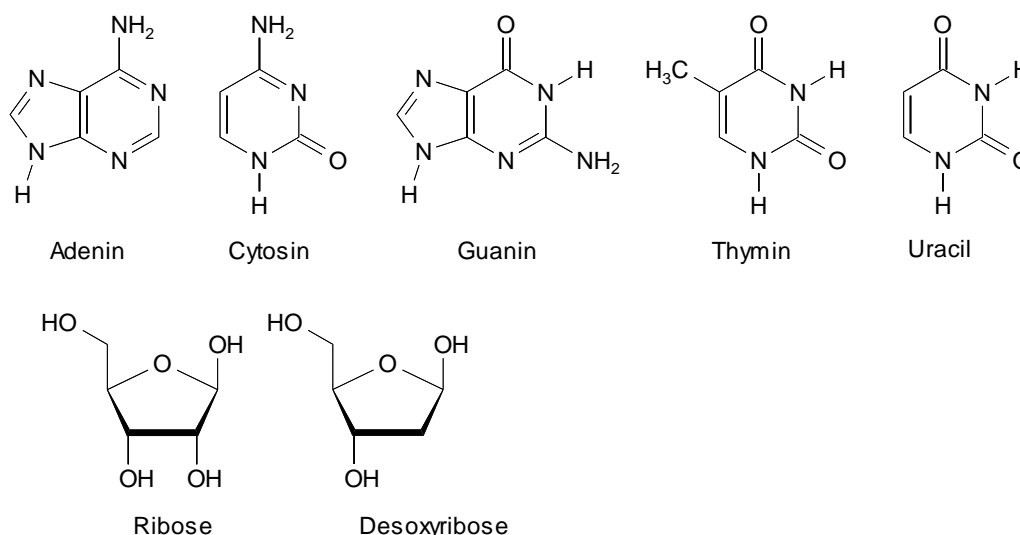


Abb. 1. Strukturformeln natürlicher Nukleobasen und Ribosen

Der Doktorand überlegt sich, wie sich die Nukleobasen spektroskopisch unterscheiden lassen und nimmt von einer zufällig ausgewählten Nukleobase **X** ein IR-Spektrum auf (Abb. 2).

- Lässt sich anhand des IR-Spektrums nur mit Hilfe der angegebenen Tabelle eindeutig zuordnen, um welche Nukleobase es sich bei der Substanz **X** handelt? Welche Nukleobasen lassen sich anhand des IR-Spektrums ausschließen und welche Banden sind dafür ausschlaggebend? Mit welcher (spektroskopischen) Methode lassen sich die fünf Nukleobasen eindeutig unterscheiden?
- Wie wird der Bereich mit Wellenzahlen $<1500\text{ cm}^{-1}$ bei IR-Spektren genannt? Welche Arten von Schwingungen sind dort zu sehen?

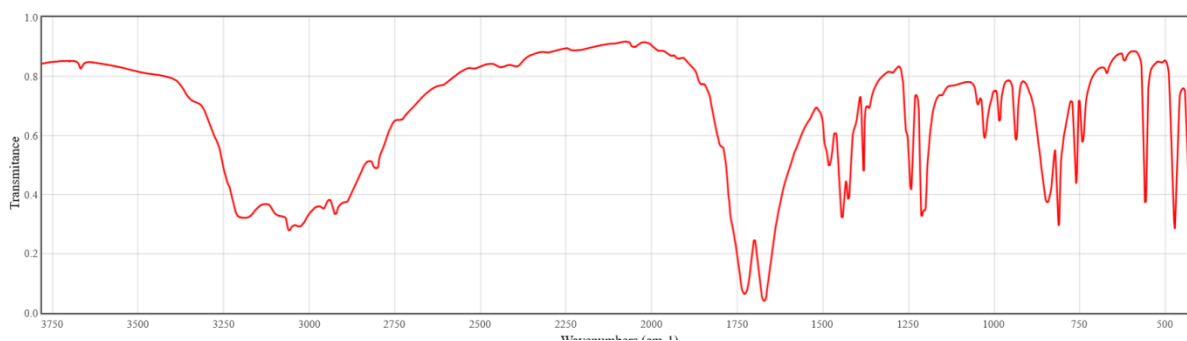


Abbildung 2: IR-Spektrum von X. (Quelle: NIST Chemistry WebBook)

Um die beiden in Abbildung 1 dargestellten Zucker zu unterscheiden, wird eine der beiden Furanosen **Y** einer Elementaranalyse unterzogen. Dabei führt die Verbrennung von 1g **Y** zu der Entstehung von 1,641 g CO₂ sowie 0,672 g H₂O.

- c) Bestimmen Sie, ob es sich bei der im Vorratsbehälter befindlichen Furanose **Y** um Ribose oder Desoxyribose handelt.
- d) Bestimmen Sie, welches Volumen an Luft bei der Verbrennung von 1 g **Y** verbraucht wird. Nehmen Sie dabei an, dass sich die Luft wie ein ideales Gas verhält und der Anteil des Sauerstoffs in der Luft 21% beträgt (25 °C, 1,013 · 10⁵ Pa).

Charakteristische Gruppen- und Gerüstfrequenzen im IR-Gebiet

Wellenzahl ¹⁾ in cm ⁻¹	Schwingungstyp	Verbindungen
3 700...3 600 m (scharfe Bande)	—O—H-Valenz (unassoziert)	Alkohole, Phenole, Säuren, Oxoalkohole, Hydroxyester
3 600...3 200 s (breite Bande)	—O—H-Valenz (assoziert)	
3 550...3 350 m	—N—H-Valenz (unassoziert)	primäre (2 Banden) und sekundäre Amine und Amide
3 500...3 100 m	—N—H-Valenz (assoziert)	
3 300...3 250 w	≡C—H-Valenz	monosubstituierte Acetylene (vgl. Abb. E.62)
3 350...3 150 m-s, b	—NH ₃ [⊕] -Valenz	Aminosäurehydrochloride, Aminhydrochloride
3 200...2 400 m, sb	—O—H-Valenz (assoziert)	Carbonsäuren, Chelate
3 100...3 000 m-w	=C—H-Valenz	Aromaten, Olefine
3 000...2 800 s-m	—C—H-Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2 960, 2 870 s-m	—CH ₃ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2 925, 2 850 w	—CH ₂ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste

GEFÖRDERT VOM

Tabelle (Fortsetzung)

Wellenzahl ¹⁾ in cm ⁻¹	Schwingungstyp	Verbindungen
2 900...2 400 m	—O—D-Valenz —N—D-Valenz	Amine, Alkohole
2 830...2 815 m	—O—CH ₃ -Valenz	Methylether
2 820...2 760 m	—N—CH ₃ -Valenz	N-Methyl-amine
2 820...2 720 m	—C(O)—H-Valenz	Aldehyde
2 600...2 550 w	—S—H-Valenz	Thiole, Thiophenole
2 300...2 100 m-s	—C≡X-Valenz (X=C,N,O)	Acetylene, Nitrile, Kohlenmonoxid
2 270...2 000 s	—Y=C=X-Valenz —N ₃ -Valenz (Y=N,C; X=O,S)	Isocyanate, Isothiocyanate, Azide, Ketene
2 260...2 190 w	—C≡C-Valenz	1,2-disubstituierte Acetylene
2 260 m	—N≡N-Valenz	Diazoniumverbindungen
2 260...2 210 m	—C≡N-Valenz	Nitrile
2 185...2 120 m	—N=C-Valenz	Isocyanide
2 140...2 100 m	—C≡C-Valenz	monosubstituierte Acetylene
1 850...1 600 s	—C=O-Valenz	Carbonylverbindungen
1 785...1 700 s	—C=O-Valenz	Carbonsäurehalogenide
1 840...1 780 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride
1 780...1 720 s		(2 Banden)
1 780...1 750 s	—C=O-Valenz	Carbonsäurephenyl- bzw. -vinylester
1 760...1 700 s	—C=O-Valenz	gesättigte Carbonsäuren
1 720...1 690 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäuren
1 750...1 730 s	—C=O-Valenz	gesättigte Carbonsäurealkylester
1 730...1 710 s	—C=O-Valenz	gesättigte Aldehyde und Ketone, α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäureester
1 745 s	—C=O-Valenz	Cyclopentanon
1 715 s	—C=O-Valenz	Cyclohexanon
1 705 s	—C=O-Valenz	Cycloheptanon
1 715...1 680 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Aldehyde
1 690...1 630 s	—C=N-Valenz	Azomethine, Oxime usw.
1 690...1 660 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Ketone
1 690...1 650 s	—C=O-Valenz	primäre, sekundäre und tertiäre Carbonsäureamide (Amidbande I)
1 675...1 630 m	—C=C-Valenz	Aromaten, Olefine
1 650...1 620 m	—NH ₂ -Deform.	primäre Säureamide (Amidbande II)
1 650...1 550 m	—N—H-Deform.	primäre und sekundäre Amine
1 630...1 615 m	H—O—H-Deform.	Kristallwasser in Hydraten
1 610...1 590 m	Ringschwingung	Aromaten
1 610...1 560 ss	—CO-Valenz in COO [⊖]	Salze von Carbonsäuren
1 600...1 775	—NH ₃ [⊕] -Deform.	Ammoniumsalze (2 Banden)
1 500		
1 570...1 510 m	—N—H-Deform.	sekundäre Säureamide (Amidbande II)
1 560...1 515 s	—NO ₂ -Valenz	Nitroalkane und aromatische Nitroverbindungen
1 500...1 480 m	Ringschwingung	Aromaten

Wellenzahl ¹⁾ in cm^{-1}	Schwingungstyp	Verbindungen
1470...1400 s-m	—CH ₃ - u. —CH ₂ -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
1420...1330 s	—SO ₂ -Valenz	organische Sulfonylverbindungen
1400...1300 s, b	—CO-Valenz in COO [⊖]	Salze von Carbonsäuren
1390...1370 s	—CH ₃ -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
1360...1030 m-s	—C—N-Valenz	Amide, Amine
1350...1240 s	—NO ₂ -Valenz	aliphatische und aromatische Nitroverbindungen
1200...1145 s	—SO ₂ -Valenz	organische Sulfonylverbindungen
1300...1020 m-s	—C—O—C-Valenz	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1300...1050	—C—O—C-Valenz	gesättigte Ester, Anhydride (2 Banden)
1275...1200 ss	—C—O—C-Valenz	aromatische und Vinylether (2 Banden)
1075...1020 s		
1150...1020 ss	—C—O—C-Valenz	aliphatische und alicyclische Ether
1260...1200 s	—C—O-Valenz	Phenole
1200...1150 s	—C—O-Valenz	tertiäre Alkohole
1150...1100 m	—C—O-Valenz	secundäre Alkohole
1050...1010 s	—C—O-Valenz	primäre Alkohole
1070...1030 s	—S=O-Valenz	Sulfoxide
970...960 s	=C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Ethylene (trans)
995...985 s	=C—H-Deform.	monosubstituierte Ethylene (2 Banden)
915...905 s		
920 b	O—H...O-Deform.	Carbonsäuren (dimer)
810...750 s	=C—H-Deform.	1,3-disubstituierte Benzene (2 Banden)
710...690 s		
890 s	=C—H-Deform.	1,1-disubstituierte Ethylene
840...810 s	=C—H-Deform.	1,4-disubstituierte Benzene
800...500 m-w	—C—Hal-Valenz	aromatische und aliphatische Halogenverbindungen
770...735 s	=C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Benzene
770...730 s	=C—H-Deform.	monosubstituierte Benzene (2 Banden)
710...690 s		
780...720 m	—CH ₂ -Deform.	n-Paraffine mit mehr als 4 CH ₂ -Gruppen
800...600 m-w	—C—S-Valenz	organische Schwefelverbindungen (Thiole, Thioether usw.)
730...680 m	=C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Ethylene (cis)
670 s	=C—H-Deform.	Benzen

¹⁾ ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit

Quelle: Organikum, Autorenkollektiv, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988

Lösungen

Aufgabe 1-04

Purpur

2017

a) i)

Bei der Flammenfärbung erfolgt eine thermische Anregung von (Valenz-)Elektronen in höhere Energieniveaus. Beim Rückfall auf das ursprüngliche Energieniveau wird die zuvor aufgenommene Energie wieder abgegeben. Die wahrgenommene Farbe entspricht genau dieser Energie (Emissionsspektrum).

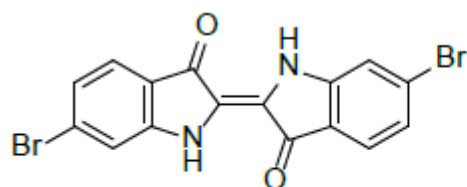
ii)

Titantrichlorid-Hexahydrat liegt in Form des Hexaaquakomplex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vor. Die Farbigkeit dieses Komplexkations beruht auf einem $d \rightarrow d$ -Übergang des d^1 -Elektrons vom Titan(III). Wahrgenommen wird die Komplementärfarbe, d. h. der nicht absorbierte Teil des auftreffenden Lichts.

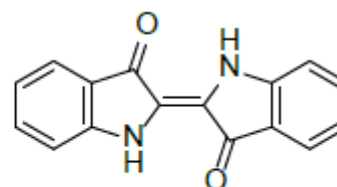
iii)

β -Carotin besitzt konjugierte Doppelbindungen, die ein delocalisiertes π -System ausbilden. Die Farbigkeit beruht auf einem HOMO-LUMO-Übergang eines π -Elektrons. Dieses wird vom höchsten besetzten Molekülorbital durch die elektromagnetische Strahlung in das tiefste unbesetzte Molekülorbital angehoben. Wahrgenommen wird die Komplementärfarbe, d. h. der nichtabsorbierte Teil des auftreffenden Lichts.

b)



Purpur



Indigo

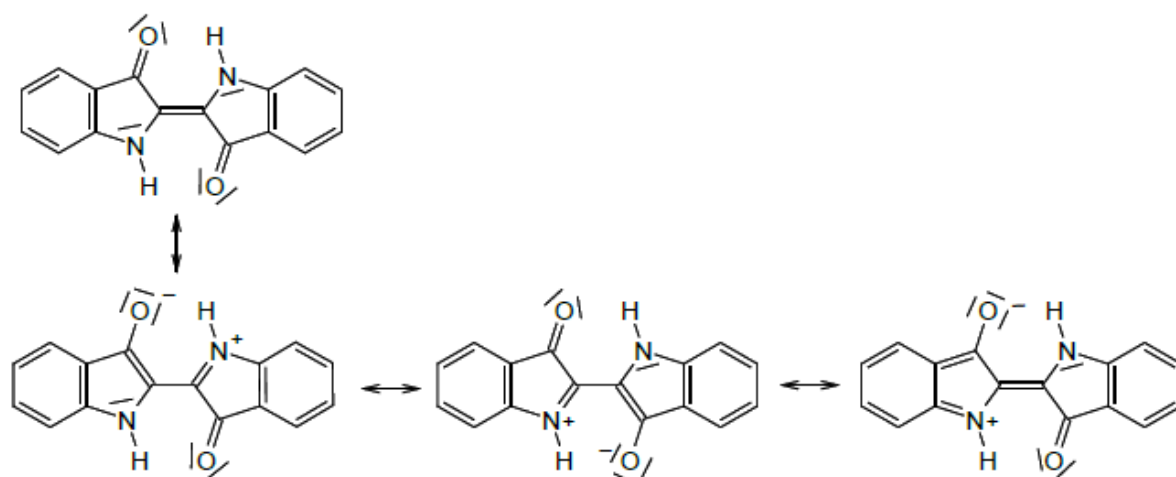
c)

- I. Chromophor: Derjenige Teil eines Farbstoffs, der für die Farbigkeit der Substanz verantwortlich ist. Dies sind / ist bei organischen Farbstoffen konjugierte Doppelbindungen / ein π -Elektronensystem an denen / an dem sich ein Elektronendonator und / oder ein Elektronenakzeptor

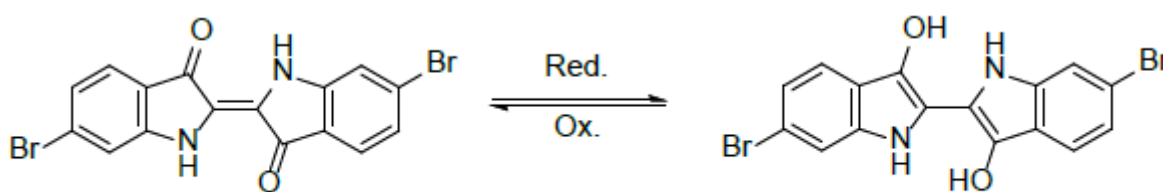
befindet/befinden. (Alles Folgende bezieht sich ebenfalls auf organische Farbstoffe)

- II. Auxochrom: Funktionelle Gruppe, die durch ihren Charakter als Elektronendonator (+I- bzw. +M-Effekt) dem π -Elektronensystem zusätzliche Elektronendichte verleihen.
- III. Antiauxochrom: Funktionelle Gruppe, die durch ihren Charakter als Elektronenakzeptor (-I- bzw. -M-Effekt) Elektronendichte aus dem π -Elektronensystem abzieht.
- IV. Bathochromer Effekt: Rotverschiebung des Absorptionsmaximums eines Chromophors, d.h. in den langwelligeren Bereich des sichtbaren Spektrums.
- V. Hypsochromer Effekt: Blauverschiebung des Absorptionsmaximums, d.h. Verschiebung in den kurzwelligeren Bereich des sichtbaren Spektrums.

d)



e)



U

- f) Die polaren Hydroxy-Gruppen der Leuko-Form können mit den polaren Wassermolekülen wechselwirken. Weiterhin können sie (temporär) deprotoniert werden. Die dadurch gebildeten Mono- und Dianionen können ebenfalls mit dem polaren Wasser als Lösemittel Ion-Dipol-Wechselwirkungen eingehen. Die gegenüber einer OH-Gruppe weniger polare Carbonylfunktion des Purpurmoleküls zeigt eine geringere Wechselwirkung mit den Wassermolekülen und sorgt weiterhin dafür, dass kein Anion ausgebildet werden kann.

Anmerkung: Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht zwangsläufig für die Schwerlöslichkeit verantwortlich: So finden sich im Festkörper zwar Schichten, in denen die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen $N-H \cdots O$ verbunden sind. Zwischen den Schichten finden sich jedoch keine derartigen Wechselwirkungen. Dagegen könnte die Schwerlöslichkeit u. a. auf die Anordnung der Moleküle im Festkörper zurückgeführt werden (π -stacking). Dies wird jedoch nicht in den Lösungen erwartet.

- g) Purpur verfügt über ein delokalisiertes π -Elektronensystem, so dass das Absorptionsmaximum der Verbindung im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt. Durch die Doppelbindung und die Ausbildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen $C=O \cdots H-N$ wird das Molekül in einer planaren Anordnung fixiert, wodurch das π -Elektronensystem besonders stabilisiert wird. Durch die Reduktion zur Leukoform wird eine Drehung um die mittlere C-C-Einfachbindung möglich, so dass das π -Elektronensystem geteilt wird: Das Absorptionsmaximum verschiebt sich in einen Bereich außerhalb des sichtbaren Spektrums.

Anmerkung: Die Kristallstruktur von Leukoindigo ist nicht verfügbar. Fünf unterschiedliche Konformere werden diskutiert unter:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23035> (letzter Zugriff: 25.04.16), vgl. auch Bolton, E. E., Chen, J., Kim, S., Han, L., He, S., Shi, W., Bryant, S. H. (2011). PubChem3D: a new resource for scientists. *Journal of Cheminformatics*, 3, 32. <http://doi.org/10.1186/1758-2946-3-32>.

- h)

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,4 \text{ g}}{420,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol pro Schnecke}$$

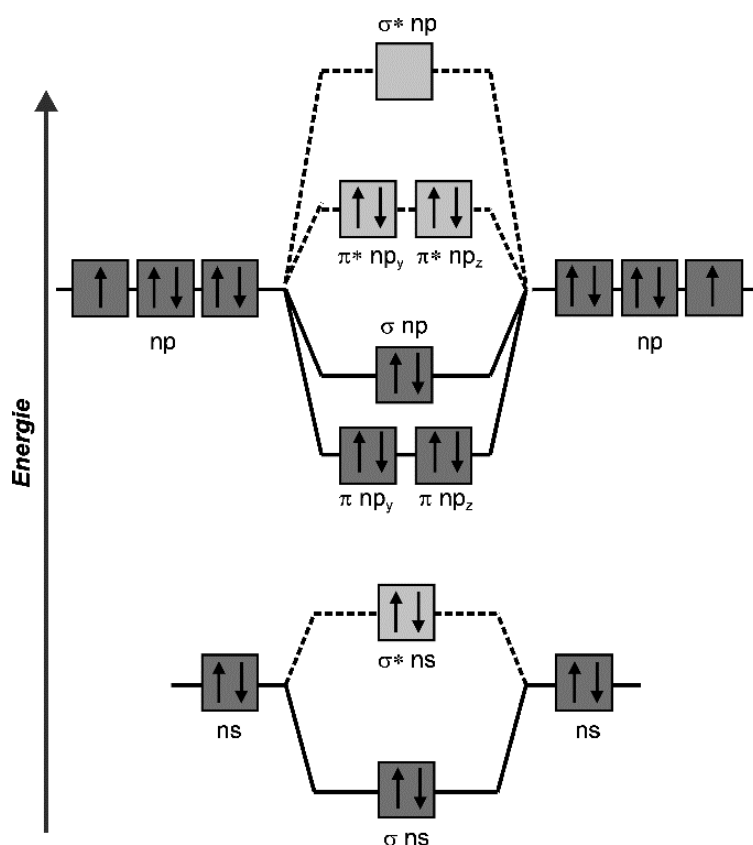
$$b = \frac{n}{m_{\text{Schnecke}}} = \frac{2,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{0,02 \text{ kg}} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

Aufgabe 2-1

Farbe und Lösungsmittel

2008

- a) Die Farbe der Dihalogen-Moleküle ist Folge eines Elektronenübergangs aus den höchsten besetzten Molekülorbitalen (σ_p und π_p^*) in das tiefstliegende unbesetzte Molekülorbital (σ^*p). Der energetische Abstand dieser besetzten und unbesetzten Molekülorbitale nimmt in Richtung des Diiod-Moleküls ab, so dass eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) erfolgt und die Farbe intensiver wird.



- b) Zunächst werden die gegebenen Gleichungen (1) und (2) durch Elimination von $c(I_2 \cdot D)$ zu Gleichung (3) zusammengefasst.

$$c(I_2 \cdot D) = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{\varepsilon_0 \cdot d} \quad (1)$$

$$c(I_2 \cdot D) = \frac{c_0(D) \cdot K \cdot c_0(I_2)}{1 + c_0(D) \cdot K} \quad (2)$$

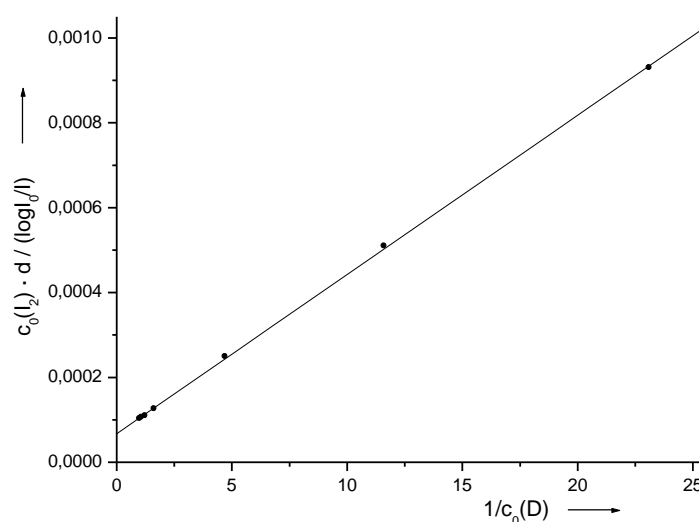
$$\frac{\log \frac{I_0}{I}}{\varepsilon_0 \cdot d} = \frac{c_0(D) \cdot K \cdot c_0(I_2)}{1 + c_0(D) \cdot K} \quad (3)$$

So kann die folgend Gleichung abgeleitet werden:

$$\frac{c_0(I_2) \cdot d}{\log \frac{I_0}{I}} = \frac{1}{K \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{c_0(D)} + \frac{1}{\varepsilon_0}$$

Trägt man $1/c_0(D)$ gegen den linken Ausdruck auf, ergibt sich eine Gerade, deren Gleichung man mit Steigung und Achsenabschnitt ermitteln kann:

Benzol:

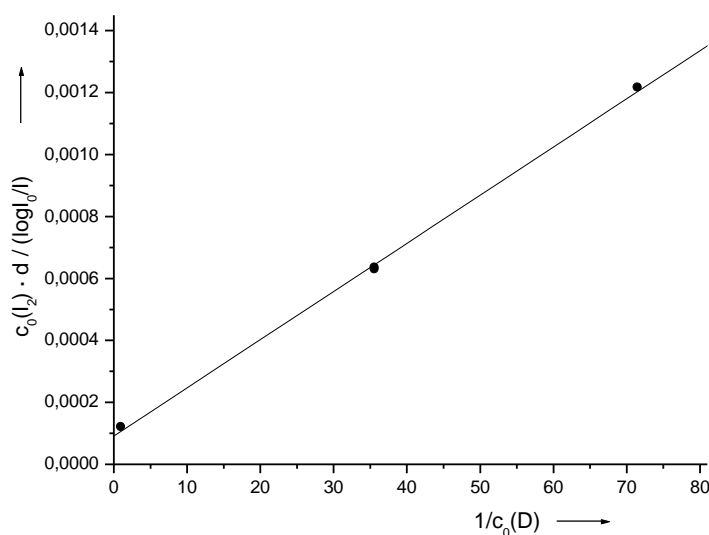


Als Geradengleichung erhält man $\frac{c_0(I_2) \cdot d}{\log \frac{I_0}{I}} = 3.76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{c_0(D)} + 6.70 \cdot 10^{-5}$

$$\Rightarrow \frac{1}{\varepsilon_0} = 6.70 \cdot 10^{-5} \quad \varepsilon_0 = 14925 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{und } \frac{1}{K \cdot \varepsilon_0} = \frac{1 \cdot 6.7 \cdot 10^{-5}}{K} = 3.76 \cdot 10^{-5} \quad K = 1.78 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mesitylen:



Als Geradengleichung erhält man

$$\frac{c_0(I_2) \cdot d}{\log \frac{I_0}{I}} = 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{c_0(D)} + 9,14 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\varepsilon_0} = 9,14 \cdot 10^{-5}$$

$$\varepsilon_0 = 10940 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{und } \frac{1}{K \cdot \varepsilon_0} = \frac{1 \cdot 9,14 \cdot 10^{-5}}{K} = 1,55 \cdot 10^{-5} \quad K = 5,90 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Das Addukt mit Mesitylen sollte bevorzugt gebildet werden.

c)

$$E_T = h \cdot \nu_{\max} \cdot N_A$$

$$E_T = h \frac{c}{\lambda_{\max}} \cdot N_A$$

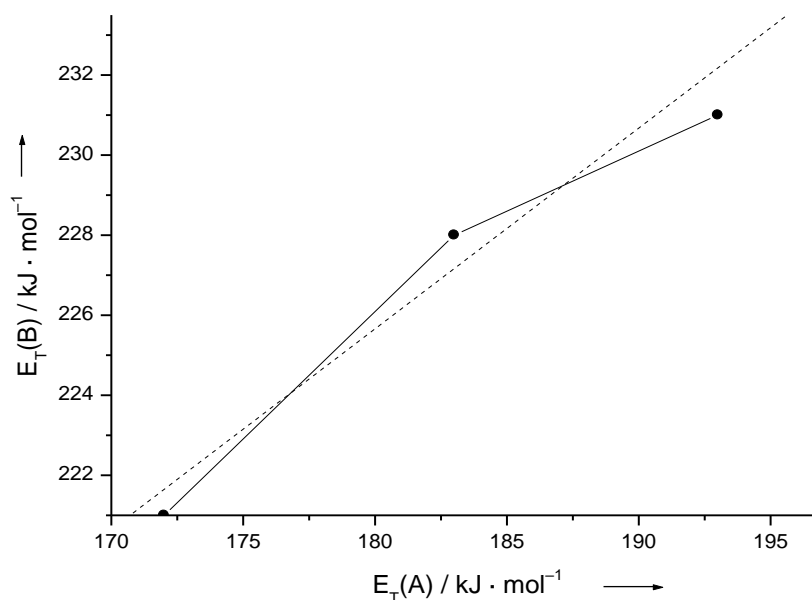
$$\text{mit } c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$E_T = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{653 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

analog:

Lösungsmittel	$E_T(A)$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_T(B)$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Dimethylformamid	183	228
Methylenchlorid	172	221
Acetonitril	193	231

d)



$$E_T(B) = 139,2 \text{ kJ mol}^{-1} + 0,48 \cdot E_T(A)$$

e)

Lösungsmittel	λ_{max} in nm	$E_T(B)$ in kJ mol^{-1}	$E_T(A)$ in kJ mol^{-1}
Aceton	538	223	175
Benzol	578	207	141
n-Butylether	592	202	131
Chloroform	553	217	162
Dichlorethan	546	219	166
Diethylether	571	210	148
Dimethoxyethan	550	218	164
Dioxan	568	211	150

GEFÖRDERT VOM

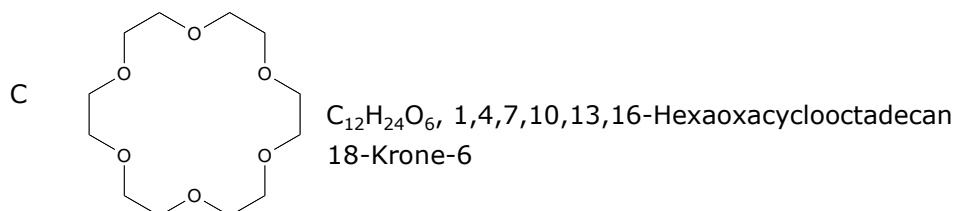
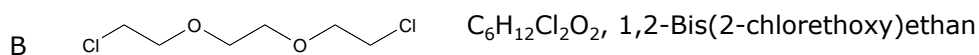
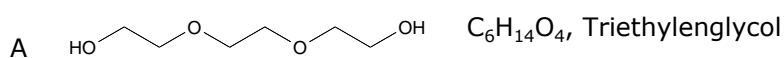
Tetrachlorkohlenstoff	599	200	127
Tetrahydrofuran	555	216	160
Dimethylformamid			183
Methylenchlorid			172
Acetonitril			193

Ordnung nach der Polarität (unpolar nach polar):

Tetrachlorkohlenstoff - n-Butylether – Benzol – Diethylether – Dioxan – Tetrahydrofuran – Chloroform – Dimethoxyethan – Dichlorethan - Methylenchlorid – Aceton – Dimethylformamid - Acetonitril

f) Die Lösungseigenschaften können sehr verschieden sein. Nicht alle Substanzen sind in allen Lösungsmitteln löslich, so dass unterschiedliche Verbindungen eingesetzt werden müssen.

g)



h) Das ionisch aufgebaute Kaliumchlorid löst sich im unpolaren Lösungsmittel Benzol. Der Kronenether komplexiert die Kalium-Kationen und vermittelt so die Löslichkeit des Salzes.

(Der Durchmesser des Hohlraums des Kronenethers lässt sich zu 260 bis 320 pm abschätzen, so dass Kalium-Kationen mit einem Ionendurchmesser von etwa 266 pm optimal komplexiert werden können.)

Aufgabe 2-3

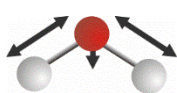
Spektroskopie

2014

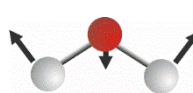
- a) Bei der IR-Spektroskopie handelt es sich um eine direkte Transmissionstechnik, während bei der Raman-Spektroskopie die Schwingungen indirekt (Emissionstechnik) bestimmt werden. Bei der IR-Spektroskopie wird infrarotes Licht eingestrahlt, welches von den Molekülen absorbiert wird. Bei der Raman-Spektroskopie wird sichtbares (Laser-)Licht verwendet, welches von den Molekülen absorbiert und anschließend wieder emittiert wird. Das emittierte Licht unterscheidet sich dann um die absorbierte Schwingungsenergie vom ursprünglich eingestrahlten Licht.

IR-Spektroskopie	Raman-Spektroskopie
direkte Messung (Transmission)	indirekte Messung (Emission)
Absorption von infrarotem Licht	Absorption von sichtbarem Licht mit nachfolgender Emission
aufgenommene Schwingungsenergie = eingestrahltes Licht – durchgelassenes (nicht absorbiertes) Licht	aufgenommene Schwingungsenergie = eingestrahltes Licht – emittiertes Licht

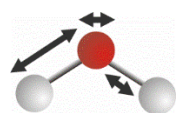
- b) i) $z = 3 \cdot 3 - 6 = 3$



Raman aktiv
IR aktiv



Raman aktiv
IR *aktiv*



Raman aktiv
IR *aktiv*

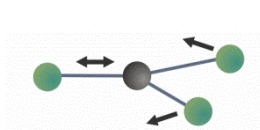
- ii) $z = 3 \cdot 2 - 5 = 1$



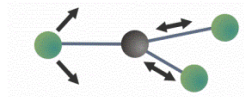
Raman aktiv

IR inaktiv

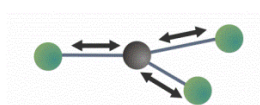
- iii) $z = 4 \cdot 3 - 6 = 6$



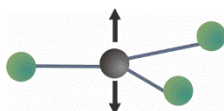
Raman aktiv
IR aktiv



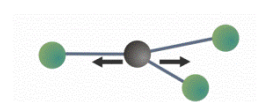
Raman aktiv
IR aktiv



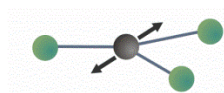
Raman aktiv
IR inaktiv



Raman inaktiv
IR aktiv



Raman aktiv
IR aktiv



Raman aktiv
IR aktiv

- c) Es sind drei Signale zu erwarten, da sich nur bei der asymmetrischen Streckschwingung und den Deformationsschwingungen das Dipolmoment ändert und somit im IR detektiert werden können.

Hinweis: Tatsächlich beobachtet werden nur zwei Signale: die beiden Deformationsschwingungen sind entartet, so dass anstelle von 3 nur 2 Banden detektiert werden ($2350,1 \text{ cm}^{-1}$ und $667,5 \text{ cm}^{-1}$, Phys. Rev. 41 (1932), 291–303).

- d) Zur Beschreibung der Schwingungsbewegung von Atomen, müssen jeweils die ursprüngliche Lage im Koordinatensystem sowie die durch die Schwingung verursachte Änderung dieser Lage betrachtet werden. Die Position von N Atomen (vor und nach der Schwingung) wird jeweils durch $3N$ Koordinaten (x , y , z) beschrieben. Festgelegt sind dabei jedoch die Lage des Gesamtmoleküls im Raum (Translation) sowie seine Orientierung zum Koordinatensystem (Rotation). Bei einem linearen Molekül ist die Orientierung in einer Richtung festgelegt, so dass zwei Koordinaten ausreichen, um die Lage der Molekülachse zu beschreiben (-3 Translation, -2 Rotation). Bei nichtlinearen Molekülen muss zusätzlich angegeben werden, wie das Molekül zu einer solchen Achse steht (-3 Translation, -3 Rotation).

e) $\gamma = \frac{f+2}{f}$ Anzahl der Freiheitsgrade f von He: 3 \Rightarrow $\gamma_{\text{He}} = 5/3 = 1,67$

$$p_{\text{Kammer}} \leq p_{\text{Reservoir}} \cdot \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma+1}} = 650 \text{ mbar} \cdot \left(\frac{2}{1,67+1}\right)^{\frac{1,67}{1,67+1}} = 543 \text{ mbar}$$

f) Limonen hat die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ und damit 26 Atome.

Damit ergibt sich mit $f = 3N - 6$ für die Anzahl der Schwingungen:

$$f = 3 \cdot 26 - 6 = 72$$

Da es sich bei Limonen um einen Kohlenwasserstoff ohne Heteroatome handelt, beschränken sich die Schwingungen auf C-H-Streckschwingungen ($2700\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$), C=C-Streckschwingungen ($1700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$) und Gerüstschwingungen (unterhalb von 1500 cm^{-1}).

Aufgabe 3-04

Kinetische Isotopeneffekte

2018

a) Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

$$KIE = \frac{k_H}{k_D} = \frac{e^{-\frac{E_{A,H}}{R \cdot T}}}{e^{-\frac{E_{A,D}}{R \cdot T}}} = e^{\frac{E_{A,D} - E_{A,H}}{R \cdot T}}$$

$$\Delta E = E_{A,D} - E_{A,H} = R \cdot T \cdot \ln KIE$$

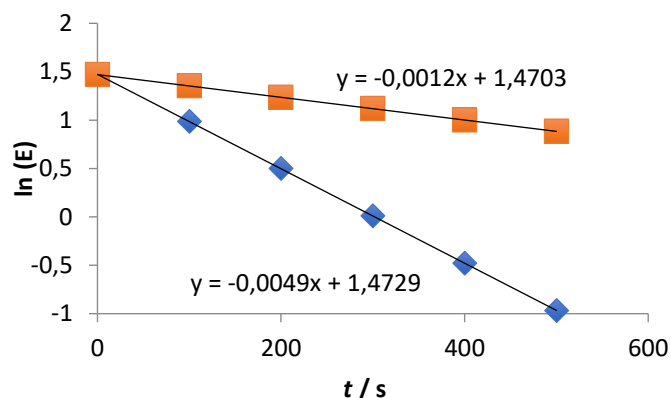
$$\Delta E = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln 8,5 = 5,31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b) Die Energie des Schwingungsgrundzustandes hängt entscheidend von der Masse (genauer: der reduzierten Masse) der beteiligten Atome ab. Im Falle des Wasserstoffs unterscheidet sich die Masse von H und D um 100%, woraus ein hoher KIE resultiert. Beim Kohlenstoff dagegen beträgt der relative Massenunterschied von ^{12}C zu ^{13}C lediglich ca. 8%, was einem kleineren KIE entspricht.

c) Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Auftragung von $\ln [A]$ gegen t liefert:



Ablezen der Werte ergibt: $k_A = 0.00488 \text{ s}^{-1}$

$$k_B = 0.00117 \text{ s}^{-1}$$

Daraus folgt: $KIE = 4.2$

- d) DBU wird in zehnfachem Überschuss eingesetzt. Somit bleibt die Konzentration des DBU im Reaktionsverlauf nahezu konstant und kann in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden. Die Reaktion verläuft somit *pseudo*-erster Ordnung.
- e) Summe der Stoffmengen zu Beginn der Reaktion:

$$n_{0,A} + n_{0,B} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} + 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

Nach 50% Umsatz liegen also noch 0.05 mol der Edukte vor:

$$n_A + n_B = 0,05 \text{ mol}$$

$$m_A + m_B = 9,266 \text{ g}$$

Mit $M(A) = 185 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(B) = 187 \text{ g mol}^{-1}$ erhält man nach Lösen des Gleichungssystems (z. B. durch Addition der Gleichungen oder Umformen und Einsetzen):

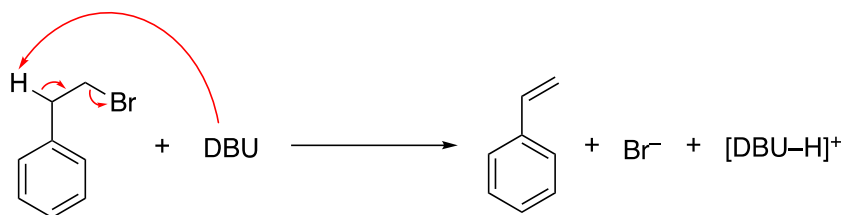
$$n_A = 0,042 \text{ mol}$$

$$n_B = 0,008 \text{ mol}$$

Daraus ergibt sich für den KIE:

$$KIE = 5,25$$

- f) Es handelt sich um eine E₂-Eliminierung. Deprotonierung und Eliminierung laufen zeitgleich (konzertiert) ab, dieser Schritt ist folglich geschwindigkeitsbestimmend.



Aufgabe 3-03

Spektroskopie

2019

- a) Lichtquelle, Monochromator, Messzelle/Küvette, Detektor
- b) Es müssen mindestens ein besetztes und ein unbesetztes Molekülorbital zur Verfügung stehen. Der minimale Abstand wird beim Übergang vom HOMO ins LUMO erreicht. Sichtbares Licht hat eine geringere Energie als beispielsweise UV-Licht. Durch ein großes konjugiertes π -Elektronensystem wird ein geringer HOMO-LUMO-Abstand erreicht.
- c) **A** = saure Form, **B** = basische Form.

Bei der basischen Form **B** von Bromthymolblau trägt ein größeres delocalisiertes π -Elektronensystem zu einer Annäherung von HOMO und LUMO bei. Dadurch reicht die Energie des gelben bis roten Lichts (600 nm) für eine elektronische Anregung aus und die Lösung absorbiert diesen Teil des Lichts und erscheint somit blau. In der sauren Form existieren drei separate, wesentlich kleinere π -Elektronensysteme. Deshalb ist der HOMO-LUMO Abstand wesentlich größer und es wird Licht mit höherer Energie benötigt. Die Absorption liegt im blauen Bereich des Spektrums (450 nm) und die Lösung erscheint somit gelb.

A = 2, **B** = 1.

$$d) \quad c = \frac{c_0 V_0}{V} = \frac{1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 4,0 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}}$$

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d, \quad \varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} = \frac{0,166}{0,40372 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ cm}} = 411 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

$$-\lg(T) = A, \quad T = 10^{-0,166} = 0,682 = 68,2\%$$

$$e) \quad c_{Ges} = c_1 \frac{V_{In}}{V_{In} + V_{Pu}} = 1,0093 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \frac{5 \text{ mL}}{5 \text{ mL} + 5 \text{ mL}} = 0,5047 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$c_{Ges} = c_S + c_B$$

$$A_{Ges} = A_S + A_B = (\varepsilon_B c_B + \varepsilon_S c_S) \cdot d$$

$$\frac{A_{Ges}}{d} = \varepsilon_B c_B + \varepsilon_S c_S$$

$$c_B = \frac{\frac{A_{Ges}}{d} - \varepsilon_S c_S}{\varepsilon_B - \varepsilon_S} = \frac{\frac{0,646}{1 \text{ cm}} - 2,7 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 0,5047 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}{2603 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} - 2,7 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} = 0,2479 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$\frac{A_{Ges}}{d} = \varepsilon_S c_S + \varepsilon_B c_B$$

$$c_S = \frac{\frac{A_{Ges}}{d} - \varepsilon_B c_B}{\varepsilon_S - \varepsilon_B} = \frac{\frac{0,338}{1 \text{ cm}} - 238 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 0,5047 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}{1129 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} - 238 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} = 0,2445 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

f) Für $pH = pK_S$ gilt $c_S = c_B$, also können die Geradengleichungen gleichgesetzt werden.

$$-0,2403x + 1,9199 = 0,2501x - 1,4732$$

$$0,4904x = 3,3931$$

$$x = pK_S = 6,91$$

g) Henderson-Hasselbalch-Gleichung

$$pH = pK_S - \lg\left(\frac{c_{HA}}{c_{A^-}}\right)$$

$$pH - pK_S = -\lg\left(\frac{c_{HA}}{c_{A^-}}\right)$$

$$10^{-(pH - pK_S)} = \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} = 10^{-(7,5 - 7,21)} = 0,513$$

$$n = c \cdot V = 500 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 50 \text{ mL} = 25 \text{ mmol}$$

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) &= n - n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n - 0,513 \cdot n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) \\ &= \frac{25 \text{ mmol}}{1,513} = 16,52 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n - n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 25 \text{ mmol} - 16,52 \text{ mmol} = 8,48 \text{ mmol}$$

$$M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 268,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 119,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 268,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 16,52 \text{ mmol} = 4,43 \text{ g}$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 119,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 8,48 \text{ mmol} = 1,02 \text{ g}$$

h) Der Indikator verbraucht beim Umschlagen ebenfalls Maßlösung. Die Indikatorkonzentration sollte deshalb ca 1 % der Konzentration des Analyten nicht überschreiten, um den Messfehler einer typischen Säure-Base-Titration nicht zu beeinträchtigen.

Aufgabe 3-15 Quantenmechanik - nur ein bisschen Mathe? 2021

a)

Berechnung der reduzierten Masse:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1 \text{ u} \cdot 35 \text{ u}}{1 \text{ u} + 35 \text{ u}} = 0,972 \text{ u} = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Umrechnen der Wellenzahl in eine Frequenz:

$$f = f \lambda \frac{1}{\lambda} = c \bar{f} = 299792000 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 288800 \frac{1}{\text{m}} = 8,66 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Berechnung der Kraftkonstante:

$$k = (2\pi f)^2 \mu = (2\pi \cdot 8,66 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1})^2 \cdot 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 478 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

b)

$$\mu_{\text{}^2\text{H}^{35}\text{Cl}} = \frac{2 \text{ u} \cdot 35 \text{ u}}{2 \text{ u} + 35 \text{ u}} = 1,89 \text{ u} = 3,14 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$f_{\text{}^2\text{H}^{35}\text{Cl}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{}^2\text{H}^{35}\text{Cl}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{478 \frac{\text{N}}{\text{m}}}{3,14 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 6,21 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\mu_{\text{}^1\text{H}^{37}\text{Cl}} = \frac{1 \text{ u} \cdot 37 \text{ u}}{1 \text{ u} + 37 \text{ u}} = 0,974 \text{ u} = 1,62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$f_{\text{}^1\text{H}^{37}\text{Cl}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{}^1\text{H}^{37}\text{Cl}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{478 \frac{\text{N}}{\text{m}}}{1,62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 8,65 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Mit Kontrolllösung $6,45 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und $8,98 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

c)

Die Absorptionsbanden stammen von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$, da die natürliche Häufigkeit von Deuterium so gering ist, dass die entsprechenden Isotopomere nicht beobachtet werden.

Die Absorptionswellenlängen nehmen in der Reihenfolge ab, mit der die Frequenzen zunehmen. Die dargestellte Bande enthält damit die Absorption von $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ bei größerer Wellenlänge und die Absorption von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ bei kleinerer Wellenlänge.

Alternative Begründung über die relativen Häufigkeiten der Chlorisotope: Das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks folgt aus den natürlichen Häufigkeiten von ^{35}Cl (75,8 %) und ^{37}Cl (24,2 %), deren Verhältnis etwa 3:1 beträgt. Damit gehört die intensivere Bande bei geringerer Wellenlänge zu $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und die Bande mit geringerer Intensität bei höherer Wellenlänge zu $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$.

d)

$$\begin{aligned} E_{0,m} &= \frac{1}{2} N_A h f = \frac{1}{2} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 8,66 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ &= 17,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

e)

- Das Potential nähert sich für einen unendlichen Kernabstand an einen endlichen Wert an.
- Für $r < r_0$ steigt das Potential stärker an als beim harmonischen Potential, sodass die Coulomb-Abstoßung ($\sim r^{-1}$) der Kerne besser beschrieben wird.

Aufgabe 4-08 Spektroskopie in der chemischen Biologie

2017

- a) Das IR-Spektrum lässt zwischen 1630 und 1700 cm^{-1} deutlich zwei Banden erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die gesuchte Nukleobase zwei Carbonylgruppen enthalten muss. Somit scheiden Cytosin, Adenin und Guanin aus.

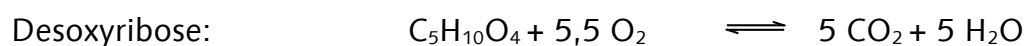
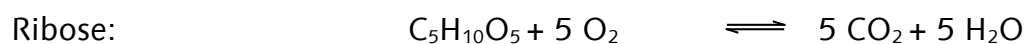
Eine Unterscheidung zwischen Uracil und Thymin ist nur mit dem IR-Spektrum jedoch nicht ohne weiteres möglich. Ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ermöglicht eine eindeutige Zuordnung.

b) Fingerprintbereich

- Deformationsschwingungen
- Gerüstschwingungen
- Valenzschwingungen von Atomen mit schweren Atomen

$$c) \quad n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{1,641 \text{ g}}{44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0373 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,672 \text{ g}}{18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0373 \text{ mol}$$

Verbrennungsreaktionen:



$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot n_{\text{Furanose}} \Rightarrow n_{\text{Furanose}} = 0,00746 \text{ mol}$$

$$1 \text{ g Furanose} = 0,00746 \text{ mol} \Rightarrow M_{\text{Furanose}} = 134,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \text{Desoxyribose}$$

d) $n_{\text{O}_2} = 5,5 \cdot n_{\text{Desoxyribose}} = 0,0410 \text{ mol}$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T}{p_{\text{O}_2}} = \frac{0,0410 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,00 \text{ L}$$

$$V_{\text{Luft}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{0,21} = \frac{1,00 \text{ L}}{0,21} = 4,78 \text{ L}$$