

# 50. Österreichische Chemieolympiade Bundeswettbewerb

## Theoretischer Teil 27. Mai 2024

.....  
Name

	$\Gamma P_{\max}$
1 Neptuniumzerfallsreihe	4
2 Von natürlichen Wirkstoffen gegen neurodegenerative Erkrankungen und Stress bei Pflanzen.	13
3 Gleichgewichte – 3 Säurerätsel	7
4 Stereokomplexe verzweigte multi-Block-Polymilchsäure und andere Polymere	7
5 Thermodynamik und Orbitale - Carbide	10
6 Kinetik mit Halogenverbindungen	7
7 Elektrochemie – es glänzt schön rötlich – oder blaugrün?	6
8 „Borium Metallhydridum“	6
	<b>60</b>



**Aufgabe 1 (I. Stadler-Ulitsch)****4 Punkte****Neptuniumzerfallsreihe**

In diesem Beispiel sind drei Nuklide **A**, **B** und **C** gesucht, die alle Teil der Neptuniumzerfallsreihe sind. Diese Reihe gilt als prähistorisch, da sämtliches  $^{237}\text{Np}$ , das bei der Entstehung der Erde gebildet wurde, mittlerweile zerfallen ist.

Nuklid **A** zerfällt, indem sein Kern ein Elektron emittiert. Dabei entsteht das Nuklid  $^{225}\text{Ac}$ .

Nuklid **A** ist das Zerfallsprodukt von Nuklid **B**, von dem ein  $^4\text{He}$ -Kern ausgesandt wird.

<i>1.1 Benennen Sie die beiden Zerfallsarten.</i>		
für Nuklid <b>A</b>	für Nuklid <b>B</b>	
<i>1.2 Kreuzen Sie die zutreffende Aussage an: <math>^{225}\text{Ac}</math> ist zum Nuklid <b>A</b>...</i>		
<input type="checkbox"/> isotop	<input type="checkbox"/> isobar	<input type="checkbox"/> isoton
<i>1.3 Schreiben Sie die vollständige Zerfallsgleichung von Nuklid <b>A</b> auf.</i>		
<i>1.4 Schreiben Sie Nuklid <b>B</b> auf.</i>		

Bei der Bildung von Nuklid **C** beträgt der Massendefekt pro Nukleon  $7,819 \text{ MeV}/c^2$ , gesamt beträgt er  $1,7880 \text{ u}$ . Das Nuklid hat eine Masse von  $212,9944 \text{ u}$ .

<i>1.5 Berechnen Sie <math>A</math> und <math>Z</math> und geben Sie das Nuklid <b>C</b> an.</i>

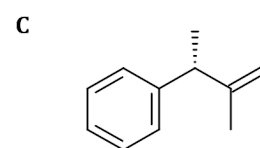
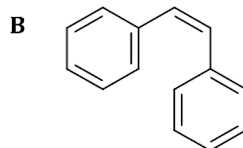
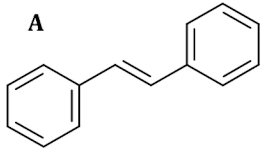
## Aufgabe 2 (M. Scherl)

13 Punkte

**Von natürlichen Wirkstoffen  
gegen neurodegenerative Erkrankungen und Stress bei Pflanzen.**

**A. Warming up – Reaktionen**

Folgende drei Alkene werden mit Brom zur Reaktion gebracht.

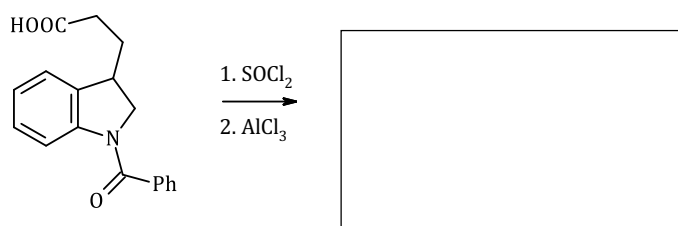
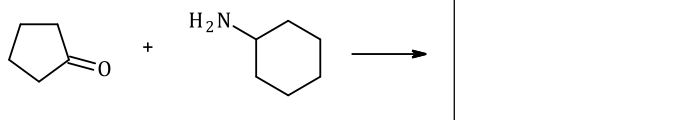


2.1 Schreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Strukturformeln aller möglichen Reaktionsprodukte von **A**, **B** und **C** auf. Schreiben Sie jeweils (bei den jeweiligen Produkten für **A**, **B** und **C**) deren stereochemische Beziehung auf.

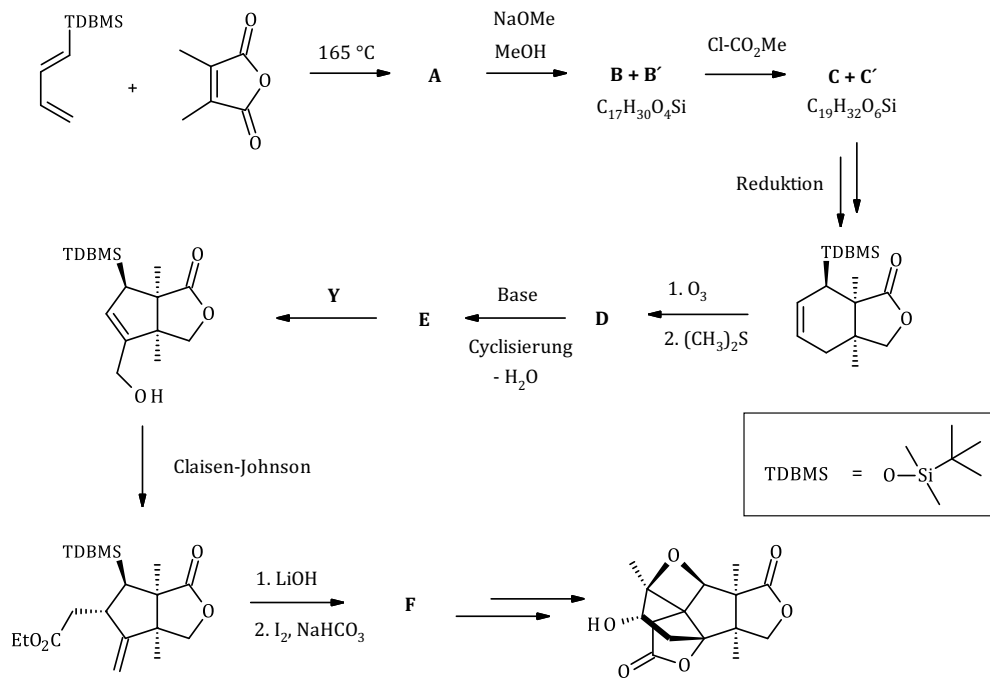
2.2 Benennen Sie den Mechanismus der vorliegenden Bromierung.

Betrachten wir nun zwei andere Reaktionen.

2.3 Schreiben Sie die Strukturformeln der Reaktionsprodukte in die Kästchen und benennen Sie jeweils den Reaktionsmechanismus.



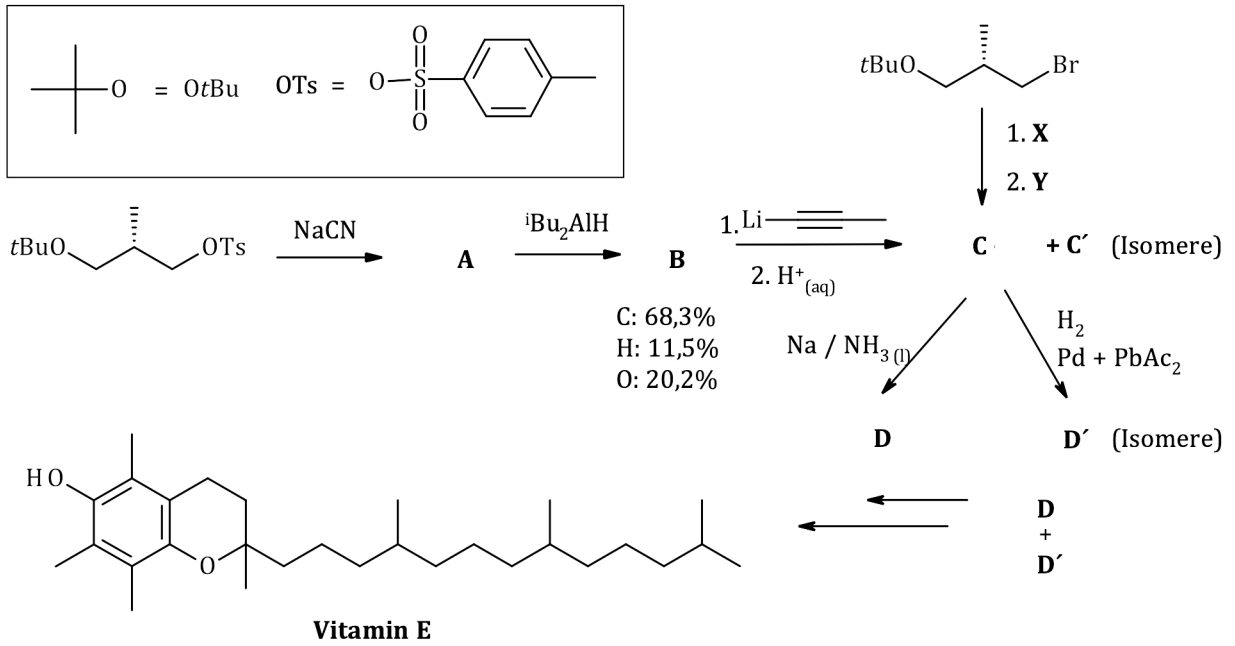
## B. Merrilacton – gegen neurodegenerative Erkrankungen



2.4 Schreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Strukturformeln von **A** – **F** und die Summenformel für Reagenz **Y** auf.

2.5 Benennen Sie die bei **B** und **B'** bzw. **C** und **C'** vorliegende Isomerieart.

**C. Vitamin E auch gegen neurodegenerative Erkrankungen**



2.6 Geben Sie die Summenformel von **B** an.

2.7 Schreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Strukturformeln von **A** – **D'** und **Y** und die Summenformel für Reagenz **X** auf.

2.8 *Im Edukt liegt die Alkoholgruppe als Tosylat verestert vor.  
Schreiben Sie zu den Aussagen „r“ für richtig oder „f“ für falsch.*

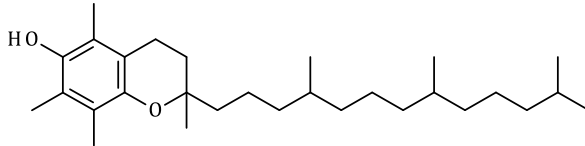
TsO<sup>-</sup> ist ein schwächeres Nukleophil als OH<sup>-</sup> :

OH<sup>-</sup> ist im Vergleich zu TsO<sup>-</sup> weniger reaktiv:

OH<sup>-</sup> ist die bessere Abgangsgruppe:

Die neg. Ladung ist im TsO<sup>-</sup> mesomeriestabilisiert:

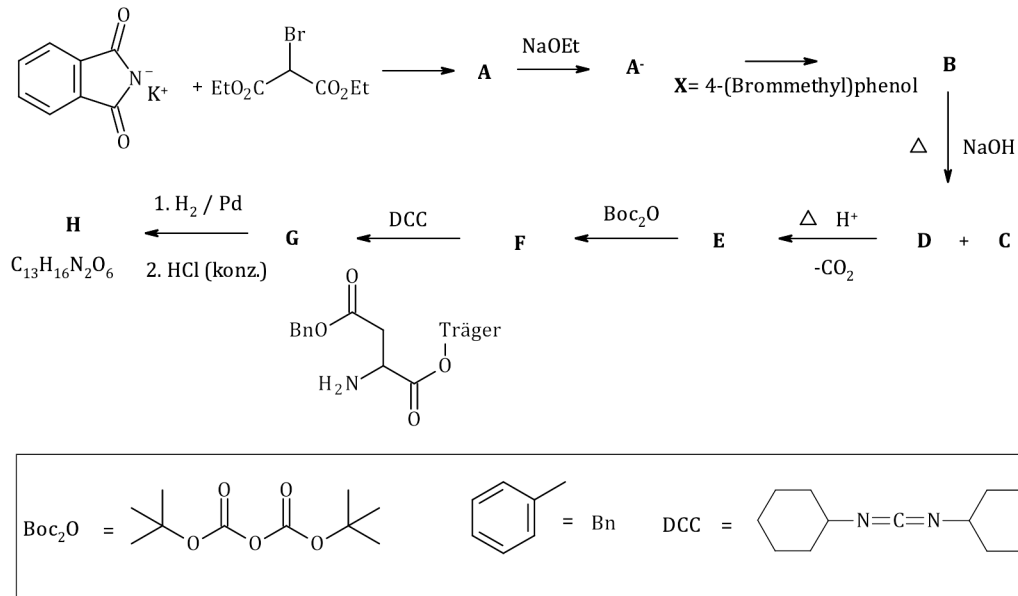
2.9 *Geben Sie die Anzahl möglicher Stereoisomere von Vitamin E an.  
Zeichnen Sie in die Formel alle Stereozentren als R-konfiguriert ein, indem Sie die Bindungen mit ◀ oder ◻◻◻◻◻ überschreiben.*



2.10 *Geben Sie an, ob Vitamin E zu den lipophilen oder hydrophilen Vitaminen gehört.*

**D. Synthese eines Dipeptids**

Der Forschung ist es gelungen, die Rolle des Dipeptids (Tyr-Asp) bei der Wirkung auf eine bessere Resistenz bei Pflanzen gegenüber oxidativem und Salzstress zu beschreiben. Das Dipeptid veranlasst eine Modulation des pflanzlichen Glucosestoffwechsels in Richtung der Produktion von NADPH.



Hinweis:  $M(\text{C})$  und  $M(\text{D})$  sind größer als 50 g/mol, **C** ist ein Nebenprodukt, das nicht weiter reagiert.

**2.11 Welche Aufgabe hat DCC?**

Schreiben sie „r“ für richtig und „f“ für falsch zu den Begriffen.

Base:

Säure:

Katalysator:

Kupplungsreagenz:

Lösungsmittel:

Aktivierung von Carboxygruppen:

**2.12 Benennen Sie die in Peptidbindungen vorliegende funktionelle Gruppe.**

**2.13 Benennen Sie den Mechanismus der Reaktion von B nach C.**



*2.14 Schreiben Sie die Strukturformeln von **A-H** und **X** auf.  
Zeichnen Sie **F** in seiner L-Form in Fischerprojektion.  
Zeichnen Sie **H** in Keilstrichformel mit beiden Stereozentren S-konfiguriert.*

## Aufgabe 3 (W. Faber)

7 Punkte

## Gleichgewichte – drei Säurerätsel

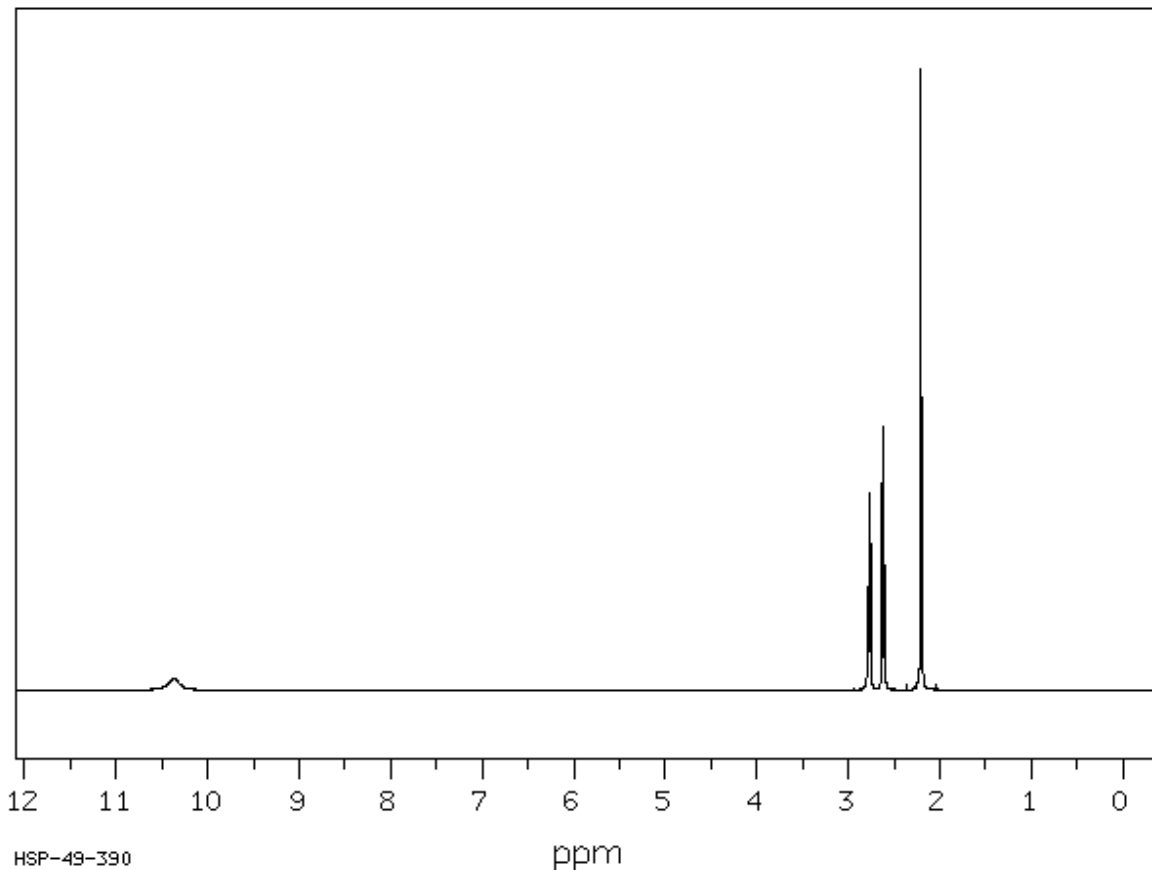
## A. Das erste Säurerätsel

Gesucht ist die Strukturformel einer einprotonigen schwachen organischen Säure. Dazu wurden zwei Versuche mit dem festen, wasserfreien Natriumsalz dieser Säure durchgeführt.

1. Versuch: 10,00 g des Salzes wurden in 1,000 L Wasser gelöst. Dann wurden 10,00 mL Salzsäure mit einer Konzentration von 3,000 mol/L zugegeben. Die entstandene Lösung hatte einen pH-Wert von  $\text{pH} = 4,7903$ .

2. Versuch: 10,00 g des Salzes wurden in 1,000 L Wasser gelöst. Dann wurden 15,00 mL Salzsäure mit einer Konzentration von 3,000 mol/L zugegeben. Die entstandene Lösung hatte einen pH-Wert von  $\text{pH} = 4,4246$ .

Zusätzlich ist noch das  $^1\text{H}$ -NMR dieser Säure verfügbar:



Der Peak bei 2,2 ppm ist ein Singulett, die beiden Peaks bei 2,6 und 2,8 ppm sind jeweils Triplets.

*3.1 Berechnen Sie den  $pK_A$ -Wert dieser Säure sowie ihre Molmasse.*

*3.2 Geben Sie die Summen- und die Strukturformel dieser Säure an. Begründen Sie Ihre Angaben durch Berechnung und NMR.*

**B. Das zweite Säurerätsel**

Maleinsäure (*(Z)*-But-2-endisäure) ist eine bei Raumtemperatur feste, zweiprotonige Säure. Gesucht sind die beiden  $pK_A$ -Werte dieser Säure.

Zunächst wurden 20,00 g dieser Säure in 1,000 Liter Wasser gelöst. Diese Lösung hatte einen pH-Wert von  $\text{pH} = 1,408$ . Gehen Sie davon aus, dass in dieser Versuchsanordnung für die Größe des pH-Werts nur die erste Protolysestufe der Maleinsäure eine Rolle spielt.

*3.3 Berechnen Sie  $pK_{A_1}$ .*

In einen zweiten Versuch wurden zu der hergestellten Maleinsäure-Lösung 10,00 g festes Natriumhydroxid hinzugefügt. Diese Lösung hatte einen pH-Wert von 6,135.

3.4 Berechnen Sie  $pK_{A_2}$ .

**C. Das dritte Säurerätsel**

Eine verdünnte Schwefelsäurelösung unbekannter Konzentration hat einen pH-Wert von  $\text{pH} = 1,000$ . Gesucht sind die Stoffmengenkonzentrationen aller Schwefelsäure-Spezies in dieser Lösung. Gehen Sie dabei zunächst vereinfachend davon aus, dass die erste Protolyse der Schwefelsäure vollständig verläuft. Für Schwefelsäure sind  $\text{p}K_{\text{A}_1} = -3,00$  und  $\text{p}K_{\text{A}_2} = 1,92$ .

*3.5 Berechnen Sie die Konzentrationen von Hydrogensulfat und Sulfat unter der Annahme, dass die erste Protolyse der Schwefelsäure vollständig verlaufen ist.*

*3.6 Überprüfen Sie, ob die Annahme einer vollständigen Protolyse gerechtfertigt war oder nicht, und berechnen Sie die Summe der Konzentrationen aller S-haltigen Spezies in dieser Lösung.*

## Aufgabe 4 (J. Novacek)

7 Punkte

**Stereokomplexe verzweigte multi-Block-Polymilchsäure und andere Polymere****A. Stereokomplex verzweigte multi-Block-Polymilchsäure (a.k.a. sb-PCLDA)**

Weltweit werden jährlich etwa 250000 Tonnen Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) hergestellt, die hauptsächlich in der Lebensmittelindustrie sowie zur Herstellung von Polymeren (Polylactiden, PLA) verwendet werden. Als biokompatibler und biologisch abbaubarer Kunststoff hat PLA zahlreiche Anwendungen – von Verpackungsmaterialien über Gartenbau bis Medizintechnik. Außerdem ist PLA eines der am häufigsten verwendeten Materialien im 3D-Druck.

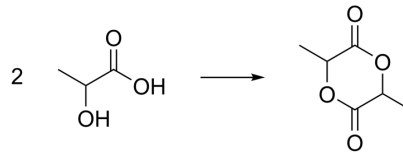
Allerdings hat PLA hauptsächlich aufgrund seiner schlechten Kristallisationsfähigkeit auch Nachteile wie zum Beispiel eine niedrige thermische Stabilität. Um die Eigenschaften von PLA zu verbessern, werden daher stereokomplexe Polymilchsäuren hergestellt. Stereokomplexe Milchsäure (sc-PLA) entsteht durch das Mischen der beiden Enantiomere von PLA und hat eine höhere Kristallisationsrate sowie einen ca. 50°C höheren Schmelzpunkt als PLA. Da aber auch sc-PLA noch nicht die perfekte Lösung ist, versucht man die einzelnen PLA-Polymerstränge miteinander zu vernetzen, um verzweigte multi-Block-Polymere herzustellen.

4.1 Zeichnen Sie die *D*-Milchsäure in Fischerprojektion.

4.2 Kreuzen Sie richtig an:

- D*-Milchsäure ist ident mit *S*-Milchsäure.
- D*-Milchsäure ist ein Enantiomer von *S*-Milchsäure.
- D*-Milchsäure ist ein Diastereomer von *S*-Milchsäure.
- Anhand der Struktur kann man ableiten, dass es sich um (+)-Milchsäure handelt.
- Anhand der Struktur kann man ableiten, dass es sich um (-)-Milchsäure handelt.

Milchsäure kann zu einem cyclischen Diester (Lactid) reagieren.



4.3 Geben Sie die Anzahl der Stereoisomere des oben gezeichneten Lactids an.

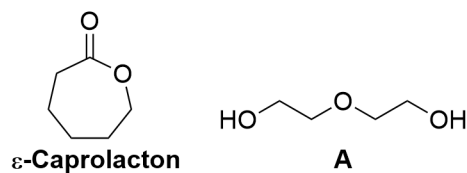
4.4 Bestimmen Sie die Anzahl der NMR-Signale für (*S,S*)-Lactid und geben Sie für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die zu erwartenden Integrale, Multiplizitäten und Verschiebungen an.

Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum  
(inkl. Integrale, Multiplizitäten und ungefähre chemischer Verschiebung):

Anzahl Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: \_\_\_\_

Anzahl Signale im  $^{16}\text{O}$ -NMR-Spektrum: \_\_\_\_

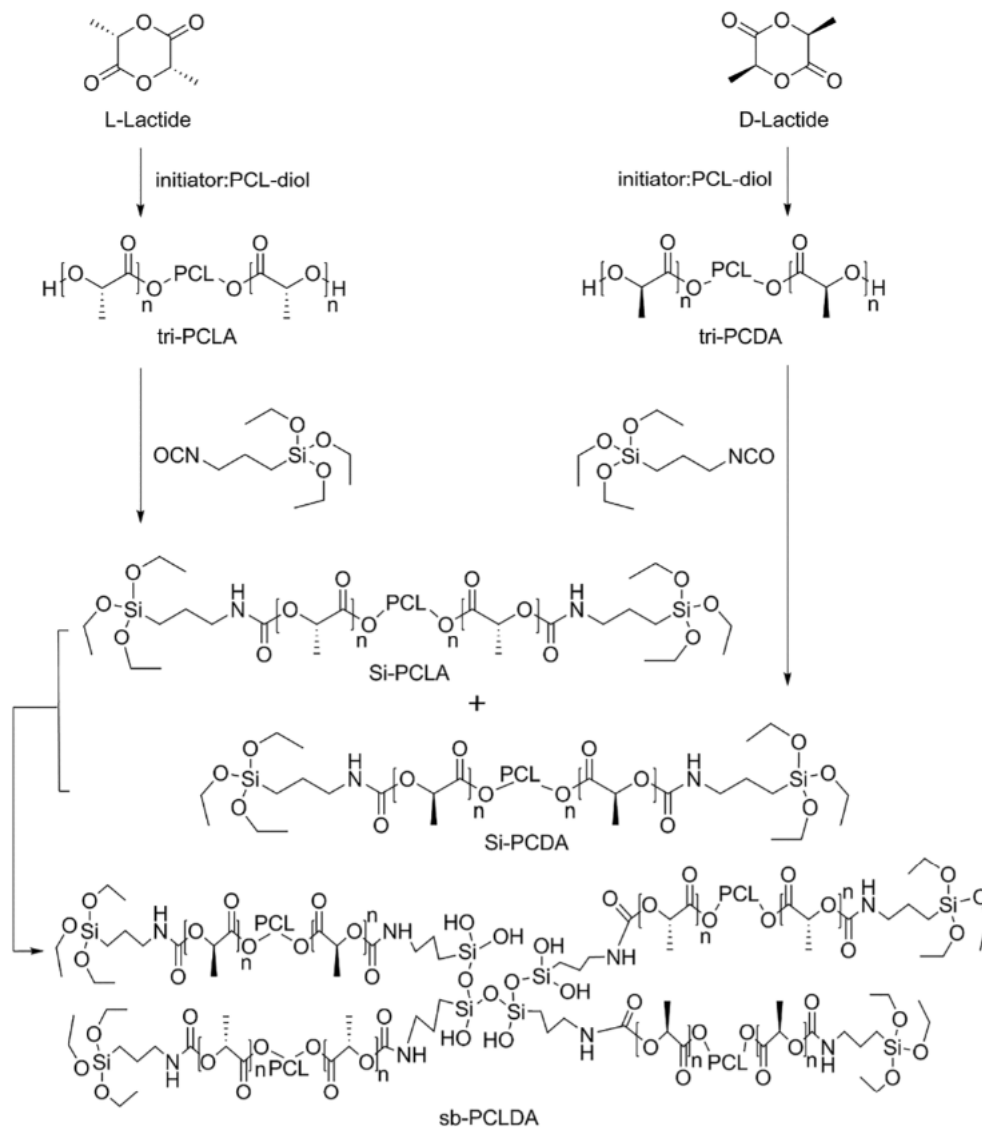
Polycaprolacton (PCL) ist ebenfalls ein biologisch abbaubarer Kunststoff – allerdings basierend auf Erdöl. Monomer dafür ist  $\epsilon$ -Caprolacton. Die Polymersynthese von PCL-Diol wird durch Zugabe von Verbindung **A** gestartet.



4.5 Zeichnen Sie die Strukturformel von PCL-Diol.



Die Synthese von stereokomplexer verzweigter multi-Block-Polymilchsäure (sb-PCLDA) wird hier gezeigt:



Dabei wird das PCL-Diol (mit  $M_n = 2780$  g/mol) als Initiator für die Synthese von tri-PCLA und tri-PDLA verwendet. Diese beiden Polymere werden voneinander getrennt aber unter identischen Bedingungen hergestellt und unterscheiden sich nur durch ihre Stereochemie.

Die freien OH-Endgruppen von tri-PCDA (bzw. tri-PCLA) werden mit einem Isocyanat umgesetzt zu Si-PCDA (bzw. Si-PCLA). Diese Polymere werden im letzten Schritt untereinander vernetzt und bilden die gewünschte stereokomplex verzweigte multi-Block-Polymilchsäure (sb-PCLDA).

Die folgenden Formeln spielen für die Charakterisierung von Polymeren eine Rolle und könnten hilfreich sein.

$$P_n = \frac{M_n}{M_{\text{Monomer}}} \quad M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad M_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

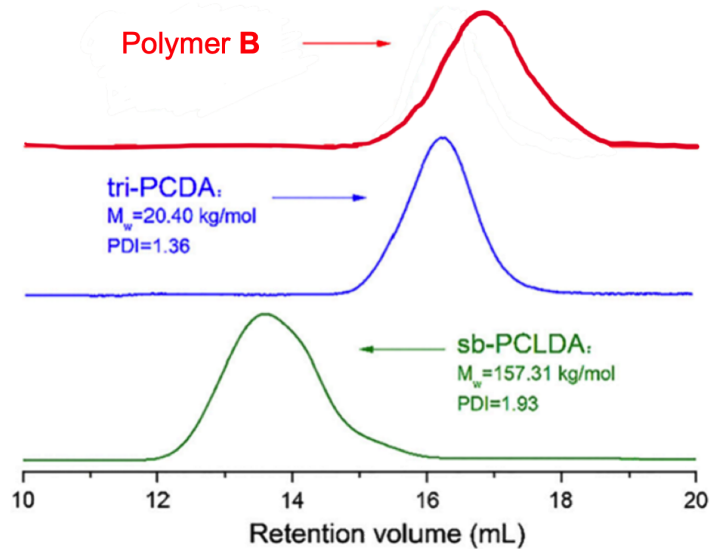
Zur Analyse von sb-PCLDA, tri-PCDA und einem weiteren Polymer **B** wurde eine GPC durchgeführt. Das Ergebnis ist rechts gezeigt.

tri-PCDA:

$M_w = 20,40 \text{ kg/mol}$ ,  $PDI = 1,36$

sb-PCLDA:

$M_w = 157,31 \text{ kg/mol}$ ,  $PDI = 1,93$



4.6 Berechnen Sie  $n$  in tri-PCDA.

4.7 Berechnen Sie  $M_n$  in sb-PCDLA und die durchschnittliche Anzahl an tri-PCDA/tri-PCLA-Ketten (nur Gesamtzahl!) in sb-PCLDA (gerundet auf eine Nachkommastelle).

4.8 Betrachten Sie Polymer **B** und kreuzen Sie richtig an:

Polymer **B** hat eine ... als tri-PCDA.

größere mittlere Molmasse

etwa gleich große mittlere Molmasse

kleinere mittlere Molmasse

größere Molmassenverteilung

etwa gleich große Molmassenverteilung

kleinere Molmassenverteilung

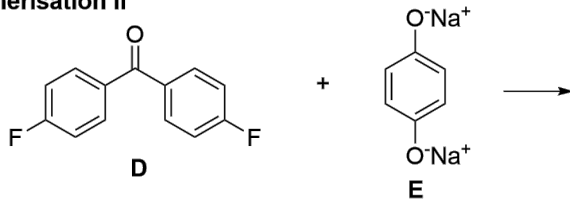
**C. Polymerchaos**

In einem Polymerchemielabor werden die folgenden vier Polymerisationen aus den Monomeren C bis H durchgeführt.

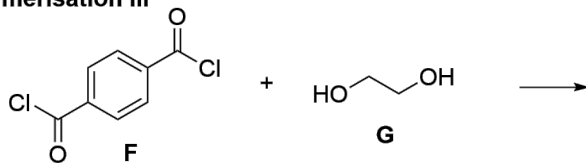
**Polymerisation I**



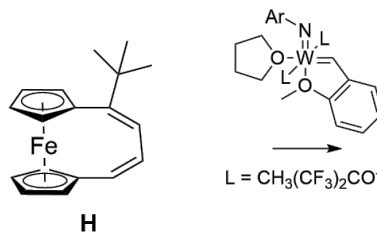
**Polymerisation II**



**Polymerisation III**



**Polymerisation IV**



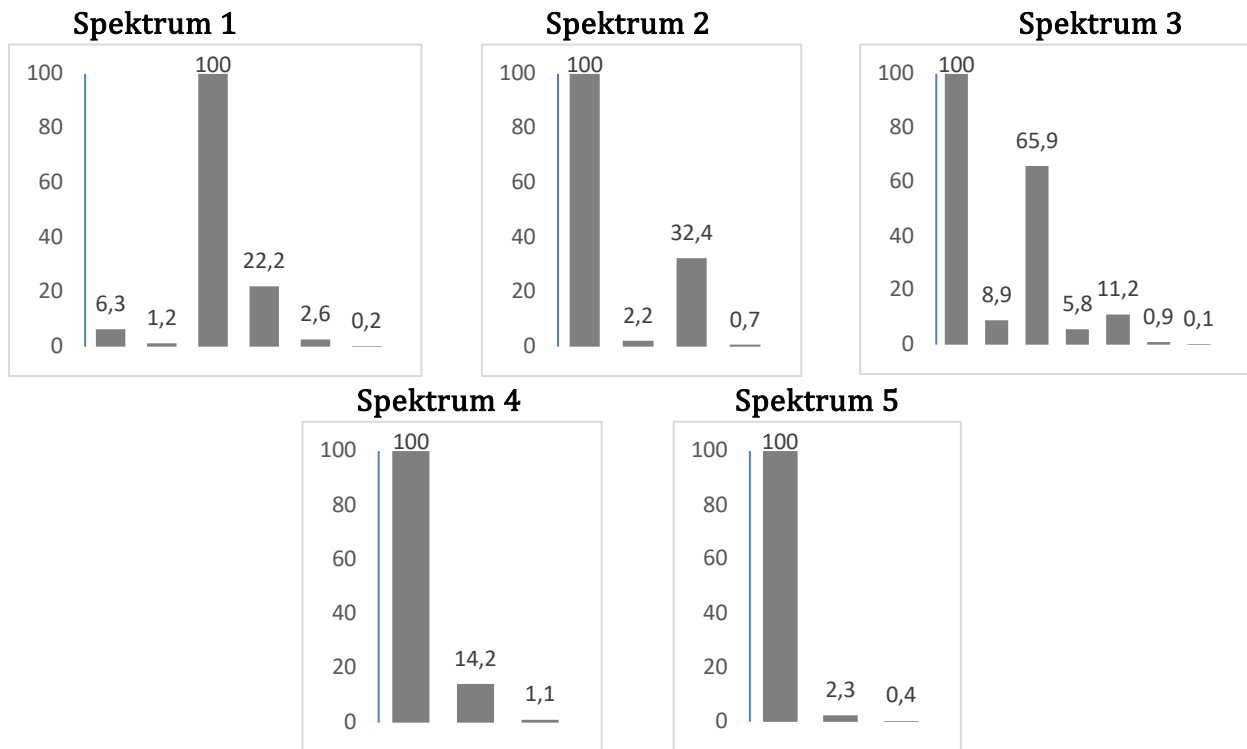
4.9 Zeichnen Sie für die Produkte der Polymerisationen jeweils die repetitive Einheit (konstitutionelle Repeatingeinheit) in die Kästchen oben.

4.10 Kreuzen Sie in der Tabelle unten alle Felder an, die für die jeweilige Polymerisation zutreffen.

Polymerisation	Kettenwachstums- polymerisation	Stufenwachstums- polymerisation	Lebende Polymerisation	Radikalische Polymerisation	Polykondensation	Polyaddition	ROMP
I							
II							
III							
IV							

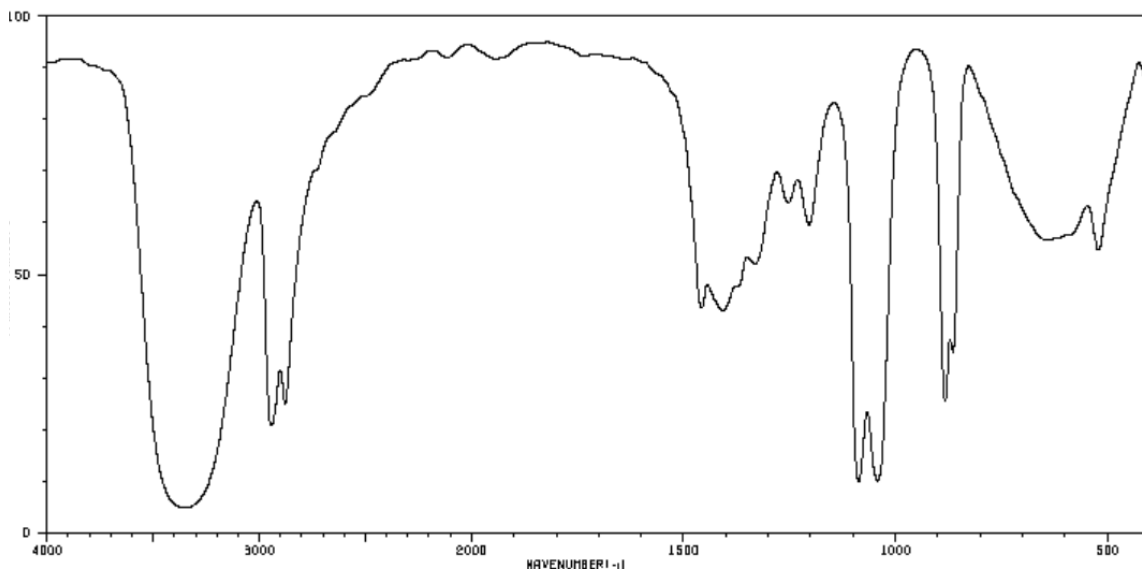
Bevor die Polymerisationen gestartet werden, werden die Monomere mittels verschiedener Methoden analysiert. Der letzte Bachelorstudent war sehr motiviert und hat bereits einige Analysen durchgeführt. Leider war er mindestens ebenso chaotisch. Er hat die Analyseergebnisse nicht beschriftet und generell sehr schlecht dokumentiert. Eine Masterstudentin will etwas Ordnung in das Chaos bringen und die Spektren (sofern vorhanden) den entsprechenden Monomeren **C** bis **H** zuordnen.

Bei den fünf durchgeführten MS-Analysen waren nur die Intensitäten der Molekülpeaks (in %, Abstand zwischen zwei Peaks immer 1 g/mol) aber nicht die Molmassen angegeben.

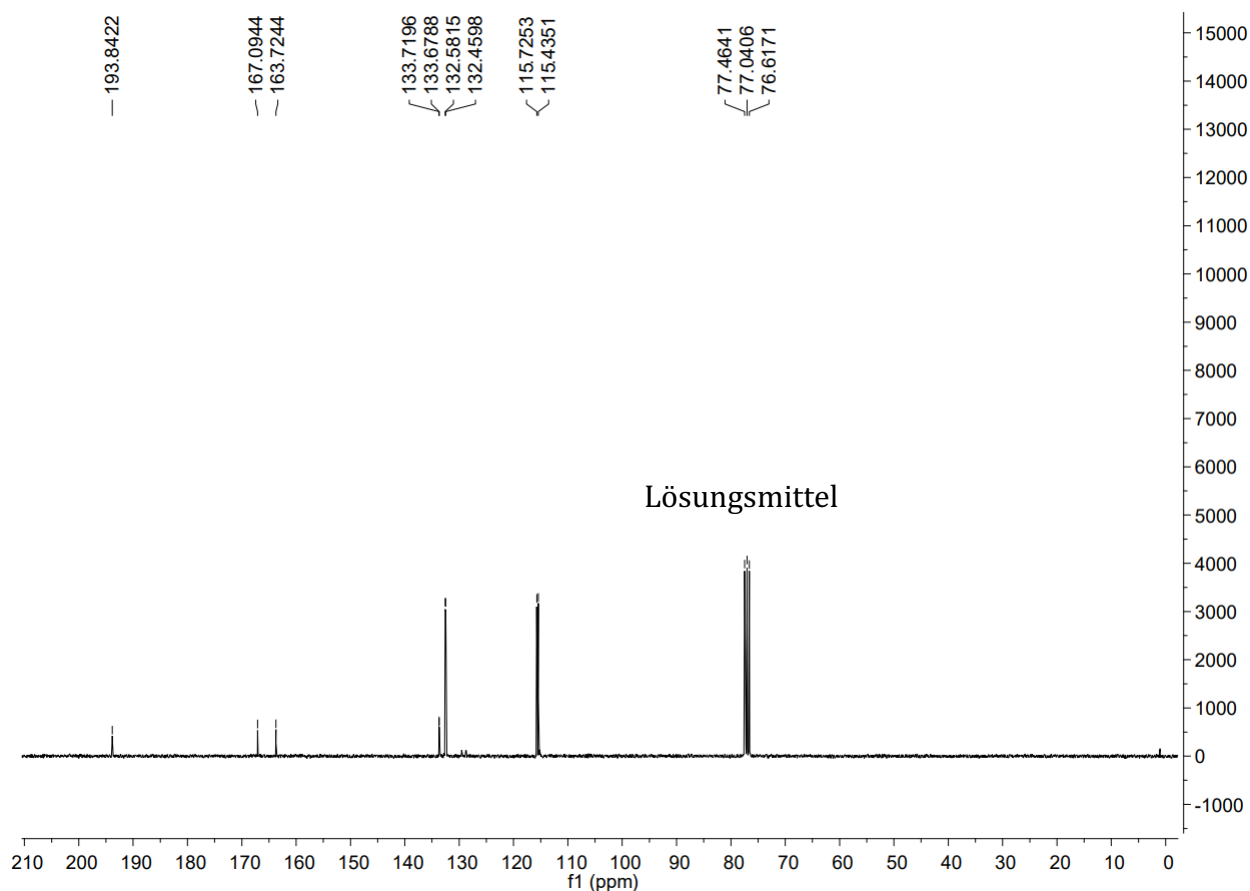


Außerdem fanden sich noch ein IR-Spektrum, ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie die Daten von zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

### Spektrum 6:



## Spektrum 7:



**Spektrum 8:**  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  5,25 (1H, dd,  $J = 8;0, 2,1$  Hz), 5,36 (1H, dd,  $J = 14,9, 2,1$  Hz), 6,74 (1H, dd,  $J = 14,9, 8,0$  Hz).

**Spektrum 9:**  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  3,17(1H, s), 3,72 (2H, s).

4.11 Ordnen Sie jedem der gegebenen Spektren eines der Monomere **C - H** zu.  
(Manche Monomere kommen mehrmals vor. In den MS sind nur die  $M^+$ -Peaks zu sehen.)

Spektrum 1: \_\_\_\_

Spektrum 2: \_\_\_\_

Spektrum 3: \_\_\_\_

Spektrum 4: \_\_\_\_

Spektrum 5: \_\_\_\_

Spektrum 6: \_\_\_\_

Spektrum 7: \_\_\_\_

Spektrum 8: \_\_\_\_

Spektrum 9: \_\_\_\_

## Aufgabe 5 (G. Schellander)

10 Punkte

## Carbide

Carbide sind Verbindungen, die Kohlenstoff als elektronegativeres Element enthalten. Man kennt salzartige, kovalente und metallische Carbide. Unter den salzartigen unterscheidet man:

	(1)	(2)	(3)
Bezeichnung	Methanide	Acetylide	Allenide
Anion	$C^{4-}$	$C_2^{2-}$	$C_3^{4-}$

5.1 Ordnen Sie den folgenden Verbindungen die richtige Bezeichnung zu, indem Sie (1), (2) oder (3) darunter schreiben.

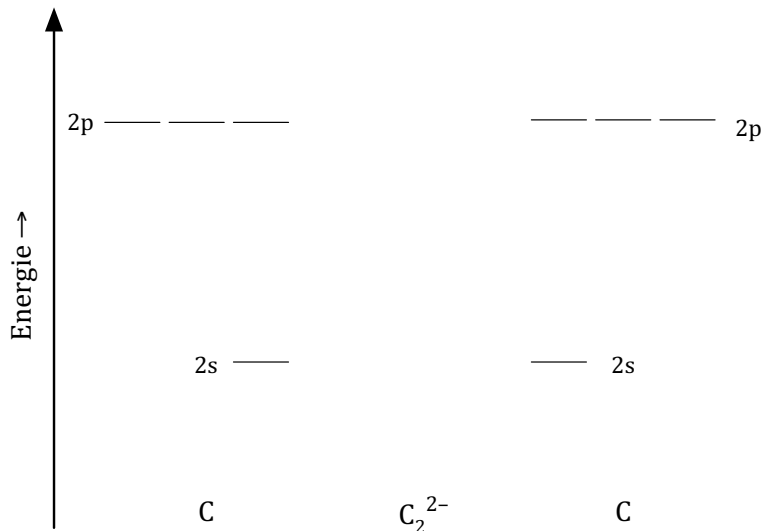


5.2 Schreiben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration des Methanid-Anions auf.

Bei Kontakt mit Wasser entstehen aus diesen Carbiden Kohlenwasserstoffe. Aluminiummethanid wird mit wässriger Natronlauge umgesetzt.

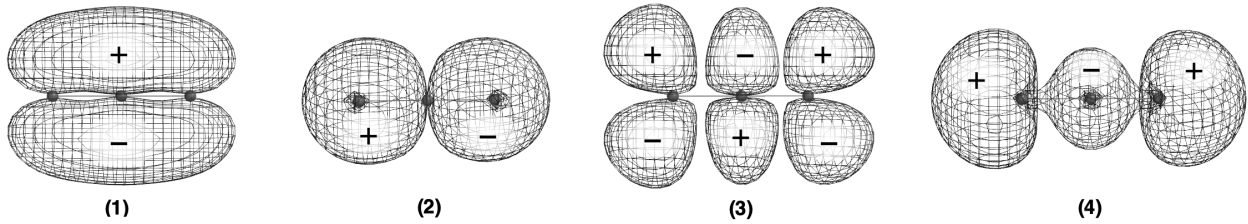
5.3 Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für diesen Vorgang an, in der nur elektrisch neutrale Spezies vorkommen.

5.4 Vervollständigen Sie das MO-Schema für das Acetylid  $C_2^{2-}$ . Besetzen Sie mit Elektronen, geben Sie Bindungsordnung und Magnetverhalten richtig an.



Bindungsordnung =      0 paramagnetisch    0 diamagnetisch

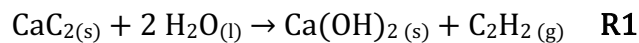
Von bemerkenswerter Symmetrie ist das Allenid-Ion und damit auch seine Molekülorbitale, von denen Sie einige hier sehen.



5.5 Kreuzen Sie jeweils richtig an.

antibindende Orbitale ist/sind	<input type="checkbox"/> (1)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (4)
bindende Orbitale ist/sind	<input type="checkbox"/> (1)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (4)
$\sigma$ -Orbitale ist/sind	<input type="checkbox"/> (1)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (4)
$\pi$ -Orbitale ist/sind	<input type="checkbox"/> (1)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (4)
$\delta$ -Orbitale ist/sind	<input type="checkbox"/> (1)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (4)
p-Atomorbitale sind beteiligt an	<input type="checkbox"/> (1)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (4)

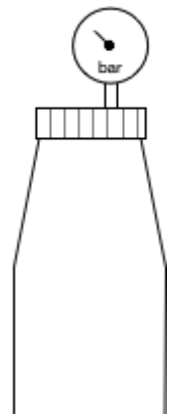
Calciumcarbid ist das bekannteste Carbid. Es reagiert mit Wasser nach der Gleichung



Den Gasdruck des entstehenden Ethins macht man sich bei der Carbid-Methode (CM) zur Bestimmung der Restfeuchte von Estrich- und Mauerproben zu Nutze. 50,0 g der Probe werden zusammen mit einer Glasampulle mit Calciumcarbid sowie einigen Stahlkugeln in eine Stahlflasche gegeben. Diese wird verschlossen und die Ampulle beim Schütteln durch die Stahlkugel zerstört. Am Deckel befindet sich ein Manometer, das den Überdruck anzeigt.

In einer Ampulle befinden sich 7,00 g  $\text{CaC}_2$ .

Nehmen wir an, dieses enthält 4,50 % ( $m/m$ ) unreaktiver Verunreinigungen.



5.6 Berechnen Sie den maximalen Wassergehalt, den die Probe haben darf, damit noch alles Wasser umgesetzt werden kann. Machen Sie Ihre Angabe in Massenprozent.

Eine Stahlflasche hat ein Volumen von  $700 \text{ cm}^3$ . Die feste Probe eine Dichte von  $2 \text{ g cm}^{-3}$ , die beigegebenen Stahlkugeln ein Volumen von gesamt  $4,80 \text{ cm}^3$ , die Ampulle mit Carbid ein Volumen von  $11 \text{ cm}^3$ . Diese Volumina sollen sich während der Reaktion nicht ändern. Die Flasche wird bei Atmosphärendruck befüllt und das Manometer zeigt als Druck  $p$  (in bar) nur den durch Ethin entstandenen Überdruck an. Die Temperatur beträgt nach der Reaktion  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

*5.7 Leiten Sie eine Beziehung her, die den Wassergehalt  $w_{\text{H}_2\text{O}}$  der Probe (in Massenprozent) in Abhängigkeit vom abgelesenen Druck  $p$  (in bar) angibt.*

Michi, ein hoffnungsvoller Nachwuchskemiker aus der Buckligen Welt, will auch einmal selbst eine Reaktionsenergie messen. Dafür improvisiert er ein Kalorimeter: Er füllt einen isolierenden Behälter mit knapp 3 L Wasser und hängt ein Thermometer ein. Zum Kalibrieren hängt er einen elektrischen Heizdraht ins Wasser. Er schließt eine Batterie mit 24,0 V an und lässt für 312 Sekunden einen Strom von 4,57 A durch den Draht fließen. Die Temperatur im Kalorimeter steigt um 2,74 K.

*5.8 Berechnen Sie die umgesetzte elektrische Energie (=Leistung mal Zeit).*

*5.9 Berechnen Sie die Wärmekapazität  $C_K$  des Kalorimeters.*

Als nächstes nimmt Michi die CM-Flasche und gibt eine Ampulle von 7,0 g reinem  $\text{CaC}_2$  sowie eine Testampulle mit 1,0 g Wasser zusammen mit den Stahlkugeln hinein. Bevor er die Reaktion startet, lässt er die ganze Flasche lange Zeit im Freien stehen, wo es  $8,0^\circ\text{C}$  hat. Nun stellt er die Flasche ins Kalorimeter (das eine Temperatur von  $24,4^\circ\text{C}$  hat) und wartet, bis sich die Mischungstemperatur von  $23,6^\circ\text{C}$  eingestellt hat.

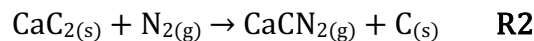


5.10 Berechnen Sie die Wärmekapazität  $C_F$  der Flasche samt Füllung.

Dann schüttelt Michi die CM-Flasche, die Reaktion setzt ein und er liest nach kurzer Zeit  $24,0^\circ\text{C}$  ab.

5.11 Berechnen Sie die Reaktionsenergie  $\Delta_R U$  für **R1**, die sich aus Michis Messung ergibt. Falls Sie zuvor keine Werte erhalten haben, verwenden Sie  $C_K = 14000 \text{ J/K}$ ,  $C_F = 450 \text{ J/K}$ .

Historisch war Calciumcarbid im Frank-Caro-Prozess zur Stickstofffixierung von Bedeutung. Nach der Gleichung



wurde Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) hergestellt. Die Reaktion wurde ursprünglich bei  $1000^\circ\text{C}$  (1273 K) durchgeführt.

	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_{(s)}$	0,0	5,7	8,5
$\text{CaCN}_{2(s)}$	-350,6	81,6	91,8
$\text{CaC}_{2(s)}$	-59,8	70,0	62,7
$\text{N}_{2(g)}$	0,0	191,6	29,1

Thermodynamische Daten bei 298 K, nur  $C_p$  werden als temperaturunabhängig betrachtet.

5.12 Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie von **R2** bei 1273 K.

*5.13 Berechnen Sie die Standardreaktionsentropie von R2 bei 1273 K.*

Das Calciumcyanamid kann einerseits selbst als Stickstoffdünger verwendet werden, andererseits zu Ammoniak hydrolysieren.

*5.14 Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Reaktion an, bei der aus  $\text{CaCN}_2$  und Wasser Ammoniak sowie ein weiterer Stoff (mit  $M \approx 100 \text{ g/mol}$ ) entstehen.*

*5.15 Geben Sie eine Lewisformel (samt nichtbindender Elektronenpaare und formaler Ladungen) für das  $\text{CN}_2^{2-}$ -Anion an.*

Bei Umsetzung mit Wasser in der Gegenwart von  $\text{CO}_2$  entsteht  $\text{H}_2\text{NCN}$  (Cyanamid), das Amid der Cyansäure.

*5.16 Zeichnen Sie zwei tautomere Formen von Cyanamid.*

*5.17 Bei der Umwandlung spielt ein Anion dieses Amids eine Rolle. Zeichnen Sie zwei mesomere Grenzformeln dieses Anions, sowie gebogene Pfeile, die die Umlagerung erklären.*

## Aufgabe 6 (I. Stadler-Ulitsch)

7 Punkte

## Kinetik mit Halogenverbindungen

Im folgenden Beispiel werden diverse Halogenverbindungen behandelt.

## A. Sulfurylchlorid

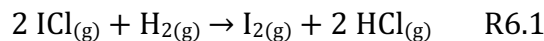
Sulfurylchlorid ist eine farblose, in Gegenwart von Wasser ätzende Substanz mit hoher Dichte, die als Ausgangsstoff für aromatische Sulfonsäurechloride dient. Bei einer bestimmten Temperatur zersetzt sich  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , nach einer Kinetik 1. Ordnung mit  $k = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

6.1 Geben Sie die Halbwertszeit der Reaktion an.

6.2 Geben Sie die Zeitspanne an, nach der die Konzentration von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf 10 % des Anfangswertes abnimmt.

## B. Chlorwasserstoff

Die Kinetik der Reaktion



wurde untersucht und es wurden folgende Daten erhalten:

Experiment	$[\text{ICl}]_0 / (\text{mmol dm}^{-3})$	$[\text{H}_2]_0 / (\text{mmol dm}^{-3})$	$v_0 / (\text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$
1	1,5	1,5	$3,7 \cdot 10^{-7}$
2	3,0	1,5	$7,4 \cdot 10^{-7}$
3	3,0	4,5	$22 \cdot 10^{-7}$
4	4,7	2,7	?

6.3 Ermitteln Sie die Reaktionsordnungen in Bezug auf  $\text{ICl}$  und  $\text{H}_2$  und schreiben Sie das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für R6.1 auf.

6.4 Geben Sie die Geschwindigkeitskonstante für R6.1 in der richtigen Einheit an und berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit für Experiment 4.

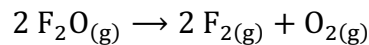
**C. Benzendiazoniumchlorid**

Benzendiazoniumchlorid ist ein starkes, instabiles Elektrophil. Es kann mit Wasser unter Abspaltung von  $N_2$  zu Phenol reagieren. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt 99,1 kJ/mol.

6.5 Berechnen Sie die Temperatur, bei der die Geschwindigkeit um 10 % höher ist als bei 25 °C.

**D. Sauerstoffdifluorid**

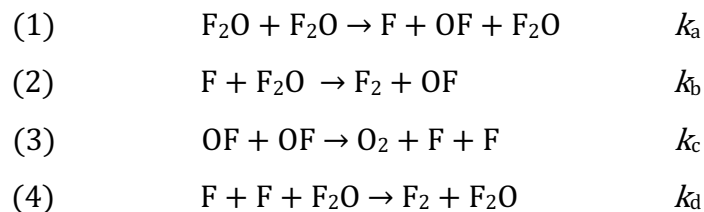
Sauerstoffdifluorid ist ein farbloses Gas und eines der stärksten Oxidationsmittel ist, das sogar mit Xenon reagiert. Es wird thermisch zu Fluor und Sauerstoff zersetzt



wofür experimentell ein Geschwindigkeitsgesetz gefunden wurde:

$$-\frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt} = k_R[\text{F}_2\text{O}]^2 + k'_R[\text{F}_2\text{O}]^{\frac{3}{2}}$$

J. Czarnowski und H. J. Schumacher schlugen folgenden Reaktionsmechanismus vor:



Anmerkung:

In (1) kann als Stoßpartner auch ein Molekül eines Fremdgases X auftreten:  $\text{F}_2\text{O} + \text{X} \rightarrow \text{F} + \text{OF} + \text{X}$ .

Wir betrachten hier jedoch eine Situation, in der ausschließlich  $\text{F}_2\text{O}$  als Stoßpartner auftritt.

6.6 Zeigen Sie mit Hilfe des Steady-State-Modells, dass dieser Mechanismus mit dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz im Einklang steht. Drücken Sie dabei auch die empirischen Konstante  $k_R$  und  $k'_R$  durch  $k_{a\dots d}$  aus.

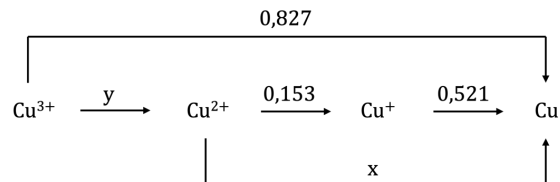
## Aufgabe 7 (N. Langer)

6 Punkte

## Elektrochemie – es glänzt rötlich – oder blaugrün?

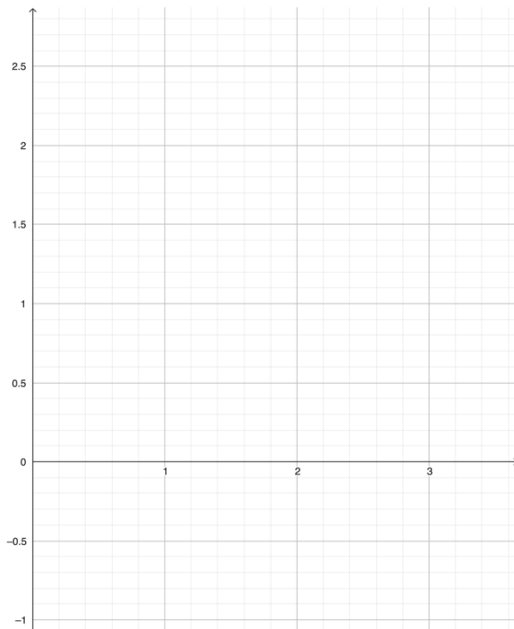
Kupfer gehört zu den wichtigsten Gebrauchsmetallen. Es wird in reiner Form oder als Legierung mit anderen Metallen verwendet. Kupfer kann Ionen des Typs  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bilden. In Komplexverbindungen kommen auch Ionen des Typs  $\text{Cu}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{4+}$  vor.

Diese Potentiale können in einem Latimer Diagramm ( $\text{pH} = 0$ ) dargestellt werden:



7.1 Benutzen Sie dieses Diagramm, um  $x$  und  $y$  anzugeben.

7.2 Zeichnen Sie ein Frost-Diagramm der 4 Kupferspezies. Beschriften Sie die Achsen und machen Sie deutlich, dass  $\text{Cu}^+$  zur Disproportionierung neigt.



Wenn man festes Kupfer(I)-sulfat mit dem Chelatliganden Ethan-1,2-diamin („en“) versetzt, beobachtet man gleichzeitig eine Komplexbildungs- und eine Disproportionierungsreaktion. Als Reaktionsprodukte findet man den Kupfer(II)-Chelatkomplex mit Koordinationszahl 4 und elementares Kupfer.

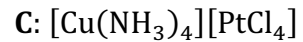
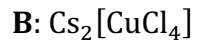
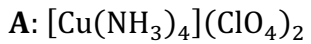
*7.3 Formulieren Sie die beiden Teilgleichungen sowie die Gesamtgleichung der Redox-Reaktion samt Komplexbildung ausgehend vom festen Kupfer(I)-sulfat.*

In eine wässrige, schwach bläuliche Lösung, die  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ -Ionen enthält, wird gasförmiger Ammoniak eingeleitet.

- i. Zunächst beobachtet man die Bildung von schwer löslichem Kupfer(II)-hydroxid.
- ii. Setzt man die Einleitung von Ammoniak fort, so löst sich der Niederschlag unter Bildung des dunkelblauen Tetraamminkupfer(II)-komplexes wieder auf.
- iii. Wird zur Lösung des Tetraamminkupfer(II)-komplexes nach und nach Salzsäure hinzugegeben, so verschwindet die dunkelblaue Färbung des Komplexes und man erhält wieder eine schwach bläuliche Lösung.
- iv. Versetzt man den Tetraamminkupfer(II)-komplex dagegen mit einer NaCN-Lösung, so erhält man schließlich eine farblose Lösung.
- v. Wenn der Tetraamminkupfer(II)-komplex mit einer sulfidhaltigen Lösung versetzt entseht ein schwarzer Niederschlag.

*7.4 Formulieren Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Reaktionen i – v:*

Betrachtet werden nun folgende vier Komplexverbindungen:



7.5 Geben Sie die Namen der Verbindungen **A** und **B** an.

Je 1 mmol Kupfer(II)-nitrat werden in 100 ml Wasser bzw. 100 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung ( $c = 1,04 \text{ mol/L}$ ) gelöst. Diese beiden Lösungen werden unter Verwendung von Kupferelektroden zu einer Konzentrationszelle kombiniert. Die Spannungsmessung (bei  $25^\circ\text{C}$ ) ergibt 384 mV.

7.6 Berechnen Sie die Komplexbildungskonstante  $\beta$  für die Komplexbildung von **A**.

7.7 Geben Sie die Formel einer zu **C** koordinationsisomeren Verbindung an.

7.8 Komplex **D** hat eine Ligandenfeldaufspaltung von  $252 \text{ kJ/mol}$ . Berechnen Sie die Wellenlänge des absorbierten Lichtes und geben Sie die Farbe des Komplexes an.



## Aufgabe 8 (H. Wachtler)

6 Punkte

## Borium Metallhydridum

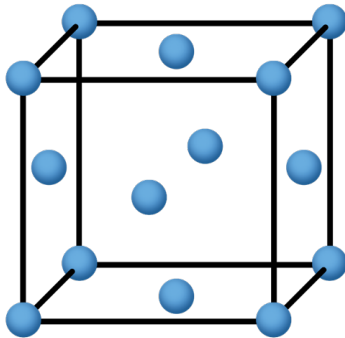
## A. Problem Metallhydride

Zur sicheren Speicherung großer Mengen Wasserstoff (z.B. für den Betrieb von Brennstoffzellen) eignen sich Metallhydride. Ein Beispiel dafür ist  $Mg_2NiH_4$ , das durch starke Durchmischung von Magnesiumhydrid und elementarem Nickel erhalten wird. Nehmen Sie als sehr vereinfachende Arbeitshypothese an, dass in der Elementarzelle von  $Mg_2NiH_4$  die Nickelatome kubisch-flächenzentriert angeordnet sind und die Mg-Ionen Tetraederlücken besetzen. Je vier Wasserstoffatome koordinieren um ein Nickel-Atom.

8.1 Formulieren Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Herstellung von  $Mg_2NiH_4$  und geben Sie die Oxidationszahlen der im Produkt vorkommenden Elemente an.

8.2 Geben Sie den Massenanteil von Wasserstoff in  $Mg_2NiH_4$  an.

8.3 Zeichnen Sie in die Elementarzelle mit allen Nickelatomen zwei Magnesium-Ionen Ihrer Wahl und deuten Sie in der Zeichnung die zugehörigen Tetraeder an. Wie viele Tetraederlücken und wie viele Oktaederlücken gibt es pro Elementarzelle?



8.4 Wie viele Formeleinheiten  $Mg_2NiH_4$  enthält eine Elementarzelle?

8.5 Welche geometrische Anordnung weist das  $[NiH_4]^{4-}$ -Polyeder auf? Zeichnen Sie die Elektronenverteilung in diesem Anion in der Pauling-Schreibweise auf.

Das Metallhydrid wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Die Beugung erster Ordnung erfolgt bei der Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) unter einem Winkel von  $11,92^\circ$ . Die zu diesem Reflex gehörenden Ebenen stehen **senkrecht** auf der Raumdiagonale  $d_r$  der Elementarzelle und teilen diese in **drei** gleich lange Abschnitte.

*8.6 Berechnen Sie den Gitterparameter  $a$  der Elementarzelle (Kantenlänge des Würfels).*

*8.7 Berechnen Sie die Dichte des Pulvers (in  $\text{g/cm}^3$ ).*

*8.8 Berechnen Sie den Faktor, um den Wasserstoff in  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  dichter gespeichert werden kann als in Form von flüssigem Wasserstoff ( $\rho_{\text{H}_2} = 70,8 \text{ kg/m}^3$  bei 20 K).*

**B. Problem Borhydride**

Eine Bor-Wasserstoffverbindung **A**, mit einer Dichte von  $1,16 \text{ kg/m}^3$  bei 1 bar und  $15^\circ\text{C}$ , kommt als farbloses Gas vor und kann durch Reaktion von Lithiumhydrid mit einem Borhalogenid **B** (Siedepunkt:  $-100^\circ\text{C}$ ) dargestellt werden. Als Nebenprodukt **C** entsteht ein Salz, bestehend aus dem Halogen und äquimolaren Mengen an Bor und Lithium ( $w(\text{Li}) = 7,404\%$ ).

**A** entsteht auch durch Reaktion von **D** mit dem Borhalogenid **E**. Als Nebenprodukt entsteht der anionische tetraedrische Komplex **G**. Im Gegensatz zu **B** ist **E** knapp über  $0^\circ\text{C}$  flüssig. Zwei andere Borhalogenide haben einen Siedepunkt von  $91^\circ\text{C}$  bzw.  $209^\circ\text{C}$ .

**D** entsteht durch Reaktion von Lithiumhydrid mit Aluminiumchlorid. Außerdem entsteht dabei noch die Verbindung **F** mit  $w(\text{Li}) = 16,37\%$ .

*8.9 Zeichnen Sie die Valenzstrichformel von A.*

*8.10 Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Synthese von A aus Lithiumhydrid und B. Zeigen Sie durch Berechnung, wie Sie auf die Formel für C kommen.*

*8.11 Schreiben Sie jeweils eine abgestimmte Gleichung auf...*

für die Synthese von **A** aus **D** und **E**

für die Synthese von **D** aus Aluminiumchlorid und Lithiumhydrid