

51. Österreichische Chemieolympiade Landeswettbewerb

8. April 2025

Theoretischer Teil **mit Lösungen**

Platznummer: _____

Problem A	7 Punkte
Multiple Choice	
Problem B	13 Punkte
Alles Mögliche rund um wichtige Dreifachbindungen	
Problem C	16 Punkte
Pigmente	
Problem D	9 Punkte
Aroma- und Geruchsstoffen im Kaffee auf der Spur	
Problem E	15 Punkte
Zwei Synthesen	

Multiple Choice

Von den angebotenen Antworten/Feststellungen ist jeweils genau eine anzukreuzen!

a. Welche Salzformel ist keine Kombination dieser Ionen: Pb^{4+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cl^- , S^{2-} , N^{3-} ?

- PbS
 PbS_2
 Pb_2N
 Ag_2S
 Pb_3N_4
 1 bp

b. Beschrieben sind vier Nuklide. Welche sind Isotope des selben Elementes?

$$\text{X}_1: Z = 14, N = 16$$

$$\text{X}_2: A = 34, Z = 16$$

$$\text{X}_3: Z = 14, A = 28$$

$$\text{X}_4: A = 34, N = 20$$

- alle
 $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$
 $\text{X}_1, \text{X}_3, \text{X}_4$
 $\text{X}_2, \text{X}_3, \text{X}_4$
 keine
 1 bp

c. Beim Alpha-Zerfall verliert ein Atomkern einen Heliumkern (${}^4_2\text{He}^{2+}$), andere Zerfälle verändern die Massenzahl nicht. Nach wie vielen Alpha-Zerfällen entsteht aus ${}^{238}_{92}\text{U}$ das ${}^{206}_{82}\text{Pb}$?

- gar nicht
 2
 3
 5
 8
 1 bp

d. Die Natriumsalze der Triphosphorsäure ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) werden als Komplexbildner zum Enthärten von Wasser verwendet. Die Formel des Säurerests von Triphosphorsäure ist ...

- $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$
 PO_4^{3-}
 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5+}$
 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$
 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$
 1 bp

e. Bei welcher der angegebenen Reaktionen entsteht das nach faulen Eiern riechende Gas Schwefelwasserstoff?

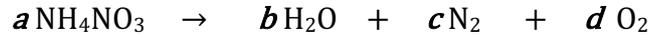
- A: Aluminiumsulfat + Perchlorsäure
 B: Eisen(II)-sulfid + Salzsäure
 C: Verbrennen von elementarem Schwefel
 D: Erhitzen von Zink + Schwefel
 E: Natriumsulfit + Schwefelsäure

- A
 B
 C
 D
 E
 1 bp

f. Von welcher der Verbindungen existieren geometrische Isomere (*E/Z*-Isomere)?

- 1,1-Dichlorethan
 1,1-Dichlorethen
 1,1,2-Trichlorethen
 1,2-Dichlorethan
 1,2-Dichlorethen
 1 bp

g. Durch eine starke Initialzündung zerfällt Ammoniumnitrat gemäß folgender Gleichung:



In der korrekt abgestimmten Gleichung lauten die Koeffizienten *a*, *b*, *c*, *d*

- 1,2,1,1
 2,2,1,1
 1,2,2,1
 2,4,2,1
 2,4,1,2
 2 bp

h. Welche/r der beschriebenen Vorgänge stellt/stellen eine Oxidation dar?

A: NO_2^- wird zu N_2 umgesetzt

B: VO^{2+} wird zu VO_3^- umgesetzt

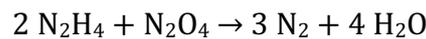
C: ClO^- wird zu Cl^- umgesetzt

D: CrO_4^{2-} wird zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ umgesetzt

E: NH_3 wird zu N_2 umgesetzt

- A, B und D
 nur B
 nur D
 B und E
 nur E
 2 bp

i. Mit welcher Geschwindigkeit (in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) wird N_2 nach der Gleichung



gebildet, wenn N_2H_4 mit einer Geschwindigkeit von $0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ verbraucht wird?

- 0,08
 0,12
 0,18
 0,24
 0,36
 2 bp

j. Eine 25%ige (*m/m*) Ammoniak-Lösung hat bei 20°C eine Dichte von $0,903 \text{ g/cm}^3$. Welche Masse Ammoniak ist in einem Liter der Lösung enthalten?

- 0,9030 g
 903,0 g
 677,3 g
 250,0 g
 225,8 g
 2 bp

k. Gegeben sind drei Reaktionsenthalpien

$\text{A} \rightarrow 2 \text{B}$	$\Delta_{\text{R}}H = + 40 \text{ kJ/mol}$
$\text{B} \rightarrow \text{C}$	$\Delta_{\text{R}}H = - 50 \text{ kJ/mol}$
$2\text{C} \rightarrow \text{D}$	$\Delta_{\text{R}}H = - 20 \text{ kJ/mol}$

Für die Reaktion $\text{D} + \text{A} \rightarrow 4\text{C}$ ist dann $\Delta_{\text{R}}H$ (in kJ/mol):

- 100
 - 60
 + 100
 - 40
 + 60
 2 bp

l. Ein Gefäß ($m_{\text{Tara}} = 250 \text{ g}$) wurde mit N_2 gefüllt, worauf $m_{\text{gesamt}} = 281 \text{ g}$ betrug. Dann wurde der Kolben evakuiert und danach mit einem anderen Gas befüllt, wobei $m_{\text{gesamt}} = 299 \text{ g}$ war. Temperatur und Druck waren bei beiden Untersuchungen gleich. Das zweite Gas war:

- CO
 SO_2
 HCl
 N_2O
 CH_4
 2 bp

Problem B**33 bp = 13 Punkte****Alles Mögliche rund um wichtige Dreifachbindungen**

Diese Aufgabe dreht sich um Teilchen mit Dreifachbindungen, nämlich Cyanwasserstoff HCN, Dicyan (CN)₂, Ethin H₂C₂, Kohlenstoffmonoxid CO und Stickstoff N₂.

a) Zeichnen Sie für die Moleküle Lewisstrukturen samt nicht-bindender Elektronenpaare.				
HCN	(CN) ₂	H ₂ C ₂	CO	N ₂
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N} $ <p style="text-align: center;">0,5 bp</p>	$ \text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} $ <p style="text-align: center;">0,5 bp</p>	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ <p style="text-align: center;">0,5 bp</p>	$ \text{C}\equiv\text{O} $ <p style="text-align: center;">0,5 bp</p> <small>Formalladungen hier nicht nötig</small>	$ \text{N}\equiv\text{N} $ <p style="text-align: center;">0,5 bp</p>

Das HCN-Molekül besitzt ein Dipolmoment, damit ist **Cyanwasserstoff** (Blausäure) eine Flüssigkeit (Siedepunkt bei 1,013 bar: 26°C) und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Die Substanz reagiert sauer mit $\text{p}K_{\text{a}} = 9,40$.

b) Kennzeichnen Sie die Enden des Dipols durch + bzw. - in den Kreisen.	
\oplus HCN \ominus	1 bp
c) Berechnen Sie den pH-Wert einer wässrigen Lösung von HCN mit $c_0 = 0,125 \text{ mol L}^{-1}$	
$K_{\text{a}} = 10^{-\text{p}K_{\text{a}}} = \frac{x^2}{c_0 - x} \approx \frac{x^2}{c_0} \Rightarrow x^2 = 0,125 \cdot 10^{-9,4} = 4,98 \cdot 10^{-11}$ $\Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,05 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \Rightarrow \text{pH} = -\log x = 5,15$ <p>(Lösen der quadratischen Gleichung ohne Vereinfachung liefert dasselbe Ergebnis ebenso wie die unsägliche Formel $\text{pH} = 0,5(\text{p}K_{\text{a}} - \log c_0)$, alles wird akzeptiert)</p>	
	2 bp

Blausäure und ihre Salze, die Cyanide, sind sehr giftig. HCN kommt in Steinobstkernen, wie z.B. Mandeln, Marillen-, Pfirsich- oder Kirschkernen vor. Die geringste toxische Dosis TD_{Lo} für orale Aufnahme von HCN beträgt 1,47 mg/kg Körpermasse für Menschen. In für den Endverbraucher bestimmten Mandeln beträgt der erlaubte Höchstwert an HCN 35 mg/kg Mandeln.

d) Welche Masse an Mandeln mit dem HCN-Höchstwert darf eine 75 kg schwere Person verzehren, ohne dass der TD_{Lo} -Wert überschritten wird?	
$\text{TD}_{\text{Lo}}(75) = 1,47(\text{mg kg}^{-1}) \cdot 75(\text{kg}) = 110,25 \text{ mg}$ $m_{\text{erlaubt}} = \frac{110,25(\text{mg})}{35 (\text{mg kg}^{-1})} = 3,15 \text{ kg Mandeln}$	1,5 bp

Ein Grund für die Giftwirkung von Cyanid ist seine hohe Fähigkeit als Ligand für Metallionen zu wirken. So bindet es in Zellen an das Eisenatom der Cytochrom-c-Oxidase und blockiert so die Zellatmung. Betrachten wir hier zunächst drei Cyanido-Komplexe.

<i>e) Ergänzen Sie in der folgenden Aufstellung richtig Formel, Namen, Oxidationszahl</i>			
$K_3[Ti(CN)_{\underline{\quad}}]$	Kalium _____cyanidotitanat(III)	6, hexa	1 bp
$Na[Au(CN)_2]$	_____ dicyanidoaurat(_____)	Natrium, I	1 bp
_____ $[Ni_2(CN)_6]$	Magnesiumhexacyanidodinickelat(I)	Mg_2	1 bp
<i>f) Welche Molekülgeometrie ist beim Ti-CN-Komplex zu erwarten?</i>			
oktaedrisch			0,5 bp

Der Gold-Cyanid-Komplex spielt in der Cyanidlaugerei, einem älteren industriellen Verfahren zur Goldgewinnung eine Rolle. Goldhaltiger Staub wird dabei in einer wässrigen Lösung mit Luftzutritt zu besagtem Komplex umgesetzt. In einem 2. Schritt wird der Goldkomplex mit Zn zu Rohgold reduziert.

<i>g) Schreiben Sie die kleinsten ganzzahligen stöchiometrischen Faktoren auf die Striche vor den Formeln (schreiben Sie auch „1“, sofern dies zutrifft).</i>			
$\underline{\quad} 4 Au + \underline{\quad} 1 O_2 + \underline{\quad} 2 H_2O + \underline{\quad} 8 NaCN \rightarrow \underline{\quad} 4 Na[Au(CN)_2] + \underline{\quad} 4 NaOH$			2 bp
$\underline{\quad} 2 Na[Au(CN)_2] + \underline{\quad} 1 Zn \rightarrow \underline{\quad} 1 Na_2[Zn(CN)_4] + \underline{\quad} 2 Au$			1 bp

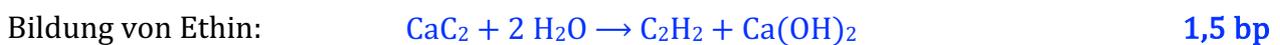
Beim **Ethin (Acetylen)** ist im Gegensatz zu Dicyan die Dreifachbindung in der Molekülmitte positioniert. Das Ethinmolekül hat eine Länge von 332 pm, die C-H-Bindung ist 106 pm lang.

h) Geben Sie den Kernabstand der beiden C-Atome in pm an.

$$d = 332(\text{pm}) - 2 \cdot 106(\text{pm}) = 120 \text{ pm} \quad \mathbf{1 \text{ bp}}$$

Acetylen ($pK_a \approx 25$) ist deutlich saurer als andere Kohlenwasserstoffe. Es ist in der Lage, Salze mit dem Ion C_2^{2-} (Acetylide) zu bilden. Das ist für die (ältere) Acetylsynthese von großer Bedeutung. Dabei wird Calciumcarbonat mit Koks (C) bei 2200°C zur Reaktion gebracht. Es entstehen Calciumcarbid und ein anderes Gas, von dem diese Aufgabe handelt. Das Calciumcarbid wird mit Wasser zu Ethin und Calciumhydroxid umgesetzt.

i) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die beiden Reaktionen auf.



„Kohlenmonoxid“, besser **Kohlenstoffmonoxid**, dient seit tausenden von Jahren als Reduktionsmittel zur Herstellung von Metallen, auch wenn die Menschen lange Zeit keine Ahnung von der Chemie dahinter hatten. Die Bildung von CO erfolgt durch unvollständiges Verbrennen von Kohlenstoff (Koks), wobei bei niedriger Temperatur CO_2 entsteht, das dann mit C Kohlenstoffmonoxid bildet. Dies ist das berühmte Boudouard-Gleichgewicht:



Die Lage des Gleichgewichts ist von der Temperatur abhängig, wie die Tabelle für einen Druck von 1 bar zeigt.

$T / ^\circ\text{C}$	$x(\text{CO}_2)/\%$	$x(\text{CO})/\%$
450	98	2,0
600	77	23
700	42	58
800	6,0	94
900	3,0	97
1000	1,0	99

j) Geben Sie die Partialdrücke der beiden Gase bei 800°C in bar an.

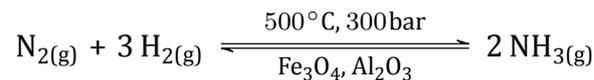
$$\begin{aligned} p(\text{CO}) &= x(\text{CO}) \cdot p_g = 0,94(\text{bar}) \\ p(\text{CO}_2) &= x(\text{CO}_2) \cdot p_g = 0,060(\text{bar}) \end{aligned} \quad \mathbf{1 \text{ bp}}$$

k) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p bei 800°C für das Boudard-Gleichgewicht.

$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} = \frac{0,94^2}{0,060} = 14,7 \quad \mathbf{1,5 \text{ bp}}$$

Kommen wir zu guter Letzt zum **Stickstoff**. Dessen Dreifachbindung hat eine Dissoziationsenergie von $+942 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Obwohl Stickstoffverbindungen vielfach exotherm aus den Elementen gebildet werden, ist N_2 bei Raumtemperatur sehr reaktionsträge, da die Dreifachbindung schwer spaltbar ist.

Am Beginn des 20. Jahrhunderts fanden Fritz Haber und Carl Bosch eine Methode, Luftstickstoff mit Wasserstoff bei bestimmten Bedingungen zu Ammoniak umzusetzen. Aus diesem konnten dann andere Stickstoffverbindungen hergestellt werden. Einerseits für Dünger, in denen der Stickstoff für Pflanzen zugänglich ist, andererseits leider auch für Spreng- und Schießstoffe.



Für diese Reaktion sind $\Delta_r H^0 = -92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_r S^0 = -198,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Diese Daten gelten für die Standardtemperatur von 298 K und sollen hier als temperaturunabhängig betrachtet werden.

<i>l) Geben Sie die Standard-Gibbsenergie $\Delta_r G^0$ bei 298 K an. Wo liegt das Gleichgewicht?</i>		
$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = -92,3(\text{kJ mol}^{-1}) + 298,15(\text{K}) \cdot 0,1983(\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1})$ $\Delta_r G_{298}^0 = -33,177 \text{ kJ mol}^{-1} \cong -33,2 \text{ kJ mol}^{-1}$		1,5 bp
<input type="radio"/> Gleichgewicht liegt links	<input checked="" type="radio"/> Gleichgewicht liegt rechts	0,5 bp

Man arbeitet aber bei 500°C , um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.

<i>m) Geben Sie die Standard-Gibbsenergie $\Delta_r G^0$ bei der Reaktionstemperatur an.</i>		
$\Delta_r G_{773}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = -92,3(\text{kJ mol}^{-1}) + 773,15(\text{K}) \cdot 0,1983(\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1})$ $\Delta_r G_{773}^0 = +61,016 \text{ kJ mol}^{-1} \cong +61,0 \text{ kJ mol}^{-1}$		1,5 bp
<i>n) Berechnen Sie K_p bei 500°C. Wo liegt jetzt das Gleichgewicht?</i>		
$\Delta_r G_{773}^0 = -RT \ln K_p \rightarrow K_p = e^{-\Delta_r G_{773}^0 / RT}$		1 bp
$K_p = e^{-\frac{61016(\text{J mol}^{-1})}{8,3145(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \cdot 773,15(\text{K})}} = 7,55 \cdot 10^{-5}$		2 bp
<input checked="" type="radio"/> Gleichgewicht liegt links	<input type="radio"/> Gleichgewicht liegt rechts	0,5 bp

Betrachten wir schließlich das Gleichgewicht mit Hilfe einer Bilanztafel.



Man geht von einem stöchiometrischen Ansatz in der Ammoniaksynthese aus, also 3 mol H_2 und 1 mol N_2 . Bis ins Gleichgewicht setzen sich a mol N_2 bei einem Druck von p_g um.

<i>o) Füllen Sie die folgende Bilanztafel aus.</i>				Für jede richtige Zeile 1 bp → 4 bp
	N_2	H_2	NH_3	
n_0	1	3	0	
Δn	$-a$	$-3a$	$+2a$	
n_{eq}	$1 - a$	$3(1 - a)$	$2a$	$n_g = 4 - 2a$
x_{eq}	$\frac{1 - a}{4 - 2a}$	$\frac{3(1 - a)}{4 - 2a}$	$\frac{2a}{4 - 2a}$	
p_{eq}	$\frac{1 - a}{4 - 2a} p_g$	$\frac{3(1 - a)}{4 - 2a} p_g$	$\frac{2a}{4 - 2a} p_g$	

<i>p) Der richtige Ausdruck für K_p lautet dann.... (Kreuzen Sie an.)</i>			
	$K_p = \frac{4a^2(4-2a)^2}{27p_g^2(1-a)^3}$		$K_p = \frac{4a^2(4-2a)^2 p_g^2}{27(1-a)^4}$
X	$K_p = \frac{4a^2(4-2a)^2}{27p_g^2(1-a)^4}$	2 bp	$K_p = \frac{27p_g^2(4-2a)^2}{4a^2p_g^4(1-a)^4}$

Problem C

39 bp = 16 Punkte

Pigmente

Pigmente (von lat. *pigmentum* – Farbe, Schminke) meint hier „in der Anwendungsmatrix unlösliche Färbemittel“. Denkt man also etwa an Wasserfarben, so liegen Pigmente als fein verteilte Feststoffe im Lösungsmittel Wasser vor.

a) So eine Mischung nennt man... (Kreuzen Sie richtig an.)			
<input type="checkbox"/> Lösung	<input type="checkbox"/> Paste	<input checked="" type="checkbox"/> X Suspension	<input type="checkbox"/> Emulsion
			0,5 bp

Pigmente werden weltweit jährlich im Millionen Tonnenmaßstab hergestellt und vermarktet, daher zahlt es sich aus, einige Pigmente etwas näher zu betrachten.

Rätselhaft: 4 anorganische Pigmente A, B, C und D

b) Verwenden Sie die unten stehenden Angaben, um das Rätsel zu lösen, und füllen Sie die Tabelle entsprechend aus.			
	Pigment Name		Farbe
A	Cobaltblau	0,5 bp	blau 0,5 bp
B	Kreide	0,5 bp	weiß 0,5 bp
C	Zinnober	0,5 bp	rot 0,5 bp
D	Vanadiumgelb	0,5 bp	gelb 0,5 bp
	chemischer Name (Kationen aus Nebengr. mit Ox.-zahl)		Formel
A	Cobalt(II)-aluminat	0,5 bp	CoAl_2O_4 0,5 bp
B	Calciumcarbonat	0,5 bp	CaCO_3 0,5 bp
C	Quecksilber(II)-sulfid	0,5 bp	HgS 0,5 bp
D	Bismuth(III)-vanadat	0,5 bp	BiVO_4 0,5 bp

- Die Pigmente sind blau, rot, gelb und weiß.
- A heißt Cobaltblau.
- D ($323,92 \text{ gmol}^{-1}$) ist das Vanadat eines Kations aus Gruppe 15 des PSE.
- Eines der Pigmente besteht aus 33,31% Co, 30,51% Al und 36,18% O.
- Kreide hat die Formel CaCO_3 .
- Ein Pigment heißt Vanadiumgelb.
- Cobalt(II)-aluminat ist nicht rot.
- B wird in der Schule häufig verwendet.
- Zinnober ist eine binäre Verbindung ($232,65 \text{ gmol}^{-1}$), aus der sich ein Metall ($200,59 \text{ gmol}^{-1}$) gewinnen lässt.
- VO_4^{3-} heißt Vanadat

Giftig: Bleiweiß und Chromgelb

Bleiweiß ist ein basisches Pigment, das neben Pb^{2+} -Ionen auch Hydroxid- und Carbonat-Ionen enthält. Löst man 1,500g Bleiweiß in einem Überschuss an Salpetersäure, so erhält man 94,60 mL eines Gases (bei 101300 Pa und 298K) sowie nach Abdampfen sämtlichen Wassers 1,922 g Blei(II)-nitrat ($M = 331,22 \text{ g mol}^{-1}$)

c) Geben Sie Formel und Stoffmenge des entstandenen Gases an.	
CO_2	0,5 bp
$n_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{101300 \text{ Pa} \cdot 94,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,00387 \text{ mol} = 3,87 \text{ mmol}$	2 bp
d) Geben Sie Formel und Stoffmenge des entstandenen Blei(II)-nitrats an.	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,5 bp
$n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 1,922 \text{ g} / 331,22 \text{ g mol}^{-1} = 0,00580 \text{ mol} = 5,80 \text{ mmol}$	0,5 bp
e) Geben Sie die Formel von Bleiweiß an, beweisen Sie durch Berechnung, dass sie mit den Angaben oben übereinstimmt.	
$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ PbCO}_3$ oder $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ denn $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{PbCO}_3}$ und $n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = n_{\text{Pb,gesamt}}$ $\frac{n_{\text{PbCO}_3}}{n_{\text{Pb}}} = \frac{3,87}{5,80} = 0,667 = \frac{2}{3}$	1 bp
(oder jede andere schlüssige und sachrichtige Berechnung) (für „ $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCO}_3$ “ ohne Berechnung 0,5bp)	3 bp
f) Geben Sie die Formel und die Farbe des Salzes an, das entsteht, wenn man Bleiweiß statt mit Salpetersäure mit Schwefelsäure behandelt.	
PbSO_4 , weiß	1 bp

Chromgelb enthält ebenfalls Blei, denn es handelt sich um Blei(II)-chromat. In dessen Anion findet sich Chrom(VI) ganz ähnlich wie Schwefel(VI) im Sulfat.

g) Zeichnen Sie eine Lewis-Formel für das Chromat CrO_4^{2-} -Ion einschließlich formaler Ladungen und nichtbindender Elektronenpaare.		
	1,5 bp	
h) Den Chromaten liegt die Chromsäure zu Grunde. Geben Sie deren Formel an.		
H_2CrO_4	0,5 bp	
i) Geben Sie die vollständige Elektronenkonfigurationen von Chrom(VI) und Schwefel an.		
Cr^{6+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	1 bp
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	1 bp

Einst teuer: Ultramarinblau

Seit Jahrhunderten bekannt ist Ultramarinblau, das - bevor man es synthetisch herstellen konnte - sehr teuer war. Lapis Lazuli wurde dafür gepulvert. Dessen Hauptbestandteil Lasurit ist ein komplexes Na-Al-Silikat. Für die Farbe verantwortlich sind die Polysulfid-Radikal-Anionen, S_3^- .

j) Welchen Wert muss x in der Formel $Na_7Ca(Al_xSi_6O_{24})(SO_4)(S_3) \cdot H_2O$ haben?		
$x =$	6	2 bp
k) Wie viele Protonen und wie viele Elektronen besitzt S_3^- insgesamt?		
Protonen: _____	48	Elektronen: _____ 49
l) Zeichnen Sie eine Lewis-Formel dieses Ions (nicht-bindende Paare, formale Ladungen)		
$\cdot\bar{S}-\bar{S}-\bar{S} ^{\ominus}$ (oder jede andere richtige mesomere Grenzformel)		1,5 bp

Nicht giftig, ganz alt: Umbra

Bereits die ältesten Malereien an Höhlenwänden enthalten Eisenpigmente, zum Beispiel Umbra, eine Mischung aus Fe_2O_3 , MnO_2 und Bestandteilen wie SiO_2 .

Eine Umbraprobe ($m_{\text{Probe}} = 1,093 \text{ g}$) wird untersucht und mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen, wobei sich Fe_2O_3 ($159,70 \text{ g mol}^{-1}$) und MnO_2 ($86,94 \text{ g mol}^{-1}$) lösen und ein unlöslicher Rückstand mit $m = 0,3388 \text{ g}$ verbleibt. Durch Rücktitration wurde festgestellt, dass für das Auflösen von Eisen- und Manganoxid $28,98 \text{ mmol HCl}$ verbraucht wurden. Der Versuch wurde natürlich im Abzug durchgeführt wegen des entstehenden giftigen Gases.

<i>m) Geben Sie Formel und Namen des giftigen Gases an.</i>	
Cl_2 , Chlor	1 bp
<i>n) Vervollständigen Sie die Gleichungen für die Reaktionen der farbgebenden Umbrabestandteile mit der Salzsäure</i>	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ FeCl}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ (oder $2 \text{ Fe}^{3+} + 6 \text{ Cl}^- + \dots$)	1,5 bp
$\text{MnO}_2 + 4 \text{ HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (oder $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{ Cl}^- + \dots$)	1,5 bp
<i>o) Geben Sie den Massenanteil der in HCl unlöslichen Umbrabestandteile in % an.</i>	
0,3388g/1,093g macht 31,00%	1 bp
<i>p) Berechnen Sie die Massenanteile von Fe_2O_3 und MnO_2 in der untersuchten Umbra-Probe. Vergessen Sie nicht, deren unlösliche Bestandteile zu berücksichtigen.</i>	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 ; \text{MnO}_2 = 2$ $1,093 \text{ g} - 0,3388 \text{ g} = 0,7542 \text{ g}$ <p>2 Gleichungen in 2 Unbekannten:</p> $6 n_1 + 4 n_2 = 28,98 \text{ mmol}$ $n_1 \cdot 159,7 \text{ g/mol} + n_2 \cdot 86,94 \text{ g/mol} = 754,2 \text{ mg}$ <p>Lösen liefert $n_1 = 4,244 \text{ mmol}$, $n_2 = 0,8783 \text{ mmol}$</p> $\rightarrow m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 677,8 \text{ mg}; m(\text{MnO}_2) = 76,36 \text{ mg}$ $\rightarrow w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 677,8 \text{ mg}/1093 \text{ mg} = 0,6201 \hat{=} 62,01\%$ <p>und $w(\text{MnO}_2) = 76,36 \text{ mg}/1093 \text{ mg} = 0,06986 \hat{=} 6,99 \%$</p>	
	4,5 bp

Im oben beschriebenen Versuch wurden 20,00 mL einer HCl-Lösung ($c_{\text{HCl}} = \dots$ das wird Ihre Aufgabe) verwendet. Nach der Reaktion wurde die Probe in einen 250 mL-Messkolben transferiert, aufgefüllt, homogenisiert und dann wurden Aliquote von 20,00 mL mit NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 0,2500 \text{ mol/L}$) titriert. Das durchschnittliche Titrationsvolumen betrug 22,73 mL

q) Geben Sie die Stoffmenge der in einer Titration von der NaOH neutralisierten HCl an.

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = 0,2500 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 22,73 \text{ mL} = 5,683 \text{ mmol} \quad \mathbf{1 \text{ bp}}$$

r) Berechnen Sie c_{HCl} , die Konzentration ursprünglich für den Aufschluss verwendeten Salzsäure.

$$n_{\text{HCl}}(\text{Kolben}) = \frac{250}{20} \cdot 5,683 \text{ mmol} = 71,04 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{HCl}}(\text{ges}) = n_{\text{HCl}}(\text{Kolben}) + n_{\text{HCl}}(\text{Umbra}) = 71,04 \text{ mmol} + 28,98 \text{ mmol} = 100,0 \text{ mmol}$$

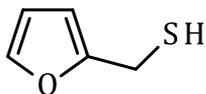
$$c_{\text{HCl}} = \frac{100,0 \text{ mmol}}{20,00 \text{ mL}} = 5,000 \text{ molL}^{-1}$$

3 bp

Problem D

22 bp = 9 Punkte

Aroma- und Geruchsstoffen im Kaffee auf der Spur

2-Furfurylthiol
röstig

Der wohl prominenteste Aromastoff in Kaffee ist 2-Furfurylthiol, welcher unter anderem für die röstige Note verantwortlich ist.

a) Geben Sie die Anzahlen an C- und H-Atomen im 2-Furfurylthiol an.

C- Atome:

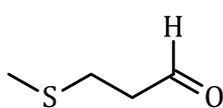
5

H-Atome:

6

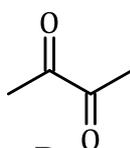
1,5 bp

A-G der flüchtigen Komponenten wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht:



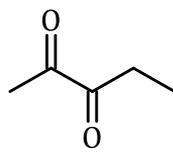
A

Kartoffel gekocht



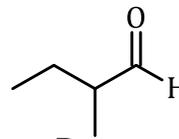
B

Butter



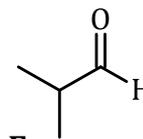
C

Butter



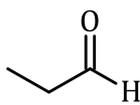
D

malzig



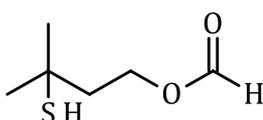
E

fruchtig-malzig



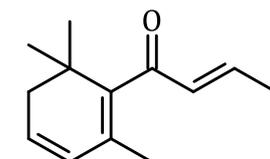
F

fruchtig-stechend



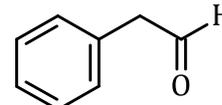
G

Katzenurin-röstig



H

Honig, fruchtig



I

Honig

Spektrum 1: 1,1 ppm (t, 3H), 2,1 ppm (s, 3H), 2,5 ppm (q, 2H)

Spektrum 2: 0,9 ppm (t, 3H), 1,1 ppm (d, 3H), 1,5 ppm (m, 2H), 2,4 ppm (m, 1H), 9,6 ppm (d, 1H)

Spektrum 3: 2,1 ppm (s, 6H)

Spektrum 4: 1,1 ppm (d, 6H), 2,4 ppm (m, 1H), 9,6 ppm (d, 1H)

Spektrum 5: 1,2 ppm (s, 6H), 1,7 ppm (t, 2H), 4,2 ppm (t, 2H), 5,4 ppm (s, 1H), 8,8 ppm (s, 1H)

Spektrum 6: 2,2 ppm (s, 3H), 2,6 ppm (q, 2H), 2,7 ppm (t, 2H), 9,7 ppm (t, 1H)

Spektrum 7: 1,0 ppm (t, 3H), 2,5 ppm (m, 2H), 9,6 ppm (t, 1H)

b) Ordnen Sie den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die richtige Struktur (aus A bis G) zu.

Spektrum 1: C

Spektrum 2: D

Spektrum 3: B

Spektrum 4: E

Spektrum 5: G

Spektrum 6: A

Spektrum 7: F

jeweils 1,5 bp → max. 10,5 bp

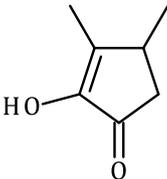
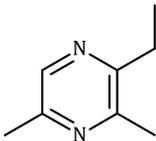
c) Benennen Sie C und D nach IUPAC und geben Sie jeweils die richtige Stoffklasse an.

C Pentan-2,3-dion, Keton

1,5 bp

D 2-Methylbutanal, Aldehyd

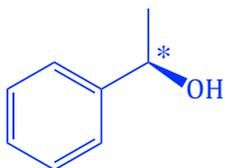
1,5 bp

<i>d) Wer bin ich? – Vier der Stoffe A bis I stellen sich hier vor. Ordnen Sie den richtigen Buchstaben zu.</i>	
	Buchstabe
Ich bin stolz als einziger Stoff chiral zu sein.	D 1 bp
Hallo! Mein Name ist Ester, werde ich hydrolysiert setze ich Ameisensäure frei. Zudem besitze ich eine Thiolgruppe.	G 1 bp
Meine Struktur wird geschmückt durch eine Thioether- und eine Aldehydgruppe.	A 1 bp
Damascenon mein Name. Ich bin cyclisch, aber dennoch nicht aromatisch.	H 1 bp
<i>e) Das Karamell-Aroma von Kaffee: Zeichnen Sie die Konstitutionsformel von 2-Hydroxy-3,4-dimethylcyclopent-2-enon.</i>	
	2 bp
<i>f) Setzen Sie beim folgenden Namen (Struktur dazu links), dem röstig-erdigen Aroma von Kaffee, die richtigen Lokanten ein.</i>	
	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin 1 bp
_____ - Ethyl - _____ -dimethylpyrazin	

Zwei Synthesen

E.1 Synthese von 1-Cyclohexylethanol

a) Zeichnen Sie die Konfigurationsformel der R-Form von 1-Phenylethanol und kennzeichnen Sie das chirale Zentrum mit einem Sternchen *.



Konstitution korrekt 1bp,
Stereochemie korrekt + 1,5 bp, * richtig gesetzt + 0,5 bp

3 bp

b) Kreuzen Sie an, welche Isomerieart(en) zw. der R- und S-Form von 1-Phenylethanol vorliegt/vorliegen.

 Epimerie Diastereomerie Stereoisomerie

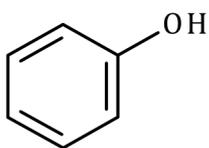
1 bp

 Geometrische Isomerie Enantiomerie Stellungsisomerie

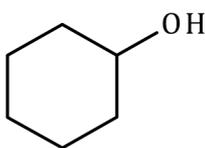
Und so macht man das Cyclohexylethanol:

1. Phenol **A** (C_6H_6O) wird vollständig zu **B** hydriert.
2. **B** wird mit Schwefelsäure behandelt, und es kommt zur Bildung vom Kohlenwasserstoff **C**.
3. Wird **C** mit einer sauren Chromat-Lösung erwärmt, entsteht **D** (Summenformel $C_6H_{10}O$).
4. **D** wird mit PBr_3 zu **E** umgesetzt. Im Massenspektrum von **E** sieht man zwei Peaks bei 162 u und bei 164 u im Verhältnis $\sim 1:1$.
5. **E** wird mit Magnesium und weiter mit der Verbindung **X** (in Ether) zum 1-Cyclohexylethanol umgesetzt (Grignard-Reaktion).

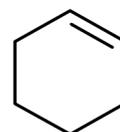
c) Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von **A**, **B**, **C**, **D**, **E** und **X**.

A

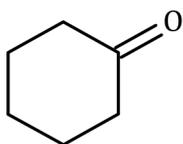
1,5 bp

B

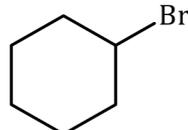
1,5 bp

C

1,5 bp

D

1,5 bp

E

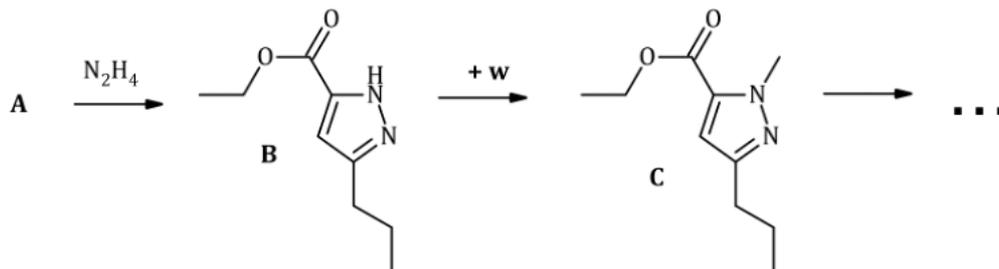
1,5 bp

X

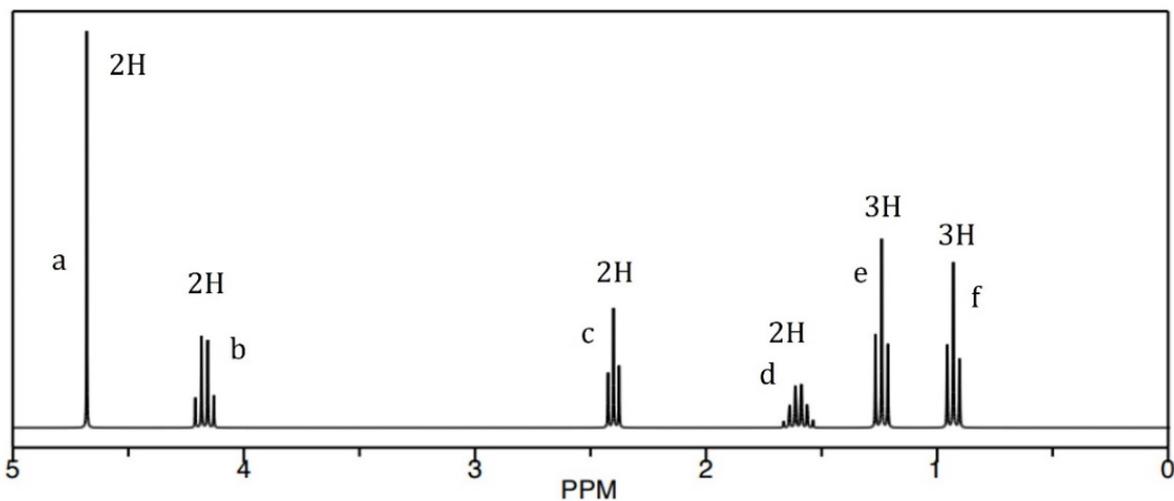
1,5 bp

E.2 Synthese von Sildenafil

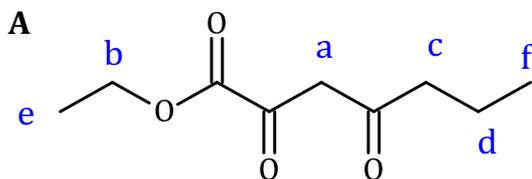
Der Arzneistoff Sildenafil (ursprünglich gegen Herzbeschwerden entwickelt, aber diesbezüglich wirkungslos) erlangte große Bekanntheit als er 1998 von Pfizer (USA) unter „Viagra“ als Abhilfe bei erektiler Dysfunktion auf den Markt kam. Hier geht es um die Synthese.



Vom Ausgangsstoff **A** (vollständiges Reaktionsschema auf der nächsten Seite), $C_9H_{14}O_4$ ist hier ein 1H -NMR gezeigt:



d) Zeichnen Sie die Konstitutionsformel von **A** ($C_9H_{14}O_4$, Edukt im Syntheschema) und ordnen Sie die Signale a-f den entsprechenden Protonen zu, indem Sie diese Buchstaben dazuschreiben.



Konstitutionsformel: 3,5 bp ; korrekte Signalzuordnung: 1,5 bp

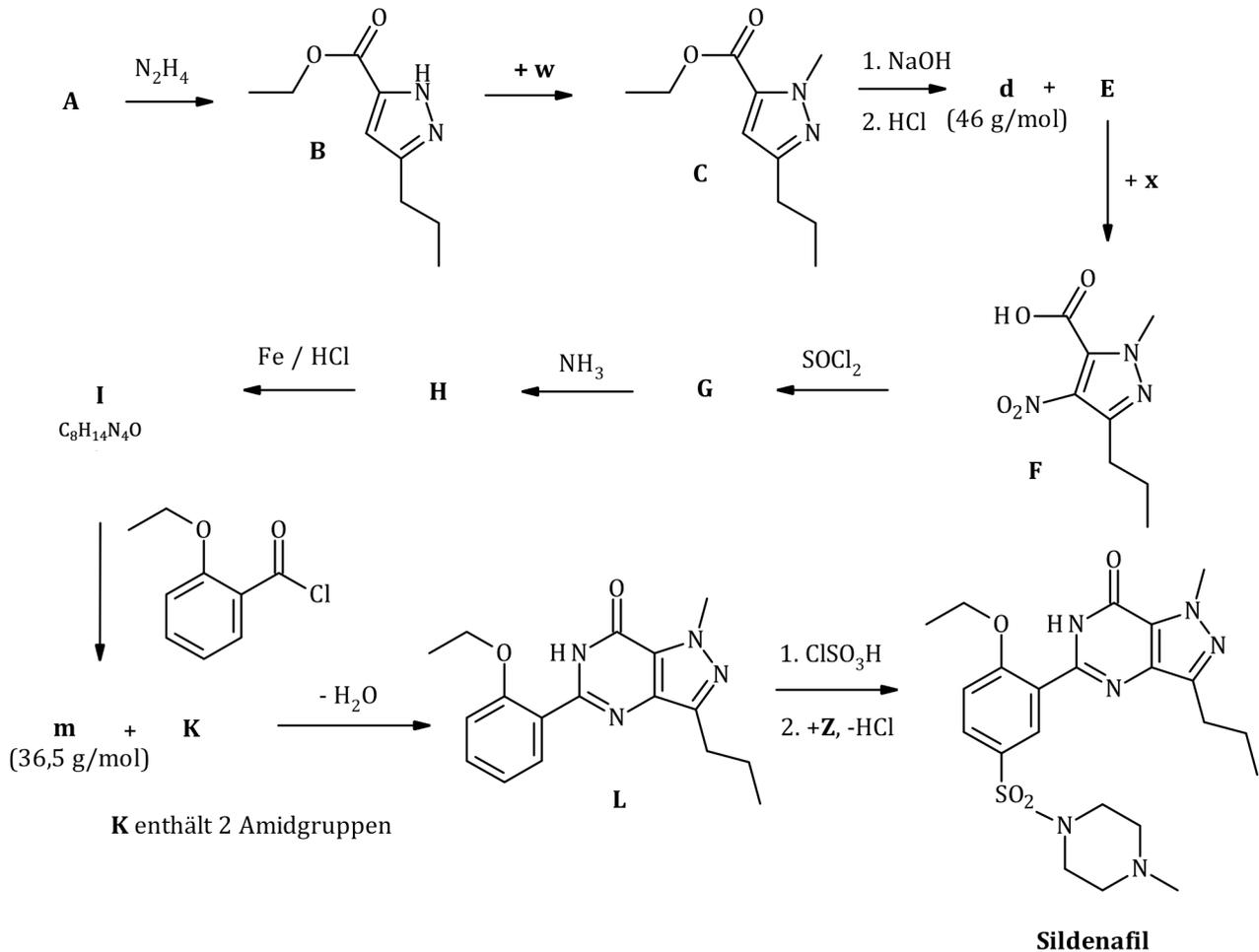
Teilpunkte für richtige Strukturansätze geben!

(z.B. Hälfte der Struktur richtig und richtige Summenformel).

5 bp



Tipp: Lassen Sie sich bei diesem Reaktionsschema nicht von den großen Strukturen abschrecken. Die Reaktionen sind Ihnen vermutlich wohlbekannt!



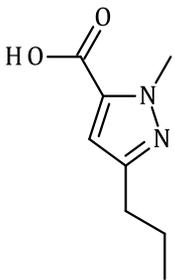
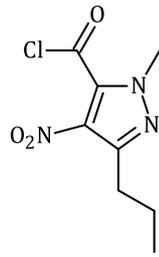
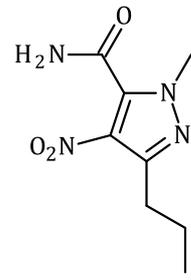
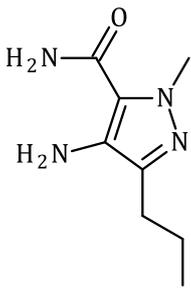
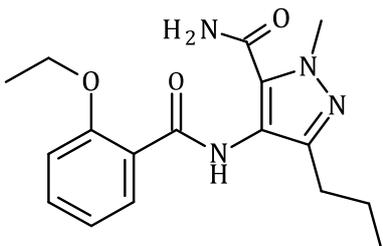
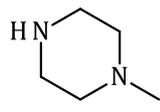
e) Kreuzen Sie die richtige Aussage zur Aufgabe von N_2H_4 in Reaktion $A \rightarrow B$ an.

- | | | |
|--|---|-------------|
| <input type="checkbox"/> X reagiert als Nukleophil | <input type="checkbox"/> reagiert als Elektrophil | 1 bp |
| <input type="checkbox"/> ist ein Radikal | <input type="checkbox"/> fungiert als Katalysator | |

f) Wählen Sie ein Reagenz w für die Reaktion von $B \rightarrow C$.

- | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------|
| <input type="checkbox"/> CH_3Li | <input type="checkbox"/> CH_3MgBr | <input type="checkbox"/> $X (CH_3)_2SO_4$ | <input type="checkbox"/> CH_3OH | 1 bp |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------|

*g) Zeichnen Sie **Konstitutionsformeln** der Verbindungen **d, E, G, H, I, K** und **Z**.
Schreiben Sie **Summenformeln** für Reagenz **x** (2 Substanzen) und Nebenprodukt **m** auf.*

d <chem>CH3-CH2-OH</chem> 1 bp	x <chem>HNO3 / H2SO4</chem> 1 bp	m <chem>HCl</chem> 0,5 bp
E 	G 	H 
I 	K 	Z 
2 bp	2 bp	2 bp
2 bp	2 bp	2 bp

h) Nach welchen Reaktionsmechanismen (z.B. A_E für elektrophile Addition) laufen diese Reaktionen ab? Machen Sie jeweils Kreuzchen in die richtige(n) Spalte(n).

	Hydrolyse	Reduktion	S_E	Kondensation	A_N	S_R	S_N	Polymerisation
C → d + E	<i>x</i>							
E → F			<i>x</i>					
G → H				<i>x</i>			<i>x</i>	
H → I		<i>x</i>						
I → K				<i>x</i>			<i>x</i>	

je komplett richtiger Zeile 0,5 bp → max 2,5 bp