



## Allgemeine Hinweise



Schreiben Sie mit Kugelschreiber. Verwenden Sie einen nicht-programmierbaren Taschenrechner.

Die theoretische Prüfung umfasst **63 Seiten** ausschliesslich der allgemeinen Hinweise.

Die Prüfung umfasst **9 Aufgaben**.

Sie haben **5 Stunden** Zeit für die Prüfung.

Sie können mit der Arbeit beginnen, sobald das "**START**"-Zeichen gegeben wird.

Schreiben Sie alle Resultate leserlich mit Kugelschreiber in die dafür vorgesehenen Antwortkästchen auf den **Antwortblättern**. Wenn Sie Notizpapier benötigen, verwenden Sie die Rückseiten der Aufgabenblätter. Bedenken Sie, dass nichts ausserhalb der Antwortkästchen bewertet wird.

Halten Sie relevante Berechnungen in den dafür vorgesehenen Antwortkästchen fest. Volle Punktzahl für richtige Antworten wird lediglich vergeben, wenn Sie ihre Arbeitsschritte zeigen.

Die Prüfungsaufsicht wird Sie darauf aufmerksam machen, wenn noch **30 Minuten** Arbeitszeit verbleiben.

Unmittelbar nach dem "**Stop**"-Signal müssen Sie Ihre Arbeit beenden, ansonsten wird Ihre theoretische Prüfung mit 0 Punkten bewertet.

Die offizielle englische Version der Prüfung kann – allein zur Klärung von Unklarheiten - eingesehen werden.

Sie dürfen Ihren Arbeitsplatz ohne Erlaubnis nicht verlassen. Falls Sie auf technische Unterstützung (kapschalter Taschenrechner) angewiesen sind oder die Toilette aufzusuchen müssen, heben Sie Ihre Hand. Eine Prüfungsaufsicht wird sich um Sie kümmern.

**VIEL ERFOLG! BONNE CHANCE! BUONA FORTUNA! GOOD LUCK!**

# Theory IChO 2020



# GO-2

German (Switzerland)

## Aufgaben & Punkteverteilung

Aufgabe	Titel	Punkte	% der Gesamtpunkte
1	Zwei Schönheiten der Türkei: die Van Katze und die Ankara Katze	24	8
2	Erzählung über ein reaktives Zwischenprodukt	77	10
3	(±)-Coerulescin	51	8
4	Symmetrie zählt!	66	10
5	Konya, Karotten und $\beta$ -Carotin	100	14
6	Thermodynamik auf einer interstellaren Reise	80	12
7	Phthalocyanine	85	12
8	Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung	58	14
9	Gehaltsbestimmung von Schwermetallionen	100	12
	<b>Gesamt</b>	<b>641</b>	<b>100</b>

# Theory IChO 2020



# GO-3

German (Switzerland)

---

## Autoren

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

## Herausgeber

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



## Physikalische Konstanten und Gleichungen

Avogadrokonstante	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannkonstante	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Vakuumlichtgeschwindigkeit	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faradaykonstante	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Masse eines Elektrons	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standarddruck	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Normaldruck	$p_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Nullpunkt der Celsius-Skala	273.15 K
1 Picometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 Nanometer (nm)	$10^{-9} \text{ m}$
	1 eV = $1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	1 cal = 4.184 J
	1 amu = $1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Elektrische Ladung eines Elektrons	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ideale Gasgleichung	$PV = nRT$



## Physikalische Konstanten und Gleichungen

Enthalpie	$H = U + PV$
Freie Enthalpie / Gibbs-Energie	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropieänderung	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ , wobei $q_{rev}$ die Wärme eines reversiblen Prozesses ist
Entropieänderung für die isotherme Ausdehnung eines idealen Gases	$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ (for isothermal expansion of an ideal gas)
Nernst-Gleichung	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energie eines Photons	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrierte Geschwindigkeitsgesetze	
Nullte Ordnung	$[A] = [A]_0 - kt$
Erste Ordnung	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Zweite Ordnung	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius-Gleichung	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Gleichung für eine lineare Kalibrationskurve	$y = mx + n$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \epsilon lc$



## Periodensystem der Elemente

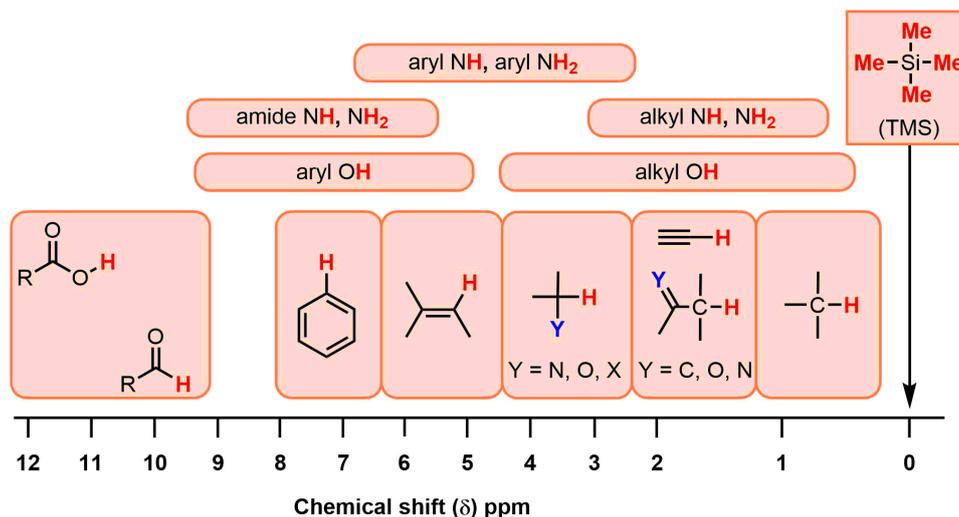
1																		18																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 H 1.008	2																	13																		14																		15																		16																		17																		2 He 4.003																																																																																																																																																																																							
3 Li 6.94		4 Be 9.01		atomic number																		Symbol																		atomic weight																		5 B 10.81																		6 C 12.01																		7 N 14.01																		8 O 16.00																		9 F 19.00																		10 Ne 20.18																																																																																																																																															
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13 Al 26.98																		14 Si 28.09																		15 P 30.97																		16 S 32.06																		17 Cl 35.45																		18 Ar 39.95																	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80																																																																																																																																																																																																																																																																	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3																																																																																																																																																																																																																																																																	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -																																																																																																																																																																																																																																																																	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -																																																																																																																																																																																																																																																																	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

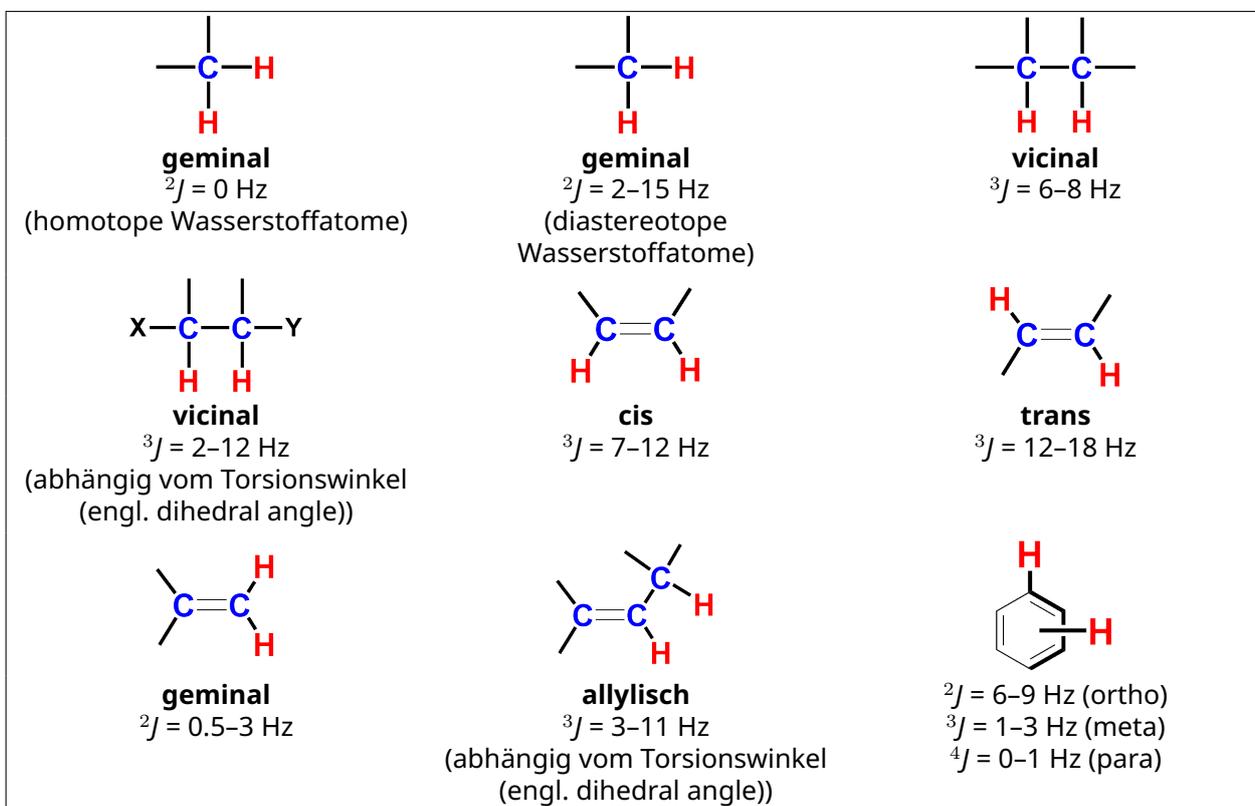




## Chemische Verschiebungen in der $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

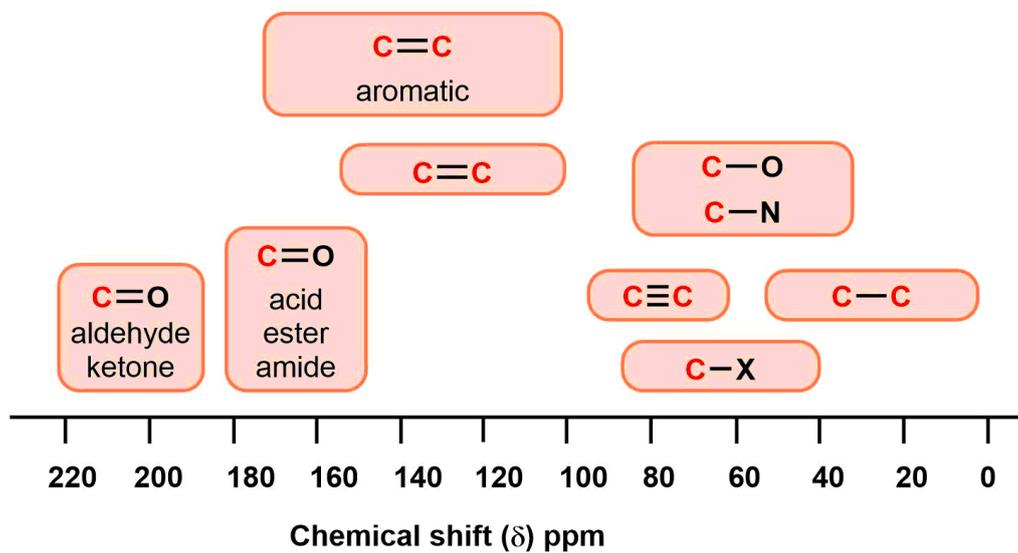


## Typische Kopplungskonstanten





## Chemische Verschiebungen in der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie





## Tabelle mit IR-Absorptionsfrequenzen

Funktionelle Gruppe	Schwingungsmodus	Bereich der Absorptionsfrequenz (cm <sup>-1</sup> )	Intensität
<b>Alkohol</b>			
O-H	Streckschwingung, wasserstoffverbrückt	3600–3200	stark, verbreitert
	Streckschwingung, frei	3700–3500	stark, schmall
C-O	Streckschwingung	1150–1050	stark
<b>Alkan</b>			
C-H	Streckschwingung	3000–2850	stark
	Beugeschwingung	1480–1350	variabel
<b>Alken</b>			
=C-H	Streckschwingung	3100–3010	mittel
	Beugeschwingung	1000–675	stark
C=C	Streckschwingung	1680–1620	variabel
<b>Halogenalkan</b>			
C-F	Streckschwingung	1400–1000	stark
C-Cl	Streckschwingung	800–600	stark
C-Br	Streckschwingung	600–500	stark
C-I	Streckschwingung	500	stark
<b>Alkin</b>			
C-H	Streckschwingung	3300	stark, schmall
C≡C	Streckschwingung	2260–2100	variabel, IR-inaktive in symmetrischen Alkinen



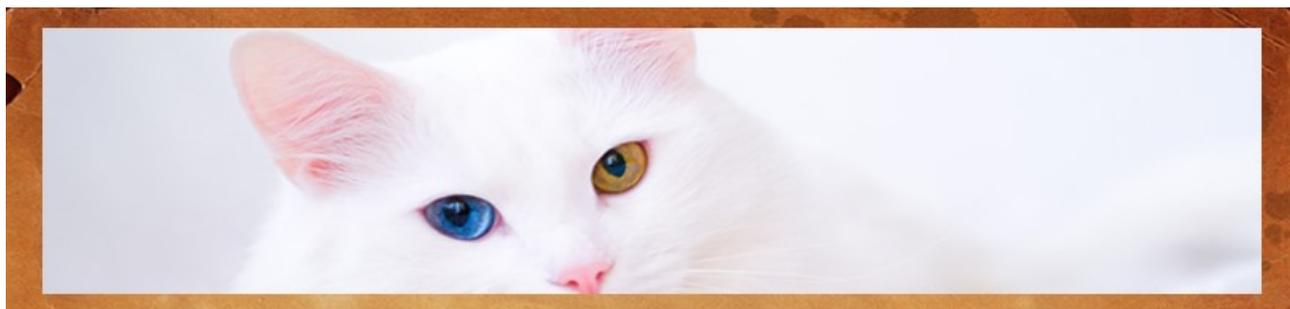
<b>Amin</b>			
N-H	Streckschwingung	3500-3300	mittel (primäre Amine zeigen zwei Banden; sekundäre Amine haben eine Bande, oft sehr schwach)
C-N	Streckschwingung	1360-1080	mittel-schwach
N-H	Beugeschwingung	1600	mittel
<b>Aromat</b>			
C-H	Streckschwingung	3100-3000	mittel
C=C	Streckschwingung	1600-1400	mittel-schwach, mehrere Banden
<b>Carbonyl</b>			
C=O	Streckschwingung	1820-1670	stark
<b>Carbonsäure</b>			
C=O	Streckschwingung	1725-1700	stark
O-H	Streckschwingung	3300-2500	stark, stark verarbeitet
C-O	Streckschwingung	1320-1210	stark
<b>Aldehyd</b>			
C=O	Streckschwingung	1740-1720	stark
C-H	Streckschwingung	2850-2820 & 2750-2720	mittel, zwei Banden
<b>Amid</b>			
C=O	Streckschwingung	1690-1640	stark
N-H	Streckschwingung	3500-3100	nicht-substituierte Amide haben zwei Banden
	Beugeschwingung	1640-1550	



<b>Anhydrid</b>			
C=O	Streckschwingung	1830-1800 & 1775-1740	zwei Banden
<b>Ester</b>			
C=O	Streckschwingung	1750-1735	stark
C-O	Streckschwingung	1300-1000	zwei oder mehrere Banden
<b>Keton</b>			
azyklisch	Streckschwingung	1725-1705	stark
zyklisch	Streckschwingung	3-gliedrig - 1850	stark
	Streckschwingung	4-gliedrig- 1780	stark
	Streckschwingung	5-gliedrig- 1745	stark
	Streckschwingung	6-gliedrig- 1715	stark
	Streckschwingung	7-gliedrig- 1705	stark
$\alpha, \beta$ -ungesättigt	Streckschwingung	1685-1665	stark
Konjugation verschiebt Absorptionsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen			
Arylketone	Streckschwingung	1700-1680	stark
<b>Ether</b>			
C-O	Streckschwingung	1300-1000 (1150-1070)	stark
<b>Nitril</b>			
C $\equiv$ N	Streckschwingung	2260-2210	mittel
<b>Nitro</b>			
N-O	Streckschwingung	1560-1515 & 1385-1345	stark, zwei Banden



## Zwei Schönheiten der Türkei: die Van Katze und die Ankara Katze



Die Van-Katze ist eine wirklich schöne und reinrassige Katze, die nur im Vansee-Becken lebt. Eine andere endemische Katzenrasse ist die Ankara-Katze. Sie werden als Angorakatzen bezeichnet. Ihr wichtigstes Merkmal sind die zwei verschiedenen Augenfarben.

Van cat



Ankara cat

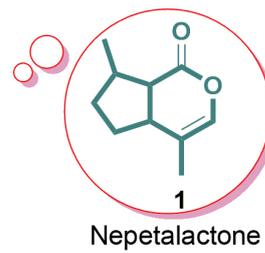
*Nepeta cataria* (catnip)

Genau wie Menschen können auch Katzen manchmal gestresst und wütend sein. So wie Menschen durch Melatonin glücklich gemacht werden können, kann der Stress von Katzen reduziert werden und ein Naturprodukt kann bei ihnen Glücksgefühle bewirken. Nepetalacton ist eine organische Verbindung, die aus der Katzenminze (*Nepeta cataria*) isoliert wurde und als Katzenlockstoff wirkt. Nepetalacton ist ein bicyclisches Monoterpen mit zehn Kohlenstoffatomen, das von Isopren abgeleitet ist. Das Molekül hat zwei kondensierte Ringe: ein Cyclopentan und ein Lacton.

Cat eating catnip in the garden

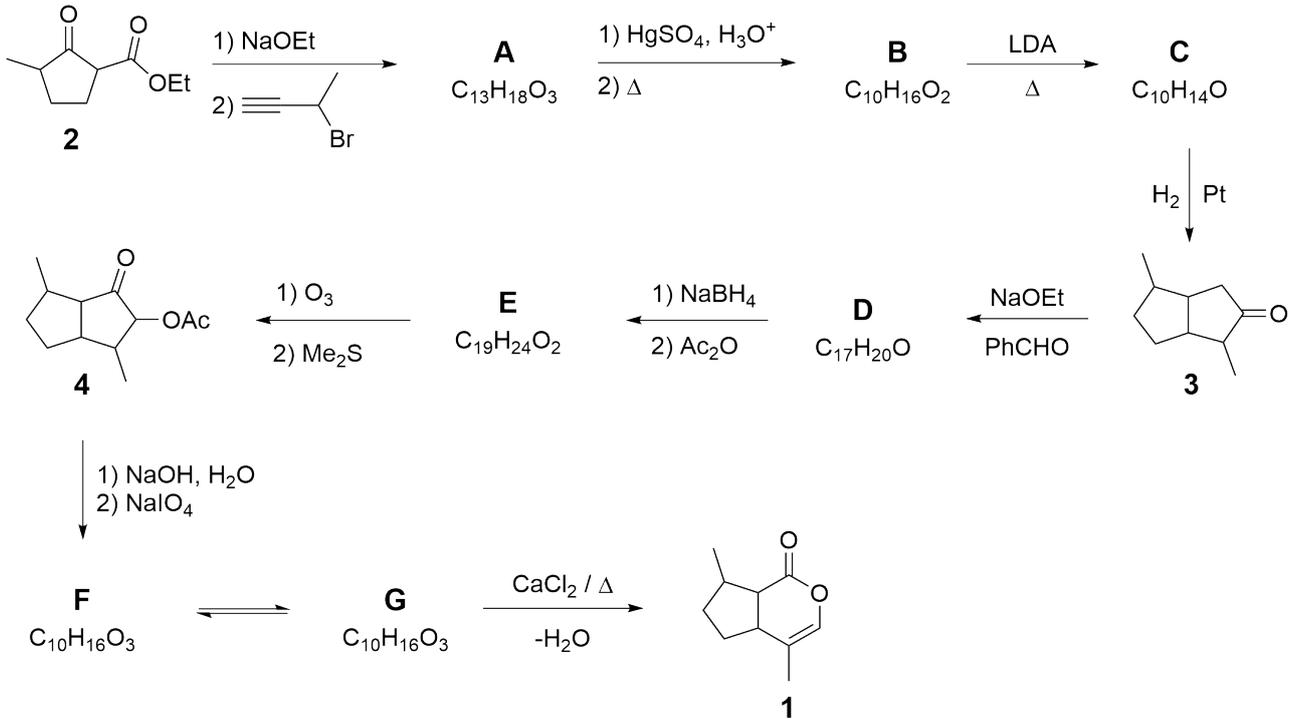


Cat's dream





## Totalsynthese von Nepetalacton:



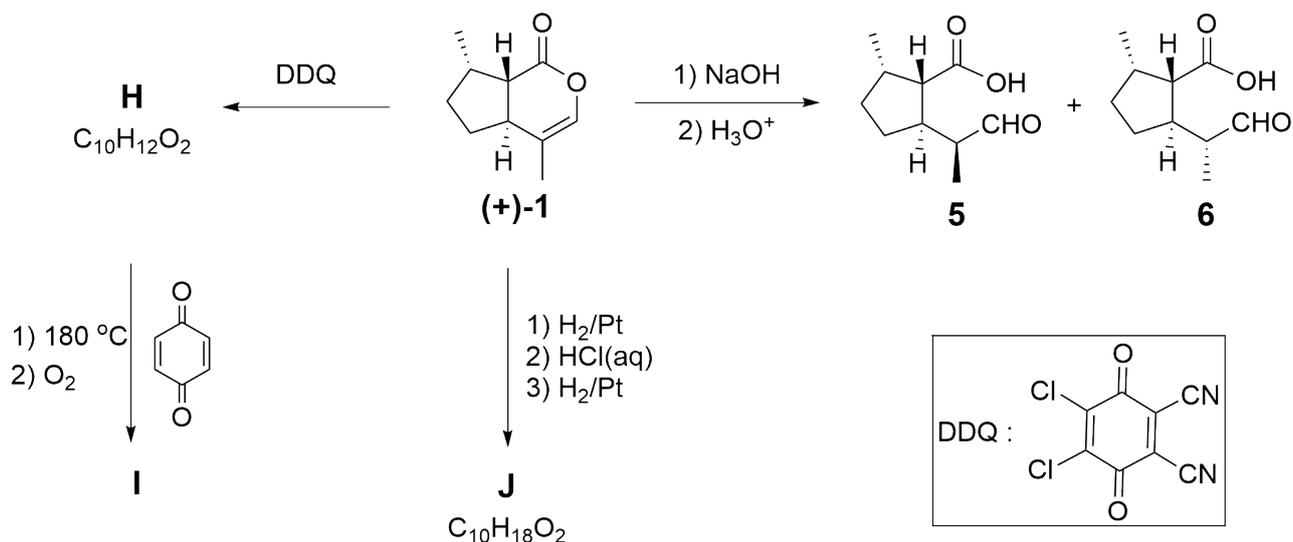
1.1 Das obige Schema zeigt die Totalsynthese von Nepetalacton. **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **A - G** ohne Berücksichtigung der Stereochemie. 14.0pt

**Hinweise:**

- Verbindung **A** hat eine starke und scharfe Bande bei 3300 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum.
- **A**, **B** and **F** sind monocyclisch, während **C**, **D**, **E** und **G** bicyclische Verbindungen sind.
- **F** hat ein Duplett bei ~ 9.8 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.



## Reaktionen von Nepetalacton:



Das obige Schema enthält einige Reaktionen vom enantiomerenreinen Isomer Nepetalacton **1**. Drei der Reaktionsprodukte (**5**, **6** und **J**) werden in der Industrie als Insektizide verwendet.

- 1.2** Welche der folgenden Aussage(n) ist / sind für die Beziehung zwischen **5** und **6** zutreffend? **Kreuzen** Sie das/die Kästchen neben der/den richtigen Antwort(n) auf dem Antwortblatt an. 4.0pt

Die Reaktion von **1** mit DDQ lässt die hoch-konjugierte Verbindung **H** entstehen. Die thermische Reaktion von Verbindung **H** mit *p*-Quinon bildet Verbindung **I** mit einer molaren Masse von 226.28 g/mol.

- 1.3** **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **H**, **I** und **J** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie. 6.0pt

**Hinweise:**

- Während der Bildung von **I** finden aufeinanderfolgende pericyclische Reaktionen und eine Oxidation (aufgrund der Anwesenheit von  $O_2$ ) statt und während der Reaktion bildet sich ein bekanntes Gas.
- J** hat eine starke und sehr breite Bande zwischen  $3300$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum.



## Zwei Schönheiten der Türkei: die Van Katze und die Ankara Katze

1.1 (14.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	



**1.2** (4.0 pt)

- Enantiomere
- Diastereomere
- identisch
- Stereoisomere

**1.3** (6.0 pt)

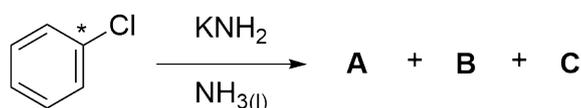
<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	



## Erzählung über ein reaktives Zwischenprodukt

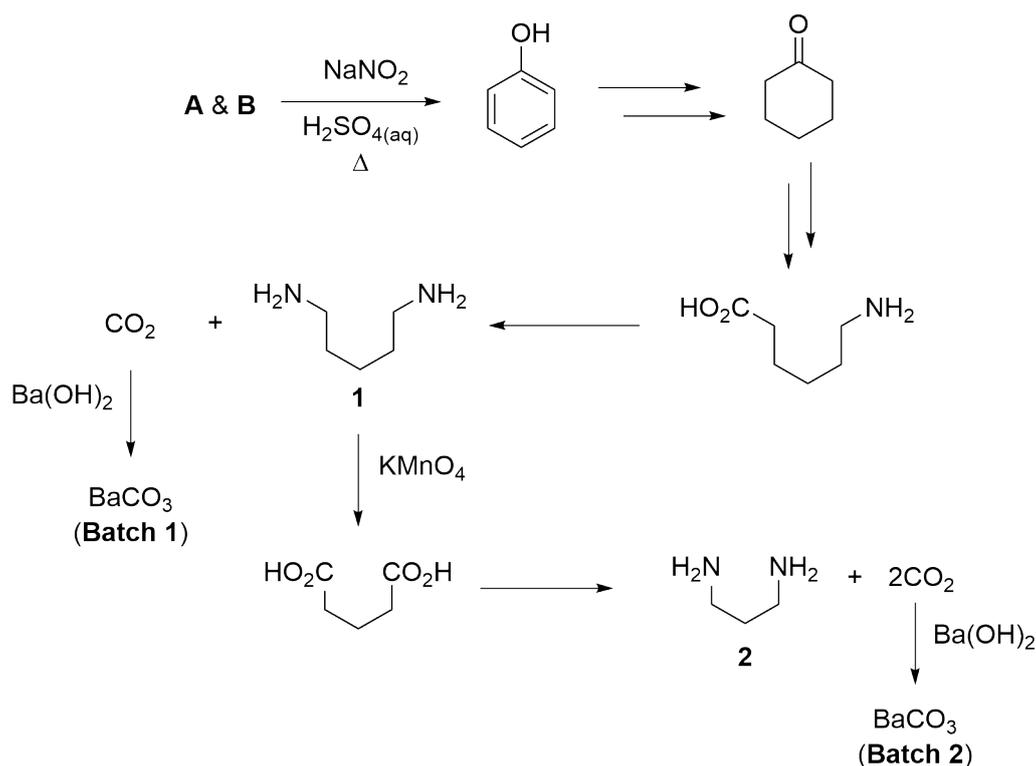
Arine sind eine spezielle Klasse reaktiver Zwischenprodukte. Die Existenz von Arinen wurde erstmalig 1953 durch John D. Roberts und seine Kollegen durch einen eleganten Versuch mit gelabelten Molekülen nachgewiesen.

In einem ihrer Experimente wurde Chlorbenzol, das in Position 1 mit radioaktivem  $^{14}\text{C}$ -gelabelt worden war, mit  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  umgesetzt. Dabei wurden in fast gleichen Mengen die isotopischen Isomere **A** und **B** zusammen mit dem anorganischen Salz **C** erhalten. Diese Reaktion verlief über die Bildung eines Arin-Zwischenprodukts **D**.



**2.1** **Zeichnen** Sie die Strukturen der Verbindungen **A**, **B** und **D**, und **schreiben** Sie die Formel von **C** auf. **Markieren** Sie soweit sinnvoll die Positionen, die  $^{14}\text{C}$ -gelabelte Kohlenstoffe enthalten können, mit einem Sternchen (\*). 7.0pt

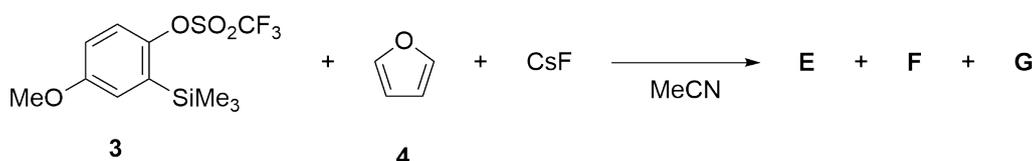
Die  $^{14}\text{C}$  gelabelten Produkte liessen sich durch ein Abbau-Experiment analysieren. (Die  $^{14}\text{C}$ -gelabelten Kohlenstoffe sind in dieser Abbildung nicht dargestellt.) Die Radioaktivität aller Zwischenprodukte und der finalen Produkte wurde untersucht.





**2.2 Kreuzen** Sie die Kästchen der Zwischenprodukte und der finalen Produkte auf dem Antwortblatt an, bei denen Sie Radioaktivität erwarten. 9.0pt

Kobayashi und Mitarbeiter entwickelten eine Fluorid-induzierte Arin-Darstellungsmethode mit dem Ziel, die Bildung von Arinen zu erleichtern. Das Arinderivat **3** wurde in Gegenwart von CsF mit Furan (**4**) umgesetzt. Dabei bildeten sich **E**, **F** und **G**.



- Elementaranalyse von **E** lieferte die folgende Zusammensetzung: 75.8% Kohlenstoff, 5.8% Wasserstoff, and 18.4% Sauerstoff.
- **E** besitzt keine mit D<sub>2</sub>O austauschbaren Protonen in der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

**2.3 Zeichnen** Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G** (ohne Berücksichtigung der Stereochemie). 8.0pt

In Abwesenheit von Nucleophilen oder Abfangreagenzien können Arine bei geeigneten Bedingungen in [2+2]-Cyclodimerisierungen oder [2+2+2]-Cyclotrimerisierungen reagieren. Wenn **3** mit einem Äquivalent CsF in MeCN umgesetzt wird, bildet sich ein Arinderivat. Dieses kann prinzipiell vier verschiedene Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukte (**H - K**) bilden.

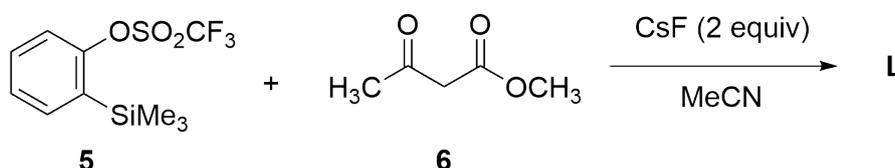
- **H** hat zwei Symmetrieebenen.
- **I** weist 21 Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf.
- **I** und **J** weisen beide eine Peak bei 318.1 in ihrem Massenspektrum auf.

**2.4 Zeichnen** Sie die Strukturen von **H - K**. 16pt

Wird **5** in Gegenwart von 2 Äquivalenten CsF bei 80 °C mit dem β-Ketoester **6** umgesetzt, wird **L** als Hauptprodukt erhalten.

Die <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR Daten von **L** in CDCl<sub>3</sub>, sind im Folgenden angegeben:

- <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- <sup>13</sup>C-NMR: δ = 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





**2.5** **Zeichnen** Sie die Struktur von **L**.

5.0pt

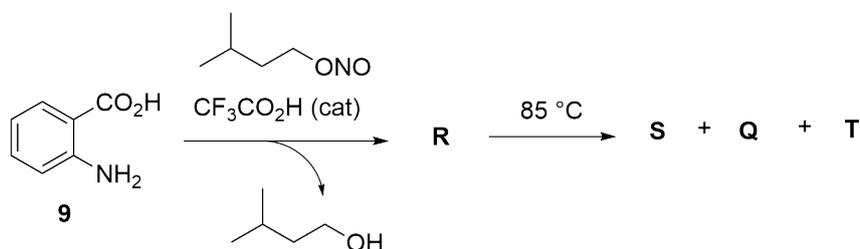
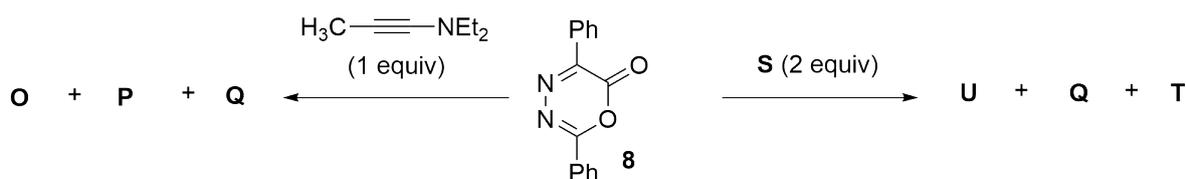
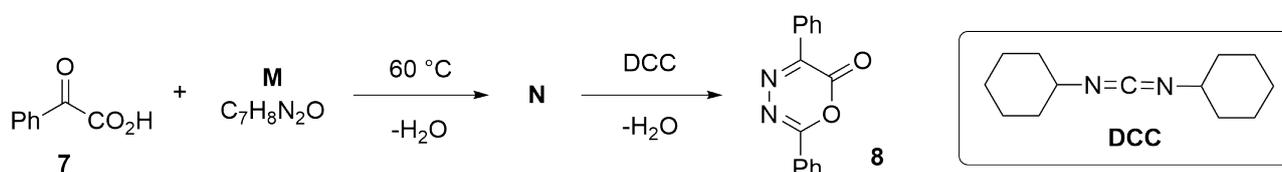
**2.6** In der Reaktion aus Aufgabe **2.5** wird CsF zugesetzt. **Kreuzen** Sie auf dem Antwortblatt die korrekten Aussagen zur Funktion des CsF an.

4.0pt

- Der  $pK_S$  Wert von HF und dem  $\beta$ -Ketoester **6** in Dimethylsulfoxid (DMSO) betragen etwa 15 bzw. 14.

Das Diazapyranderivat **8** ist erwiesenermassen ein sehr hilfreiches Reagenz für den Aufbau vielfältiger cyclischer Strukturen. Im Folgenden ist die Bildung aus Phenylglyoxyssäure (**7**) und die Nutzung in zwei verschiedenen Reaktionen dargestellt.

- **Q** und **T** sind unter Normalbedingungen Gase.
- **O** und **P** sind Konstitutionsisomere.
- **Q** besitzt keine Signale im IR-Spektrum.
- Wird 1 mol **R** auf 85 °C erhitzt, bildet sich 1 mol des reaktiven Zwischenprodukts **S**.
- Die Reaktion von **8** mit zwei Äquivalente **S** führt zu **U**, **Q** und **T**.

**Hinweis:**

equiv = Äquivalent

cat = Katalysator

**2.7** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **M - U**.

28.0pt

**Erzählung über ein reaktives Zwischenprodukt****2.1** (7.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

**2.2** (9.0 pt)

<b>Unter Berücksichtigung von A:</b> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Verbindung 1</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 1)</li><li><input type="checkbox"/> Verbindung 2</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 2)</li></ul>	<b>Unter Berücksichtigung von B:</b> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Verbindung 1</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 1)</li><li><input type="checkbox"/> Verbindung 2</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 2)</li></ul>
--	--



**2.3** (8.0 pt)

<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	

**2.4** (16.0 pt)

<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	<b>K</b>



**2.5** (5.0 pt)

**L**

**2.6** (4.0 pt)

- $\text{F}^-$  hydrolysiert die Trifluormethansulfonatgruppe ( $\text{O}_3\text{SCF}_3$ ) von **5**.
- $\text{F}^-$  attackiert die  $-\text{SiMe}_3$ -Gruppe von **5**.
- $\text{F}^-$  reagiert als Base für die Deprotonierung von **6**.
- $\text{F}^-$  reagiert als Nukleophil und attackiert den Ester von **6**.



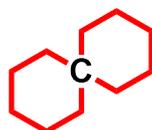
2.7 (28.0 pt)

<b>M</b>	<b>N</b>
<b>O und P</b>	<b>Q</b>
<b>R</b>	<b>S</b>
<b>T</b>	<b>U</b>



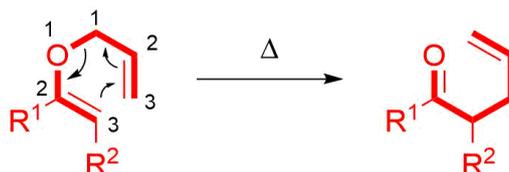
## (±)-Coerulescin

Eine Spiroverbindung ist typischerweise eine cyclische organische Verbindung, deren Ringe durch ein gemeinsames Atom wie unten gezeigt miteinander verbunden sind. Das Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Ringsystem ist ein Strukturgerüst, das Bestandteil verschiedener zytostatischer Alkaloide und synthetischer Verbindungen ist. Coerulescin (**1**) und Horsfilin sind die einfachsten Vertreter dieser Unterfamilie. Sie zeigen verschiedene biologische Aktivitäten und können auf dem unten gezeigten Weg synthetisiert werden.



Claisen-Umlagerungen, die [3,3]-sigmatrope Umlagerungen sind, sind wirkungsvolle Reaktionen, bei denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen neu ausgebildet werden. Dabei wird ein Allyl-Vinyl-Ether thermisch in eine ungesättigte Carbonyl-Verbindung gemäss dem unten gezeigten Schema umgewandelt. Wenn man Verbindung **A** erhitzt, entsteht durch eine Claisen-Umlagerung die Carbonyl-Verbindung **B**.

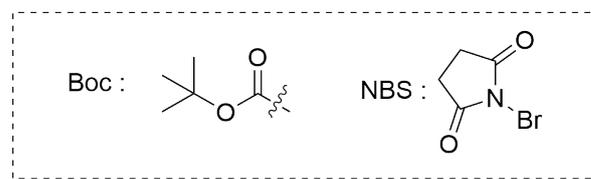
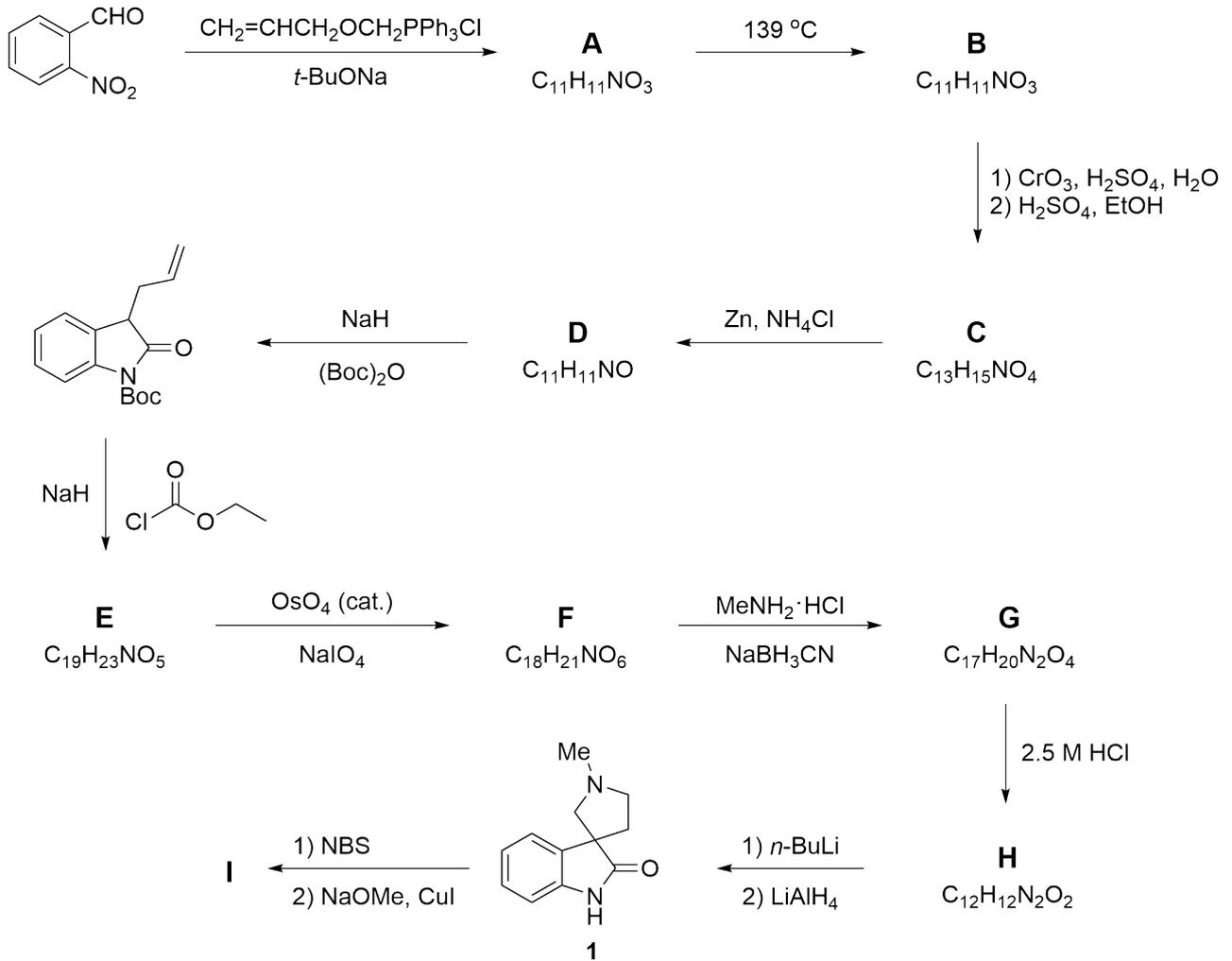
**Für diese gesamte Aufgabe können Sie die Antworten ohne stereochemische Angaben geben.**





# Q3-2

German (Switzerland)





- 3.1** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **A** und **B**. 8.0pt
- **A** ist eine nicht auftrennbare Mischung von *cis/trans*-Isomeren.
  - **B** zeigt eine IR-Absorptionsbande bei  $1726\text{ cm}^{-1}$ .

- 3.2** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **C**, **D**, **E** und **F**. 16.0pt
- **D** – **F** haben eine bicyclische Struktur.

- 3.3** **Geben** Sie die korrekte Reaktionsabfolge für die Umwandlung von **F** in **G** an. 4.0pt

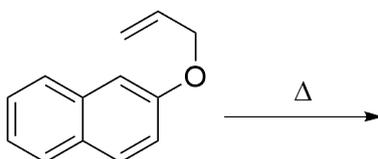
- 3.4** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **G** und **H**. Beide haben eine Spirostruktur. 8.0pt

- 3.5** **Zeichnen** Sie die Struktur des Zwischenprodukts, das im Schritt von **H** zu **Coerulescin** bei der Behandlung mit *n*-BuLi auftritt. 5.0pt

Die Behandlung von **Coerulescin** mit *N*-Bromsuccinimid ergibt das Bromderivat, das beim Erhitzen mit Natriummethoxid in Gegenwart von Cu(I)I das **Horsfilin (I)** mit 60% Ausbeute ergibt.

- 3.6** **Zeichnen** Sie die korrekte Struktur der Verbindung **I**, welche mit den folgenden ausgewählten  $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Einklang ist:  $\delta = 7.05$  (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H),  $6.78$  (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H),  $6.72$  (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 1H) ppm. 5.0pt

- 3.7** Erhitzen des Allyl-Ethers von 2-Naphthol löst eine sigmatrope Umlagerung aus. **Zeichnen** Sie die Struktur des Hauptprodukts, das sich aus dieser Reaktion isolieren lässt. 5.0pt





## (±)-Coerulestin

3.1 (8.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

3.2 (16.0 pt)

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>



**3.3** (4.0 pt)

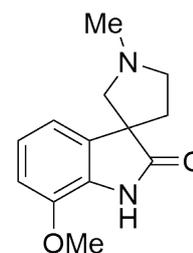
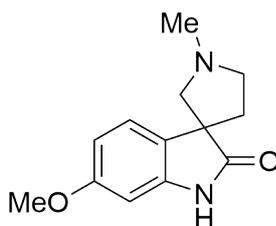
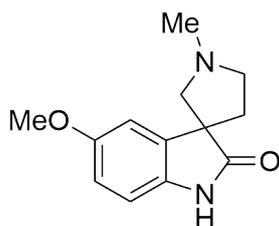
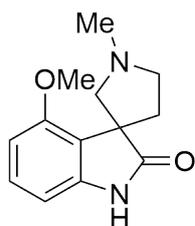
- Iminbildung, Reduktion, Amidbildung
- Amidbildung, Iminbildung, Reduktion
- Reduktion, Amidbildung, Iminbildung

**3.4** (8.0 pt)

**G**

**H**

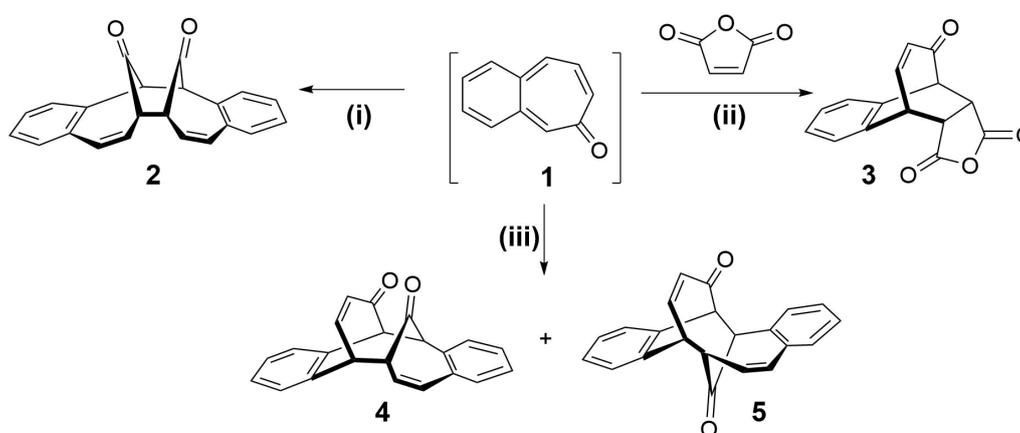
**3.5** (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



## Symmetrie zählt!

Zahlreiche Reaktionen in der organischen Chemie verlaufen über cyclische Übergangszustände und werden als pericyclische Reaktionen klassifiziert. Die Woodward-Hoffmann-Regeln, entwickelt von Robert B. Woodward und Roald Hoffmann, werden zur Erklärung stereochemischer Aspekte und der Aktivierungsenergie pericyclischer Reaktionen verwendet.



Woodward-Hoffmann-Regeln				
Anzahl von Elektronen	Elektrocyclische Reaktionen		Cycloadditionen	
	thermisch ( $\Delta$ )	photochemisch ( $h\nu$ )	thermisch ( $\Delta$ )	photochemisch ( $h\nu$ )
$4n$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	konrotatorisch (kon)	disrotatorisch	ungünstig	günstig
$4n+2$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	disrotatorisch (dis)	konrotatorisch	günstig	ungünstig

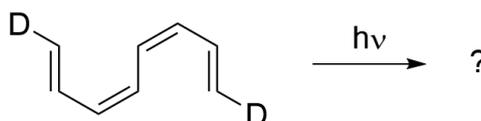
**4.1** Vervollständigen Sie die Tabelle für die Reaktionen (i) – (iii) bzw. die Produkte **2** – **5**. 12.0pt

Es gibt drei mögliche Benzotropon-Isomere. Obwohl zwei davon isoliert wurden, ist das 3,4-Benzotropon (**1**) nicht isoliert worden. Seine Instabilität wird der o-chinoiden Struktur von **1** zugeschrieben, da diese kein Sextett-Elektronensystem im Benzenring besitzt.

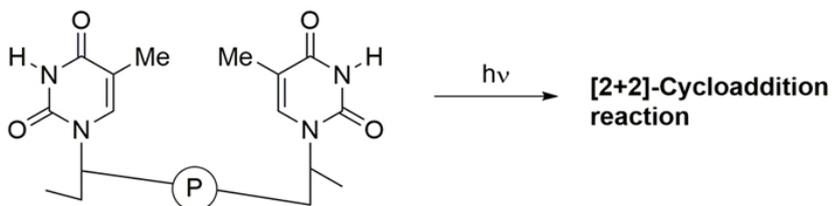
**4.2** Zeichnen Sie die Strukturen der stabilen Benzotropon-Isomere **A** (mit 6 Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum) und **B** (mit 11 Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum). 6.0pt



- 4.3 Wird das folgende Tetraen unter photochemischen Bedingungen umgesetzt, können sich nach den Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrie-erlaubte Produkte mit drei verschiedenen Ringgrößen bilden. **Kreuzen** Sie in jeder Zeile die richtige Struktur an. 6.0pt



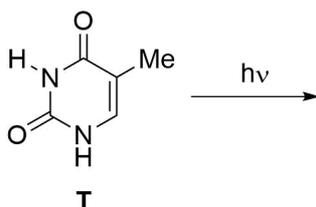
Prof. Dr. Aziz Sancar



Der Nobelpreis für Chemie 2015 wurde gemeinsam an den türkischen Wissenschaftler Aziz Sancar, den schwedischen Wissenschaftler Tomas Lindahl und den amerikanischen Wissenschaftler Paul Modrich für ihre "mechanistischen Studien zur DNA-Reparatur" verliehen.

UV-Licht, das auf die Haut eines Menschen fällt, kann bei Pyrimidinbasen in der DNA eine photochemische **[2+2]-Cycloaddition** (siehe Abbildung oben) auslösen, die die DNA schädigt, was letztlich zu Hautkrebs führen kann. Die Forschung von Professor Aziz Sancar konzentrierte sich auf den DNA-Reparaturmechanismus für diese Art von Schäden.

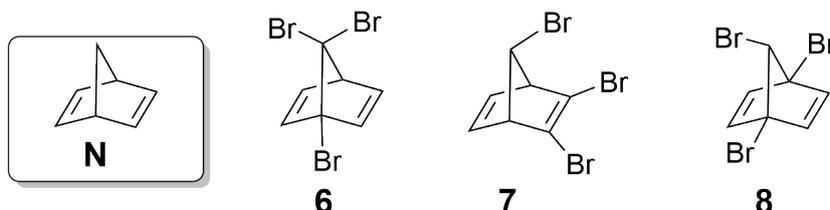
Thymin ist eine der Nucleobasen, die eine solche photochemische Reaktion durch UV-Licht eingehen kann. Nehmen wir an, wir hätten eine Lösung von freiem Thymin, die einer UV-Bestrahlung ausgesetzt wurde.



- 4.4 **Zeichnen** Sie unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie die Strukturen **aller möglichen Produkte** dieser Reaktion zwischen zwei freien Thyminmolekülen. **Umkreisen** Sie die chirale/n Verbindung/en. Beachten Sie, dass nur C=C-Bindungen an der Reaktion beteiligt sind. 16.0pt



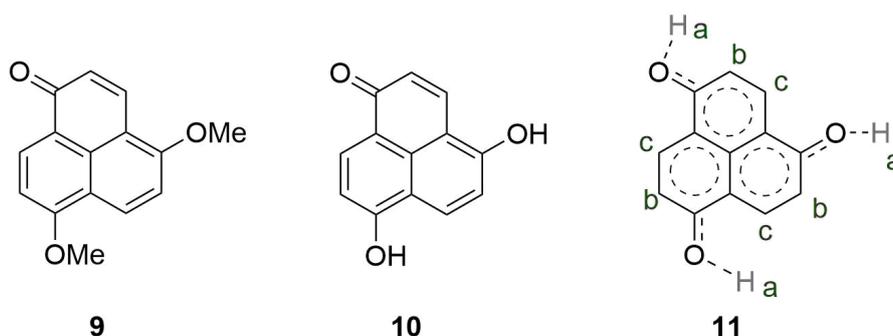
Eine Reihe halogenerter Derivate von Norbornadien (**N**) sind in der Literatur bekannt. Tribromnorbornadien ( $C_7H_5Br_3$ ) besitzt sechs achirale (meso) Isomere. Drei dieser Isomere sind hier als **6**, **7** und **8** gezeigt.



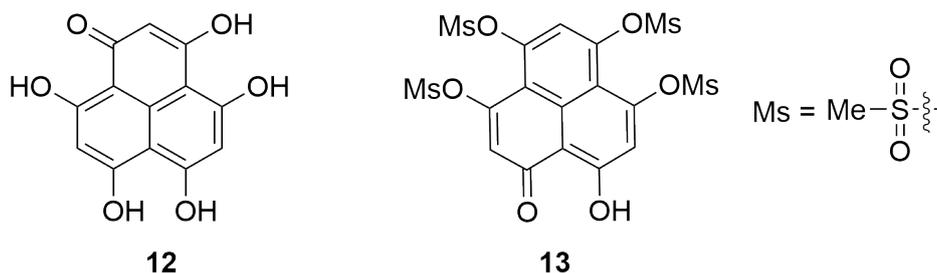
**4.5** Wie viele Signale erwarten Sie in den  $^{13}C$ -NMR Spektren der Isomere **6**, **7** und **8**? 9.0pt  
**Füllen** Sie die folgenden Kästchen aus.

**4.6** **Vervollständigen** Sie die Strukturen der neben **6** – **8** verbleibenden anderen 9.0pt  
achiralen (meso) Tribromnorbornadienisomere ( $C_7H_5Br_3$ ) (**C**, **D** und **E**).

Das NMR-Spektrum des Ethers **9** ist komplex. Die zwei MeO-Gruppen sind verschieden, ebenso wie alle Wasserstoffatome an den Ringen. Diphenol **10** hingegen hat ein sehr einfaches NMR-Spektrum mit nur drei Arten von Protonen (als a, b und c bezeichnet). Die vernünftig "gemittelte" Struktur **11** begründet dies mit Resonanz und Symmetrie.



**4.7** Wie viele Signale erwarten Sie in den  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR Spektren von **12** und **13**? 8.0pt



**Symmetrie zählt!****4.1** (12.0 pt)

Reaktion	Produkt	[? + ?] Cycloaddition	$\Delta$ oder $h\nu$
<b>i</b>	<b>2</b>		
<b>ii</b>	<b>3</b>		
<b>iii</b>	<b>4</b>		
	<b>5</b>		

**4.2** (6.0 pt)**A****B**



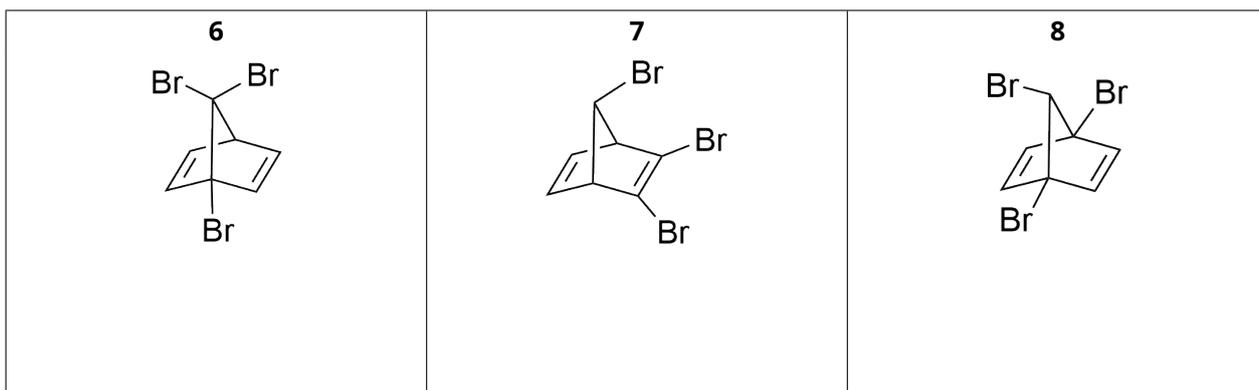
4.3 (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

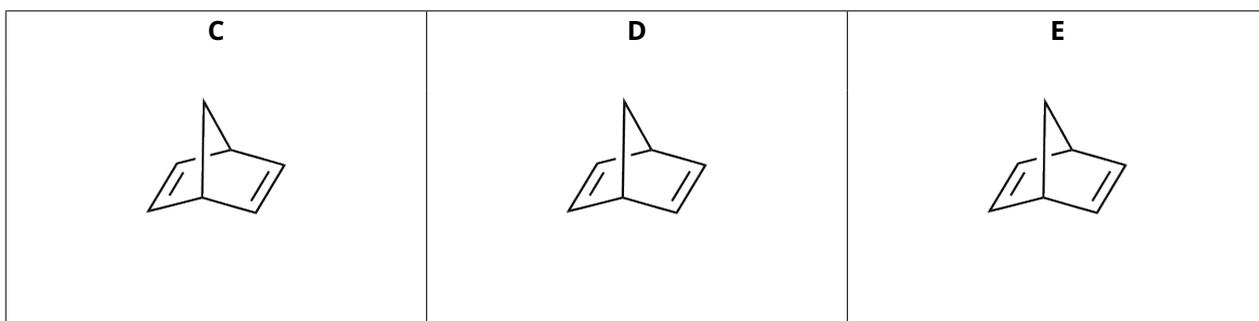
4.4 (16.0 pt)



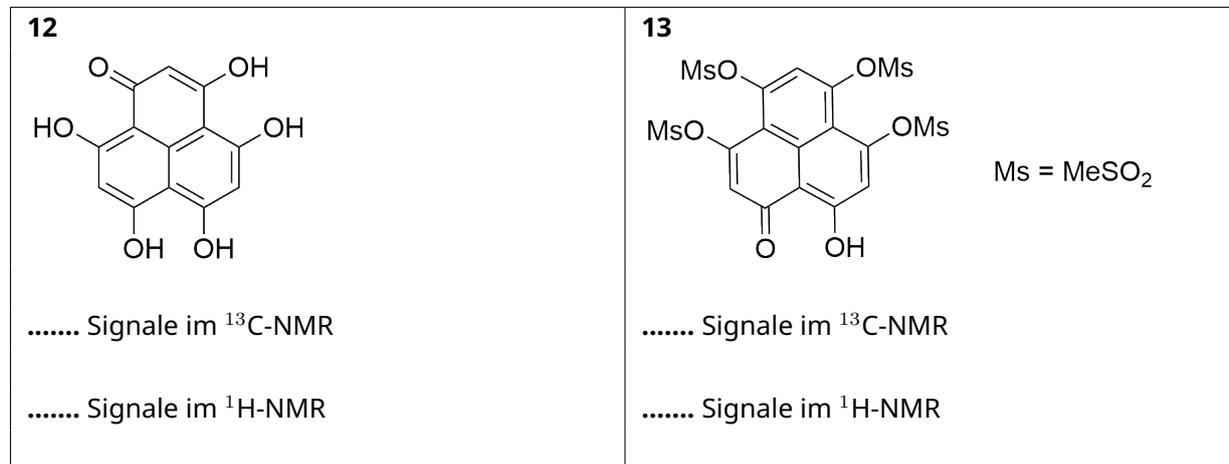
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

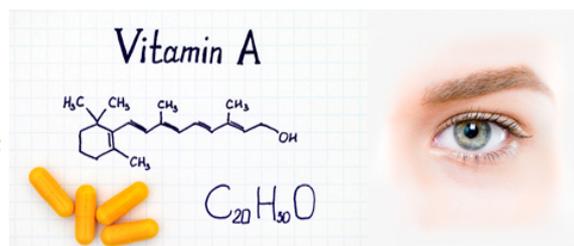


4.7 (8.0 pt)





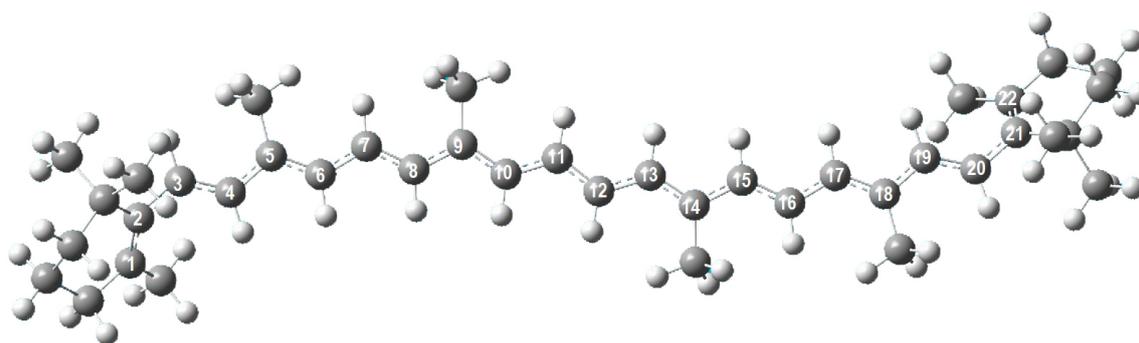
## Konya, Karotten und $\beta$ -Carotin



Mevlana (Rumi) war ein bedeutender Mystiker, Gelehrter und Sufi-Dichter, der im 13. Jahrhundert in Konya lebte. Für die Chemie ist Konya insofern von Bedeutung, dass die Stadt 65% der Karottenproduktion des Landes liefert, aus denen wichtige Vitamine (wie das Vitamin A) gewonnen werden können.

Karotten sind eine wichtige Quelle von  $\beta$ -Carotin, welches dem Gemüse seine orange Farbe verleiht.  $\beta$ -Carotin ist ein in Pflanzen natürlich vorkommendes rot-oranges Pigment, und spielt im Stoffwechsel als Provitamin-A-Carotinoid eine wichtige Rolle. Im Körper wird es zu Vitamin A umgesetzt, welches für Wachstum und Entwicklung, das Immunsystem sowie den Sehsinn eine essentielle Rolle spielt.

$\beta$ -Carotin besitzt ein Polyen-Grundgerüst mit einer Kette aus 22 Kohlenstoffatomen. Diese Kette kann als konjugiertes  $\pi$ -System mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen betrachtet werden. Das experimentell bestimmte Absorptionsmaximum ( $\lambda_{max}$ ) liegt bei 455 nm. Wir wollen zunächst annehmen, dass alle Bindungen zwischen  $C_1$  und  $C_{22}$  ein konjugiertes  $\pi$ -System bilden. Dieses System besitzt 22  $\pi$ -Elektronen (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Darstellung der Struktur von  $\beta$ -Carotin im Kugel-Stab-Modell. Graue und weiße Kugeln stellen Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome dar. Die nummerierten Kohlenstoffatome bezeichnen das lineare, konjugierte  $\pi$ -System des Moleküls.

In erster Näherung bewegen sich die Elektronen in den  $C-2p_z$ -Orbitalen, die senkrecht auf der Molekülebene stehen, über das gesamte  $\pi$ -System, ohne dabei miteinander zu interagieren. Sie können somit als unabhängige Teilchen beschrieben werden, die in einem eindimensionalen Kasten (dem Molekül) eingeschlossen sind. Somit lassen sich die  $\pi$ -Elektronen hier mit dem einfachen Modell des **Teilchens in einem eindimensionalen Kasten** beschreiben.

Die Wellenfunktionen sowie die quantisierten Energieniveaus für ein Elektron, das sich in einem eindimensionalen Kasten bewegt, sind durch Gleichungen 1 und 2 gegeben:



$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (\text{Gl.1})$$

wobei  $n$  die Quantenzahl ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ ) und  $L$  die Länge des Kastens bezeichnen.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Gl.2})$$

Für ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten kann die Wellenfunktion – im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen – als Produkt der eindimensionalen Wellenfunktionen ausgedrückt werden. Die Energien ergeben sich dann als Summe der 1D-Energien. Für ein Teilchen in einem rechteckigen zweidimensionalen Kasten werden die Energieniveaus beschrieben durch:

$$E_{n_x, n_y} = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \cdot \frac{h^2}{8m_e} \quad (\text{Gl.3})$$

wobei  $n_x$  und  $n_y$  die Quantenzahlen des Systems (ganze, positive Zahlen) beschreiben.  $L_x$  und  $L_y$  sind die Längen des Kastens in x- bzw. y-Richtung.

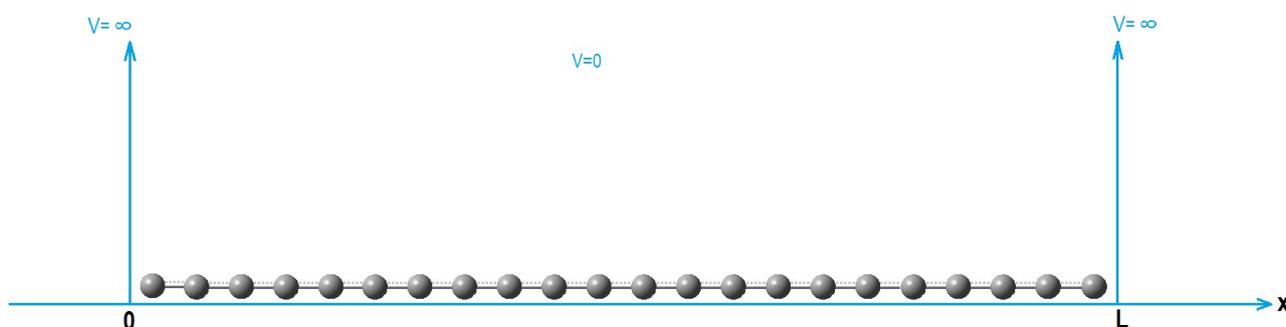
**5.1** Welche beiden der folgenden Aussagen sind korrekt? **Kreuzen** Sie diese auf dem Antwortblatt an. 13.0pt

**Das  $\beta$ -Carotin-Molekül weist eine orangene Farbe auf, da...:**

- i) ...es Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.
- ii) ...der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang durch Absorption eines IR-Photons induziert wird.
- iii) ...die Energiedifferenz zwischen dem 22. und dem 23. Energieniveau der Energie eines IR-Photons orangener Wellenlänge entspricht.
- iv) ...es grün-blaues Licht absorbiert und rot-gelbes Licht durchlässt.
- v) ...es im UV-Vis-Bereich absorbiert, weil das Molekül kein Gesamtdipolmoment aufweist.

Auch wenn dies die Realität nicht vollständig beschreibt, wollen wir im Folgenden annehmen, dass das konjugierte  $\pi$ -System im  $\beta$ -Carotin linear ist und mit dem Modell eines Teilchens im eindimensionalen Kasten beschrieben werden kann (Abbildung 2). In diesem Fall kann die Länge des Kastens abgeschätzt werden als  $L = 1.40 \cdot n_C$  (in Å), wobei  $n_C$  die Anzahl der Kohlenstoffatome im konjugierten  $\pi$ -System beschreibt.

**Nutzen Sie diese Annahmen zum Bearbeiten der Aufgabenteile 5.2 – 5.6.**

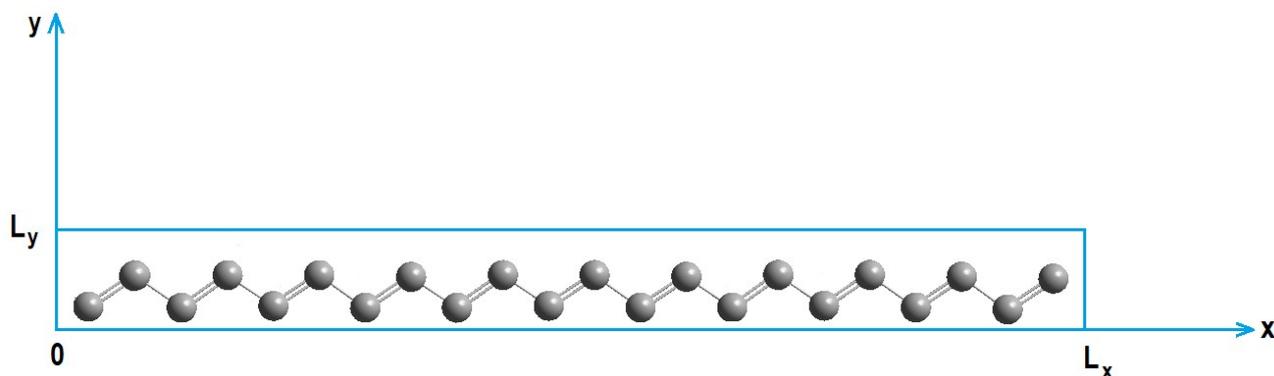


**Abbildung 2.** Schematische Darstellung des konjugierten  $\pi$ -Systems im  $\beta$ -Carotin als Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge  $L$ .



5.2	<b>Berechnen</b> Sie die Energien (in J) der niedrigsten beiden Energieniveaus.	13.0pt
5.3	<b>Zeichnen</b> Sie die Wellenfunktionen der niedrigsten beiden Energieniveaus. Achten Sie auf eine vollständige Beschriftung der x-Achse.	15.0pt
5.4	<b>Zeichnen</b> Sie das Energieniveau-Diagramm für alle Zustände bis $n = 4$ . Achten Sie dabei auf die korrekten relativen Abstände.	8.0pt
5.5	<b>Berechnen</b> Sie die gesamte $\pi$ -Energie (in J) des Moleküls.	12.0pt
5.6	<b>Berechnen</b> Sie die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau stattfindet.	10.0pt

Nutzen Sie das Modell eines Teilchens im zweidimensionalen Kasten zur Lösung der Aufgabenteile 5.7 – 5.8.



**Abbildung 3.** Schematische Darstellung der Kohlenstoffatome konjugierten  $\pi$ -Systems im  $\beta$ -Carotin in einem zweidimensionalen Kasten.

Wir nehmen nun an, dass das gesamte  $\pi$ -System aus Doppelbindungen besteht, die alle in *trans*-Geometrie angeordnet sind (Abbildung 3). Die Bewegung der  $\pi$ -Elektronen kann nun mit dem Modell eines Teilchens in einem zweidimensionalen Kasten der Dimensionen  $L_x = 26.0 \text{ \AA}$  und  $L_y = 3.0 \text{ \AA}$  beschrieben werden.

5.7	<b>Berechnen</b> Sie die Energien (in J) des höchsten besetzten sowie des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus. <b>Berechnen</b> Sie zudem die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen diesen beiden Energieniveaus stattfindet.	17.0pt
-----	---	--------



# Q5-4

German (Switzerland)

- 5.8** **Berechnen** Sie die den Wert für  $L_x$  (in Å), der erforderlich wäre, um das experimentell beobachtete Absorptionsmaximum  $\lambda_{max} = 455$  nm zu erhalten, wenn  $L_y$  auf 3.0 Å fixiert wird. (Nehmen Sie hierfür an, dass die Quantenzahlen von HOMO und LUMO identisch zum Aufgabenteil 5.7 sind.) 12.0pt



## Konya, Karotten und $\beta$ -Carotin

5.1 (13.0 pt)

- |  |                                       |                                      |  |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> a) i und ii   | <input type="checkbox"/> b) i und iii | <input type="checkbox"/> c) i und iv | <input type="checkbox"/> d) i und v    |
| <input type="checkbox"/> e) ii und iii | <input type="checkbox"/> f) ii und iv | <input type="checkbox"/> g) ii und v | <input type="checkbox"/> h) iii und iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii und v  | <input type="checkbox"/> k) iv und v  |                                      |  |

5.2 (13.0 pt)

Rechnung:

5.3 (15.0 pt)



**5.4** (8.0 pt)

**5.5** (12.0 pt)



**5.6** (10.0 pt)

Rechnung:

**5.7** (17.0 pt)

Rechnung:



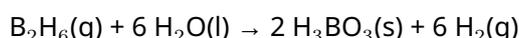
**5.8** (12.0 pt)



## Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

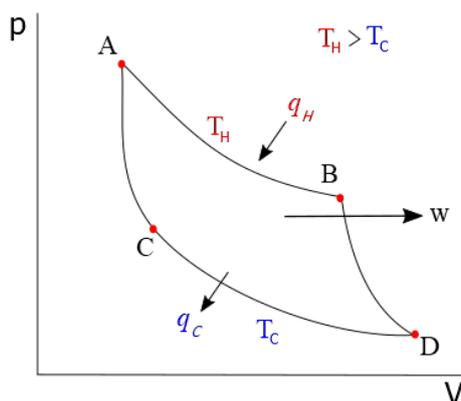
### Teil 1

In einem hypothetischen Universum nimmt eine unbekannte Menge von Diboran an der folgenden Reaktion teil:



Nehmen Sie an, dass in diesem hypothetischen Universum das in dieser Reaktion erhaltene  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$  bei 300 K vollständig sublimiert vorliegt. Die für die Sublimation nötige Energie wurde durch die Arbeit gewonnen, die **ein Zyklus** einer idealen Wärmekraftmaschine freigesetzt hat. Dabei fließt ein Mol eines monoatomaren idealen Gases durch den Zyklus, welcher im untenstehenden Druck ( $p$ ) - Volumen ( $V$ ) - Diagramm beschrieben wird:

- A  $\rightarrow$  B: isotherme, umkehrbare Ausdehnung, in welcher 250 J durch Wärmeübertragung ( $q_H$ ) von einer Wärmequelle bei 1000 K ( $T_H$ ) aufgenommen werden.
- B  $\rightarrow$  D: reversible adiabatische Ausdehnung.
- D  $\rightarrow$  C: isotherme, umkehrbare Kompression bei einer Temperatur von 300 K ( $T_C$ ), bei der eine Wärmemenge ( $q_C$ ) einer Wärmesenke zugeführt wird.
- C  $\rightarrow$  A: reversible adiabatische Kompression.



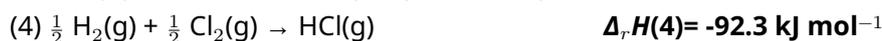
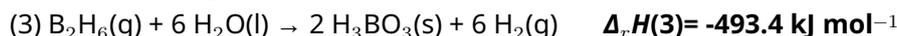
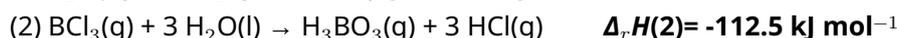
Nach der Wärmeübertragung wird die restliche Energie ( $w$ ) in Form von Arbeit freigesetzt. So hängen  $q_H$  und  $q_C$  folgendermassen von  $T_C$  und  $T_H$  ab:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Der Wirkungsgrad dieses Zyklus wird berechnet, indem die freigesetzte Energie des Zyklus ( $w$ ) durch die aufgenommene Wärmemenge ( $q_H$ ) dividiert wird.



Gegeben sind die Enthalpieänderungen der folgenden Reaktionen bei 300 K:



**6.1 Berechnen** Sie die molare Sublimationsenthalpie (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bei 300 K. 5.0pt

**6.2 Berechnen** Sie die  $\Delta_r U$  (innere Energie) in  $\text{kJ mol}^{-1}$  bei 300 K für die Reaktionen (1), (2), (3) und (4), welche oben angegeben wurden (nehmen Sie ideales Gasverhalten in jeder Reaktion an) 12.0pt

**6.3 Berechnen** Sie die Arbeit ( $|w|$ ) in J, die durch die Wärmekraftmaschine freigesetzt wird und die Wärmemenge ( $|q_C|$ ) in J, die in die Wärmesenke abgegeben wird. 6.0pt

**6.4 Berechnen** Sie den Wirkungsgrad der oben beschriebenen Wärmekraftmaschine. 3.0pt

**6.5 Berechnen** Sie die Entropieänderung ( $\Delta S$ ) in  $\text{J K}^{-1}$  für die Prozesse  $A \rightarrow B$  und  $D \rightarrow C$  der Wärmekraftmaschine. 6.0pt

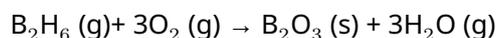
**6.6 Berechnen** Sie die Änderung der freien Enthalpie / Gibbs-Energie ( $\Delta G$ ) in J für die Prozesse  $A \rightarrow B$  und  $D \rightarrow C$  der Wärmekraftmaschine. 6.0pt

**6.7 Berechnen** Sie das Verhältnis des Druckes zwischen dem Zustand A und dem Zustand B im Zyklus (Standarddruck 1 bar). 5.0pt

**6.8 Berechnen** Sie die Menge von  $\text{H}_2(\text{g})$  (in Mol), die während der Herstellung von Borsäure pro Zyklus freigesetzt wird. 3.0pt

## Teil 2

Interstellare Reisen können durchgeführt werden, indem Diboran als Raketentreibstoff verwendet wird. Die Verbrennung von Diboran ist unten angegeben:



Die Verbrennung von Diboran wird versuchsweise in einem geschlossenen Gefäß von 100 L durchge-



führt. Die Gleichgewichtsbedingungen wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet.

	8930 K	9005 K
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	0.38 mol	0.49 mol
H <sub>2</sub> O (g)	0.20 mol	0.20 mol

Der Partialdruck von O<sub>2</sub> (g) wird bei 1 bar stabilisiert und bei allen Bedingungen konstant gehalten. Nehmen Sie an, dass in diesem hypothetischen Universum:

- $\Delta_r S^\circ$  und  $\Delta_r H^\circ$  temperaturunabhängig sind.
- die molare Standardentropie ( $S^\circ$ ) von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) druckunabhängig ist.
- alle gasförmigen Stoffe als ideale Gase angenommen werden können.
- alle Stoffe im gleichen Zustand bleiben, d.h. ohne weitere Zersetzung vor oder nach der Reaktion, bei allen möglichen Temperaturen.

**6.9 Berechnen** Sie  $K_c$  und  $K_p$  bei 8930 K und 9005 K. 8.0pt

**6.10 Berechnen** Sie  $\Delta_r G^\circ$  der Reaktion in  $\text{kJ mol}^{-1}$  bei 8930 K und 9005 K. Falls sie  $K$  nicht berechnen konnten, verwenden Sie  $K(8930 \text{ K}) = 2$ ,  $K(9005 \text{ K}) = 0.5$ . 6.0pt

**6.11 Berechnen** Sie  $\Delta_r G^\circ$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta_r H^\circ$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), und  $\Delta_r S^\circ$  (in  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) der Verbrennungsreaktion bei 298 K. Falls Sie  $K_p$  nicht berechnen konnten, verwenden Sie  $K_p(8930 \text{ K}) = 2$ ,  $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$ . 6.0pt

**6.12 Kreuzen** Sie die korrekte Antwort auf dem Antwortblatt an, indem Sie angeben, ob die Verbrennungsreaktion bei den gegebenen Temperaturen T unter Standarddruck (1 bar) spontan ist. 8.0pt

**6.13 Berechnen** Sie  $\Delta_f H$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) und  $S^\circ$  (in  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) von H<sub>2</sub>O(g), indem Sie die Werte der untenstehenden Tabelle verwenden. ( $\Delta_f H$  = Bildungsenthalpie,  $S^\circ$  = Standardentropie)  
(Falls Sie  $\Delta_r H^\circ$  und  $\Delta_r S^\circ$  der Verbrennungsreaktion nicht berechnen konnten, gehen Sie von  $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  aus.) 6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	$S^\circ$ (298 K)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	36.40 $\text{kJ mol}^{-1}$	0.23 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O <sub>2</sub> (g)	0.00 $\text{kJ mol}^{-1}$	0.16 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1273 $\text{kJ mol}^{-1}$	0.05 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



## Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

**6.1** (5.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

**6.2** (12.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

**6.3** (6.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:



**6.4** (3.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

**6.5** (6.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

**6.6** (6.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:



**6.7** (5.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

**6.8** (3.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:



**6.9** (8.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:



**6.10** (6.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

**6.11** (6.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:



**6.12** (8.0 pt)

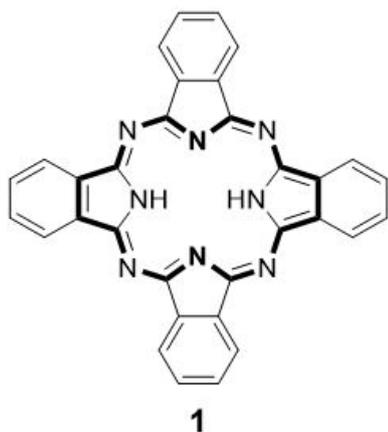
	Spontan	Nicht spontan
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**6.13** (6.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:



## Phthalocyanine

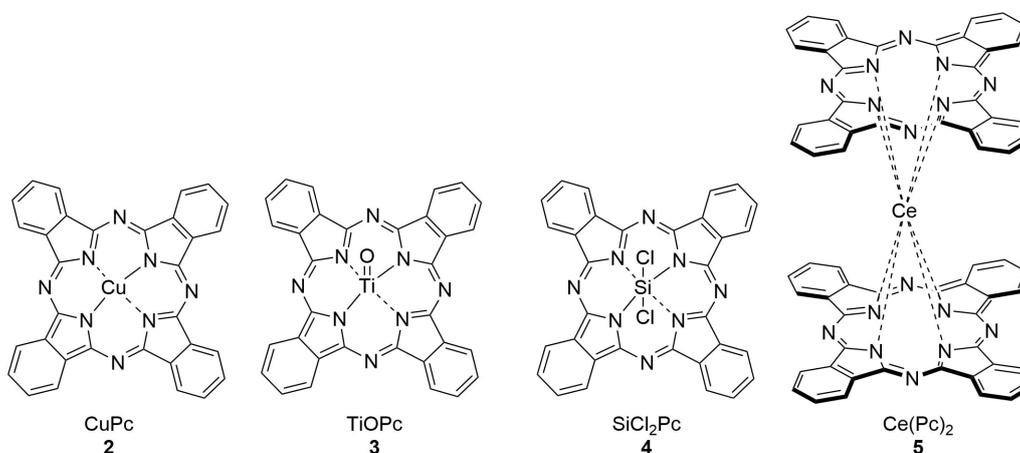


*Emeritus Professor Özer  
Bekaroğlu*

Die Bezeichnung Phthalocyanine (Pc) stammt vom griechischen *naphthas* (Bergöl, Erdöl) und *cyaneos* (schwarzblau). Der türkische Wissenschaftler Özer Bekaroğlu gilt als Pionier der Phthalocyaninchemie in der Türkei.

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H<sub>2</sub>Pc) ist eine große macrocyclische Verbindung mit der Formel (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

**7.1** Wie viele  $\pi$ -Elektronen befinden sich in der dick gezeichneten Region des H<sub>2</sub>Pc 4.0pt  
Moleküls **1** (oben gezeigt)?





Pcs mit einem oder mehreren Metallionen werden Metallo-Phthalocyanine (MPc) genannt. Man findet verschiedene Geometrien wie oben gezeigt.

**7.2** **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortblatt mit den Koordinationszahlen der Zentralionen in **2 - 5**. 8.0pt

**7.3** **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortblatt mit den Oxidationszahlen der Metallatome (Cu, Ti und Ce) in **2, 3** bzw. **5**. 6.0pt

**7.4** **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortblatt mit den Geometrien der Verbindungen **2 - 5**. 8.0pt

**7.5** **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortblatt mit den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **2 - 5**. 8.0pt

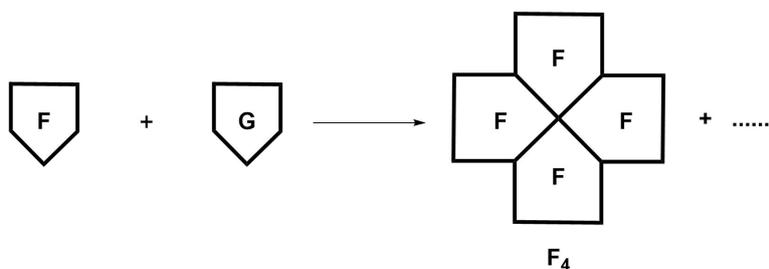
- Schreiben Sie "p" für paramagnetisch und "d" für diamagnetisch.

**7.6** **Schreiben** Sie die Elektronenkonfiguration des Si-Ions in Verbindung **4** auf. 14.0pt  
**Geben** sie alle möglichen Quantenzahlen für 2p-Elektronen in seinem Grundzustand an.

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H<sub>2</sub>Pc) wird im Allgemeinen durch Cyclotetramerisierung von Phthalonitrilen gebildet. Pcs mit unterschiedlichen Substituenten werden asymmetrisch genannt. Sie können durch statistische Cyclisierung zweier verschiedener Phthalonitrile gebildet werden. Diese Methode hat keine Selektivität. Das Produkt ist daher eine Mischung aller möglichen Isomere.

**7.7** **Zeichnen** Sie die möglichen Produkte einer solchen statistischen Cyclisierung von **F** und **G**. Bezeichnen Sie allfällige Stereoisomere mit *cis*- oder *trans*-. 19.0pt

- **F** und **G** stellen zwei verschiedene symmetrische Phthalonitrile dar.
- Eines der Produkte ist das unten gezeigte **F<sub>4</sub>**.
- Zeichnen Sie die anderen Produkte in ähnlicher Weise wie **F<sub>4</sub>**.



Pcs werden wegen ihrer starken Absorption im sichtbaren Bereich mit hohen molaren Absorptionskoeffizienten als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Therapie (PDT) zur Krebsbekämpfung eingesetzt. PDT hat drei essentielle Komponenten: **Photosensibilisator**, Licht und Sauerstoff. Keine davon ist für sich genommen schädlich, zusammen initiieren sie jedoch eine photochemische Reaktion. Diese



führt zur Bildung von zelltoxischem Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ), der Krebszellen zerstören kann.

Multiplizität  $\rightarrow$   $^1\text{O}_2$

- Die Multiplizität eines Zustandes wird definiert als  $2S + 1$
- Sind zwei Spins parallel ( $\uparrow\uparrow$ ), ist  $S = 1$ . Sind sie antiparallel ( $\uparrow\downarrow$ ), ist  $S = 0$ .

**7.8** **Zeichnen** Sie das MO-Diagramm des energieärmsten Singulett-Zustandes von Disauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) und bestimmen Sie die Bindungsordnung.  
• Es gibt keine ungepaarten Elektronen in diesem Zustand!

12.0pt

**7.9** Mit Licht der Wellenlänge 1270 nm kann Triplett-Sauerstoff zum Singulett-Sauerstoff angeregt werden. **Berechnen** Sie die für diesen Vorgang erforderliche Energie in kJ/mol.

6.0pt



## Phthalocyanine

7.1 (4.0 pt)

Anzahl der  $\pi$ -Elektronen in  $H_2Pc$ :

7.2 (8.0 pt)

Zentralion	Kupferion	Titanion	Siliziumion	Cerion
Koordinationszahl				

7.3 (6.0 pt)

Metall in Verbindung	2	3	5
Oxidationszahl			

7.4 (8.0 pt)

Geometrie	Verbindung
oktaedrisch	
quadratisches Prisma	
quadratisch pyramidal	
quadratisch planar	





7.7 (19.0 pt)

Produkte:



**7.8** (12.0 pt)

MO Diagramm:

Bindungsordnung:

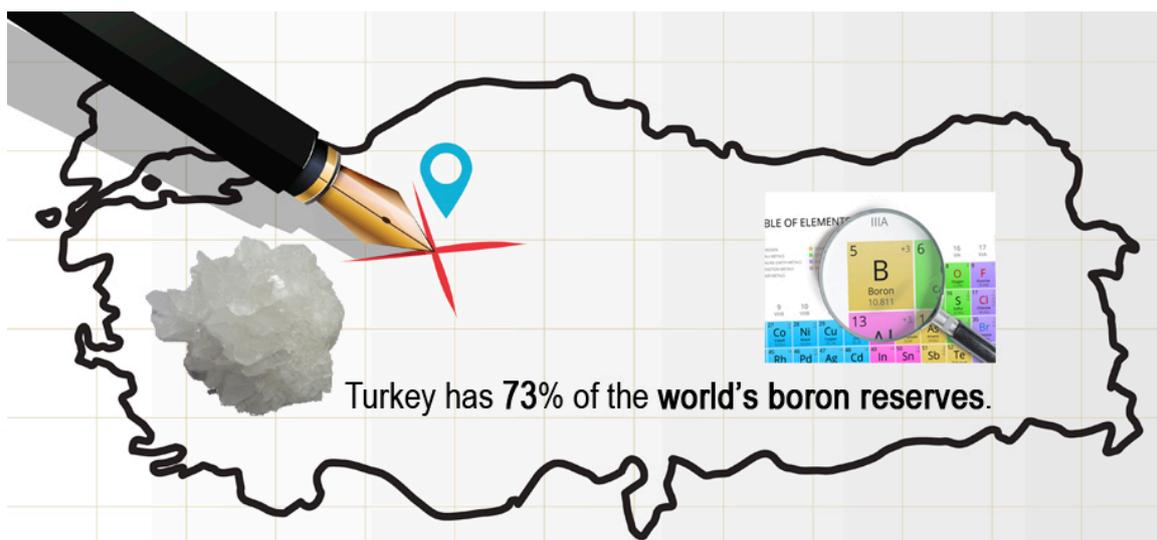
**7.9** (6.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

Energie = ..... kJ/mol



## Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung



Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) und Amminboran ( $\text{BNH}_6$ ) sind die am besten erforschten Materialien zur Wasserstoffspeicherung.

Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ist ein borhaltiges Mineral, das in der Türkei durch die ETI Mining Company abgebaut wird.  $\text{NaBH}_4$  kann durch die Reduktion von wasserfreiem Borax mit elementarem Natrium unter hohen Wasserstoffdrücken in der Gegenwart von Siliziumdioxid (Silica) bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt werden. Dies ist als Bayer-Prozess bekannt. In diesem Prozess wird der gesamte Wasserstoff in Form von  $\text{NaBH}_4$  gespeichert.

Amminboran ( $\text{BNH}_6$ ) kann durch die Reaktion von  $\text{NaBH}_4$  mit Ammoniumsulfat in trockenem Tetrahydrofuran (THF) bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  synthetisiert werden (**Hinweis:** Die Synthese von  $\text{BNH}_6$  muss in einem Abzug durchgeführt werden, da ein leicht entzündliches Gas als eines der Nebenprodukte entsteht).

Während  $\text{NaBH}_4$  eine ionische Verbindung ist, handelt es sich bei Amminboran um ein Lewis-Säure-Base-Addukt.

**8.1 Formulieren** Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von  $\text{NaBH}_4$  aus wasserfreiem Borax. 3.0pt

**8.2 Formulieren** Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Amminboran aus  $\text{NaBH}_4$ . 3.0pt

**8.3 Zeichnen** Sie die räumliche Struktur des  $\text{BH}_4^-$ -Ions und des  $\text{BNH}_6$ -Moleküls. 4.0pt

**8.4 Berechnen** Sie den Wasserstoffgehalt von  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{BNH}_6$  in Massenprozent (in %wt). 4.0pt



Der in beiden Verbindungen gespeicherte Wasserstoff kann durch Hydrolyse bei Raumtemperatur in Gegenwart eines geeigneten Katalysators freigesetzt werden. Bei der Hydrolyse von 1 Mol  $\text{NaBH}_4$  bzw.  $\text{BNH}_6$  werden 4 bzw. 3 Mol  $\text{H}_2$ -Gas freigesetzt. Außerdem entsteht Metaborat, ein Anion, welches B-O-Bindungen enthält.

**8.5 Formulieren** Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

Eine der einfachsten, stabilen Borate ist Dibortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Es können ebenfalls Borate höherer Ordnung, wie z.B.  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ , mit cyclischer Struktur und B-O-Bindungen gebildet werden.

Da  $\text{B}_2\text{O}_3$  sauer reagiert, bildet sich bei Kontakt mit Wasser leicht Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Die Reaktion von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit Ammoniak bei hohen Drücken und hoher Temperatur hingegen führt zum zweidimensionalen Bornitrid, welches aus planaren graphit-artigen Schichten besteht. In diesen Schichten sind B- und N-Atom abwechselnd angeordnet.

**8.6 Formulieren** Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Synthese von Borsäure und Bornitrid. 4.0pt

**8.7 Zeichnen** Sie die räumliche Strukturen des  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ -Ions, von Borsäure sowie einer einzelnen zweidimensionalen Bornitrid-Schicht. **Hinweis:** Ihre Darstellung der Bornitrid-Schicht muss mindestens 10 Bor-Atome enthalten. 6.0pt

Eine weitere wichtige Klasse der Bor-Verbindungen sind B-H-Verbindungen, die sogenannten Borane. Das einfachste, stabile Boran ist Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Viele Borane höherer Ordnung können durch Pyrolyse von Diboran dargestellt werden. Diboran selbst kann durch Metathese eines Bor-Halogenids und einer Hydrid-Quelle hergestellt werden.

**8.8 Formulieren** Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Diboran aus  $\text{BF}_3$  und  $\text{LiBH}_4$ . **Hinweis:** Bei beiden Produkten handelt es sich um Bor-Verbindungen. 3.0pt

**8.9 Zeichnen** Sie die räumliche Struktur des Diboran-Moleküls. **Hinweis:** Im Diboran-Molekül gibt es keine B-B-Bindung. 2.0pt

$\text{BH}_3$  (Boran) ist ein instabiles und daher sehr reaktives Molekül. Daher ist es nicht möglich, es als  $\text{BH}_3$  unter Standardbedingungen zu isolieren. Durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid kann es jedoch durch Bildung von Boran-Carbonyl ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ) stabilisiert werden. Bei  $\text{BH}_3\text{CO}$  handelt es sich um ein Addukt von Boran. Die Darstellung von  $\text{BH}_3\text{CO}$  spielt bei der Erforschung der Borchemie eine entscheidende Rolle, da so die Existenz des Boran-Moleküls nachgewiesen werden kann.

**8.10 Zeichnen** Sie die Lewis-Formel von  $\text{BH}_3\text{CO}$  mit den Formalladungen. 3.0pt

**8.11** Welche der folgenden Aussagen über die C-O-Bindung eines CO-Moleküls bei der Bindungsknüpfung zwischen  $\text{BH}_3$  und CO ist korrekt? **Kreuzen** Sie die korrekte Aussage auf dem Antwortblatt an. 2.0pt



In Borazin bilden durch Einfach- und Doppelbindungen verbundene B-N-Einheiten eine cyclische Struktur. Samt der daran gebundenen H-Atome ergibt sich die Summenformel  $B_3N_3H_6$ . Borazin ist isostruktural zu Benzol. Borazin kann in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Zuerst werden symmetrisch trisubstituierte Chlor-Derivate von Borazin ( $B_3N_3H_3Cl_3$ ) durch Reaktion von Ammoniumchlorid mit Bortrichlorid hergestellt. Dann wird  $B_3N_3H_3Cl_3$  mit  $LiBH_4$  in THF reduziert.

**8.12 Formulieren** Sie die Reaktionsgleichungen für die zweistufige Synthese von Borazin ausgehend von Ammoniumchlorid in THF (Tetrahydrofuran). **Hinweis:** THF stabilisiert eines der Produkte durch Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukt. 4.0pt

**8.13 Zeichnen** Sie die räumliche Struktur von Borazin und dessen symmetrisch trisubstituierten Chlor-Derivats. 4.0pt

Katalysatoren sind Substanzen, die eine Reaktion beschleunigen, indem sie der Reaktion ermöglichen, einen energetisch günstigeren Pfad zu durchlaufen. Die Aktivität eines Katalysators wird durch die Wechselzahl (engl. *turnover frequency*, TOF) bestimmt. Diese ist als Quotient aus der Stoffmenge des Reaktionsprodukts sowie dem Produkt der Stoffmenge des Katalysators und der Reaktionszeit definiert:

$$TOF = n(\text{Produkt}) / (n(\text{Katalysator}) \times t)$$

In 10.0 mL einer wässrigen 100.0 mM  $BNH_6$ -Lösung wird  $BNH_6$  unter Zugabe von 5.0 mg CuPt/C (Nanopartikel einer CuPt-Legierung auf Kohle mit 8.2 wt% Pt) als Katalysator hydrolysiert. Dabei bildeten sich innerhalb von 5 Minuten 67.25 mL Wasserstoffgas.

**8.14** Nehmen Sie an, dass die katalytische Reaktion unter Standardbedingungen (1 atm und 273.15 K) durchgeführt wurde und **berechnen** Sie die TOF (in  $\text{min}^{-1}$ ) des CuPt/C-Katalysators **nur in Bezug auf Pt-Atome** bei der Hydrolyse von  $BNH_6$  unter Berücksichtigung des dabei gebildeten Volumens an Wasserstoffgas. 4.0pt

Nanopartikel einer  $Cu_xPt_y$ -Legierung (die Indizes geben die Stoffmengenanteile der Atome in der Legierung an) wurden mit einer Kristallstrukturanalyse untersucht. Dabei wurde bestimmt, dass die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle aus Pt-Atomen besteht und die Pt-Atome auf den Flächen durch Cu-Atome ersetzt werden müssen, um die gewünschten Nanopartikel einer  $Cu_xPt_y$ -Legierung zu erhalten. Beantworten Sie die folgenden Fragen auf der Basis dieser Informationen.

**8.15 Bestimmen** Sie die Indizes x und y in  $Cu_xPt_y$ . 2.0pt

**8.16 Skizzieren** Sie die Struktur der Elementarzelle der  $Cu_xPt_y$ -Nanopartikel, in dem Sie die Position der Atome in der Elementarzelle angeben. 2.0pt

**8.17** Eine andere Legierung hat die Zusammensetzung  $Cu_2Pt_1$ . Nehmen Sie an, dass diese Legierung auch eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 380 pm aufweist, die Position der Cu- und Pt-Atome jedoch zufällig verteilt ist. **Berechnen** Sie die Dichte der Legierung in  $\text{g/cm}^3$ . 4.0pt



## Bor-Verbindungen und Wasserstoffspeicherung

**8.1** (3.0 pt)

**8.2** (3.0 pt)

**8.3** (4.0 pt)

**8.4** (4.0 pt)



**8.5** (4.0 pt)

--

**8.6** (4.0 pt)

--

**8.7** (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Borsäure	Bornitrid



**8.8** (3.0 pt)

---

**8.9** (2.0 pt)

**8.10** (3.0 pt)



**8.11** (2.0 pt)

- Die Bindung wird länger, da eine  $\pi$ -Rückbindung von  $\text{BH}_3$  zu CO vorliegt.
- Die Bindung wird länger, da CO bindende  $\pi$ -Elektronen zum  $\text{BH}_3$  schiebt.
- Die Länge der Bindung ändert sich nicht oder nur geringfügig, da CO seine vorwiegend nicht-bindenden Elektronen zum  $\text{BH}_3$  schiebt.
- Die Bindung wird kürzer, da CO anti-bindende  $\pi$ -Elektronen zum  $\text{BH}_3$  schiebt.

**8.12** (4.0 pt)

**8.13** (4.0 pt)

**8.14** (4.0 pt)



---

**8.15** (2.0 pt)

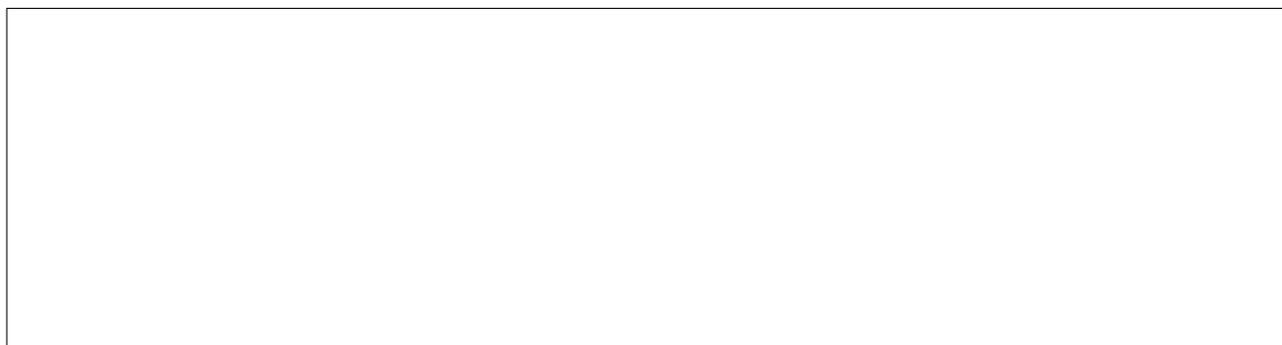
**8.16** (2.0 pt)

**8.17** (4.0 pt)



**A8-6**

German (Switzerland)





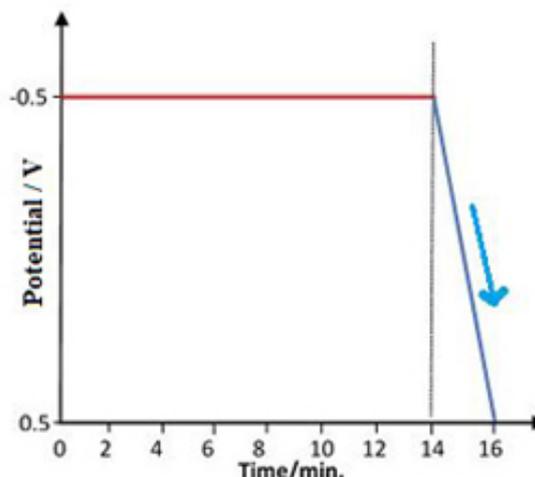
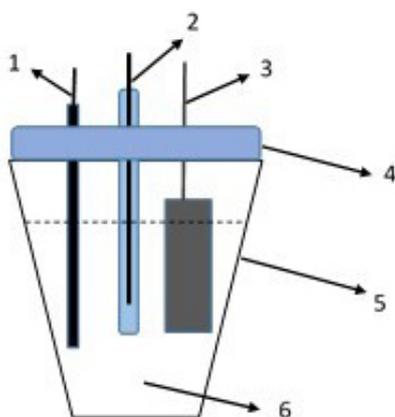
## Gehaltsbestimmung von Schwermetallionen

Für die quantitative Bestimmung von Schwermetallionen im Abwasserbecken einer Fabrik wurden die folgenden Arbeitsschritte bei 298 K durchgeführt:

**Schritt 1)** An fünf verschiedenen Stellen im Abwasserbecken wurden jeweils 10 mL-Proben gezogen. Diese wurden miteinander in einem 100 mL Becherglas gemischt und darauf mit einem Magnetrührer 5 Minuten gerührt.

**Schritt 2)** Aus dem 100 mL Becherglas wurde eine Probe von 10 mL entnommen und unter Rühren mit 142 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  versetzt. Diese Lösung wurde in eine 3-Elektroden-Zelle wie in Abbildung 1.a) gezeigt überführt. In dieser elektrochemischen Zelle dienen ein Pt-Draht als Arbeitselektrode, Ag/AgCl (3 M KCl) als Referenzelektrode und eine Pt-Folie als Gegenelektrode.

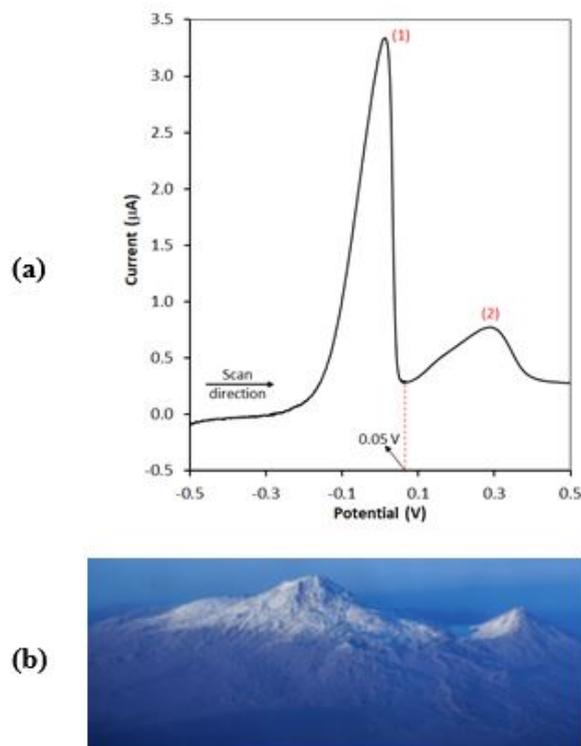
**Schritt 3)** Diese Elektroden wurden mit einem Potentiometer verbunden. Ein konstantes Potential von  $-0.50$  V gegen Ag/AgCl wurde für 14 Minuten wie in Abbildung 1.b) gezeigt angelegt (horizontale Linie). Es wird angenommen, dass 14 Minuten ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.



**Abbildung 1.a)** Anordnung der elektrochemischen Zelle; 1) Arbeitselektrode (Pt-Draht), 2) Referenzelektrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) Gegenelektrode (Pt-Folie), 4) Deckel der Zelle, 5) elektrochemische Zelle, 6) 10 mL der Probenlösung.

**1.b)** Potentialänderung der Arbeitselektrode als Funktion der Zeit. y-Achse: Potential gegen Ag/AgCl / V, x-Achse: Zeit / min.

**Schritt 4)** Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser abgespült und neu in einer anderen elektrochemischen Zelle mit 10 mL einer 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung plziert. Das Potential wurde von  $-0.50$  nach  $+0.50$  V wie in Abbildung 1.b) gezeigt variiert (Line mit negativer Steigung über 2 Minuten). Der gemessene Stromfluss als Funktion der Spannung für diesen Schritt ist in Abbildung 2.a) gezeigt und erinnert an den *Berg Ararat (Ağrı Dağı)*, den höchsten Berg der Türkei (Abbildung 2.b).



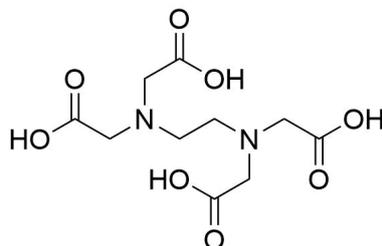
**Abbildung 2.a)** Stromfluss als Funktion eines Potentialscans der Arbeitselektrode in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung nach Konstanthalten auf einem Potential von  $-0.50$  V in 10 mL Abwasserprobe, wie in Abbildung 1.b) (horizontale Linie) zu sehen ist. y-Achse: Strom /  $\mu\text{A}$ , x-Achse: Potential gegen Ag/AgCl / V.

**2.b)** Ansicht der Spitzen des Großen und Kleinen Ararat.

**Schritt 5)** Eine weitere 10 mL-Probe der in *Schritt 1* hergestellten Lösung wurde entnommen und wurde wie in *Schritt 2 und 3* beschrieben in dieser Reihenfolge behandelt. Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser gespült und in 10 mL einer 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung plazierte. Das Potential der Arbeitselektrode wurde dann für 14 Minuten konstant bei  $+0.05$  V gehalten. Es wird angenommen, dass 14 Minuten ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

**Schritt 6)** Nach Vollendung von *Schritt 5* wurde die Lösung aus der elektrochemischen Zelle in einem geeigneten Ofen bei  $150$  °C verdampft, bis ein trockener Feststoff erhalten wurde.

**Schritt 7)** Der Feststoff aus *Schritt 6* wurde in 5 mL einer Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung (EDTA,  $\text{H}_4\text{Y}$ ) (Abbildung 3) unter Schütteln gelöst. 1 mL dieser EDTA-Lösung entspricht  $3.85$  mg/mL  $\text{BaCO}_3$ . Die Lösung wurde auf  $\text{pH} = 10.0$  eingestellt. Das überschüssige EDTA wurde mit einer  $0.0010$  M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung titriert. Der Umschlag wurde nach Zugabe von  $95.60$  mL der  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erreicht.

Abbildung 3. Chemische Struktur von EDTA (H<sub>4</sub>Y).

- Konzentration einer gesättigten wässrigen H<sub>2</sub>S-Lösung ist [H<sub>2</sub>S] = 0.1 M.
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$ ;  $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reaktion	E° / V (bei 298 K)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1 Welche der folgenden Antworten beschreibt die Vorgänge bei Peak 1 und 2 in Abbildung 2.a)? **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort an. 5.0pt

9.2 Welche der folgenden Aussagen trifft zu, wenn das Potential anfänglich bei -1.2 V anstelle von -0.5 V gehalten wird (horizontale Linie in Abbildung 1.b)? **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort an. 5.0pt

9.3 **Berechnen** Sie die Scangeschwindigkeit der Daten in Abbildung 2.b) in mV/s. 8.0pt

Das Potential der folgenden Zelle beträgt 0.437 V.

$\text{Pt}, \text{H}_2(0.92 \text{ bar}) | \text{HCl}(1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl}(\text{sat}) | \text{Ag}$

9.4 **Berechnen** Sie das Standardelektrodenpotential der Halbzelle von  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  bei 298 K. 16.0pt  
*Hinweis:* Sie müssen alle Arbeitsschritte aufführen.

9.5 Was ist das Hauptziel von Schritt 5 in dieser Analyse? **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort an. 5.0pt



**9.6** **Geben** Sie die ausgeglichene Ionengleichung für die Komplexierung und die Rücktitrationsreaktion in *Schritt 7* an. 6.0pt

**9.7** **Berechnen** Sie die  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration (in mg/L) im Abwasser der Fabrik. 25.0pt  
*Hinweis:* Sie müssen alle Arbeitsschritte aufführen.

**9.8** **Berechnen** Sie den niedrigsten pH-Wert, um  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in der Lösung aus *Schritt 5* nach Sättigung mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas zu fällen. Falls Sie Frage **9.7** nicht lösen konnten, verwenden Sie eine Konzentration von 20 mg/L  $\text{Ni}^{2+}$  für diese Frage. 30.0pt  
*Hinweis:* Sie müssen alle Arbeitsschritte aufführen.



## Gehaltsbestimmung von Schwermetallionen

**9.1** (5.0 pt)

- Peak 1: elektrochemische Reduktion von Ni / Peak 2: elektrochemische Reduktion von Cu
- Peak 1: elektrochemische Reduktion von Cu / Peak 2: elektrochemische Reduktion von Ni
- Peak 1: elektrochemische Reduktion von Ni / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Cu
- Peak 1: elektrochemische Oxidation von Ni / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Cu
- Peak 1: elektrochemische Oxidation von Cu / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Ni

**9.2** (5.0 pt)

- Entwicklung von NO
- Entwicklung von NO<sub>2</sub>
- Entwicklung von Stickstoff
- Entwicklung von Sauerstoff
- Entwicklung von Wasserstoff

**9.3** (8.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

Scangeschwindigkeit = ..... mV/s



**9.4** (16.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

Standardelektrodenpotential = ..... V

**9.5** (5.0 pt)

- Modifikation des Pt-Drahts mit einem Film einer Ni-Cu-Legierung
- Modifikation des Pt-Drahts mit einem Ni-Film
- Elektrochemische Ablösung von Cu und Ni aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- Elektrochemische Ablösung von Cu aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- Elektrochemische Ablösung von Ni aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung

**9.6** (6.0 pt)

Komplexierung:

Rücktitration:



9.7 (25.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

Ni<sup>2+</sup>-Konzentration: ..... mg/L:



**9.8** (30.0 pt)

Führen Sie Ihre Berechnung auf:

Niedrigster pH-Wert: .....