

# 40. Internationale Chemieolympiade

## Theoretische Aufgaben

**17. Juli 2008**  
Budapest, Ungarn

# Anweisungen

- Schreiben Sie Ihren Namen und Code auf jedes Blatt.
- Sie haben 5 Stunden um die Aufgaben zu lösen. Beginnen Sie erst wenn das START-Signal gegeben wird.
- Verwenden Sie nur den Stift und den Taschenrechner, die zur Verfügung gestellt wurden.
- Alle Ergebnisse müssen in die entsprechenden Antwortkästen geschrieben werden. Alles, was außerhalb der Antwortkästen steht, wird nicht bewertet. Verwenden Sie die Rückseite der Blätter als Schmierpapier.
- Schreiben Sie alle notwendigen Berechnungen ebenfalls in die entsprechenden Antwortkästen. Wenn Sie nur die Endergebnisse angeben, erhalten Sie keine Punkte, auch wenn die Ergebnisse richtig sind.
- Stecken Sie am Ende der Klausur Ihre Blätter in den bereitgelegten Umschlag. Kleben Sie den Umschlag nicht zu.
- Sie müssen Ihre Arbeit sofort unterbrechen, wenn das STOP-Signal gegeben wird. Eine Überschreitung der Arbeitszeit um mehr als 3 Minuten kann dazu führen, dass Ihre Arbeit nicht gewertet wird.
- Verlassen Sie Ihren Sitzplatz nur, wenn Sie die Erlaubnis dazu erhalten haben.
- Diese Klausur hat 27 Blätter.
- Bei Unklarheiten ist die offizielle englische Version der Klausur auf Verlangen erhältlich.

# Konstanten und Formeln

Avogadro-Konstante:

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

Ideale Gasgleichung:

$$pV = nRT$$

Gaskonstante:

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

Gibbs-Energie:

$$G = H - TS$$

Faraday-Konstante:

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{Zelle}}^\circ$$

Planck-Konstante:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Nernst-Gleichung:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Lichtgeschwindigkeit:

$$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Energie eines Photons:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Absoluter Nullpunkt:

$$273,15 \text{ K}$$

Lambert-Beer Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration  $1 \text{ mol/dm}^3$  bezogen. Behandeln Sie in der gesamten Klausur alle Gase als ideale Gase.

## Periodensystem mit den relativen Atommassen

1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,94	4 Be 9,01											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 24,30	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 72,64	33 As 74,92	34 Se 78,96	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 95,96	43 Tc -	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57-71 -	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	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 -							

57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm -	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97
89 Ac -	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

# Aufgabe 1

6% der Gesamtpunkte

1a	1b	1c	1d	Aufgabe 1
4	2	8	8	22

Das Etikett auf einer Flasche, die eine verdünnte wässrige Lösung einer Säure enthält, wurde beschädigt. Nur die Konzentrationsangabe war noch lesbar. Eine rasche Messung mit einem pH-Meter zeigt, dass die Konzentration der  $H^+$ -Ionen mit der Konzentrationsangabe auf dem Etikett übereinstimmt.

- a) Geben Sie die Formeln von vier Säuren an, die in der Lösung sein könnten, wenn sich bei diesen Säuren pH-Wert um eine Einheit ändert, sofern man die Lösung auf das Zehnfache verdünnt.

--	--	--	--

- b) Könnte die verdünnte Lösung Schwefelsäure enthalten?

Schwefelsäure:  $pK_{S2} = 1,99$

Ja       Nein

Wenn ja, berechnen Sie den pH-Wert (oder versuchen Sie zumindest diesen abzuschätzen) und zeigen Sie den Berechnungsweg.

pH:

Name:

Code: AUT-

c) Könnte die verdünnte Lösung Essigsäure enthalten?

Essigsäure:  $pK_S = 4,76$

Ja

Nein

Wenn ja, berechnen Sie den pH-Wert (oder versuchen Sie zumindest diesen abzuschätzen) und zeigen Sie den Berechnungsweg. Verwenden Sie sinnvolle Vereinfachungen.

pH:

Name:

Code: AUT-

d) Könnte die verdünnte Lösung EDTA (Ethylendiaminotetraessigsäure) enthalten?

EDTA:  $pK_{S1} = 1,70$   $pK_{S2} = 2,60$   $pK_{S3} = 6,30$   $pK_{S4} = 10,60$

Ja       Nein

Wenn ja, berechnen Sie die Konzentration der EDTA-Lösung und zeigen Sie den Berechnungsweg.

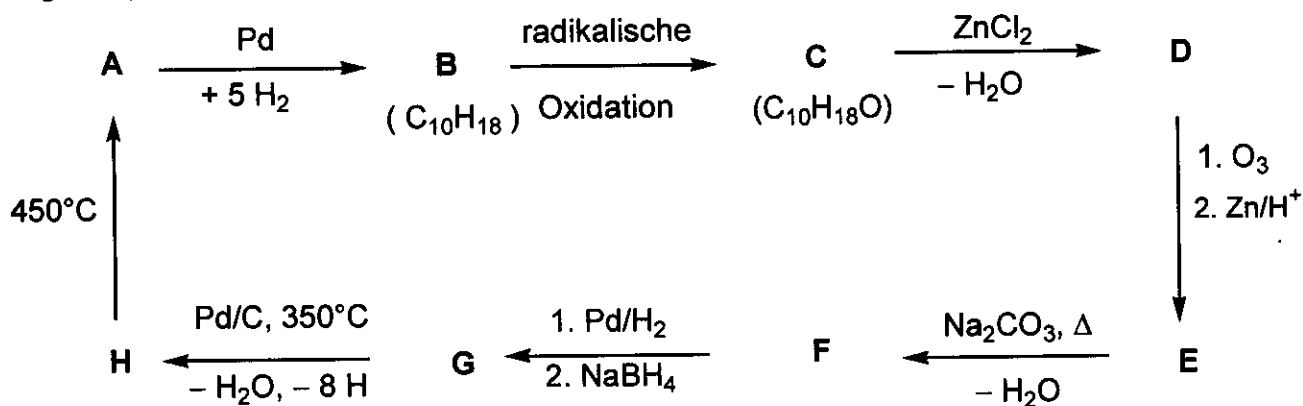
CEDTA:

# Aufgabe 2

7% der Gesamtpunkte

Aufgabe 2
18

Bestimmen Sie die Strukturen der Verbindungen A-H (Sie müssen die Stereochemie nicht angeben), mit Hilfe des folgenden Reaktionsschemas:



Hinweise:

- A ist ein sehr bekannter aromatischer Kohlenwasserstoff.
- Eine Lösung von C in Hexan reagiert mit Natrium (unter Gasentwicklung), aber nicht mit Chromsäure.
- $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie zeigt, dass D und E jeweils nur zwei Arten von  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthalten.
- Erhitzt man eine Lösung von E mit Natriumcarbonat, so bildet sich zunächst ein instabiles Zwischenprodukt, das unter Wasserabspaltung zu F weiter reagiert.

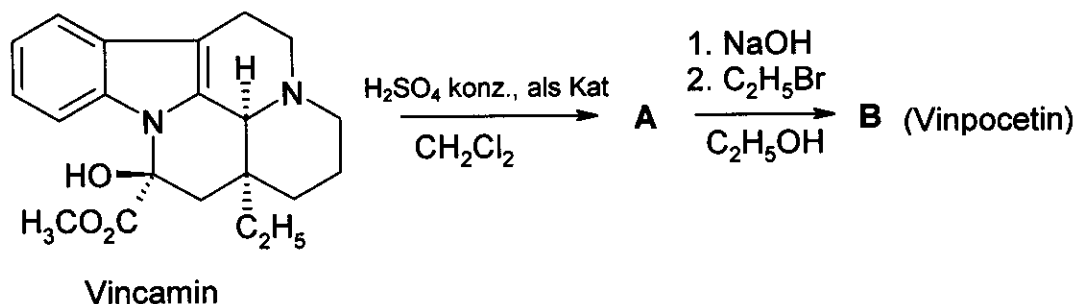
A	B	C	D
H	G	F	E

# Aufgabe 3

6% der Gesamtpunkte

3a	3b	3c	Aufgabe 3
4	8	2	14

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) ist eines der meistverkauften Originalmedikamente, das in Ungarn entwickelt wurde. Die Herstellung geht von dem Naturstoff (+)-Vincamin ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ) aus, der aus der Weinrebe *vinca minor* isoliert wird. Die Umwandlung von (+)-Vincamin zu Vinpocetin erfolgt in den unten dargestellten zwei Schritten:



Alle Verbindungen (A bis F) sind enantiomerenrein.

- Die Elementarzusammensetzung von A ist: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- Von B gibt es noch drei weitere Stereoisomere.

a) Geben Sie die Strukturen des Zwischenproduktes A und von Vinpocetin B an.

A	B
---	---

Die Untersuchung des Metabolismus eines Arzneimittels ist eine wesentliche Voraussetzung für die Zulassung. Aus Vinpocetin (B) entstehen vier Hauptmetabolite: C und D entstehen durch Hydrolyse oder Hydratisierung, während E und F Oxidationsprodukte sind.



Name:

Code: AUT-

Hinweise:

- Die Säurestärke der Metabolite nimmt in folgender Reihenfolge ab: **C** >> **E** >> **D**. **F** enthält kein acides Wasserstoffatom.
- Von **C** und **E** gibt es jeweils noch 3 weitere Stereoisomere, während von **D** und **F** jeweils noch 7 andere Stereoisomere existieren.
- **F** ist ein pentacyclisches Zwitterion. **F** hat die gleiche Elementarzusammensetzung wie **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Bei der Bildung von **E** aus **B** erfolgt die Oxidation an einer Stelle des Moleküls, wo ein Elektrophil angreifen könnte.
- Die Bildung von **D** aus **B** ist sowohl regio- als auch stereoselektiv.

b) Geben Sie *eine mögliche* Struktur für jeden der Metabolite **C**, **D**, **E** und **F** an!

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

c) Zeichnen Sie eine Resonanzstruktur von **B**, die die regioselektive Bildung von **D** beziehungsweise das Fehlen des anderen Regioisomers erklärt.

# Aufgabe 4

6% der Gesamtpunkte

4a	4b	4c	4d	4e	Aufgabe 4
6	2	6	8	6	28

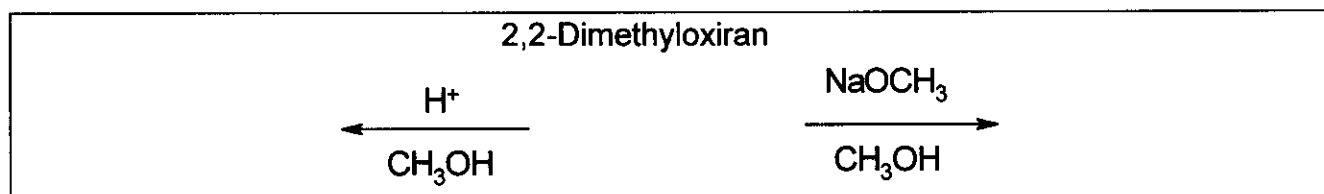
Eine gängige Reaktion von Oxiranen (Epoxyden) ist die Ringöffnung. Sie kann auf verschiedene Weise erreicht werden.

Bei Säurekatalyse läuft die Ringöffnung über ein Kationen-artiges (Carbeniumion-artiges) Teilchen. Bei substituierten Oxiranen hängt die Regioselektivität der Ringöffnung (welche C–O Bindung gespalten wird) von der Stabilität des zwischenzeitlich gebildeten Carbeniumions ab. Je stabiler dieses Carbeniumion ist, desto wahrscheinlicher ist seine Entstehung. Ein offenes Carbeniumion (mit einer planaren Struktur) bildet sich jedoch nur, wenn es tertiär, benzylich oder allylisch ist.

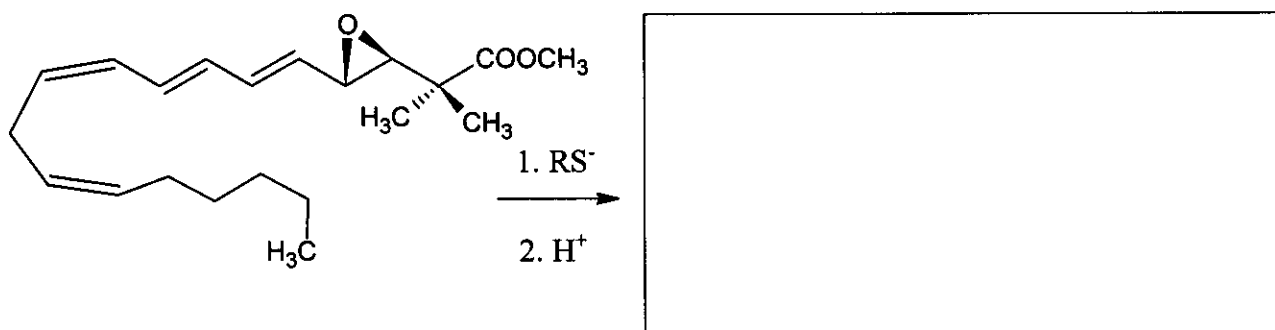
Bei Basenkatalyse wird bevorzugt die sterisch weniger gehinderte C–O Bindung gespalten.

Achten Sie bei der gesamten Aufgabe auf die korrekte Stereochemie. Verwenden Sie dabei wo nötig nur die Symbole:   .

- a) Zeichnen Sie die Struktur des Edukts und des jeweiligen Hauptproduktes, wenn 2,2-Dimethyloxiran (1,2-Epoxy-2-methylpropan) bei niedriger Temperatur mit Methanol reagiert. Als Katalysatoren werden
- Schwefelsäure beziehungsweise
  - $\text{NaOCH}_3$  verwendet.



- b) Zeichnen Sie die Struktur des Hauptproduktes, das entsteht, wenn das Epoxid in folgendem Leukotrien-Derivat mit einem Thiolat ( $\text{RS}^-$ ) geöffnet wird.



Verschiedene poröse **saure** Aluminosilikate katalysieren ebenfalls die Umwandlung von Alkyloxiranen. Zusätzlich zur Ringöffnung tritt als Hauptreaktion eine zyklische Dimerisierung auf, die überwiegend 1,4-Dioxan-Derivate (gesättigte sechsgliedrige Kohlenstoffringe mit zwei Sauerstoffatomen in den Positionen 1 und 4) liefert.

Name:

Code: AUT-

- c) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt (S)-2-Methyloxiran ((S)-1,2-Epoxypropan) verwendet wird. Geben Sie auch die Struktur des Edukts an.

(S)-2-Methyloxiran

Produkt(e)

- d) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt (R)-1,2-Epoxy-2-methylbutan ((R)-2-Ethyl-2-methyloxiran) verwendet wird. Geben Sie auch die Struktur des Edukts an.

(R)-1,2-Epoxy-2-methylbutan:

Produkt(e)

- e) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt racemisches 1,2-Epoxy-2-methylbutan (2-Ethyl-2-methyloxiran) eingesetzt wird.

# Aufgabe 5

7% der Gesamtpunkte

5a	5b	Aufgabe 5
67	33	100

**A** und **B** sind weiße kristalline Substanzen. Beide sind gut wasserlöslich und lassen sich ohne Veränderung leicht erhitzen (bis zu 200°C), aber sie zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Wenn eine wässrige Lösung von 20,00 g **A** (leicht basische Reaktion, pH ≈ 8,5-9) zu einer wässrigen Lösung von 11,52 g **B** (leicht saure Reaktion, pH ≈ 4,5-5) gegeben wird, bildet sich ein weißer Niederschlag **C**, der nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen eine Masse von 20,35 g aufweist. Das Filtrat reagiert neutral und färbt eine angesäuerte KI-Lösung braun. Das Filtrat wandelt sich beim Erhitzen in gasförmige Produkte um, ohne dass ein Rückstand verbleibt.

Der weiße Feststoff **D** kann durch Erhitzen von **A** unter Luftausschluss hergestellt werden. Die exotherme Reaktion von **D** mit Wasser ergibt eine farblose Lösung. Wenn diese Lösung in einem offenen Gefäß stehen gelassen wird, erfolgt eine langsame Bildung des weißen Niederschlags **E**, neben dem sonst nur Wasser übrig bleibt. Wird Feststoff **D** für längere Zeit bei Raumtemperatur an Luft gelagert, erfolgt ebenfalls eine Umwandlung zu **E**. Wird jedoch **D** an der Luft auf 500 °C erhitzt, so entsteht eine andere weiße Verbindung **F**, die in Wasser nur schwer löslich ist. Im Vergleich zu einem aus der gleichen Menge **D** gebildeten **E** beträgt die Masse von **F** nur 85,8 %. **F** färbt eine angesäuerte KI-Lösung braun.

**E** lässt sich wieder in **D** überführen durch Lichtbogenentladung bei über 1400 °C. Die wässrigen Lösungen von **B** und **D** in Wasser reagieren zu einem weißen Niederschlag **C**, gleichzeitig ist ein charakteristischer Geruch wahrnehmbar.

- a) Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **A** - **F** an.

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

- b) Formulieren Sie ausgeglichene Reaktionsgleichungen für alle genannten Reaktionen. (Die Gleichung für die thermische Zersetzung von **B** wird nicht verlangt.)

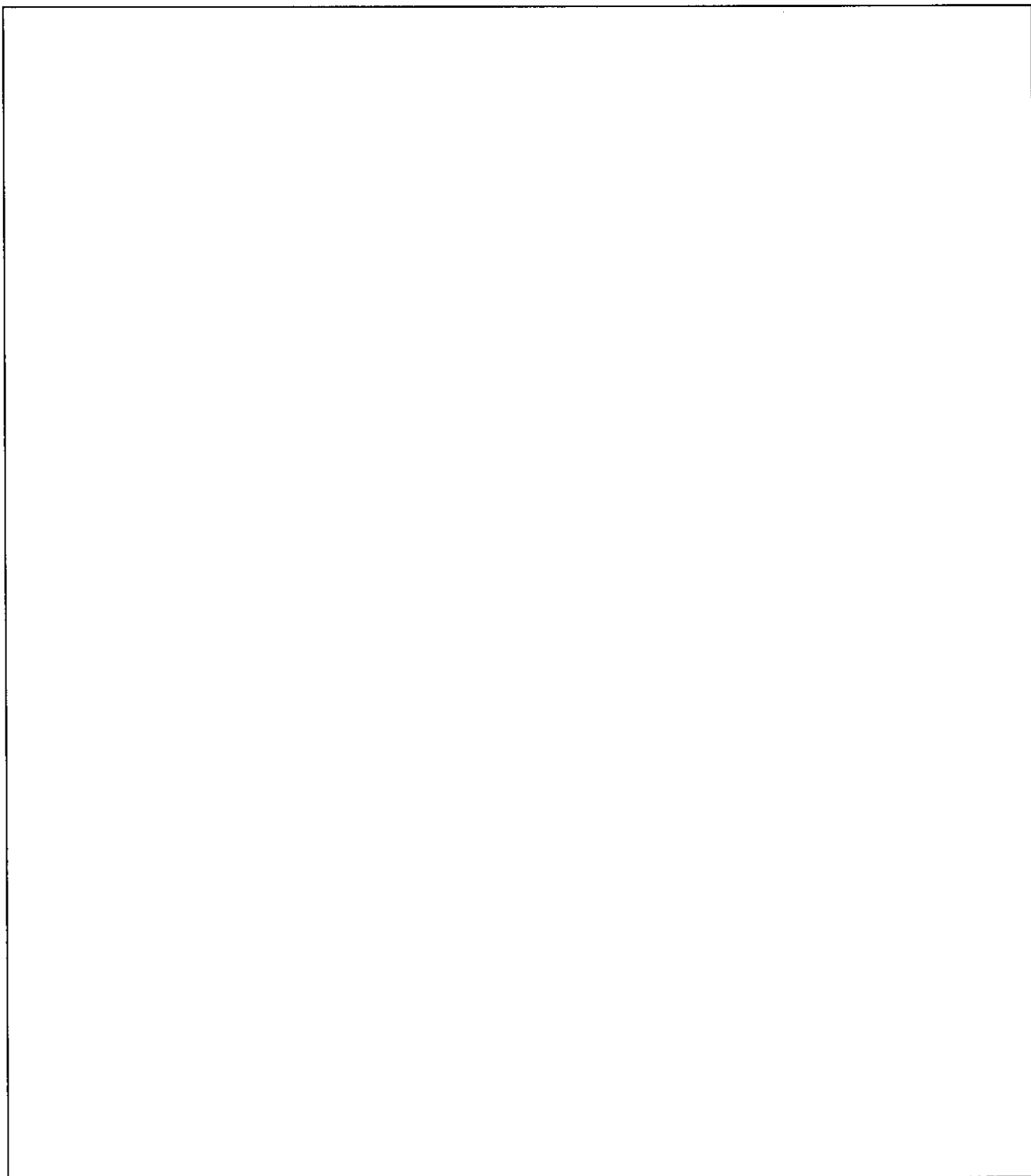
Gleichungen:

Mehr Platz auf der nächsten Seite

Name:

Code: AUT-

---



# Aufgabe 6

7% der Gesamtpunkte

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Aufgabe 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Leitet man Chlorgas in Wasser nahe dem Gefrierpunkt ein, so beobachtet man das Ausfallen eines federartigen, grünlichen Niederschlags. Ähnliche Niederschläge bilden sich auch mit anderen Gasen, wie Methan und Edelgasen. Diese Niederschläge sind interessant, weil angenommen wird, dass große Mengen sogenannter Methanhydrate in der Natur (im Ausmaß vergleichbar mit Erdgasvorkommen) existieren.

Alle diese Niederschläge haben ähnliche Strukturen. Die Wassermoleküle bilden knapp oberhalb des Gefrierpunktes Strukturen mit Wasserstoffbrücken. Die Gasmoleküle stabilisieren dieses Gerüst, indem sie relativ große Lücken in der Wasserstruktur füllen und damit die Klathrate bilden.

Die Kristalle von Chlor- und Methanhydraten haben dieselben Strukturen. Deren wichtigste Bestandteile sind Dodekaeder aus 20 Wassermolekülen. Man kann sich die Einheitszelle als kubisch raumzentrierte Anordnung dieser Dodekaeder, die nahezu kugelig sind, vorstellen. Die Dodekaeder sind durch zusätzliche Wassermoleküle auf den Flächen der Einheitszelle miteinander verbunden. Zwei Wassermoleküle befinden sich auf jeder Fläche der Einheitszelle. Die Einheitszelle hat eine Zellkonstante (Kantenlänge) von 1,182 nm.

In dieser Struktur gibt es zwei Arten von Lücken. Eine ist die Innenlücke der Dodekaeder (Typ **A**). Diese ist etwas kleiner als die andere Art Lücke (Typ **B**), von der es 6 pro Einheitszelle gibt.

- a) Wie viele Typ **A**-Lücken findet man in der Einheitszelle?

- b) Wie viele Wassermoleküle sind in einer Einheitszelle?

- c) Wie groß ist das Verhältnis Anzahl Wassermoleküle/Anzahl Gasmoleküle, wenn alle Lücken ein Gasmolekül enthalten.

- d) Methanhydrat bildet sich zwischen 0-10 °C mit der Struktur aus c). Wie groß ist die Dichte dieses Klathrates?

Mehr Platz auf der nächsten Seite

Name:

Code: AUT-

Dichte:

- e) Die Dichte des Chlorhydrates beträgt  $1,26 \text{ g/cm}^3$ . Wie groß ist das Verhältnis Anzahl Wassermoleküle/Anzahl Gastmoleküle im Kristall?

Verhältnis:

Welche Lücken sind in einem perfekten Chlorhydratkristall wahrscheinlich besetzt?  
Kreuzen Sie an.

einige A

einige B

alle A

alle B

Kovalente Radien zeigen die Atomabstände in einer kovalenten Bindung an. Van der Waals-Radien geben die Atomgröße an, wenn das Atom nicht kovalent gebunden ist (Modell von starren Kugeln).

Atom	kovalenter Radius (pm)	van der Waals-Radius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Name:

Code: AUT-

- f) Schätzen Sie, dort wo es möglich ist, die untere und obere Grenze für die durchschnittlichen Radien der Lücken ab. Verwenden Sie dabei die kovalenten und van der Waals-Radien aus der Tabelle. Zeigen Sie Ihre mathematische Begründung.

$< r(A) <$ $< r(B)$
---------------------

Betrachten wir die folgenden Prozesse:



- g) Geben Sie die Vorzeichen der folgenden molaren Größen, die sich auf diese Reaktionen in den gegebenen Richtungen bei 4 °C beziehen, an.

Verwenden Sie dabei die Zeichen -, 0 oder +.

	Zeichen
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	



# Aufgabe 7

8% der Gesamtpunkte

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Aufgabe 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Das Dithionat-Ion ( $S_2O_6^{2-}$ ) ist ein eher inertes anorganisches Ion. Es kann durch kontinuierliches Einleiten von Schwefeldioxid in Eiswasser, dem Mangandioxid in kleinen Portionen zugefügt wird, hergestellt werden. Unter diesen Bedingungen bilden sich Dithionat- und Sulfat-Ionen.

a) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für beide Reaktionen.

Nach Abschluss der Reaktion wird der Mischung  $Ba(OH)_2$  zugefügt, bis die Sulfat-Ionen vollständig ausgefällt sind. Danach wird  $Na_2CO_3$  zugegeben.

b) Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion bei der Zugabe von  $Na_2CO_3$ .

Natriumdithionat wird durch Einengen (Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels) kristallisiert. Diese Kristalle lösen sich leicht in Wasser und bilden mit  $BaCl_2$ -Lösung keinen Niederschlag. Erhitzt man die Kristalle längere Zeit auf  $130\text{ °C}$ , verlieren Sie 14,88% ihrer Masse. Das dabei entstehende weiße Pulver löst sich in Wasser, die Lösung gibt keinen Niederschlag mit  $BaCl_2$ -Lösung. Erhitzt man eine andere Probe der ursprünglichen Kristalle für einige Stunden auf  $300\text{ °C}$ , so verlieren diese 41,34 % ihrer Masse. Das dabei entstehende weiße Pulver löst sich in Wasser, die Lösung gibt einen Niederschlag mit  $BaCl_2$ -Lösung.

c) Geben Sie die Zusammensetzung der Kristalle an und schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die beiden Prozesse beim Erhitzen auf.

Formel:

Gleichung ( $130\text{ °C}$ ):

Gleichung ( $300\text{ °C}$ ):

Name:

Code: AUT-

Obwohl Dithionat thermodynamisch ein recht gutes Reduktionsmittel ist, reagiert es bei Raumtemperatur in Lösung nicht mit Oxidationsmitteln. Bei 75 °C kann es jedoch in saurer Lösung oxidiert werden. Es wurde eine Reihe kinetischer Experimente mit Brom als Oxidationsmittel ausgeführt.

- d) Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion zwischen Brom und dem Dithionat-Ion auf.

Die Anfangsgeschwindigkeiten ( $v_0$ ) wurden in einigen Experimenten bei 75 °C gemessen:

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

- e) Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion in Bezug auf  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante mit Einheiten.

Reaktionsordnung            für  $\text{Br}_2$ :                    für  $\text{H}^+$ :                    für  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

Experimentelle Geschwindigkeitsgleichung:

k:

Name:

Code: AUT-

In ähnlichen Experimenten wurden Chlor, Bromat-Ionen, Wasserstoffperoxid und Chromat-Ionen als Oxidationsmittel bei 75 °C eingesetzt. Die Geschwindigkeitsgleichungen für diese Prozesse sind analog zu der der Reaktion mit Brom, die Einheiten aller Geschwindigkeitskonstanten sind die gleichen. Die Zahlenwerte sind  $2,53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2,60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2,56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), and  $2,54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Es wurden auch Experimente in saurer Dithionatlösung ohne Oxidationsmittel ausgeführt. Der Prozess wurde mit UV-Spektrometrie verfolgt. Dabei erschien langsam eine neue Absorptionsbande bei 275 nm. Hydrogensulfat, ein feststellbares Produkt der Reaktion, absorbiert aber nicht oberhalb von 200 nm.

- f) Geben Sie die Formel des Hauptproduktes an, das die neue Absorptionsbande verursacht. Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für die chemische Reaktion, die in Abwesenheit eines Oxidationsmittels stattfindet, auf.

Hauptprodukt:

Reaktion:

Es wurde ein Experiment zur Messung der Absorption bei 275 nm mit den folgenden Anfangskonzentrationen bei 75°C ausgeführt:

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$ .

Man beobachtet eine Absorptionskurve für eine Reaktion Pseudo 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 10 Stunden und 45 Minuten.

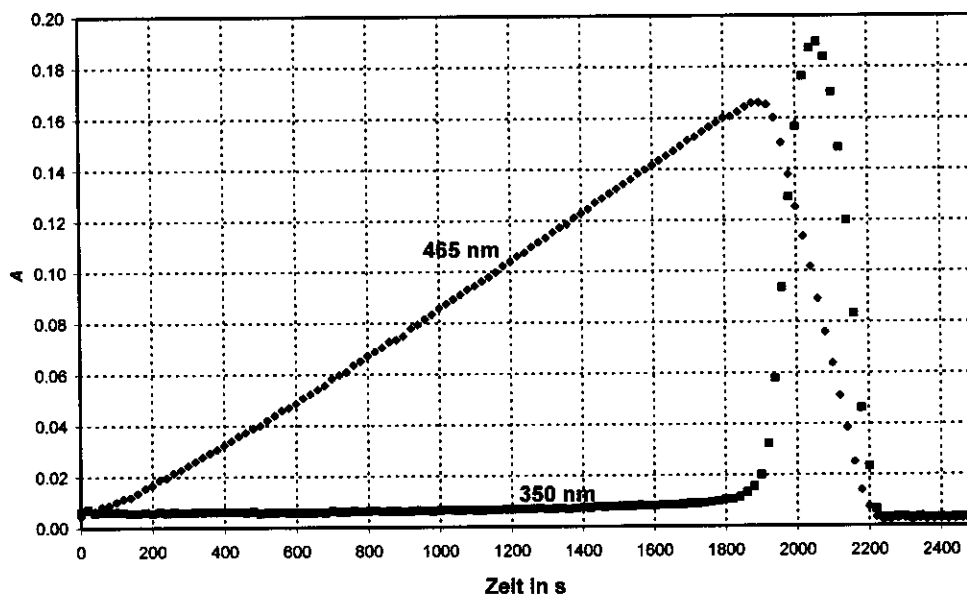
- g) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in f).

$k$ :

Schlagen Sie eine abgestimmte chemische Gleichung für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion mit einem Oxidationsmittel vor.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:

Wenn man Periodat-Ionen (die in wässriger Lösung als  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  vorliegen) als Oxidationsmittel für Dithionat-Ionen verwendet, erhält man im selben Experiment bei 75°C bei zwei verschiedenen Wellenlängen je eine Absorptionskurve, die beide auf der nächsten Seite abgebildet sind. Die Anfangskonzentrationen waren  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$ . Bei 465 nm absorbiert nur  $\text{I}_2$  mit  $\epsilon = 715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Bei 350 nm absorbiert nur  $\text{I}_3^-$  mit  $\epsilon = 11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Küvettendicke betrug 0,874 cm.



- h) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktion, die während des Anstiegs der Absorption bei 465 nm stattfindet und für die Reaktion, die während der Abnahme der Absorption bei 465 nm stattfindet, auf.

Zunahme:

Abnahme:

Berechnen Sie die Zeit bis zum Absorptionsmaximum der kinetischen Kurve bei 465 nm.

$t_{\max}$ :

Schätzen Sie das erwartete Verhältnis zwischen den Steigungen/Anstiegen der Zu- und der Abnahme in der kinetischen Kurve bei 465 nm ab.

Verhältnis:

# Aufgabe 8

7 % der Gesamtpunkte

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Aufgabe 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Manfred war ein überaus schlauer Student, der sich mit der Messung von Komplexbildungsreaktionen aller Lanthanoid(III)-Ionen mit neu entwickelten Komplexliganden beschäftigte. Eines morgens hatte er die UV/VIS-Absorption von Ce(III) mit relativ schlecht komplexierenden Liganden in einem Spektrophotometer untersucht. Nach einem Experiment von 12 Stunden stellte er fest, dass sich in der geschlossenen Zelle einige kleine Gasblasen gebildet hatten. Bald bemerkte er, dass die Gegenwart von Liganden für die Bildung der Gasblasen gar nicht nötig ist und setzte seine Experimente mit einer angesäuerten  $\text{CeCl}_3$ -Lösung fort. Es zeigte sich, dass die Bildung der Gasblasen im nicht angeschalteten Spektrophotometer nicht erfolgt. Als nächstes verwendete Manfred einen kleinen Quarzglaskolben, in dem er eine Chlorid-Ionen-selektive Elektrode eintauchen konnte. Auch war es möglich, aus dem kleinen Kolben regelmäßig Proben für spektralphotometrische Messungen zu entnehmen. Er kalibrierte die Chlorid-Ionen-selektive Elektrode mit zwei verschiedenen NaCl-Lösungen und hatte die folgenden Resultate erhalten:

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$E$ (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Geben Sie die Formel für die Berechnung der Chlorid-Ionen-Konzentration in Abhängigkeit des gemessenen Potentials  $E$  der unbekannt Probe an.

[Cl<sup>-</sup>] =

Manfred ermittelte zusätzlich den molaren Absorptionskoeffizienten für  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 295 nm. Zur Sicherheit bestimmte er ihn auch für  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

- b) Geben Sie die Formel für die Berechnung der  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration ausgehend von der Absorption ( $A$ ) bei 295 nm einer  $\text{CeCl}_3$ -enthaltenden Lösung an. (Schichtdicke  $l$ : 1,000 cm).

[Ce<sup>3+</sup>] =

Name:

Code: AUT-

Manfred stellte sich eine Lösung mit den Konzentrationen  $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$  und  $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  her und begann die Messung durch das Anschalten der Quarzlampe. HCl absorbiert nicht bei  $295 \text{ nm}$ .

c) Wie groß sind die anfangs zu erwartende Absorption und Spannung?

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

Vor dem quantitativen Experiment sammelte Manfred das gebildete Gas in einer sorgfältig neutralisierten Lösung von Methylorange (Säure-Base- und Redox-Indikator). Obwohl er die Bildung von Blasen in der Lösung bemerkte, veränderte sich die Farbe der Lösung auch innerhalb eines Tag nicht.

d) Geben Sie die Summenformeln von zwei Gasen (bestehend aus den Elementen der bestrahlten Probe) an, die, ausgehend von den Ergebnissen dieses Experiments, keinesfalls in der Lösung vorhanden sein können.

Während seines quantitativen Experiments führte er regelmäßige Messungen der Absorptionen und Spannungen durch. Die Messunsicherheit beträgt bei den spektralphotometrischen Messungen  $\pm 0,002$  und bei den Spannungsmessungen  $\pm 0,3 \text{ mV}$

Zeit (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
$E \text{ (mV)}$	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

e) Schätzen Sie die durchschnittliche Geschwindigkeiten der Konzentrationsänderungen von  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , und  $\text{H}^+$  ab.

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

Name:

Code: AUT-

Am nächsten Tag verwendete Manfred eine intensive monochromatische Lichtquelle (254 nm) mit einer Intensität von 0,0500 W. Er bestrahlte die am Vortag verwendete saure  $\text{CeCl}_3$ -Lösung in einem 5 cm langen Quarz-Photoreaktor. Er ermittelte den molaren Absorptionskoeffizienten für  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bei 254 nm.

- f) Wie viel Prozent des eingestrahnten Lichts wird bei diesem experimentellen Aufbau absorbiert?

In der Apparatur werden mit Hilfe eines Trockenrohres zunächst die Wasserdampfspuren vom entstehenden Gas entfernt. Dann wird das Gas in einen geschlossenen Behälter mit einem Volumen von  $68 \text{ cm}^3$  geleitet. Der Behälter ist mit einem Präzisionsmanometer und einer Zündvorrichtung ausgestattet.

Zunächst füllte Manfred den Behälter mit wasserfreiem Argon, bis ein Druck von 102165 Pa erreicht war. Anschließend schaltete er die Lampe ein. 18,00 Stunden später betrug der Druck im Behälter 114075 Pa. Die Temperatur der Apparatur betrug  $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- g) Berechnen Sie die Gesamtstoffmenge der gesammelten Gase im Behälter.

$n_{\text{gas}}$ :

Dann schaltete Manfred die Lampe aus und betätigte die Zündvorrichtung. Nach Abkühlung des Behälters auf die ursprüngliche Temperatur betrug der Gesamtdruck in dem Behälter 104740 Pa.

Geben Sie die Summenformel(n) des/der gebildeten und gesammelten Gase(s) sowie die abgestimmte Reaktionsgleichung für die bei der Bestrahlung stattfindende chemische Reaktion an.

Gas(e):

Reaktion:

Name:

Code: AUT-

- h) Geben Sie den Gesamtdruck im Behälter an, wenn die Bestrahlung 24 Stunden lang durchgeführt wird und dann die Zündung erfolgt?

$p =$

- i) Berechnen Sie die Quantenausbeute für die Reaktion in der Ce(III)-Lösung.

Quantenausbeute:



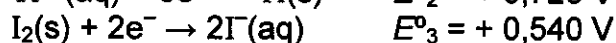
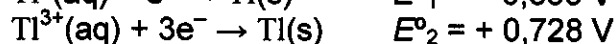
# Aufgabe 9

6 % der Gesamtpunkte

9a	9b	9c	9d	Aufgabe 9
12	21	15	9	57

Thallium existiert in zwei verschiedenen Oxidationszuständen:  $Tl^+$  und  $Tl^{3+}$ . Iodid-Ionen können sich in wässriger Lösung mit Iod zu Tri-Iodid-Ionen ( $I_3^-$ ) verbinden.

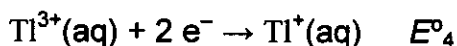
Die Standardredoxpotenziale einiger wichtiger Reaktionen sind:



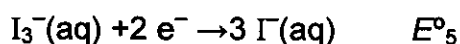
Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion  $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ :  $K_1 = 0,459$ .

Verwenden Sie  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  für die ganze Aufgabe.

a) Berechnen Sie die Redoxpotenziale für die folgenden Reaktionen:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Schreiben Sie die Summenformeln für alle theoretisch möglichen neutralen Verbindungen, welche ein Thallium-Ion und verschiedene Anzahlen von Iodid- und/oder Tri-Iodid-Ion(en) als Anion(en) enthalten.

Name:

Code: AUT-

Geben Sie jene Summenformeln an, für die zwei verschiedene Verbindungen in Frage kommen:

Bestimmen Sie, ausgehend von den Standardredoxpotenzialen, welches der beiden oben genannten Isomere bei Standardbedingungen stabiler ist. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Isomerisierung des anderen Isomers von Thallium-Iodid an.

Stabileres Isomer:

Isomerisierung:

Komplexbildung kann dieses Gleichgewicht verschieben. Die Komplexbildungskonstante für die Reaktion  $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$  beträgt  $\beta_4 = 10^{35,7}$ .

c) Eine Lösung des stabileren Thallium-Iodid-Isomers wird mit einem Überschuss von KI versetzt. Geben Sie die Reaktionsgleichung an und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion.

Reaktion:

$K_2$ :

Name:

Code: AUT-

Wird die Lösung des stabileren Isomers mit einer starken Base versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag. Nach der Trocknung enthält dieser Niederschlag 89,5% Thallium (Massenprozent).

- d) Geben Sie die Summenformel dieser Verbindung an. Zeigen Sie die Berechnungen. Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Bildung dieser Verbindung an.

Formel:

Gleichung: