

47. Österreichische Chemieolympiade

Ersatzwettbewerb

Stufe II

24. Juni 2021

	$r_{p_{\max}}$
1 Eisen im Festkörper und im Komplex	10
2 Kochen mit Chefkoch Scherl	18
3 Thermodynamisches	10
4 Kinetik von Epoxiden	7
5 Gegen multiresistente Keime	4
6 Cyanwasserstoff HCN	11
	60

Hinweise – zur Erinnerung

Sie haben die Hinweise bereits im Vorfeld des Wettbewerbs erhalten, hier nur einige Schlagworte zur Erinnerung:

- Sie sind allein dafür verantwortlich, dass wir Ihre Antworten zuordnen und lesen können.
- Rechenwege zeigen, wenn verlangt.
- Einheiten nicht vergessen.
- Alle Stellen der Molmassen und Konstanten verwenden!
- Bei organischen Reaktionsschemata die Abkürzungen (z.B.: MsCl, tBu...) verwenden, die auch in der Angabe verwendet werden.

Eisen im Festkörper und im Komplex

A. Bornit

Buntkupferkies (Cu_5FeS_4 , $M = 501,88 \text{ g mol}^{-1}$), nach dem österr. Mineralogen Ignaz von Born auch Bornit genannt, ist ein häufig vorkommendes Mineral, allerdings sind hübsche Kristalle offenbar selten. Wie alle sulfidischen Erze lässt er sich rösten, dh. unter Sauerstoffzufuhr erhitzen, wobei Kupfer(II)-oxid, Eisen(III)-oxid und Schwefel(IV)-oxid entstehen.

1.1 Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für das Rösten an, in der Sie ausschließlich ganzzahlige Koeffizienten verwenden.

Wenn man die Struktur von Bornit betrachtet, stößt man schnell auf komplizierte Verhältnisse. Über 228°C ist eine Hochtemperaturmodifikation („Hochbornit“) stabil. Die Sulfidionen bilden eine kubisch dichteste Packung, Cu und Fe besetzen statistisch die Tetraederlücken (TL).

1.2 Welchem Bravais-Gitter entspricht eine kubisch dichteste Packung und entlang welcher Linie (Kante, Flächendiagonale, Raumdiagonale) berühren die Atome einander?

1.3 Geben Sie die Anzahl der TL in einer EZ an.

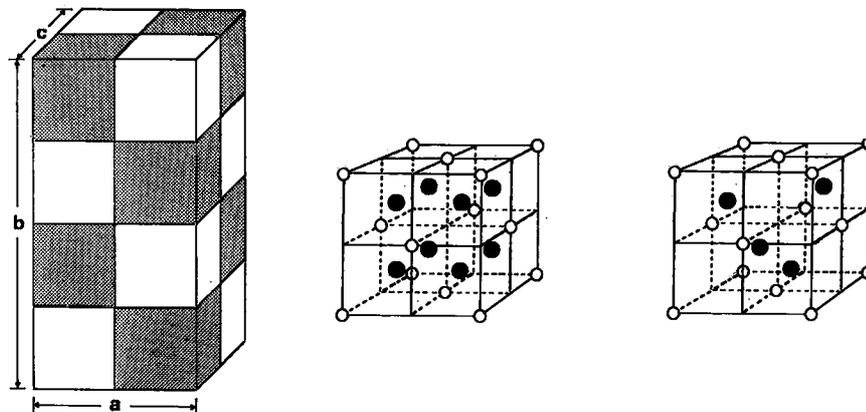
1.4 Geben Sie für Cu und Fe-Ionen an, welchen Bruchteil der TL in einer EZ sie statistisch besetzen. Schreiben Sie Brüche, keine Dezimalzahlen.

Die Gitterkonstante von Hochbornit ist $a = 5,50 \text{ \AA}$.

1.5 Berechnen Sie die Dichte von Hochbornit in g cm^{-3}

Beim Abkühlen geht der Hochbornit in eine Tieftemperaturmodifikation (Tiefbornit) über. Die Metallionen scheinen sich zu ordnen, dafür geht die Symmetrie verloren und so ist Tiefbornit dem orthorhombischen System zuzurechnen. Die Dichte steigt leicht auf $5,09 \text{ g cm}^{-3}$.

Folgende Struktur wurde vorgeschlagen. Die repetitive Einheit ist eine „Supercelle“ aus zwei kubischen Zellen A und B:



links Supercell, Mitte Zelltyp A, rechts Zelltyp B
(verändert aus Canadian Mineralogist Vol 16 (1978), pp. 397-404)

In Zelltyp A sind alle TL besetzt, in Zelltyp B ist die Hälfte der TL mit Cu-Ionen besetzt.

1.6 *Geben Sie die Anzahl der Formeleinheiten von Bornit in der Supercelle an.*

1.7 *Geben Sie an, welchen Bruchteil der TL in Zelltyp A Cu- und Fe-Ionen jeweils besetzen müssen, damit sich die richtige Formel von Bornit ergibt. Schreiben Sie Brüche, keine Dezimalzahlen.*

Tatsächlich ist das Gitter etwas verzerrt, die Seitenverhältnisse der Supercelle sind $a:b:c = 0,501:1:0,501$.

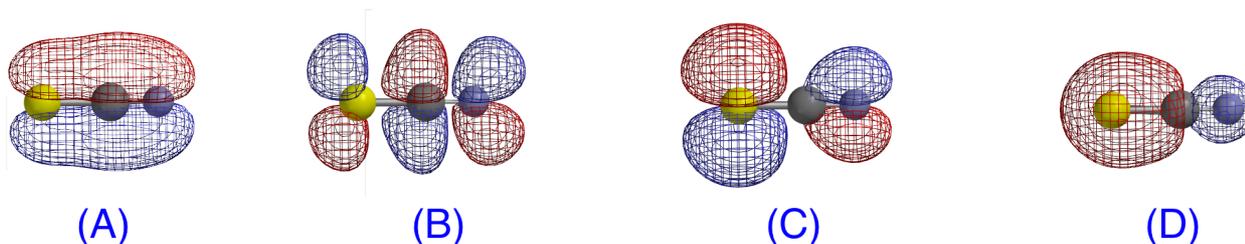
1.8 *Berechnen Sie die Gitterkonstanten a , b , c für den Tiefbornit.*

B. Eisenkomplexe

Von Eisen sind zahlreiche Komplexe bekannt. Aus der anorganischen Analytik hat sich bei Ihnen sicher der Eisennachweis mit SCN^- eingeprägt, auch wenn Sie COVID-bedingt lange nicht getüpfelt haben.

1.9 Zeichnen Sie zwei Lewis-Strukturen für das Thiocyanation, aus denen hervorgeht, dass dieses Ion das S-Atom und das N-Atom koordinieren kann.

Unten sehen Sie vier berechnete Molekülorbitale vom Thiocyanat-Ion, das S-Atom ist jeweils links.



1.10 Beantworten Sie die folgenden Fragen, indem Sie zur Nummer der Frage den Buchstaben des / der richtigen Orbitalbildes/er schreiben.

- 1) Antibindend zwischen C und N ist ...
- 2) Das Orbital mit der höchsten Energie ist ...
- 3) Das MO, das hpts. ein p-Orbital vom S-Atom enthält ist ...
- 4) Ein überall bindendes π - MO ist...
- 5) Eine σ -Bindung stellt ... dar.

1.11 Für den Komplex $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3(\text{SCN})_3]$ gibt es zwei Konfigurationsisomere. Skizzieren Sie die beiden und geben Sie die korrekten Stereodeskriptoren an.

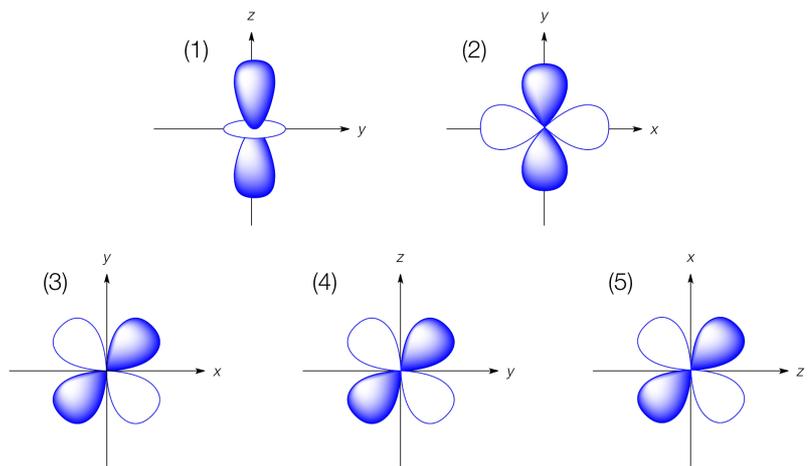
1.12 Benennen Sie den Komplex $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3(\text{SCN})_3]$

Ein Salz, das als Anion Hexacyanidoferrat(II) enthält, besteht neben Eisen und Kohlenstoff aus 43,75% N, 9,990% O und 6,308% H.

1.13 Berechnen Sie den C-Gehalt in Massenprozent gerundet auf 2 Nachkommastellen.

1.14 Ermitteln Sie die vollständige Formel des Salzes mit Hilfe geschickter Berechnung. Tipp: Gehen Sie vom Eisen-Atom im Anion aus.

Viele Komplexe des Eisens sind oktaedrisch. Bekanntlich bewirken die Liganden eine Aufhebung der Entartung der d-Orbitale. Im oktaedrischen Ligandenfeld unterscheidet man die energetisch angehobenen e_g Orbitale (1) und (2) und die abgesenkten t_{2g} -Orbitale (3) - (5), die hier gezeigt sind:



1.15 Ordnen Sie die üblichen Bezeichnungen der d-Orbitale zu, indem Sie zu jeder Ziffer (1) bis (5) die Bezeichnung (z.B. dz^2) schreiben.

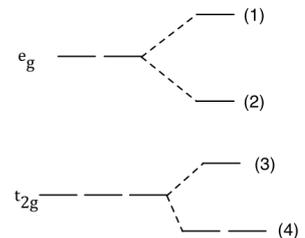
Das Hexacyanidoferrat(II)-Ion ist ein solcher oktaedrischer Komplex, Es sind $\Delta_0 = 32800 \text{ cm}^{-1}$ und $P = 210 \text{ kJ/mol}$. Der Komplex ist ein diamagnetischer Low-Spin-Komplex.

1.16 Geben Sie die vollständige (!) Elektronenkonfiguration für das Zentralion an.

1.17 Geben Sie Δ_0 in eV an.

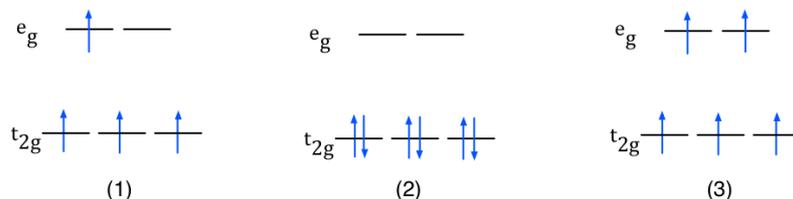
1.18 Berechnen Sie die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für diesen Komplex in eV.

Manche Komplexe zeigen den sogenannten Jahn-Teller-Effekt: Das regelmäßige Oktaeder wird zur quadratischen Bipyramide verzerrt, indem die Atome an den Spitzen etwas weiter weg sind als die in der xy-Ebene. Die Entartung der Orbitale wird noch weiter aufgehoben. Der Effekt tritt aber nur auf, wenn dadurch eine weitere Vergrößerung der LFSE erreicht werden kann.



1.19 Welchem der d-Orbitale widerfährt hier eine Anhebung bzw. Absenkung? Ordnen Sie die üblichen Bezeichnungen der d-Orbitale zu, indem Sie zu jeder Ziffer (1) bis (4) die Bezeichnung der betroffenen d-Orbitale (z.B. dz^2) schreiben.

Gezeigt sind drei verschiedene Elektronenkonfigurationen für (unverzerrte) oktaedrische Komplexe.



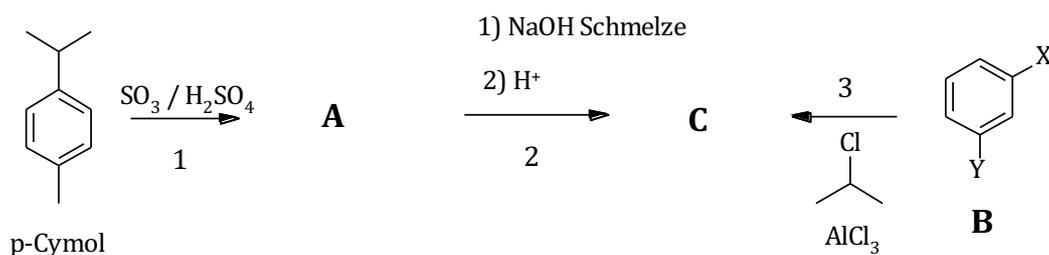
1.20 Schreiben Sie in Ihr Antwortblatt die Nummern (1), (2), (3) der Konfigurationen und zu jeder Nummer „ja“ oder „nein“, je nach dem, ob Sie dort eine Verzerrung durch den Jahn-Teller-Effekt erwarten.

Kochen mit Chefkoch Scherl

Beim Online-Kochen mit Chefkoch Scherl und seinen Assistenten ist die Chemie nicht zu kurz gekommen. Als köstliches Gericht wurde eine Lasagne zubereitet.

A. Typisch italienischer Flair – Synthese von Oregano

Der Aromastoff in Oregano (**C**) ist ein Monoterpen, das in keiner Lasagne fehlen darf.



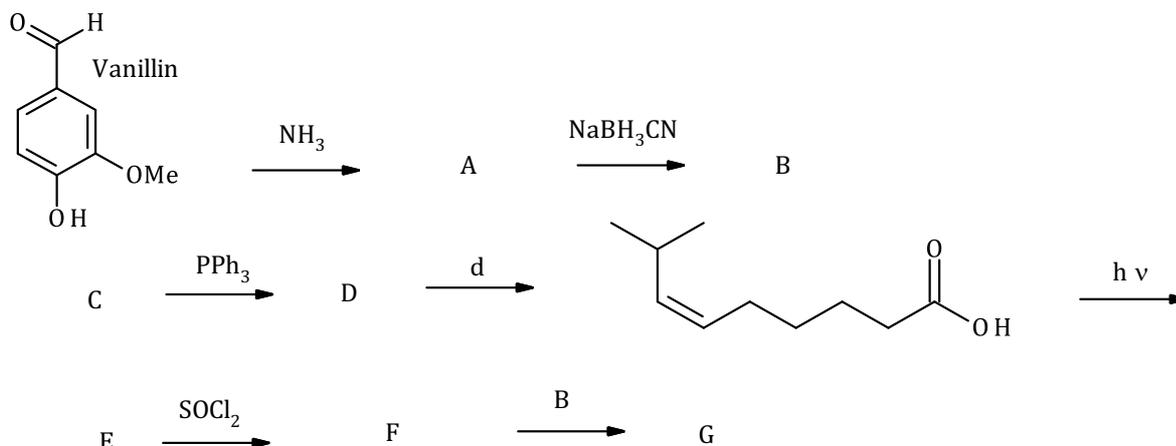
2.1 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Substanzen **A**, **B** und **C**.

2.2 Geben Sie an, nach welchem Reaktionsmechanismen die Reaktionen 1, 2 und 3 im oben gegebenen Reaktionsschema verlaufen.

2.3 Nennen Sie den Grund, warum Aluminiumchlorid für die Reaktion 3 als Katalysator verwendet wird. Schreiben Sie maximal einen Satz dazu auf.

B. Echt scharf – von Vanillinzucker zu Chili

Für ein brauchbares Lasagnerezept ist Chili unerlässlich. Chilis enthalten eine für die „Schärfe“ verantwortliche Substanz. Eigenartigerweise ist ein Edukt für dessen Synthese Vanillin.



Hinweise:

- Von Substanz C ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$) ist ein ^1H -NMR-Spektrum gegeben.
- In E gibt es zwei Signale (im Bereich $\delta = 6$ bis 7 ppm) mit einer Kopplungskonstanten von $J = 15,8$ Hz.

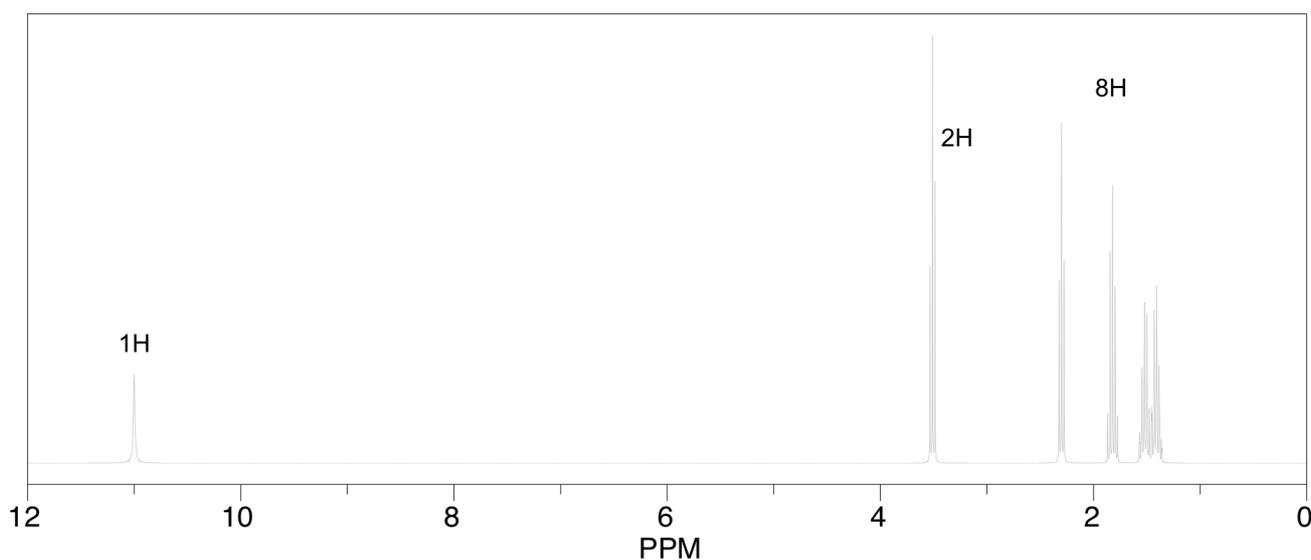
2.4 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Substanzen A - G.

2.5 Schreiben Sie die beiden Reagenzien für d auf.

2.6 Geben Sie den Stereodeskriptor für das Produkt der Reaktion D mit d an und nennen Sie den Isomerietyp.

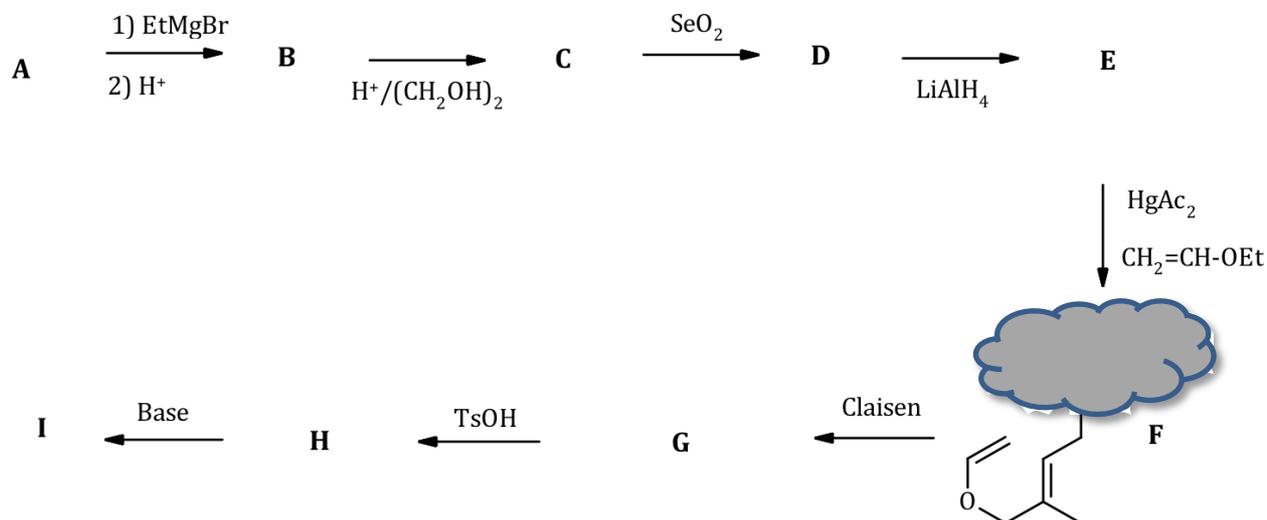
2.7 Benennen Sie Vanillin nach IUPAC.

^1H -NMR Substanz C



C. Fit durch Krautsalat - Synthese Kümmel

In gutem Vitamin C-haltigen Krautsalat darf natürlich Kümmel nicht fehlen. Ein Inhaltsstoff desselben wird hier synthetisiert, wobei sich leider auch noch eine Wolke über das Schema gelegt hat:



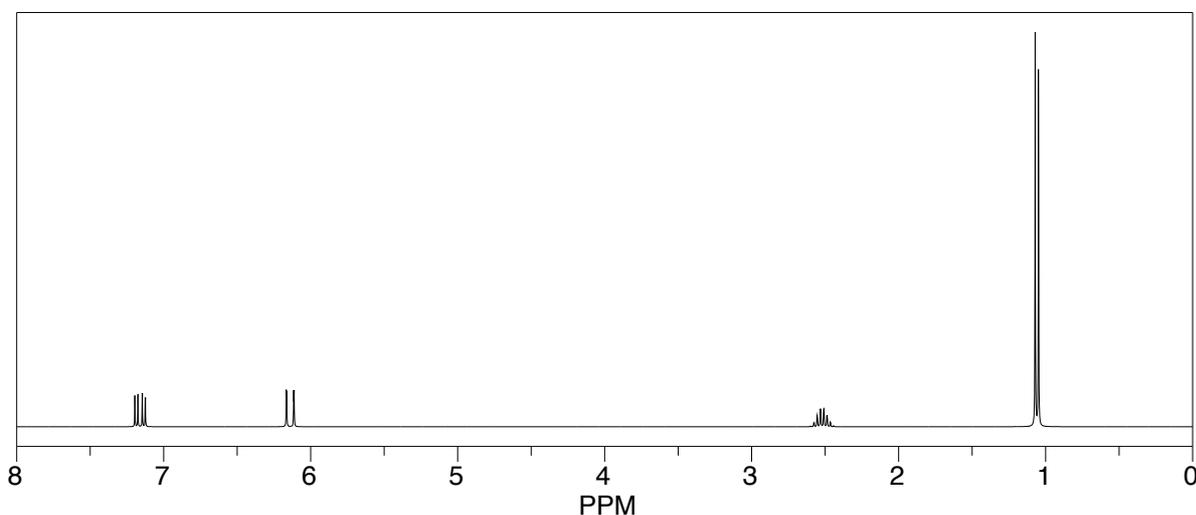
Hinweise:

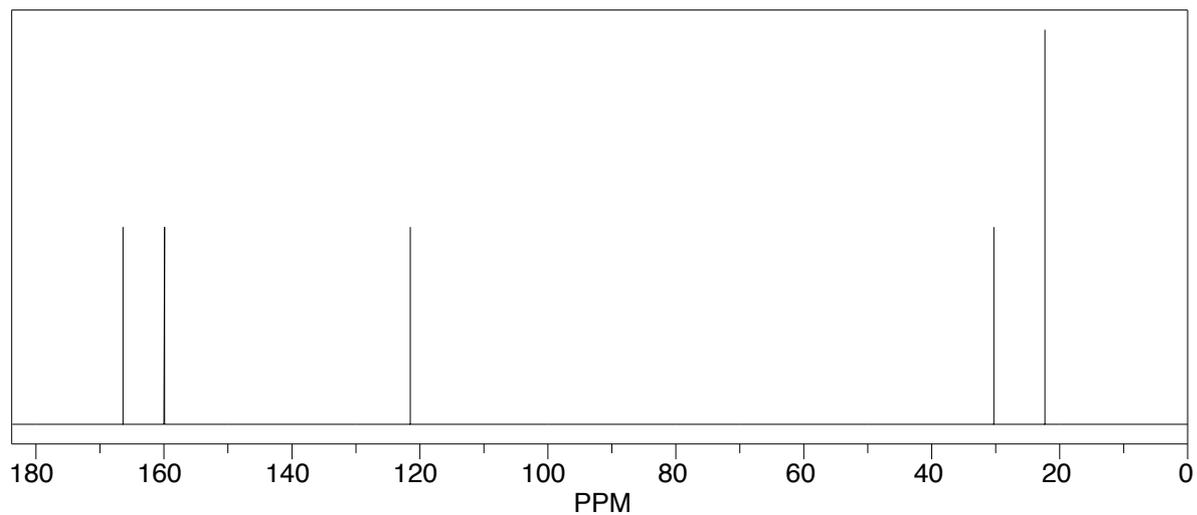
A zeigt im Massenspektrum zwei Molekülpeaks im Verhältnis 75:25 = 132u:134u. Von **A** sind noch ein ¹H-NMR- und ein ¹³C-NMR-Spektrum gegeben. Die beiden H-Kerne (δ = 6,14 ppm und 7,18 ppm) weisen eine Kopplungskonstante *J* = 16 Hz auf. **A** ist besonders instabil gegenüber Hydrolyse.

C besitzt nur ein Proton im Bereich 6-7 ppm und kann keine *E/Z*-Isomere bilden.

D besitzt im ¹H-NMR ein Proton bei 9,8 ppm. Bei der Bildung von **F** aus **E** bleibt der im Schema mit **R** markierte Rest unverändert. **I** hat eine Summenformel von C₁₀H₁₄O.

¹H-NMR-Spektrum von **A**

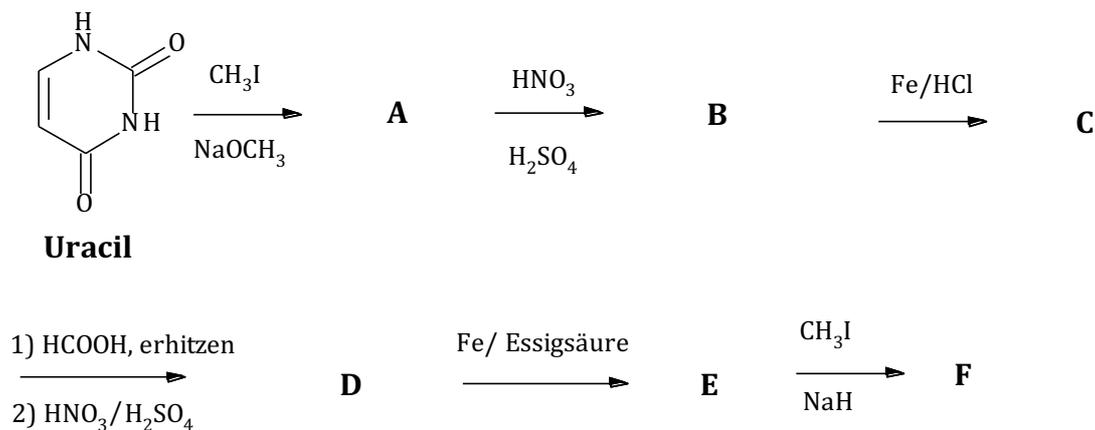


^{13}C -NMR-Spektrum von **A**

2.8 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A** - **I**. Zeichnen Sie das *R*-Enantiomer von **I**.

2.9 Kennzeichnen Sie in der Struktur von **H** die acidesten *H*-Atome

D. Wieder munter in Tirol mit einem „Schalale“ Kaffee – Synthese von Kaffee Zur Nachspeise, Eispalatschinken passend, synthetisieren wir hier einen Inhaltsstoff von Kaffee.



Hinweise:

A enthält 6 C-Atome.

Bei der Umwandlung von **D** nach **E** entsteht ein weiterer Heterocyclus, es findet ein Ringschluss statt.

2.10 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Substanzen A - F .
2.11 Nennen Sie die Reaktionsmechanismen für 1) die Reaktion Uracil → A und 2) die Reaktion D → E im oben gegebenen Reaktionsschema.
2.12 Zeichnen Sie diejenige mesomere Grenzstruktur von A , die die reaktive Position von A klar zeigt.
2.13 Nennen Sie die Funktion von NaOCH ₃ bzw. NaH für die Reaktionen Uracil → A und E → F

Thermodynamisches

A. Calciumchlorid

Calciumchlorid ist ein bekanntes Trocknungsmittel, das wasserfreie CaCl_2 ist stark hygroskopisch. Es kann hergestellt werden, indem man Kalk in Salzsäure löst:

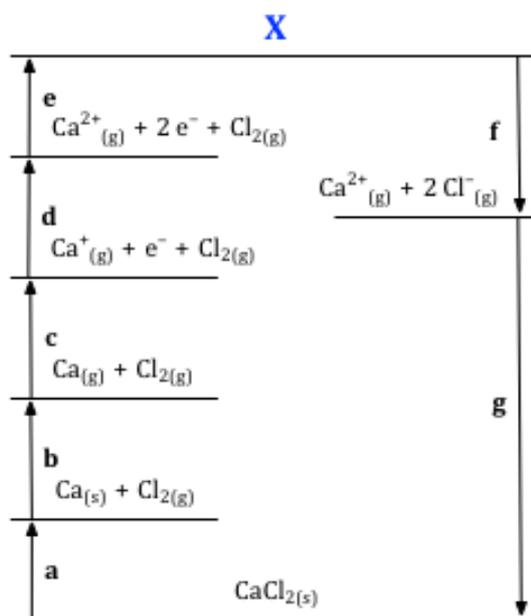
$\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Dabei werden pro 50g CaCO_3 7,3 kJ an Energie frei. Aus der Lösung erhält man zuerst das Hexahydrat. Dieses trocknet man bei Standarddruck durch Erhitzen auf fast 300°C , wobei es in die wasserfreie Form übergeht. Dabei muss man pro Mol CaCl_2 362 kJ an Energie aufwenden.

Die Tabelle gibt einige Bildungsenthalpien an:

	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_2_{(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{HCl}_{(aq)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	-2608	-285,8	-241,8	-393,5	-92,31	-167,2

3.1 Berechnen Sie die Bildungsenthalpie von wasserfreiem CaCl_2 mit 1 Nachkommastelle.

Freilich lässt sich wasserfreies CaCl_2 auch aus den Elementen herstellen, wofür sich ein hübscher Born-Haber-Kreisprozess zeichnen lässt:



Hier eine Liste mit Enthalpien, von denen die meisten gegeben sind

		ΔH° -Werte in kJ/mol
(1)	Erste Ionisierungsenergie von Ca	590,0
(2)	Zweite Ionisierungsenergie von Ca	1145
(3)	Bindungsdissoziationsenergie von Cl_2	242,6
(4)	Gitterenergie von CaCl_2	?
(5)	negative Bildungsenthalpie von CaCl_2	?
(6)	Sublimationsenthalpie von Calcium	177,8
(7)	doppelte Elektronenaffinität von Cl (als $\Delta_{\text{Ea}}H$)	-698,0

Wenn Sie bei 3.1 keinen Wert erhalten haben, rechnen Sie mit $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) = -1000$ kJ/mol.

3.2 Geben Sie an, welche Spezies auf der mit X bezeichneten Stufe vorliegen. (Vergessen Sie nicht Indices und Ladungen.)

3.3 Ordnen Sie den Buchstaben im Born-Haber-Kreisprozess die Nummern der oben angegebenen Energien zu. Schreiben Sie z.B. h -- (9)

3.4 Berechnen Sie die Gitterenergie von CaCl_2 .

B. Fritzi, Entropie und Luftfeuchtigkeit

Bekanntlich kann die Entropieänderung bei der isothermen Kompression oder Expansion von idealen Gasen angegeben werden als

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

3.5 Zeigen Sie, dass die beiden Ausdrücke (mit Volumina und Drücken) tatsächlich übereinstimmen, wenn es sich um ein ideales Gas handelt.

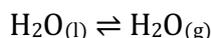
Der Siedepunkt von Wasser (373,15 K) bei 1 atm (101325 Pa) ist den meisten bekannt. Die molare Standardverdampfungsentropie (bei 1 bar) wohl weniger: $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$ 109,1 J K⁻¹ mol⁻¹. Behandeln wir im folgenden Wasserdampf als ein ideales Gas.

3.6 Berechnen Sie die molare Entropieänderung, wenn Wasserdampf vom Standarddruck (1 bar) auf 1 atm gebracht wird. Geben Sie 5 signifikante Stellen an.

3.7 Berechnen Sie die molare Verdampfungsentropie von Wasser bei 1 atm und 100°C. Geben Sie 5 signifikante Stellen an.

3.8 Berechnen Sie die Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta_{\text{vap}} H_{373,15}$. Geben Sie 5 signifikante Stellen an.

Man kann den Vorgang des Verdampfens wie eine chemische Reaktion anschreiben:



Aus den Standardbildungsenthalpien bei 298 K kann man hier eine „Standardreaktionsenthalpie“ berechnen – die Standardverdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}$

Die $\Delta_f H^\circ$ -Werte für Wasser entnehmen Sie dem vorhergehenden Abschnitt.; Es sind $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 33,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

3.9 Berechnen Sie die Standardverdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}$ und die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}} H_{373}$ mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes.

Der kleine Fritzi hat immer wieder Probleme mit den Atemwegen. Erschreckt stellen seine Eltern fest, dass in seinem Schlafzimmer (48,6 m³ Luftvolumen) bei 22°C eine relative Luftfeuchtigkeit von nur 38% herrscht. Der Sättigungsdampfdruck bei dieser Temperatur beträgt 2646 Pa.

3.10 Berechnen Sie den Wasserdampfpartialdruck in Fritzis Zimmer in Pa.

Die Eltern machen ein Geschirrtuch (40 x 50 cm) nass, das Tuch nimmt 70,0 g Wasser auf, und sie hängen es in Fritzis Zimmer. Nach 6 Stunden ist das Tuch trocken. Der Druck im Zimmer beträgt 1 atm. Wir gehen davon aus, dass das Wasser vom Geschirrtuch zur Gänze als Luftfeuchtigkeit vorliegt.

3.11 Berechnen Sie die Luftfeuchtigkeit nach der Geschirrtuchtrocknung.

C. Bart und Henry

Fritzis älterer Bruder Bart hat einen Hang zu mittelgefährlichen Experimenten. Er ist auf die Idee gekommen, Sodawasser selber herzustellen und hat sich Trockeneis ($\text{CO}_{2(s)}$) besorgt. Laut Österreichischem Lebensmittelbuch muss ein Wasser mindestens 4g/L Kohlendioxid enthalten, dann darf es Sodawasser heißen. Bart nimmt sicherheitshalber gleich 20 g ($0,500\text{ mol}$) Trockeneis. Es hat 20°C (293 K) und einen Luftdruck von $1,013\text{ bar}$. Er findet eine verschraubbare Glaskanne ($1,00\text{ L}$ Inhalt), gibt das Trockeneis hinein und schraubt schnell den Deckel zu. Dann will er Wasser holen und geht weg. Glück für ihn, denn als die Hälfte des Trockeneises sublimiert ist, explodiert das Glas.

3.12 Berechnen Sie den Druck, der unmittelbar vor dem Explodieren im Glas geherrscht hat in bar mit 2 Nachkommastellen.

Bart lässt sich von solchen Missgeschicken nicht erschüttern. In eine zweite gleichartige Glaskanne gibt er zuerst $0,500\text{ L}$ Wasser ($\rho = 1,00\text{ gcm}^{-3}$) und dann nochmals dieselbe Menge ($0,500\text{ mol}$) Trockeneis und schraubt sofort zu. Nach dem Henryschen Gesetz (für CO_2 bei dieser Temperatur ist die Henrykonstante $K_{\text{H}(x)} = 1,418\text{ bar}$) löst sich nun ein Teil des CO_2 in Wasser, was Bart vielleicht vor einer zweiten Explosion bewahrt.

Vernachlässigen Sie im folgenden allfällige Protolysereaktionen des CO_2 im Wasser, die Änderung der Flüssigkeitsstoffmenge durch das gelöste CO_2 , die in Wasser gelöste Luft und das Volumen des festen CO_2 .

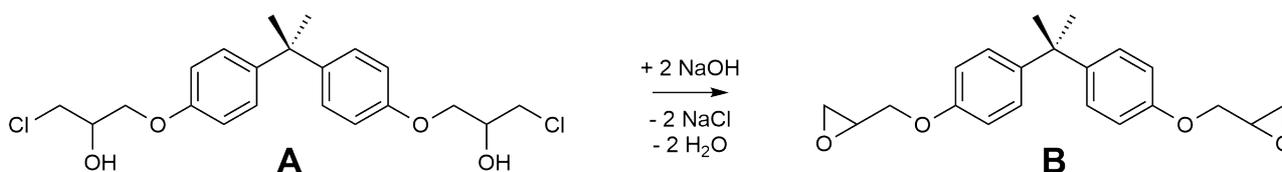
3.13 Berechnen Sie die Stoffmenge n_L der Luft im verschlossenen Gefäß.

3.14 Berechnen Sie den Druck, der nach vollständigem Sublimieren und Einstellen des Löslichkeitsgleichgewichts bei 293 K im Gefäß herrscht, in bar auf 2 Nachkommastellen.

Kinetik von Epoxiden

A. Dehydrochlorierung von Bisphenol A-Chlorhydrinethern

Bei der Synthese von Epoxidharzen wird Bisphenol A mit Epichlorhydrin zu **(A)** umgesetzt. Am Ende der Synthese wird überschüssiges Epichlorhydrin abdestilliert und noch in **(A)** enthaltenes Chlor durch Dehydrochlorierung abgetrennt, um einen Chlorgehalt von 0,1% im Produkt nicht zu überschreiten. Die Dehydrochlorierung wird in zwei Stufen mit Natriumhydroxid durchgeführt.



Bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden folgenden Messwerte erhalten:

t / min	0	1	5	10	20	40	60
$[A] / \text{mol/L}$	1,000	0,3400	0,0940	0,0490	0,0252	0,0128	0,0086
$\ln[A]$	0,000	-1,079	-2,364	-3,016	-3,681	-4,358	-4,756
$1/[A]$	1,000	2,941	10,64	20,41	39,68	78,13	116,3

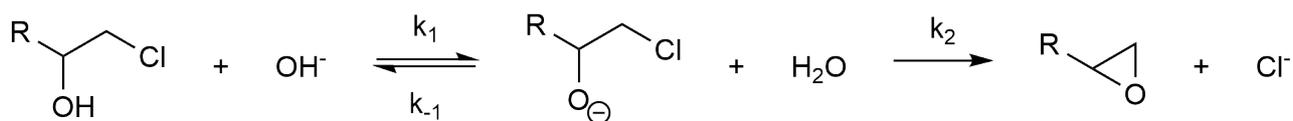
4.1 Zeichnen Sie ein Diagramm, das die Abnahme der Konzentration $[A]$ gegen die Zeit (in min) zeigt. Verwenden Sie: 1 min ... 0,25 cm, 1 mol/L ... 10 cm

4.2 Bestimmen Sie die Reaktionsordnung dieser Reaktion. Sie können dabei entweder rechnerisch oder grafisch vorgehen, müssen aber Ihre Vorgehensweise zeigen. Falls Sie rechnerisch vorgehen zeigen Sie dabei, dass mindestens drei repräsentative Punkte dem jeweiligen Geschwindigkeitsgesetz entsprechen bzw. nicht entsprechen.

4.3 Geben Sie das differentielle Geschwindigkeitsgesetz an und berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (auf 1 Nachkommastelle genau), geben Sie diese samt Einheit an.

4.4 Leiten Sie aus 4.3 einen Ausdruck für die Halbwertszeit τ ab.

Die Dehydrochlorierung läuft nach folgendem Mechanismus ab:



Damit kann die beobachtbare, scheinbare Geschwindigkeitskonstante k_{app} ausgedrückt werden als:

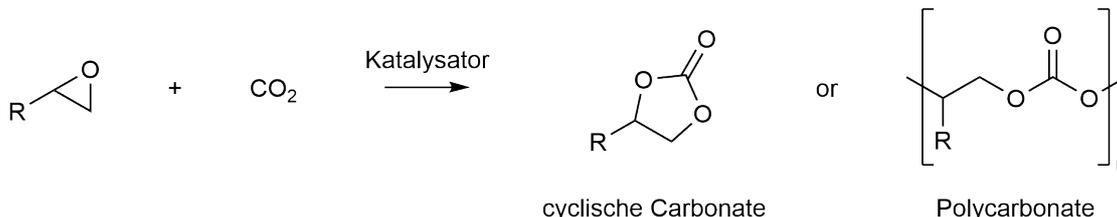
$$k_{app} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_2}$$

4.5 Geben Sie an, ob die folgenden Aussagen wahr (W) oder falsch (F) sind, indem Sie auf Ihr Antwortblatt die Nummer der Frage und dann (W) oder (F) schreiben

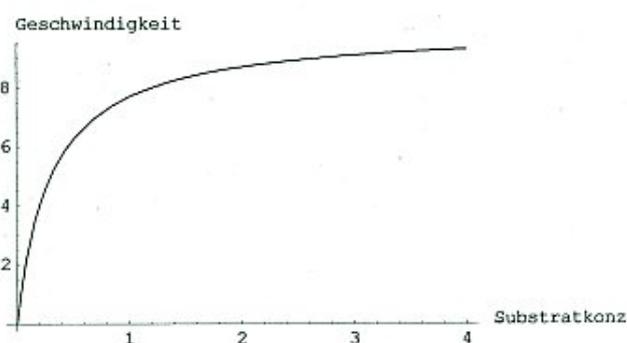
- 1) Aus der Abhängigkeit von k_{app} von der Wasserkonzentration kann auf das Verhältnis der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zueinander geschlossen werden.
- 2) Wenn $k_2 \gg k_{-1}$ ist, dann lässt sich k_{app} durch k_2 annähern.
- 3) Wenn die Wasserkonzentration erhöht wird, dann lässt sich k_{app} durch $\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}$ annähern.
- 4) Wenn k_{app} unabhängig von der Wasserkonzentration ist, lässt sich k_{app} durch k_1 annähern.
- 5) Wenn $k_{-1} \gg k_2$ ist, dann nimmt k_{app} mit steigender Wasserkonzentration linear ab.

B. Umwandlung von CO₂ in cyclische Carbonate

Eine der Herausforderungen bei der Verwendung von CO₂ als Ausgangsstoff für die Synthese organischer Verbindungen ist dessen Fixierung. Eine Möglichkeit dafür stellt die Umsetzung mit Epoxiden zu cyclischen Carbonaten (oder Polycarbonaten) dar.



Mit Katalysator A erhält man eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration, die in folgendem Diagramm gezeigt ist. Man erkennt einen nicht-linearen Verlauf. Jedoch kann bei niedrigen Substratkonzentrationen und bei sehr hohen eine lineare Näherung getroffen werden.



4.6 Durch Reaktionen welcher Ordnung ist der Verlauf bei (a) niedrigen bzw. (b) sehr hohen Substratkonzentrationen approximierbar?

4.7 Nennen Sie das Modell, mit dessen Hilfe die obige Reaktionskinetik erklärt werden kann.

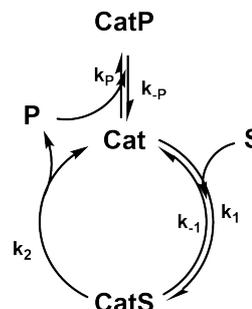
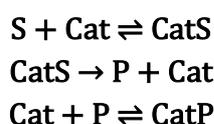
Die Geschwindigkeitskonstante k_{app} wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt:

$$k_{app,35^\circ\text{C}} = 2,83 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{app,65^\circ\text{C}} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

4.8 Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wird die gleiche Reaktion mit Katalysator B durchgeführt, dann muss ein kinetisches Modell mit Produktinhibierung (siehe Bild) angenommen werden, um die experimentellen Werte gut approximieren zu können.



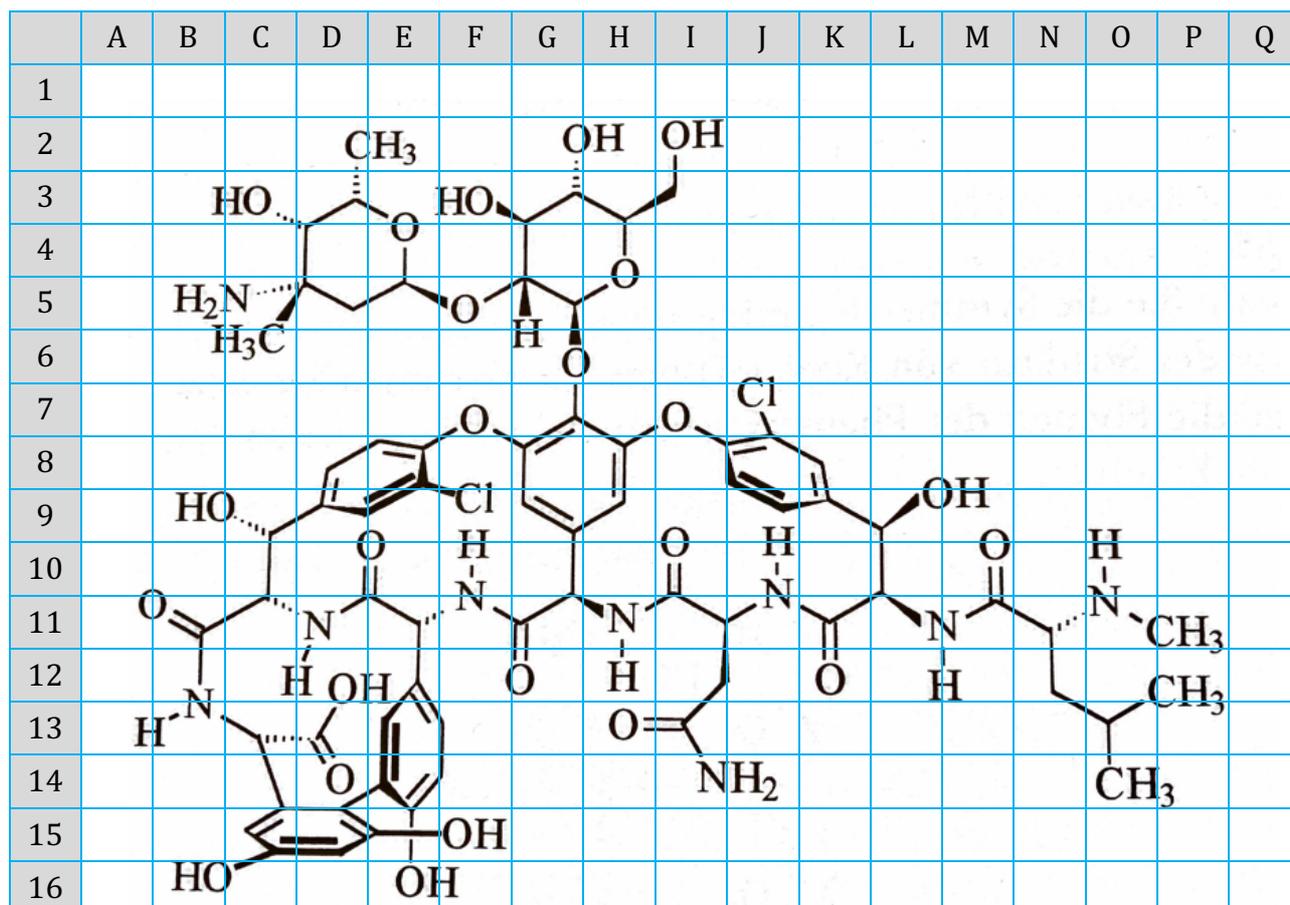
4.9 Stellen Sie die differentiellen Geschwindigkeitsgesetze für $[S]$, $[P]$, $[Cat]$, $[CatS]$ und $[CatP]$ auf.

Aufgabe 5 (M. Scherl)

Gegen multiresistente Keime

A. Vancomycin

Vancomycin ist ein Reserveantibiotikum der Gruppe der Glykopeptid-Antibiotika und wird gegen multiresistente Krankenhauskeime (z.B. Staphylokokken) eingesetzt. Sie sollen nun herausfinden, welche stereogenen Einheiten Vancomycin enthält und wo sie zu finden sind. Dafür wurde die Formel hier in einen Raster gezeichnet.



5.1 Schreiben Sie auf Ihr Antwortblatt:

„Chiralitätszentrum“

„Chiralitätsachse“

„Chiralitätsebene“

Schreiben Sie dann jeweils dazu:

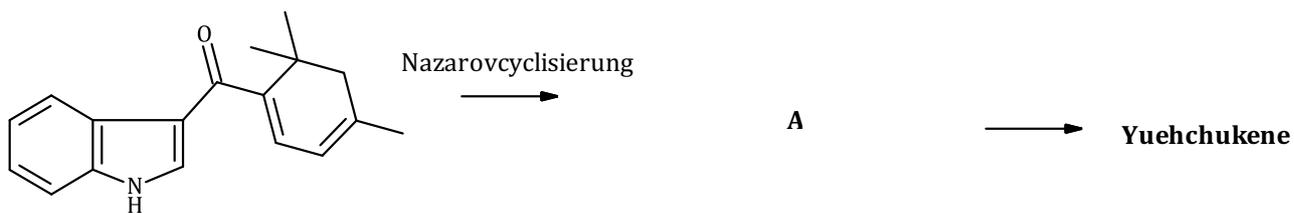
i. „kommt vor“ oder „kommt nicht vor“.

ii. die Koordinaten **EINES** Beispiels der stereogenen Einheit und

iii. den korrekten Stereodeskriptor dieser einen stereogenen Einheit

Beispiel: „Chiralitäts-Fritzi – kommt vor – N 15 – cis“

5.2 Geben Sie die Koordinaten der C-Atome von zwei Amidin in der obigen Struktur an

B. Synthese von Yuehchukene

Hinweis: die Cyclisierung verläuft thermisch und daher konrotatorisch.

5.3 Zeichnen Sie die Strukturformel von *A* unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

Aufgabe 6 (W. Faber)

11 Punkte

Cyanwasserstoff HCN

Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN) wird nach dem Degussa-BMA-Verfahren ausgehend von Ammoniak (NH_3) und Methan (CH_4) hergestellt. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion elementarer Wasserstoff.

6.1 Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für diese Reaktion an.

6.2 Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion.

Die Reaktion wird bei 1250°C durchgeführt. Im Gleichgewicht besteht die gasförmige Reaktionsmischung bei einem Druck von 1,00 bar aus 71,8% Wasserstoff, 22,9% Cyanwasserstoff, 2,5% Ammoniak, 1,7% Methan und 1,1% Stickstoff (überall % V/V).

6.3 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p für diese Reaktion aus diesen Daten.

Man kann die Gleichgewichtskonstante auch aus thermodynamischen Daten der gasförmigen Ausgangsstoffe und Endprodukte dieser Reaktion berechnen.

	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\ominus$ (J/K·mol)
Methan	-74,6	186,3
Ammoniak	-45,9	192,8
Cyanwasserstoff	135,1	201,8
Wasserstoff	0	130,7

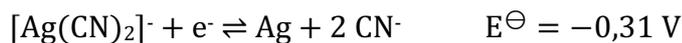
6.4 Berechnen Sie die Standard-Gibbs-Energie für diese Reaktion bei 1250°C mit Hilfe der gegebenen thermodynamischen Daten.

6.5 Berechnen Sie aus der errechneten Gibbs-Energie die Gleichgewichtskonstante. Begründen Sie mögliche Ursachen für den Unterschied zu dem Ergebnis aus 6.3.

Cyanwasserstoff bzw. Natriumcyanid spielen eine wichtige Rolle bei der Gewinnung von Silber und Gold. Für diesen „Cyanidlaugerei“ genannten Prozess wird eine Lösung aus Natriumcyanid verwendet.

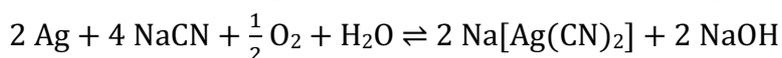
6.6 Es werden 10,00 g NaCN in 1,00 Liter Wasser gelöst. In der Lösung wird eine Konzentration von $2,251 \cdot 10^{-3}$ mol/L an Cyanwasserstoff gemessen. Berechnen Sie den pH-Wert dieser Lösung und den pK_A -Wert von Cyanwasserstoff. Vernachlässigen Sie die Autoprotolyse des Wassers.

Es sind folgende Standardpotentiale gegeben:



6.7 Berechnen Sie die Komplexbildungskonstante für die Bildung des $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Komplexes bei 298 K entsprechend der Reaktionsgleichung:
 $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Bei der Cyanid-Laugerei löst sich das Silbererz entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



6.8 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion.

Die Cyanid-Konzentration in einer Lösung wurde historisch mit der von Justus v. Liebig entwickelten argentometrischen Titration bestimmt. Dabei titriert man die Cyanid-Lösung mit einer Silber(I)nitrat-Lösung. Zunächst bilden die zugegebenen Silber(I)-Ionen mit den Cyanid-Ionen den Komplex $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Wenn alle Cyanid-Ionen im Komplex gebunden sind, führt die weitere Zugabe von Silber(I)-Ionen zur Bildung von festem AgCN und damit zu einer Trübung der Lösung. Das Löslichkeitsprodukt von Silber(I)cyanid ist $5,97 \cdot 10^{-17}$. Sollten Sie in Beispiel 6.7 kein Ergebnis für die Komplexbildungskonstante erhalten haben, dann verwenden Sie den Wert $K_f = 10^{20}$.

6.9 Es werden 10,00 g NaCN in 1,00 Liter Wasser gelöst. 10,00 mL dieser Lösung werden mit einer Silber(I)nitrat-Lösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) titriert. Berechnen Sie das benötigte Volumen an Silbernitrat-Lösung bis zu dem Moment, wo die Fällung von AgCN beginnt. Gehen Sie dabei zunächst davon aus, dass die Bildung des Komplexes vollständig und irreversibel verläuft. Gehen Sie außerdem davon aus, dass die Säure-Basen-Reaktion der Cyanid-Ionen vernachlässigbar ist.

6.10 Berechnen Sie nun unter Berücksichtigung des Komplexgleichgewichts die Konzentration an Silber(I)-Ionen in der Titrations-Lösung in dem Moment, wo die Fällung von AgCN beginnt. Gehen Sie davon aus, dass die Säure-Basen-Reaktion der Cyanid-Ionen vernachlässigbar ist.