

Auswahlverfahren 2. Runde 2018

Name: _____

Bundesland: _____

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	3 Stunden;
Name	schreiben Sie ihn auf diese Deckseite und auf jede Seite der Klausur;
Bundesland	schreiben Sie Ihr Bundesland auf diese Deckseite und auf jede Seite der Klausur;
Nötige Berechnungen	schreiben Sie sie in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte;
Atommassen	benutzen Sie nur das gegebene Periodensystem;
Konstanten	benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung;
Ergebnisse	nur in die zugehörigen Kästen in der Klausur, nichts anderes wird korrigiert;
Ersatzantwortbögen	nutzen Sie ein leeres Blatt und schreiben Sie Namen, Bundesland und Aufgabennummer darauf
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet;

Viel Erfolg!

FORMELN und DATEN

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus$$

$$\Delta G^\ominus = -\Delta E \cdot z \cdot F$$

$$\Delta G^\ominus = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$ wenn nur Volumenarbeit geleistet wird

$$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^\ominus}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

für ideale Gase und osmotischen Druck

Geschwindigkeitsgesetze:

0. Ordnung $c = c_0 - k \cdot t$

1. Ordnung $c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$

2. Ordnung $c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$

Lichtgeschwindigkeit

$$c = 3,00 \cdot 10^5 \cdot \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$$

Gaskonstante

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

Faraday-Konstante

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

Avogadro-Konstante

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

$$p^\ominus = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \text{Pa}$$

pico, p: 10^{-12}

nano, n: 10^{-9}

mikro, μ : 10^{-6}

milli, m: 10^{-3}

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Das Symbol \ominus kennzeichnet Standardbedingungen ($p = p^\ominus$, $T = 298,15 \text{ K}$).

Alle Gleichgewichtskonstanten (K_c , K_p , K_s , K_L , ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechtermen dafür tauchen dann auch nur Zahlenwerte auf. Diese erhält man, indem man bei Konzentrationen z.B. c durch c^\ominus ($= 1 \text{ mol/L}$) bzw. bei Drücken p durch p^\ominus ($= 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) teilt.

Elektronegativitäten einiger chemischer Elemente (nach Pauling)

B	Al	Ga	In	Tl	H	N	O	F	Cl
2,0	1,6	1,8	1,8	1,6	2,2	3,0	3,4	4,0	3,1

1	H	1.0079	2	He	4.0026
3	Li	6.941	9	F	18.998
4	Be	9.0122	10	Ne	20.180
11	Na	22.990	17	Cl	35.453
12	Mg	24.305	18	Ar	39.948
19	K	39.098	32	Ge	72.61
20	Ca	40.078	33	As	74.922
37	Rb	85.468	34	Se	78.96
38	Sr	87.62	35	Br	79.904
55	Cs	132.91	51	Sb	121.76
56	Ba	137.33	52	Te	127.60
87	Fr*	223.02	83	Po*	208.98
			84	At*	209.99
			85	Rn*	222.02
			86	Og*	(294)
			5	B	10.811
			6	C	12.011
			7	N	14.007
			8	O	15.999
			13	Al	26.982
			14	Si	28.086
			15	P	30.974
			16	S	32.066
			31	Ga	69.723
			30	Zn	65.39
			29	Cu	63.546
			28	Ni	58.693
			27	Co	58.933
			26	Fe	55.845
			25	Mn	54.938
			24	Cr	51.996
			23	V	50.942
			22	Ti	47.867
			21	Sc	44.956
			40	Zr	91.224
			39	Y	88.906
			41	Nb	92.906
			42	Mo	95.94
			43	Tc*	98.906
			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
			80	Hg	200.59
			79	Au	196.97
			78	Pt	195.08
			77	Ir	192.22
			76	Os	190.23
			75	Re	186.21
			74	W	183.84
			73	Ta	180.95
			72	Hf	178.49
			104	Rf*	261.11
			105	Db*	262.11
			106	Sg*	263.12
			107	Bh*	262.12
			108	Hs*	(265)
			109	Mt*	(266)
			110	Ds*	(269)
			111	Rg*	(272)
			112	Cn*	(277)
			113	Nh*	(287)
			114	Fl*	(289)
			115	Mc*	(288)
			116	Lv*	(289)
			117	Ts*	(293)
			118	Og*	(294)
			67	Ho	164.93
			66	Dy	162.50
			65	Tb	158.93
			64	Gd	157.25
			63	Eu	151.97
			62	Sm	150.36
			61	Pm*	146.92
			60	Nd	144.24
			59	Pr	140.91
			58	Ce	140.12
			91	Pa*	231.04
			90	Th*	232.04
			89	Ac*	227.03
			92	U*	238.03
			93	Np*	237.05
			94	Pu*	244.06
			95	Am*	243.06
			96	Cm*	247.07
			97	Bk*	247.07
			98	Cf*	251.08
			99	Es*	252.08
			100	Fm*	257.10
			101	Md*	258.10
			102	No*	259.10
			103	Lr*	260.11
			69	Tm	168.93
			68	Er	167.26
			70	Yb	173.04
			71	Lu	174.97

Aufgabe 2-01 Multiple Choice**11 Punkte**

Kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an.

11x1 = 11 Punkte

- a) Zum Lösen eines blanken Eisennagels werden etwa 27 mL einer Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ benötigt. Welche Masse hatte der Nagel?

0,5 g	1 g	1,5 g	2 g	3 g
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

- b) Welche Iodverbindung wirkt nicht oxidierend?

KI	KIO	KIO ₃	KIO ₄	I ₂
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- c) Welches Iodid ist farblos?

CoI ₂	HgI ₂	PbI ₂	ZnI ₂	AgI
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

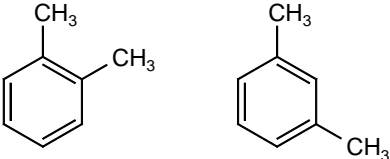
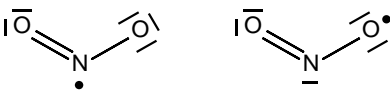
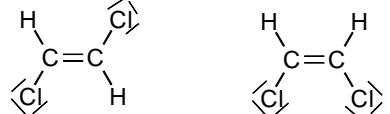
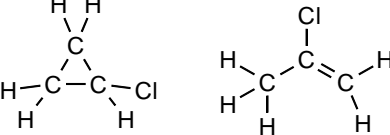
- d) Die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beträgt etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

$2,7 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

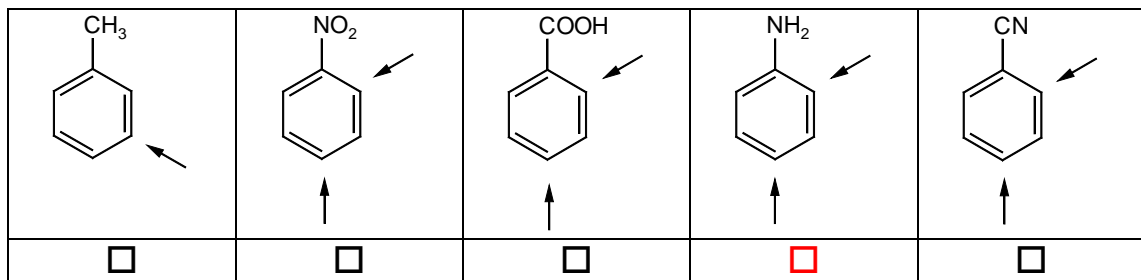
- e) In welcher Verbindung besitzt Stickstoff die höchste Oxidationsstufe?

HNO ₃	NH ₄ Cl	NaN ₃	N ₂ O ₄	NH ₂ OH
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

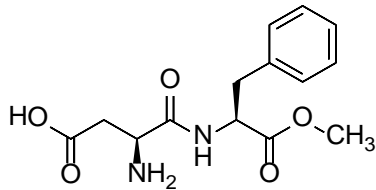
- f) Bei welchem der Paare handelt es sich **nicht** um Isomere?

	<input type="checkbox"/>
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N} \text{I}$ and $\text{H}-\text{N}^{\oplus}\equiv\text{C}^{\ominus} \text{I}$	<input type="checkbox"/>
	<input checked="" type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>

- g) Bei welchem der Moleküle sind die bevorzugten Positionen einer elektrophilen aromatischen Zweitsubstitution richtig gekennzeichnet?



- h) Aspartam ist ein synthetischer Süßstoff, dessen Strukturformel unten abgebildet ist. Aus wie vielen Aminosäuren besteht Aspartam?



2	3	4	5	6
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

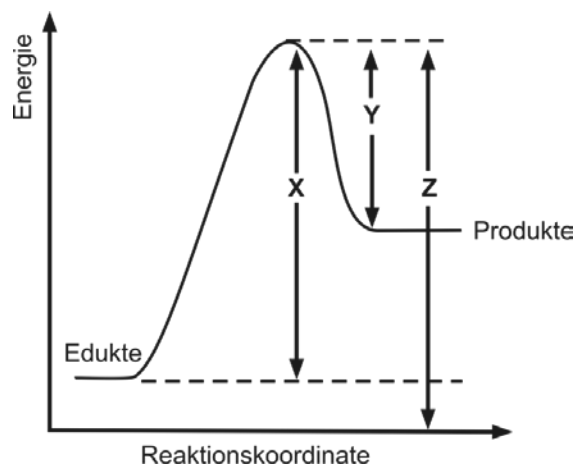
- i) Ein Nuklid ${}^{32}_{16}\text{X}$ verfügt über...

16 Elektronen	16 Elektronen	16 Elektronen	32 Elektronen	32 Elektronen
16 Protonen	16 Protonen	16 Protonen	32 Protonen	32 Protonen
16 Neutronen	32 Neutronen	48 Neutronen	16 Neutronen	64 Neutronen
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- j) Durch welche Eigenschaft chemischer Elemente lässt sich unmittelbar bestimmen, ob chemische Bindungen ionisch oder kovalent sind?

Halbwertszeit	Atomradius	Atommasse	Ordnungszahl	Elektronegativität
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

- k) Die Abbildung zeigt das Energieprofil einer Reaktion.



Welcher Ausdruck gibt die Reaktionswärme der Hinreaktion wieder?

X	Y	Z	X - Y	Z - Y
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Aufgabe 2-02**Dies und das zu Gruppe 13****16 Punkte**a) *Wie lauten die Namen der Elemente der Gruppe 13?*

Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium (Nihonium, wird nicht erwartet)	0,5 Punkt
---	-----------

b) *Wie lautet der Name dieser Gruppe?*

Borgruppe, Triele	0,5
Punkt	

c) *Geben Sie einen allgemeingültigen Ausdruck für die Valenzelektronenkonfiguration der Elemente der Gruppe 13 an.*

ns^2p^1 mit $n \in \{2,3,4,5,6,7\}$	0,5
Punkt	

d) *Bei welchem Element aus der 13. Gruppe ist, abweichend von den anderen, die Oxidationszahl +1 die stabilste?*

Thallium	0,5
Punkt	

e) *Im folgenden Text zum Element Bor sind Fehler versteckt. Streichen Sie diese durch und korrigieren Sie die falschen Aussagen.*

2.

Bor ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl 5, welches sich in der ~~1.~~ Periode und 13. Gruppe des Periodensystems befindet. Als solches besitzt es nach dem *Bohr*'schen Atommodell zwei besetzte Elektronenschalen und ~~fünf~~ ^{drei} Valenzelektronen. Bor ist ein ~~ein Feststoff~~ Halbmetall und ~~eines von nur zwei Elementen, die~~ bei Standardbedingungen ~~flüssig sind.~~ ^{planar} Mit Halogenen bildet es Verbindungen vom Typ BE_3 , welche trigonal ~~pyramidal~~ aufgebaut sind. Eine weitere bekannte Borverbindung ist $B(OH)_3$, welche in wässrigen Lösungen

sauer

~~basisch~~ reagiert.

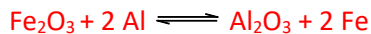
Alles richtig: 3 Punkte 1 Fehler: 2 Punkte 2 Fehler: 1 Punkt >2 Fehler: 0 Punkte

Hinweis: Unter Fehler ist eine nicht korrigierte falsche Aussage, sowie eine durchgestrichene richtige Aussage zu verstehen.

Die hohe Affinität von Aluminium zu Sauerstoff wird ausgenutzt, um Metalle aluminothermisch zu gewinnen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Thermit-Reaktion, welche beispielsweise zum Verschweißen von Eisenbahnschienen verwendet wird.

f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Thermit-Reaktion und ordnen Sie alle Oxidationszahlen zu.

+III,-II 0 +III,-II 0

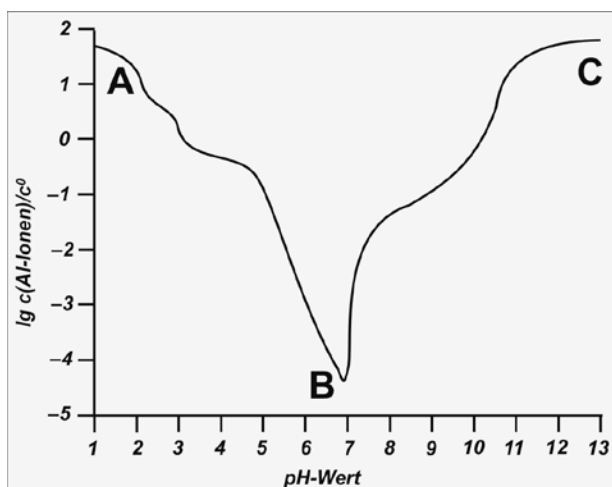


1 Punkt

1 Punkt

Σ 2 Punkte

Die folgende Abbildung zeigt die Summe der Konzentrationen ionischer Aluminium-Spezies in einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes.



g) Ordnen Sie den Punkten A, B und C die vorrangig vorliegende Aluminiumspezies zu! Nennen Sie zwei weitere Aluminiumspezies, die zwischen diesen Punkten auftreten können.

A: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

0,5 Punkte

B: $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

0,5 Punkte

C: $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$

0,5 Punkte

dazwischen: $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, sowie beliebige Kondensationsprodukte mit mehreren Al-Zentren, z.B. $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$

0,5 Punkte

Σ 2 Punkte

Aluminium(III)-chlorid weist je nach Temperatur und Aggregatzustand verschiedene Strukturen auf. Bei Raumtemperatur ist Aluminium(III)-chlorid ein Festkörper („Kristallgitter“) mit oktaedrisch koordinierten Aluminiumkationen. In der Gasphase hingegen liegen kovalent gebundene Dimere Al_2Cl_6 vor, die bei Temperaturen oberhalb von 800 °C in monomere AlCl_3 -Moleküle dissoziieren.

- h) Begründen Sie die Tatsache, dass die Bindung zwischen den Elementen Aluminium und Chlor sowohl ionischen als auch kovalenten Charakter aufweisen kann.

Die Differenz der Elektronegativitäten von Aluminium und Chlor beträgt 1,5 und liegt somit an der Grenze zwischen der typischen Ionenbindung und der typischen Atombindung. Somit weisen Aluminium–Chlor-Verbindungen je nach Umgebungsbedingungen Eigenschaften von ionischen oder kovalenten Bindungen auf. **1 Punkt**

Hinweis zur Korrektur: Alternative, sachlich richtige Begründungen sollen als richtig gewertet werden.

Bei 1000 K wurden folgende Werte für die freien Bildungsenthalpien von monomerem und dimerem Aluminium(III)-chlorid ermittelt.

	$\text{AlCl}_3(\text{g})$	$\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$
$\Delta_B G^\ominus$ in kJ/mol	– 533	– 1047

- i) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von Al_2Cl_6 .

$$\Delta_R G^\ominus = 2 \cdot \Delta_B G^\ominus (\text{AlCl}_3(\text{g})) - \Delta_B G^\ominus (\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})) = 2 \cdot (-533 \text{ kJ/mol}) - (-1047 \text{ kJ/mol}) = -19 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^\ominus}{R \cdot T}} = e^{-\frac{(-19000 \text{ J/mol})}{8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 1000 \text{ K}}}$$

$$K = 9,8$$

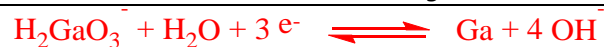
1,5 Punkte für $\Delta_B G^\ominus$

1,5 Punkte für K

Σ 3 Punkte

In der Natur kommt Gallium nur in geringen Mengen (z. B. in Zinkerzen) vor. In der technischen Produktion von Zink verbleibt Gallium in einer alkalischen Lösung in Form des Salzes Kaliumdihydrogengallat KH_2GaO_3 . Reines Gallium wird daraus mittels Elektrolyse erhalten.

- j) Stellen Sie die Gleichung der Teilreaktion zur Gewinnung von Gallium auf. Nennen Sie die Art der Teilreaktion und die Bezeichnung der Elektrode, an der diese stattfindet.



2 Punkte

Die Teilreaktion ist eine Reduktion und findet als solche an der Kathode statt.

0,5 Punkte für „Reduktion“

0,5 Punkte für „Kathode“

Σ 3 Punkte

Aufgabe 2-03 Die Chemie der Getränkedose**12 Punkte**

Aluminiumlegierungen sind dank ihrer Eigenschaften, wie der geringen Dichte und der leichten Verformbarkeit vielseitig einsetzbare Werkstoffe. So ist beispielsweise Aluminium die Hauptkomponente der meisten weltweit produzierten Getränkedosen. Als weitere Bestandteile sind Magnesium und Mangan in den hierfür eingesetzten Legierungen enthalten. Teilweise werden auch kleine Mengen anderer Metalle verwendet, die in dieser Aufgabe jedoch nicht weiter betrachtet werden sollen.

Um den Aluminiumgehalt einer Legierung für Getränkedosen zu bestimmen, werden zunächst 1,000 g Probe in konzentrierter Salzsäure vollständig gelöst. Diese Probelösung wird als Lösung **A** bezeichnet. Das Aluminium wird dann in Form des Benzoesäure-Salzes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Al}$ gefällt, abfiltriert und gewaschen. Der Niederschlag wird erneut in Salzsäure gelöst und das Volumen der Lösung mit demineralisiertem Wasser auf 1,000 L aufgefüllt. So entsteht die Probelösung **B**.

a) Stellen Sie die Reaktionsgleichung(en) der beschriebenen Reaktion(en) auf und kennzeichnen Sie die Aggregatzustände der beteiligten Teilchen bei Standardbedingungen.

$2 \text{Al}_{(s)} + 6 \text{HCl}_{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3_{(aq)} + 3 \text{H}_2_{(g)}$	1 Punkt
$\text{Mg}_{(s)} + 2 \text{HCl}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2_{(aq)} + \text{H}_2_{(g)}$	0,5 Punkt
$\text{Mn}_{(s)} + 2 \text{HCl}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2_{(aq)} + \text{H}_2_{(g)}$	0,5 Punkt
$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3_{(s)}$	1 Punkt
$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3_{(s)} + 3 \text{HCl}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3_{(aq)} + 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)}$	1 Punkte
Σ 4 Punkte	
<i>Hinweis zur Korrektur: Reaktionsgleichungen in Ionenform, sowie Gleichungen mit nur an der Reaktion beteiligten Teilchen (z.B. Säure als H^+, bzw. H_3O^+) sollen als richtig gewertet werden.</i>	

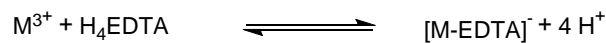
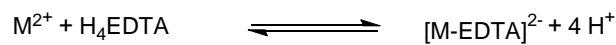
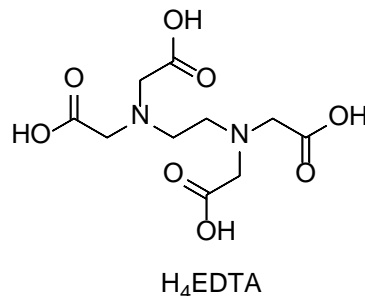
Im Gegensatz zu Salzsäure kann konzentrierte Schwefelsäure nicht zum Auflösen von Aluminium und einiger seiner Legierungen eingesetzt werden.

b) Begründen Sie diese Tatsache.

<i>Aluminium wird durch konzentrierte Säuren, die oxidierend wirken, wie z.B. H_2SO_4, passiviert. Dabei bildet sich an der Metalloberfläche eine Oxid-/Hydroxidschicht, die eine weitere Reaktion verhindert.</i>	1 Punkt
---	----------------

Der Aluminiumgehalt der Legierung wird mittels einer komplexometrischen Rücktitration bestimmt. Dazu wird die Probelösung mit einem Überschuss an Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) versetzt und der Überschuss an EDTA anschließend mit Zinksulfat titriert.

EDTA ist ein Reagenz, welches mit zwei- und dreiwertigen Metallkationen Komplexe in einem molaren Verhältnis von 1:1 bildet.



Je 25,00 mL der Lösung **B** werden mit je 20,00 mL EDTA-Lösung ($c = 0,1000 \text{ mol/L}$) versetzt. Eine Pufferlösung und Indikator werden zugegeben und die Proben gegen eine $ZnSO_4$ -Lösung ($c = 0,1000 \text{ mol/L}$) titriert. Dazu werden durchschnittlich 11,34 mL verbraucht.

c) Bestimmen Sie die Stoffmenge Aluminium in der ursprünglichen Probe.

$$V(Zn^{2+}) = 11,34 \text{ mL} \hat{=} 1,134 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

$$n(Zn^{2+}) = c(Zn^{2+}) \cdot V(Zn^{2+}) = 0,1000 \text{ mol/L} \cdot 1,134 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 1,134 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \mathbf{0,5 \text{ Punkt}}$$

$$V(EDTA) = 20,00 \text{ mL} \hat{=} 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

$$\text{Zugegebene Menge EDTA: } n_0(EDTA) = c(EDTA) \cdot V(EDTA) = 0,1000 \text{ mol/L} \cdot 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \mathbf{0,5 \text{ Punkt}}$$

$$\text{Überschuss EDTA: } n(EDTA-\ddot{U}) = n(Zn^{2+}) = 1,134 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ Punkt}}$$

$$\text{Verbrauch EDTA: } n(EDTA) = n_0(EDTA) - n(EDTA-\ddot{U}) = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,134 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 8,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ Punkt}}$$

$$\text{In 25 mL-Portion: } n(Al^{3+}) = n(EDTA) = 8,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \mathbf{0,5 \text{ Punkt}}$$

$$\text{In 1 L (1000 mL) Lösung: } n_0(Al^{3+}) = \frac{1000 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot n(Al^{3+}) = \frac{1000 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot 8,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 3,464 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ Punkt}}$$

$$n(Al) = n_0(Al^{3+}) = 3,464 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \mathbf{0,5 \text{ Punkt}}$$

$\Sigma 5 \text{ Punkte}$

d) Berechnen Sie den Massenanteil von Aluminium (in Prozent) in der ursprünglichen Probe.

$$w\%(Al) = \frac{m(Al)}{m(\text{Legierung})} \cdot 100 = \frac{n(Al) \cdot M(Al)}{m(\text{Legierung})} \cdot 100 = \frac{3,464 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 26,982 \text{ g/mol}}{1,000 \text{ g}} \cdot 100$$

$$w\%(Al) = 93,47\%$$

$\mathbf{1 \text{ Punkt}}$

Wenn man die Fällung der Aluminiumionen in Form des Benzoesäure-Salzes weglässt, stattdessen die Probelösung **A** direkt auf ein Volumen von 1,000 L bringt und diese Lösung für die Titration verwendet, erhält man ein anderes, falsches Ergebnis für den Aluminium-Gehalt.

e) Stellen Sie eine begründete Vermutung auf, ob ein höherer oder niedrigerer Aluminiumgehalt bei diesem Vorgehen gefunden wird.

Es wird eine höhere Menge Aluminium als tatsächlich vorhanden vorgetäuscht. Grund dafür ist die Tatsache, dass die Kationen von Magnesium und Mangan auch mit EDTA reagieren können.

1 Punkt

Aufgabe 2-04 Pufferlösungen

17 Punkte

Änderungen des pH-Wertes im Rahmen einer chemischen Reaktion können in bestimmten Situationen stören – so z.B. bei Titrations mit EDTA oder bei Enzymreaktionen im Körper. Um dem vorzubeugen, werden Pufferlösungen eingesetzt, die starke Veränderungen des pH-Wertes verhindern. Solche Lösungen beinhalten sowohl eine Komponente, die als Protonendonator reagieren kann, als auch eine, die als Protonenakzeptor fungiert.

a) Ordnen Sie den Begriffen „Protonendonator“ und „Protonenakzeptor“ die Bezeichnungen nach der Theorie von Brønsted zu.

Nach der Theorie von Brønsted ist der Protonendonator eine Säure, der Protonenakzeptor eine Base.

2 x 0,5 Punkt = 1 Punkt

Eine häufig verwendete Pufferlösung besteht aus einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumchlorid.

b) Ordnen Sie den Begriffen „Protonendonator“ und „Protonenakzeptor“ die richtige Komponente der genannten Pufferlösung zu. Begründen Sie ihre Wahl durch geeignete Reaktionsgleichungen.

Protonendonator: Das Ammonium-Kation des Ammoniumchlorids



2 x 0,5 Punkt = 1 Punkt

Protonenakzeptor: Ammoniak



2 x 0,5 Punkt = 1 Punkt

Der beschriebene Puffer beinhaltet 4,50 mol Ammoniak und 1,25 mol Ammoniumchlorid in 1 L Lösung.

c) Berechnen Sie den pH-Wert dieser Lösung ($K_B(\text{Ammoniak}) = 1,78 \cdot 10^{-5}$).

$$K_B(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{OH}^-) = K_B(\text{NH}_3) \cdot \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \frac{4,5 \text{ mol/L}}{1,25 \text{ mol/L}} = 6,408 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \mathbf{1 \text{ Punkt}}$$

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-) = 4,19 \quad \mathbf{0,5 \text{ Punkt}}$$

$$\mathbf{pH = 14 - pOH = 9,81} \quad \mathbf{0,5 \text{ Punkt}}$$

Σ 2 Punkte

Hinweis zur Korrektur: Lösungen, die die Henderson-Hasselbalch-Gleichung ohne Herleitung direkt anwenden, sollen ebenfalls als richtig gewertet werden.

d) Bestimmen Sie die Änderung des pH-Wertes, wenn 100 mL der beschriebenen Pufferlösung auf 1 L verdünnt werden. Interpretieren Sie das Ergebnis.

$$c(\text{OH}^-) = K_B(\text{NH}_3) \cdot \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = K_B(\text{NH}_3) \cdot \frac{\frac{n(\text{NH}_3)}{V(\text{Lösung})}}{\frac{n(\text{NH}_4^+)}{V(\text{Lösung})}} = K_B(\text{NH}_3) \cdot \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)}$$

$$\Rightarrow \Delta \text{pH} = 0$$

2 Punkte

Die Konzentration der Hydroxidionen und somit auch der pH-Wert hängen nur vom Verhältnis der Stoffmengen beider Komponenten ab. Da sich dieses bei einer Verdünnung nicht ändert, bleibt auch der pH-Wert konstant.

1 Punkt

Σ 3 Punkte

Hinweis: Lösungen mit einer Berechnung der neuen Konzentrationen, die zum richtigen Ergebnis führen, bekommen die volle Punktzahl.

e) Berechnen Sie die Änderung des pH-Wertes, wenn 10 mL Natriumhydroxid-Lösung ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) zu i) 100 mL Wasser oder ii) 100 mL der beschriebenen Pufferlösung gegeben werden.

Hinweis: Sollten Sie bei der Teilaufgabe d) kein Ergebnis erhalten haben, so verwenden Sie in ii) für die Pufferlösung $\text{pH} = 10,00$.

i)

Vor der Zugabe: pH (H₂O) = 7,00 V_0 (NaOH-Lösung) = 10 mL $\hat{=}$ 0,010 L n (NaOH) = c_0 (NaOH) · V_0 = 0,10 mol/L · 0,010 L = $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol

Nach der Zugabe:

 V = 100 mL + 10 mL = 110 mL $\hat{=}$ 0,110 L c (NaOH) = $\frac{n \text{ (NaOH)}}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,110 \text{ L}} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ **0,5 Punkt** c (OH⁻) = c (NaOH)pOH = -log c (OH⁻) = 2,04pH = 14 - pOH = 11,96 **0,5 Punkt** Δ pH = 11,96 - 7,00 = 4,96 **0,5 Punkt****Σ 1,5 Punkte**

ii)

Vor der Zugabe: pH (Puffer) = 9,81

In 100 mL Puffer:

$$\left. \begin{aligned} n_0 \text{ (NH}_4^+) &= \frac{100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \cdot 1,25 \text{ mol} = 0,125 \text{ mol} \\ n_0 \text{ (NH}_3) &= \frac{100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \cdot 4,50 \text{ mol} = 0,450 \text{ mol} \end{aligned} \right\} \text{0,5 Punkt}$$

 V_0 (NaOH-Lösung) = 10 mL $\hat{=}$ 0,010 L n (NaOH) = c_0 (NaOH) · V_0 = 0,10 mol/L · 0,010 L = $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol

Nach der Zugabe:

 V = 100 mL + 10 mL = 110 mL $\hat{=}$ 0,110 L

(Gleichung nicht gefordert.)

$$\left. \begin{aligned} n(\text{NH}_4^+) &= n(\text{NH}_4^+) - n(\text{OH}^-) = 0,125 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0,124 \text{ mol} \\ n(\text{NH}_3) &= n(\text{NH}_3) + n(\text{OH}^-) = 0,450 \text{ mol} + 0,001 \text{ mol} = 0,451 \text{ mol} \end{aligned} \right\} \text{0,5 Punkt}$$

$$c(\text{OH}^-) = K_b(\text{NH}_3) \cdot \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \frac{0,451 \text{ mol}}{0,124 \text{ mol}} = 6,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{0,5 Punkt}$$

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-) = 4,19$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,81 \quad \text{0,5 Punkt}$$

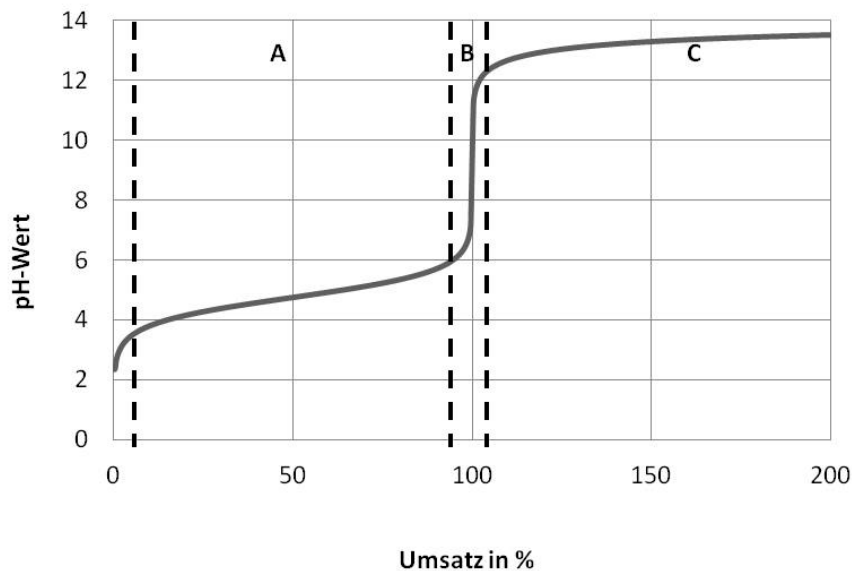
$$\Delta\text{pH} = 9,81 - 9,81 = 0 \quad \text{0,5 Punkt}$$

Falls für die Pufferlösung der pH-Wert $\text{pH} = 10,00$ genutzt wurde, so gilt:

$$\Delta\text{pH} = 10,00 - 9,81 = 0,19$$

Σ 2,5 Punkte

Die Abbildung zeigt die typische Form der Titrationskurve bei der Umsetzung eines schwachen mit einem starken Protolyten.



- f) Entscheiden Sie begründet, ob es sich bei dem schwachen Protolyten um die Säure oder Base handelt.

Der Äquivalenzpunkt der Titration liegt im basischen pH-Bereich bei etwa $\text{pH} = 9$, d.h. das Reaktionsprodukt reagiert basisch. Folglich muss es sich bei der Säure um den schwachen und bei der Base um den starken Protolyt handeln.

Zuordnung schwacher/starker Protolyt: 0,5 Punkt

Begründung: 1,5 Punkte

Σ 2 Punkte

- g) Erläutern Sie die (chemischen) Zusammenhänge, die für den Unterschied im Anstieg der Kurve in den Bereichen A, B und C verantwortlich sind.

Im Bereich A liegt ein Puffer vor, bestehend aus der noch nicht umgesetzten Säure und der im Lauf der Titration gebildeten konjugierten Base. Deswegen verändert sich der pH-Wert bei weiterer Basenzugabe nur geringfügig. **0,5 Punkt**

Im Bereich B um den Äquivalenzpunkt ist die Säure nahezu vollständig umgesetzt, die Pufferwirkung wird also nicht mehr beobachtet und der pH-Wert verändert sich sehr schnell. **0,5 Punkt**

Im Bereich C gibt es keine Säure mehr, die mit der die Base reagieren kann. Da der pH-Wert dem negativen dekadischen Logarithmus der Protonenkonzentration entspricht, ändert er sich bei weiterer Zugabe der Base nur noch geringfügig. **0,5 Punkt**

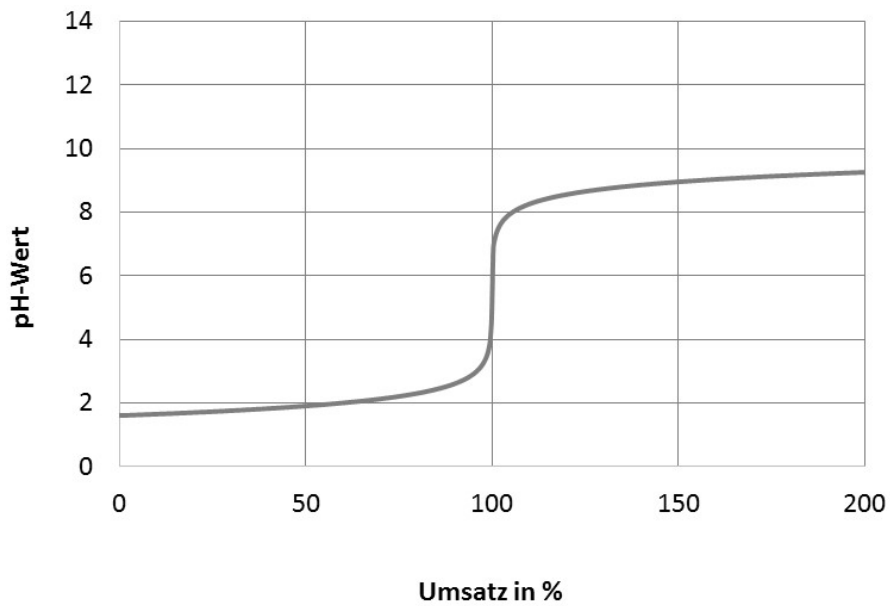
Σ 1,5 Punkte

Betrachten Sie nun die Titration für den Fall, dass die in Aufgabenteil f) getroffene Zuordnung von starkem und schwachem Protolyt vertauscht ist: Der zuvor schwache Protolyt soll nun der starke sein und anders herum.

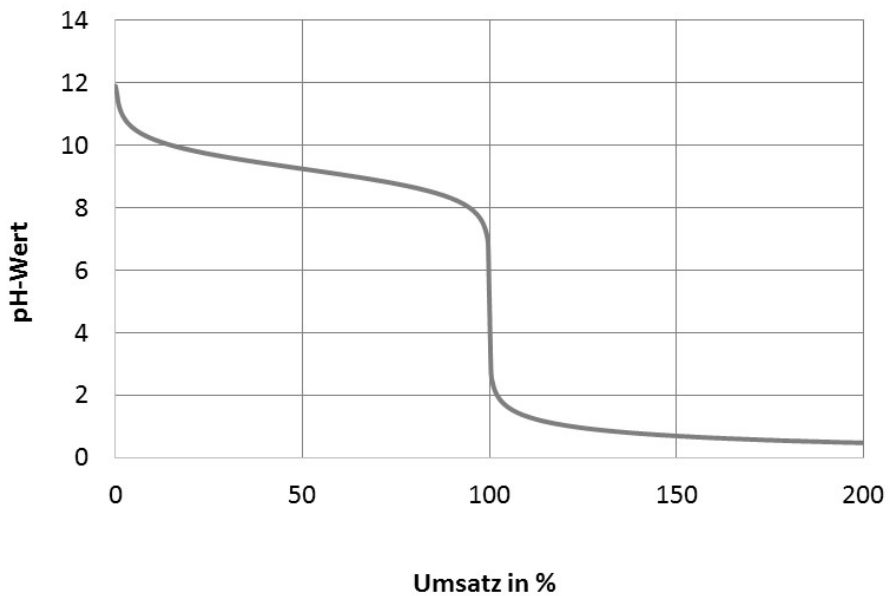
- h) Skizzieren Sie für diesen Fall die Titrationskurve.

Hinweis: Es gibt zwei mögliche Fälle, je nachdem, welcher Protolyt als Probelösung und welcher als Titrant gewählt wurde. Jeder dieser Lösungen soll als richtig gewertet werden.

Variante 1: Starke Säure als Probelösung, schwache Base als Titrant



Variante 2: Schwache Base als Probelösung, starke Säure als Titrant



Kurvenform: 0,5 Punkt Äquivalenzpunkt im sauren Bereich: 1 Punkt Σ 1,5 Punkte

Aufgabe 2-05 Bor und die Suche nach den fehlenden Elektronen

14 Punkte

Zweielementverbindungen (binäre Verbindungen) des Bors vom Typ BE_3 (E: weiteres Element) werden als Elektronenmangelverbindungen bezeichnet.

a) Erklären Sie den Begriff Elektronenmangelverbindung.

Bei einer Elektronenmangelverbindung reichen die Valenzelektronen nicht aus, um die Valenzschalen der Atome vollständig zu füllen. BE_3 -Verbindungen erfüllen die Oktettregel nicht.

1 Punkt

Die Verbindung Boran (BH_3) kompensiert den Elektronenmangel, indem sie dimerisiert und Diboran (B_2H_6) bildet. Die Struktur des Dimers kann durch zwei verschiedene Lewis-Strukturformeln beschrieben werden. Die linke Formel ist insofern problematisch, als dass sie falsch interpretiert werden kann und eine falsche Elektronenanzahl vortäuscht.



b) Vergleichen Sie die Anzahl der Valenzelektronen in der linken Struktur mit der Valenzelektronenanzahl des Diborans.

In Lewis-Strukturformeln wird jeder Strich als Elektronenpaar gedeutet. Folglich täuscht die linke Struktur 16 Valenzelektronen vor. In Wirklichkeit besitzt Diboran lediglich 12 Valenzelektronen – je sechs aus jeder BH_3 -Einheit.

1 Punkt

c) Benennen Sie die spezielle Art einer kovalenten Bindung, die in der rechten Struktur durch einen Bogen dargestellt ist.

Es handelt sich um eine Zweielektronen-Dreizentren-Bindung.

0,5 Punkt

Neben Diboran existieren auch höhere Borane. Ein Vertreter dieser Stoffklasse ist Decaboran $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

d) Bestimmen Sie die Anzahl der Gerüstelektronenpaare (GEP) und ordnen Sie Decaboran dem richtigen Strukturtyp zu: *closo*, *nido* oder *arachno*.

Decaboran setzt sich aus 10 BH -Einheiten und weiteren 4 H-Atomen zusammen. Die Anzahl der GEP berechnet sich gemäß den *Wade*-Regeln.

$$\text{Anzahl GEP} = \frac{2 \cdot (\text{Anzahl der BH-Einheiten}) + (\text{Anzahl der weiteren H-Atome})}{2}$$

$$\text{Anzahl GEP} = \frac{2 \cdot 10 + 4}{2} = 12 \quad \text{1 Punkt}$$

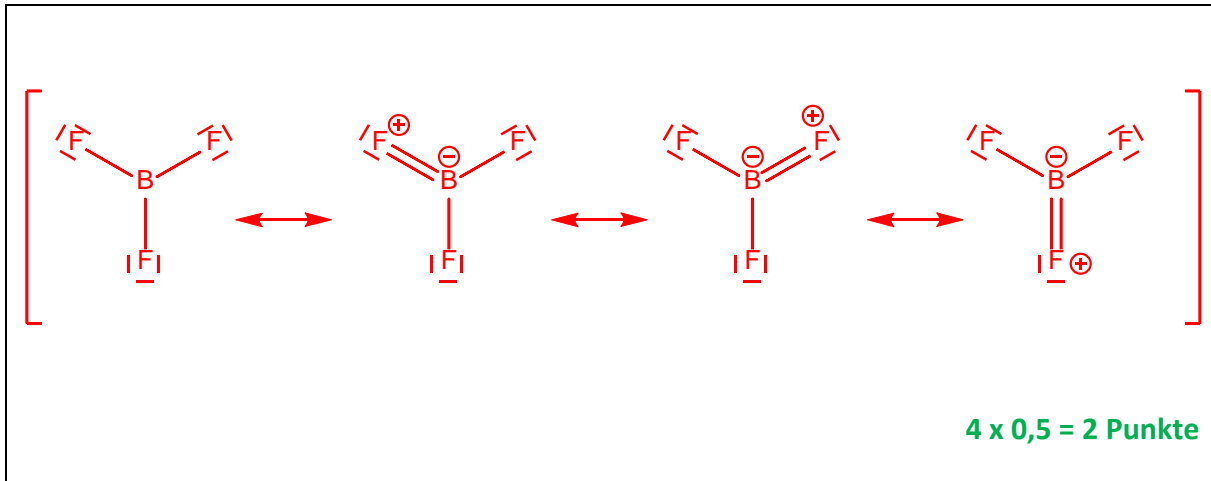
Bei der Anzahl der Bor-Atome $n = 10$ entspricht das $n + 2$ GEP. 1 Punkt

Folglich handelt es sich um eine *nido*-Struktur. 1 Punkt

Σ 3 Punkte

Im Gegensatz zum Boran (BH_3) bildet Bortrifluorid (BF_3) keine Dimere; im BF_3 wird der formale Elektronenmangel am Boratom durch die Fluoratome ausgeglichen.

- e) Zeichnen sie alle möglichen Lewis-Strukturformeln mesomerer Grenzstrukturen des Bortrifluorids. Geben Sie ggf. Formalladungen an.



Das Element Bor bildet neben den Boranen eine weitere Klasse an Wasserstoffverbindungen aus: komplexe Hydride des Typs $[\text{BH}_4]^-$. Diese Verbindungen finden vielseitige Anwendung, beispielsweise ist Natriumborhydrid (NaBH_4) ein wichtiges Reduktionsmittel. Darüber hinaus werden diese Verbindungen als Wasserstoffspeicher für Brennstoffzellen verwendet.

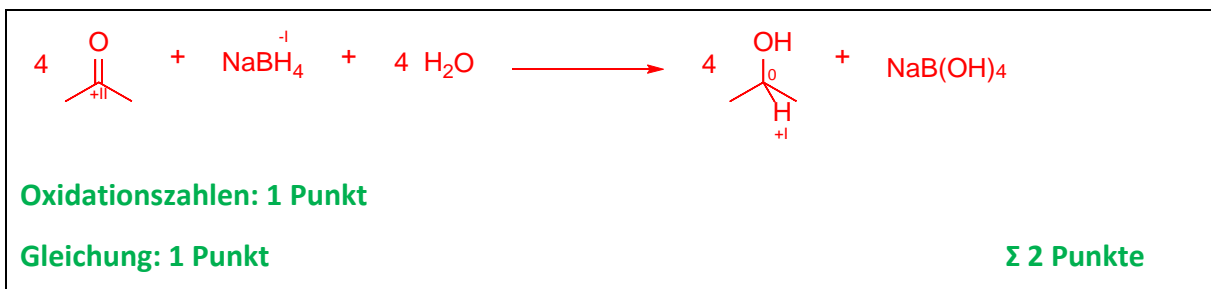
- f) Welche räumliche Anordnung (Gestalt) weist das $[\text{BH}_4]^-$ -Anion auf? Nennen Sie zwei zum $[\text{BH}_4]^-$ -Anion isoelektronische Teilchen (d.h. Teilchen mit gleicher Elektronenzahl, Elektronenkonfiguration und Atomanzahl).

tetraedrische Geometrie 0,5 Punkt

isoelektronisch: CH_4 , NH_4^+ , BeH_4^{2-} (zwei Antworten gefordert) 2 x 1 = 2 Punkte

Σ 2,5 Punkte

- g) Formulieren Sie die vollständige Reaktionsgleichung der Reduktion von Aceton zu 2-Propanol unter Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel. Geben Sie alle Oxidationszahlen an, die sich im Verlauf der Reaktion ändern.



Hinweis zur Korrektur: Alternative, sachlich richtige Formulierungen der Reaktionsgleichung (z.B. mit BH_3 als Reaktionsprodukt oder mit der zusätzlichen Entstehung von H_2) sollen als richtig gewertet werden.

2001 wurde mit dem *Chrysler Natrium* erstmals ein Brennstoffzellen-Auto auf den Markt gebracht, in dem Natriumborhydrid als Wasserstoffspeicher dient. Natriumborhydrid wird dabei katalytisch zu Natriummetaborat ($NaBO_2$) hydrolysiert, dabei entsteht Wasserstoff, der anschließend für den Brennstoffzellenantrieb zur Verfügung steht.

h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Natriumborhydrid zu Natriummetaborat.



0,5 Punkt

i) Welche Masse an Natriumborhydrid wird benötigt, um 500 L Wasserstoff (unter Standardbedingungen) freizusetzen?

Ideales Gasgesetz:

$$n(H_2) = \frac{p \cdot V(H_2)}{R \cdot T}$$

Aus der Reaktionsgleichung (Teil h) folgt:

$$n(NaBH_4) = \frac{1}{4} \cdot n(H_2) = \frac{p \cdot V(H_2)}{4 \cdot R \cdot T} \quad \mathbf{1 \text{ Punkt}}$$

Somit erhält man:

$$m(NaBH_4) = n(NaBH_4) \cdot M(NaBH_4) = \frac{1}{4} \cdot n(H_2) \cdot M(NaBH_4) = \frac{p \cdot V(H_2) \cdot M(NaBH_4)}{4 \cdot R \cdot T}$$

$$m(NaBH_4) = \frac{1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,500 \text{ m}^3 \cdot 37,83 \text{ g/mol}}{4 \cdot 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 298,15 \text{ K}}$$

$$m(NaBH_4) = 191 \text{ g} \quad \mathbf{0,5 \text{ Punkt}}$$

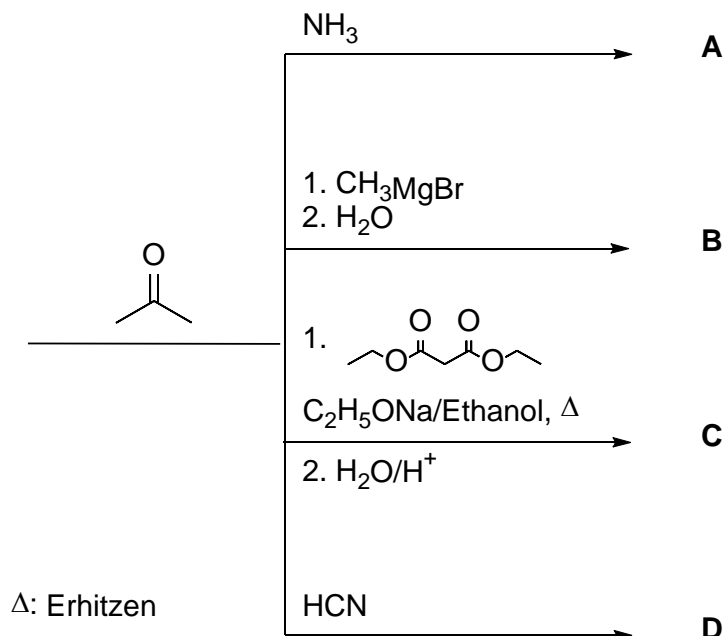
Σ 1,5 Punkte


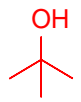
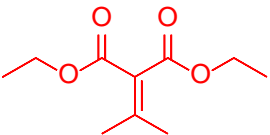
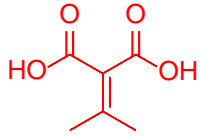
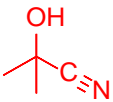
Aufgabe 2-06 Carbonylverbindungen – die Wandlungskünstler der Organik 13 Punkte

Carbonylverbindungen sind eine der bedeutendsten Stoffklassen für die organische Synthesechemie. Ein Grund hierfür ist die Tatsache, dass sie sich in wenigen Schritten in viele verschiedene Stoffklassen überführen lassen.

Der erste Reaktionsschritt bei der Umsetzung von Carbonylverbindungen ist typischerweise die Addition an die C=O-Doppelbindung.

a) Geben Sie die Strukturformeln der jeweiligen organischen Produkte **A** bis **D** folgender Reaktionen an.



<p style="color: green; font-weight: bold;">1,5 Punkte</p> <div style="text-align: center; color: red;">  </div>	<p style="color: green; font-weight: bold;">1 Punkt</p> <div style="text-align: center; color: red;">  </div>
Produkt A	Produkt B
<p style="color: green; font-weight: bold;">1,5 Punkte</p> <div style="text-align: center; color: red;">  <p style="color: red; margin: 5px 0;">oder</p>  </div>	<p style="color: green; font-weight: bold;">1 Punkt</p> <div style="text-align: center; color: red;">  </div>
Produkt C	Produkt D

Σ 5 Punkte

Cyanwasserstoff HCN ist in der Praxis als Reagenz problematisch.

- b) Nennen Sie einen Grund, warum HCN nur ungern verwendet wird und schlagen Sie einen alternativen Zugang zu diesem Nucleophil vor.

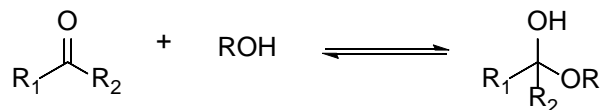
Cyanwasserstoff ist ein hochgiftiger gasförmiger Stoff, mit dem nur unter speziellen Bedingungen sicher gearbeitet werden kann. Um HCN dennoch als Nucleophil einsetzen zu können, kann es direkt im Laufe der Reaktion (*in situ*) aus einem Salz, z.B. Natriumcyanid, und Säure erzeugt werden.

Begründung: 1 Punkt

Alternativer Zugang: 1 Punkt

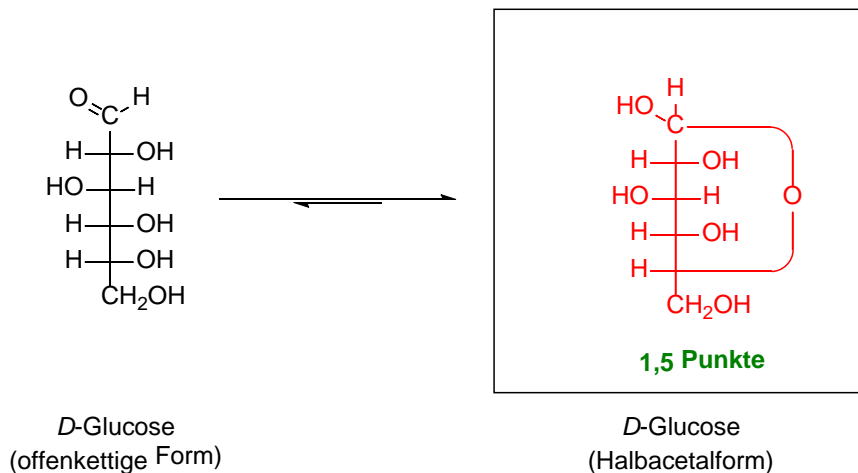
Σ 2 Punkte

Eine besondere Variante der Addition an Carbonylverbindungen ist die Bildung sogenannter Halbacetale. Diese entstehen bei der Umsetzung mit Alkoholen (mit R ist hier ein Wasserstoffatom oder ein beliebiger Alkylrest gekennzeichnet):



Die Monosaccharide, eine Stoffklasse, der viele wichtige Biomoleküle angehören, treten in der Natur bevorzugt als Halbacetale auf. Das Besondere dabei ist, dass sowohl die Carbonylgruppe als auch der daran addierende Alkohol sich im gleichen Molekül befinden. Dadurch entsteht eine cyclische Struktur – meistens in Form eines fünf- oder sechsgliedrigen Rings. So reagiert beispielsweise die offenkettige Form der *D*-Glucose, indem die C₅-Hydroxylgruppe durch Addition ein Halbacetal bildet.

- b) Zeichnen Sie die Strukturformel der Halbacetalform der *D*-Glucose.



Hinweis zur Korrektur: Die Musterlösung zeigt eine der beiden möglichen anomeren Formen der D-Glucose. Sollte die andere gezeichnet worden sein, soll diese ebenfalls als richtig gewertet werden.

Analog zu der Addition von Alkoholen ist auch die Addition von Wasser unter Bildung von Hydraten vorstellbar. In vielen Fällen zerfallen die gebildeten Hydrate jedoch leicht wieder in die Edukte. Diese Tatsache erklärt sich durch die *Erlenmeyer-Regel*, die besagt, dass organische Verbindungen, die mehrere Hydroxylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom tragen, nicht stabil sind.

c) Nennen Sie zwei Gründe, warum die Erlenmeyer-Regel für die meisten Hydrate gültig ist.

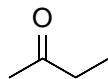
Mögliche Gründe für die Instabilität der meisten Hydrate von Carbonylverbindungen sind:

- höhere Bindungsenergie einer C=O-Doppelbindung gegenüber zwei C-O-Einfachbindungen
- elektrostatische Dipol-Dipol-Abstoßung der beiden Hydroxy-Gruppen
- sterische Abstoßung zwischen Hydroxy-Gruppen und anderen Teilen im Molekül

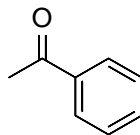
Hinweis: Es werden zwei Gründe erwartet.

2 x 1 = 2 Punkte

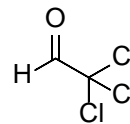
d) Entscheiden Sie, welche der gegebenen Verbindungen ein stabiles Hydrat ausbilden kann und begründen Sie Ihre Wahl.



Butanon



Acetophenon



Chloral

Chloral besitzt in der α -Position drei Chloratome, die stark elektronegativer sind und somit einen ausgeprägten negativen induktiven Effekt (-I) haben. Das führt zu einer Destabilisierung der Carbonylverbindung und folglich zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Additionsprodukts. Durch den -I-Effekt wird die Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen den Hydroxylgruppen im Hydrat verringert. Da es sich beim Chloral um einen Aldehyd handelt, ist auch sterisch das Hydrat weniger ungünstig als bei den Ketonen Butanon und Acetophenon. Daher ist entgegen der *Erlenmeyer-Regel* das Hydrat des Chlorals stabil.

Wahl der richtigen Carbonylverbindung: 0,5 Punkt

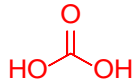
Begründung: 1 Punkt

Σ 1,5 Punkte

Hinweis zur Korrektur: Einer der genannten Gründe reicht als Antwort aus.

Kohlenstoffdioxid ist mit den Carbonylverbindungen strukturell verwandt. Es besitzt ein instabiles Additionsprodukt mit Wasser, welches dennoch für den Alltag bedeutend ist.

- e) Geben Sie die Strukturformel des Hydrates von CO_2 an. Benennen Sie diese Verbindung und geben Sie ein Beispiel für ihren Einsatz im Alltag.



Das Hydrat des Kohlenstoffdioxids ist die Kohlensäure. Sie wird in der Lebensmittelindustrie bei der Herstellung von Getränken eingesetzt. (Andere Beispiele möglich.)

Strukturformel: 0,5 Punkt

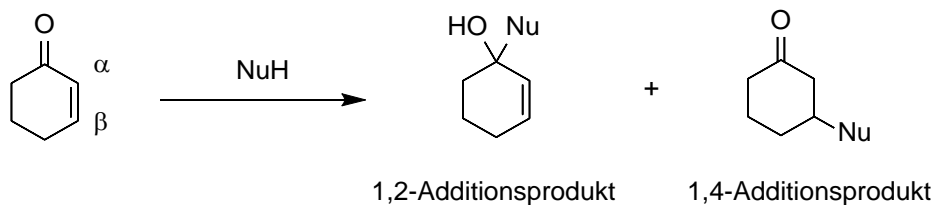
Beispiel: 0,5 Punkt

Σ 1 Punkt

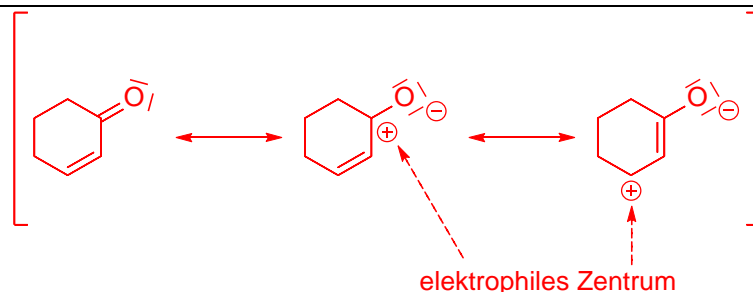
Aufgabe 2-07 Michael-Systeme: Wo addiere ich nochmal...?

17 Punkte

Carbonylverbindungen mit einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen in α - und β -Position bezeichnet man als α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen oder auch als *Michael-Systeme*. Sie weisen eine interessante Reaktivität auf: Nucleophile (Nu) können nicht nur an der Carbonyl-Gruppe angreifen, sondern sich auch an die Doppelbindung addieren, was diese Verbindungen sehr bedeutsam für die Synthesechemie macht. Je nach Eigenschaften des Nucleophils kann ein Angriff bevorzugt in 2- oder in 4-Position stattfinden. Die Addition wird entsprechend als 1,2-, bzw. 1,4-Addition bezeichnet.



- a) Erklären Sie die beobachtete Reaktivität von Michael-Systemen anhand geeigneter mesomerer Grenzformeln der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung.



3 x 1 = 3 Punkte

Die Addition der Nucleophile Ethanthiol (C_2H_5SH) und Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) findet bevorzugt jeweils an einer anderen Position statt.

- b) Stellen Sie eine begründete Vermutung auf, welches der Nucleophile das 1,2-, bzw. das 1,4-Additionsprodukt liefert.

Der Carbonylkohlenstoff hat eine hohe positive Partialladung („hartes“ Elektrophil), während beim β -Kohlenstoffatom aufgrund der Delokalisation die geringere positive Partialladung vorliegt („weiches“ Elektrophil). Entsprechend addieren kleine Nucleophile mit einer hohen Ladungsdichte („harte“ Nucleophile), wie das Lithiumaluminiumhydrid, in der Regel am Carbonylkohlenstoff und erzeugen das 1,2-Additionsprodukt. Umgekehrt addieren Nucleophile mit einem großen Radius und geringer Ladungsdichte („weiche“ Nucleophile), wie das Ethanthiol, bevorzugt in 1,4-Stellung.

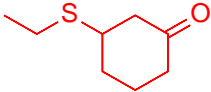
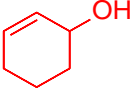
Zuordnung der jeweiligen Additionsprodukte: 1 Punkt

Erklärung: 2 Punkte

Σ 3 Punkte

Hinweis: Begriffe „hart“ und „weich“ werden nicht erwartet.

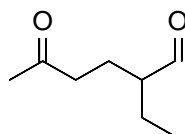
- c) Geben Sie das Hauptprodukt der Addition des jeweiligen Nucleophils an Cyclohex-2-en-1-on nach wässriger Aufarbeitung an.

<p>1 Punkt</p> 	<p>1 Punkt</p> 
<p>Reaktion mit C_2H_5SH</p>	<p>Reaktion mit $LiAlH_4$</p>

Σ 2 Punkte

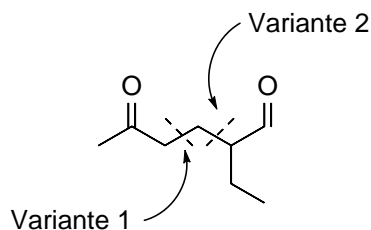
Hinweis zur Korrektur: Sollte infolge einer falschen Entscheidung bei Teilaufgabe b) hier das jeweils andere mögliche Reaktionsprodukt stehen, wird für Teilaufgabe c) die volle Punktezahl vergeben, sofern die Aussagen der beiden Teilaufgaben zueinander passen (Folgefehler).

Im Folgenden ist das Reaktionsprodukt der Addition eines Enolats an einem Michael-System gegeben.



d) Zeichnen Sie die Strukturformeln eines Michael-Systems und der dazugehörigen enolisierbaren Carbonylverbindung, die miteinander zum gegebenen Produkt reagieren können.

In der gezeigten Verbindung sind zwei retrosynthetische Schnitte denkbar, die jeweils ein Paar mögliche Edukte der Addition liefern. Jede der beiden Varianten wird als richtig gewertet.



Variante 1:

2 Punkte	2 Punkte
Michael-System	Enolisierbare Carbonylverbindung

Variante 2:

(2 Punkte)	(2 Punkte)
Michael-System	Enolisierbare Carbonylverbindung

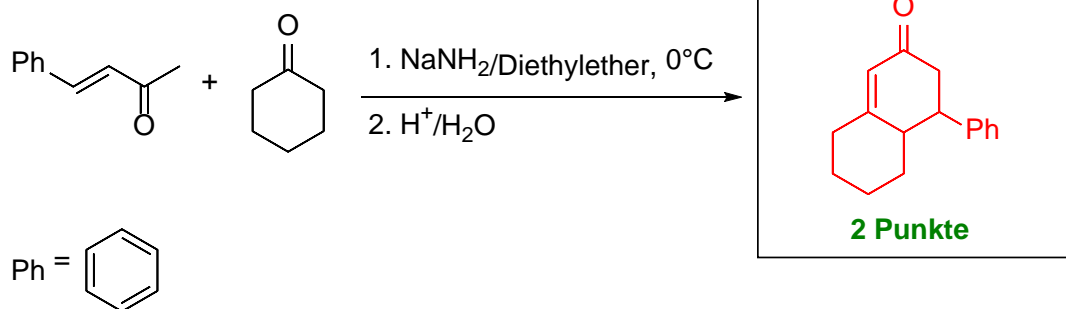
Σ 4 Punkte

e) Erklären Sie die Tatsache, dass im Gegensatz zur Aldoladdition im gezeigten Fall keine Hydroxycarbonylverbindung, sondern eine Verbindung mit zwei Carbonylgruppen entsteht.

Die im *Michael-System* vorhandene C-C-Doppelbindung führt dazu, dass bei der 1,4-Addition zunächst ein Enol entsteht. Dieser ist weniger stabil als die entsprechende Carbonylverbindung, was zu einer Isomerisierung führt. (Keto-Enol-Tautomerie)

1,5 Punkte

α,β -ungesättigte Ketone lassen sich zur Synthese einer Vielzahl cyclischer Kohlenwasserstoffe verwenden. Ein Beispiel hierfür ist die basenkatalysierte Reaktion von Benzylidenacetone (4-Phenylbut-3-en-2-on) mit Cyclohexanon, bei der ein bicyclisches Produkt mit der Summenformel $C_{16}H_{18}O$ entsteht.



f) Zeichnen Sie die Strukturformel des Reaktionsprodukts.

g) Nennen Sie die Teilschritte, aus denen die gegebene Umsetzung besteht, sowie die Reihenfolge, in der diese stattfinden.

Die Umsetzung verläuft über zwei (drei) Teilschritte:

1) eine *Michael*-Addition 0,5 Punkt

2) eine Aldolkondensation 0,5 Punkt

Bzw.

2) Aldoladdition

3) Eliminierung von Wasser

Σ 1 Punkt

h) Geben Sie dem Namen dieser Umsetzung an.

Es handelt sich um eine *Robinson*-Anellierung.

0,5 Punkt

Punkteverteilung

*Allgemeiner Hinweis zum Umgang mit signifikanten Stellen: Sollte im Ergebnis des Teilnehmers/der Teilnehmerin mehr als eine signifikante Stelle zu viel/zu wenig angegeben worden sein, so wird für die jeweilige Teilaufgabe **0,5 Punkt** abgezogen.*

Aufgabe 2-01	Multiple Choice	Punkte Maximal	
a)		1	
b)		1	
c)		1	
d)		1	
e)		1	
f)		1	
g)		1	
h)		1	
i)		1	
j)		1	
k)		1	
Σ		11	

Aufgabe 2-02	Gefordert	Punkte Maximal	
a)	Namen aller Elemente der Gruppe 13	0,5	
b)	Name der Gruppe	0,5	
c)	Allgemeine Valenzelektronenkonfiguration	0,5	
d)	Element mit Oxidationszahl +I (Thallium)	0,5	
e)	Korrektur der vorhandenen falschen Aussagen - alles richtig: 3 P - ein Fehler: 2 P	3	

	- zwei Fehler: 1 P - mehr als zwei Fehler: 0 P		
f)	Oxidationszahlen 1 P Gleichung 1 P	2	
g)	Al-Spezies in Punkten A, B, C + dazwischen 4 x 0,5 P	2	
h)	Begründung der Bindungsart über Elektronegativitätsdifferenz	1	
i)	Freie Reaktionsenthalpie 1,5 P Gleichgewichtskonstante 1,5 P	3	
j)	Gleichung der Teilreaktion 2 P Art der Teilreaktion 0,5 P Bezeichnung der Elektrode 0,5 P	3	
Σ		16	

Aufgabe 2-03	Gefordert	Punkte Maximal	
a)	Reaktionsgleichungen: - Auflösen des Aluminiums; Fällung des Benzoats; Auflösen des Benzoats: 3x1 P - Auflösen des Magnesiums und des Mangans: 2x0,5 P	4	
b)	Begründung über Passivierung	1	
c)	Stoffmenge Zn^{2+} : 0,5 P Stoffmenge zugegebene EDTA: 0,5 P Stoffmenge Überschuss EDTA: 1 P Stoffmenge Verbrauch EDTA: 1 P Stoffmenge Al^{3+} in 25 mL: 0,5 P Hochrechnung auf 1 L Probelösung: 1 P Gesamtstoffmenge Al^{3+} : 0,5 P	5	

d)	Massenanteil Al	1	
e)	Erklärung der Abweichung im Ergebnis	1	
Σ		12	

Aufgabe 2-04	Gefordert	Punkte Maximal	
a)	Bezeichnungen Säure und Base: 2 x 0,5 P	1	
b)	Zuordnungen: 2 x 0,5 P Protolysegleichungen: 2 x 0,5 P	2	
c)	Stoffmengenkonzentration OH^- : 1 P pOH: 0,5 P pH: 0,5 P	2	
d)	Herleitung/Berechnung ΔpH : 2 P Interpretation: 1 P	3	
e) – i)	Stoffmengenkonzentration NaOH: 0,5 P pH: 0,5 P ΔpH : 0,5 P	1,5	
e) – ii)	Stoffmengen der Pufferkomponenten vor der Reaktion: 0,5 P Stoffmengen der Pufferkomponenten nach der Reaktion: 0,5 P Stoffmengenkonzentration OH^- : 0,5 P pH: 0,5 P ΔpH : 0,5 P	2,5	
f)	Zuordnung starker/schwacher Protolyt: 0,5 P Begründung: 1,5 P	2	
g)	Erläuterung Kurvenanstieg in den Bereichen A, B, C: 3 x 0,5 P	1,5	

h)	Kurvenform: 0,5 P Äquivalenzpunkt im sauren Bereich: 1 P	1,5	
Σ		17	

Aufgabe 2-05	Gefordert	Punkte Maximal	
a)	Definition Elektronenmangelverbindung	1	
b)	Vergleich der Anzahl Valenzelektronen	1	
c)	Bezeichnung der Bindungsart	0,5	
d)	Berechnung GEP: 1 P Bestimmung n + 2 GEP: 1 P Schlussfolgerung <i>nido</i> -Struktur: 1P	3	
e)	Mesomere Grenzstrukturen: 4 x 0,5	2	
f)	Tetraedrische Geometrie: 0,5 P Zwei mögliche isoelektronische Teilchen: 2x1	2,5	
g)	Oxidationszahlen: 1 P Reaktionsgleichung: 1 P	2	
h)	Reaktionsgleichung	0,5	
i)	Ansatz Stoffmenge Natriumborhydrid: 1 P Masse Natriumborhydrid: 0,5 P	1,5	
Σ		14	

Aufgabe 2-06	Gefordert	Punkte Maximal	
a)	Strukturformeln Produkte A und C: 2 x 1,5 P Strukturformeln Produkte B und D: 2 x 1 P	5	
b)	Begründung: 1 Punkt Alternativer Zugang: 1 Punkt	2	
c)	Strukturformel	1,5	
d)	Zwei Gründe für Instabilität: 2 x 0,5 P	2	

e)	Wahl der richtigen Carbonylverbindung: 0,5 Punkt Begründung: 1 Punkt	1,5	
f)	Strukturformel: 0,5 P Beispiel: 0,5 P	1	
Σ		13	

Aufgabe 2-07	Gefordert	Punkte Maximal	
a)	Mesomere Grenzstrukturen: 3 x 1 P	3	
b)	Zuordnung der jeweiligen Additionsprodukte: 1 Punkt Erklärung: 2 Punkte	3	
c)	Strukturformel: 2 x 1 P	2	
d)	Strukturformel: 2 x 1 P	4	
e)	Erklärung über Keto-Enol-Tautomerie	1,5	
f)	Strukturformel	2	
g)	Benennung der Teilschritte: 2 x 0,5 P	1	
h)	Bezeichnung <i>Robinson</i> -Anellierung	0,5	
Σ		17	

Gesamtpunktzahl: 100 Punkte