

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	He
1.0079		4.0026	
3	Li	4	Be
6.941	9.0122		
11	Na	12	Mg
22.990	24.305		
19	K	20	Ca
39.098	40.078		
37	Rb	38	Sr
85.468	87.62		
55	Cs	56	Ba
132.91	137.33		
87	Fr*	88	Ra*
223.02	226.03		
21	Sc	21	Sc
44.956	47.867	22	Ti
39	Y	40	Zr
		72	Hf
		104	Rf*
		261.11	262.11
23	V	23	V
50.942	51.996	24	Cr
41	Nb	42	Mo
92.906	95.94	74	W
73	Ta	73	Ta
180.95	183.84	105	Db*
105	Sg*	106	Sg*
263.12	263.12	262.12	262.12
25	Mn	25	Mn
54.938	55.845	26	Fe
43	Tc*	44	Ru
98.906	101.07	76	Os
75	Re	75	Re
186.21	190.23	107	Bh*
107	Hs*	108	Hs*
262.12	262.12	265	265
27	Co	27	Co
58.933	58.933	28	Ni
45	Rh	46	Pd
102.91	106.42	78	Pt
77	Ir	77	Ir
192.22	195.08	110	Ds*
109	Mt*	109	Mt*
266	266	272	272
29	Cu	29	Cu
63.546	63.546	30	Zn
47	Ag	48	Cd
107.87	112.41	80	Hg
79	Au	79	Au
196.97	196.97	81	Tl
111	Rg*	111	Rg*
272	272	112	Cn*
272	272	287	287
31	Ga	31	Ga
69.723	72.61	32	Ge
49	In	50	Sn
114.82	118.71	82	Pb
81	Tl	81	Tl
204.38	207.2	83	Bi
208.98	208.98	84	Po*
208.98	208.98	85	At*
209.99	209.99	86	Rn*
115	Mc*	115	Mc*
288	288	116	Lv*
288	288	117	Ts*
288	288	289	289
33	As	33	As
74.922	78.96	34	Se
51	Sb	52	Te
121.76	127.60	53	I
83	Bi	83	Bi
208.98	208.98	84	Po*
208.98	208.98	85	At*
209.99	209.99	86	Rn*
115	Mc*	115	Mc*
288	288	116	Lv*
288	288	117	Ts*
288	288	293	293
15	P	15	P
30.974	32.066	16	S
17	Cl	17	Cl
35.453	35.453	18	Ar
39.948	39.948	36	Kr
35	Br	35	Br
79.904	79.904	36	Kr
79.904	79.904	83.80	83.80
53	I	53	I
126.90	126.90	54	Xe
126.90	126.90	131.29	131.29
85	At*	85	At*
209.99	209.99	86	Rn*
209.99	209.99	222.02	222.02
117	Ts*	117	Ts*
293	293	118	Og*
293	293	294	294
14	Si	14	Si
28.086	28.086	15	P
14	C	14	C
12.011	12.011	15	N
12.011	12.011	16	O
18.998	18.998	17	F
18.998	18.998	18	Ne
20.180	20.180	19	Na
20.180	20.180	20	Mg
20.180	20.180	21	Al
20.180	20.180	22	Si
20.180	20.180	23	P
20.180	20.180	24	S
20.180	20.180	25	Cl
20.180	20.180	26	Ar
20.180	20.180	27	K
20.180	20.180	28	Ca
20.180	20.180	29	Sc
20.180	20.180	30	Ti
20.180	20.180	31	V
20.180	20.180	32	Cr
20.180	20.180	33	Mn
20.180	20.180	34	Fe
20.180	20.180	35	Co
20.180	20.180	36	Ni
20.180	20.180	37	Cu
20.180	20.180	38	Zn
20.180	20.180	39	Ga
20.180	20.180	40	Ge
20.180	20.180	41	As
20.180	20.180	42	Se
20.180	20.180	43	Br
20.180	20.180	44	Kr
20.180	20.180	45	Rb
20.180	20.180	46	Sr
20.180	20.180	47	Y
20.180	20.180	48	Zr
20.180	20.180	49	Nb
20.180	20.180	50	Mo
20.180	20.180	51	Tc*
20.180	20.180	52	Ru
20.180	20.180	53	Rh
20.180	20.180	54	Pd
20.180	20.180	55	Ag
20.180	20.180	56	Cu
20.180	20.180	57	Zn
20.180	20.180	58	Ga
20.180	20.180	59	Ge
20.180	20.180	60	As
20.180	20.180	61	Se
20.180	20.180	62	Br
20.180	20.180	63	Kr
20.180	20.180	64	Rb
20.180	20.180	65	Sr
20.180	20.180	66	Y
20.180	20.180	67	Zr
20.180	20.180	68	Nb
20.180	20.180	69	Mo
20.180	20.180	70	Tc*
20.180	20.180	71	Ru
20.180	20.180	72	Rh
20.180	20.180	73	Pd
20.180	20.180	74	Ag
20.180	20.180	75	Cu
20.180	20.180	76	Zn
20.180	20.180	77	Ga
20.180	20.180	78	Ge
20.180	20.180	79	As
20.180	20.180	80	Se
20.180	20.180	81	Br
20.180	20.180	82	Kr
20.180	20.180	83	Rb
20.180	20.180	84	Sr
20.180	20.180	85	Y
20.180	20.180	86	Zr
20.180	20.180	87	Nb
20.180	20.180	88	Mo
20.180	20.180	89	Tc*
20.180	20.180	90	Ru
20.180	20.180	91	Rh
20.180	20.180	92	Pd
20.180	20.180	93	Ag
20.180	20.180	94	Cu
20.180	20.180	95	Zn
20.180	20.180	96	Ga
20.180	20.180	97	Ge
20.180	20.180	98	As
20.180	20.180	99	Se
20.180	20.180	100	Br
20.180	20.180	101	Kr
20.180	20.180	102	Rb
20.180	20.180	103	Sr
20.180	20.180	104	Y
20.180	20.180	105	Zr
20.180	20.180	106	Nb
20.180	20.180	107	Mo
20.180	20.180	108	Tc*
20.180	20.180	109	Ru
20.180	20.180	110	Rh
20.180	20.180	111	Pd
20.180	20.180	112	Ag
20.180	20.180	113	Cu
20.180	20.180	114	Zn
20.180	20.180	115	Ga
20.180	20.180	116	Ge
20.180	20.180	117	As
20.180	20.180	118	Se
20.180	20.180	119	Br
20.180	20.180	120	Kr
20.180	20.180	121	Rb
20.180	20.180	122	Sr
20.180	20.180	123	Y
20.180	20.180	124	Zr
20.180	20.180	125	Nb
20.180	20.180	126	Mo
20.180	20.180	127	Tc*
20.180	20.180	128	Ru
20.180	20.180	129	Rh
20.180	20.180	130	Pd
20.180	20.180	131	Ag
20.180	20.180	132	Cu
20.180	20.180	133	Zn
20.180	20.180	134	Ga
20.180	20.180	135	Ge
20.180	20.180	136	As
20.180	20.180	137	Se
20.180	20.180	138	Br
20.180	20.180	139	Kr
20.180	20.180	140	Rb
20.180	20.180	141	Sr
20.180	20.180	142	Y
20.180	20.180	143	Zr
20.180	20.180	144	Nb
20.180	20.180	145	Mo
20.180	20.180	146	Tc*
20.180	20.180	147	Ru
20.180	20.180	148	Rh
20.180	20.180	149	Pd
20.180	20.180	150	Ag
20.180	20.180	151	Cu
20.180	20.180	152	Zn
20.180	20.180	153	Ga
20.180	20.180	154	Ge
20.180	20.180	155	As
20.180	20.180	156	Se
20.180	20.180	157	Br
20.180	20.180	158	Kr
20.180	20.180	159	Rb
20.180	20.180	160	Sr
20.180	20.180	161	Y
20.180	20.180	162	Zr
20.180	20.180	163	Nb
20.180	20.180	164	Mo
20.180	20.180	165	Tc*
20.180	20.180	166	Ru
20.180	20.180	167	Rh
20.180	20.180	168	Pd

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"/>

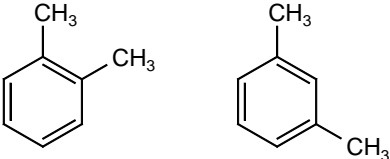
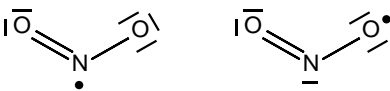
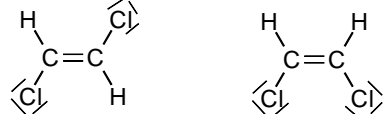
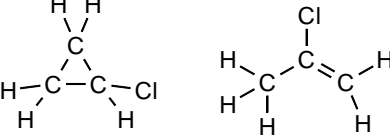
- d) Die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beträgt etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

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

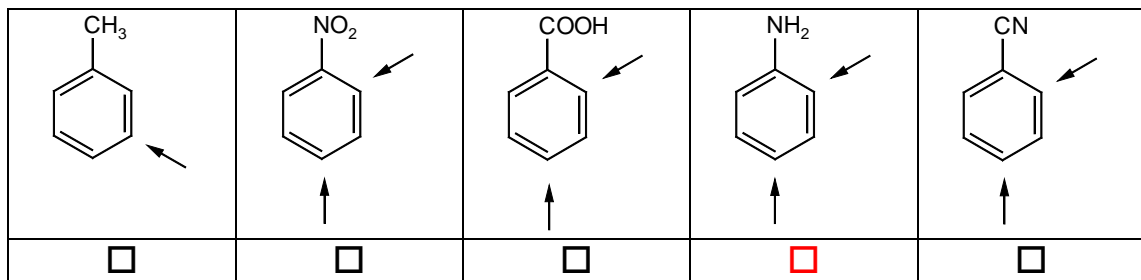
- e) In welcher Verbindung besitzt Stickstoff die höchste Oxidationsstufe?

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"/>

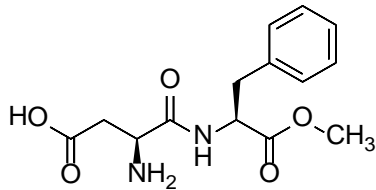
- f) Bei welchem der Paare handelt es sich **nicht** um Isomere?

	<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"/>

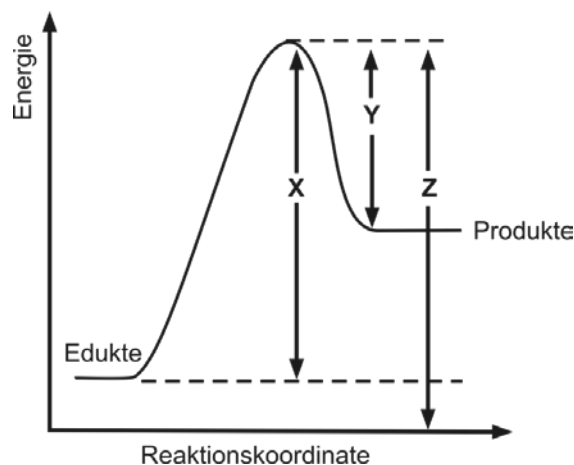
- i) Ein Nuklid ${}^{32}_{16}\text{X}$ verfügt über...

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

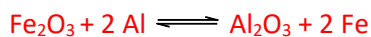
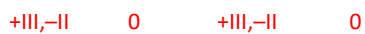
~~basisch~~ reagiert.

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.

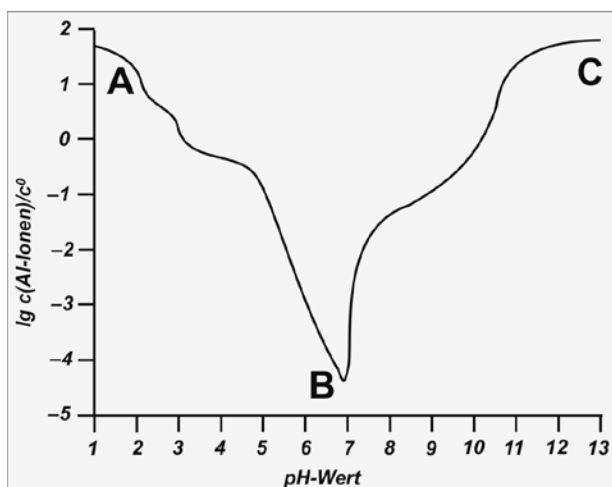


1 Punkt

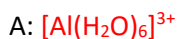
1 Punkt

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.



0,5 Punkte



0,5 Punkte



0,5 Punkte

dazwischen: $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$, $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, $[Al(OH)_5(H_2O)]^{2-}$, sowie beliebige Kondensationsprodukte mit mehreren Al-Zentren, z.B. $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$

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.

$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga} + 4 \text{OH}^-$ **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 $(C_6H_5COO)_3Al$ 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.

**Σ 4 Punkte**

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.

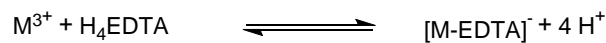
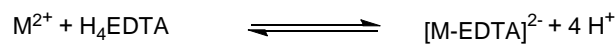
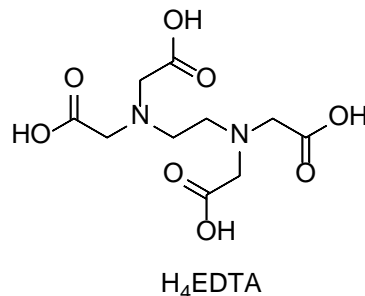
Im Gegensatz zu Salzsäure kann konzentrierte Schwefelsäure nicht zum Auflösen von Aluminium und einiger seiner Legierungen eingesetzt werden.

b) Begründen Sie diese Tatsache.

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. **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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Σ 5 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.)

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

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

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

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

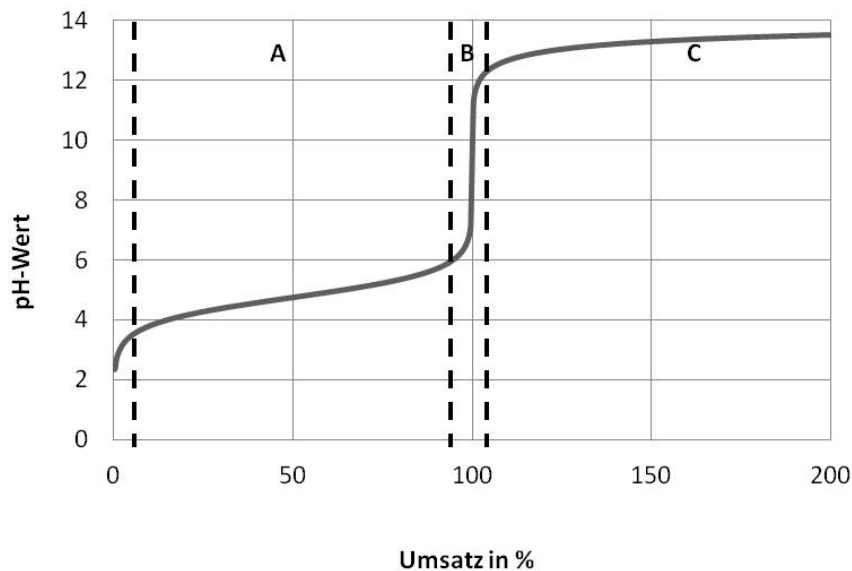
$$\Delta\text{pH} = 9,81 - 9,81 = 0 \quad \text{0,5 Punkt}$$

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**

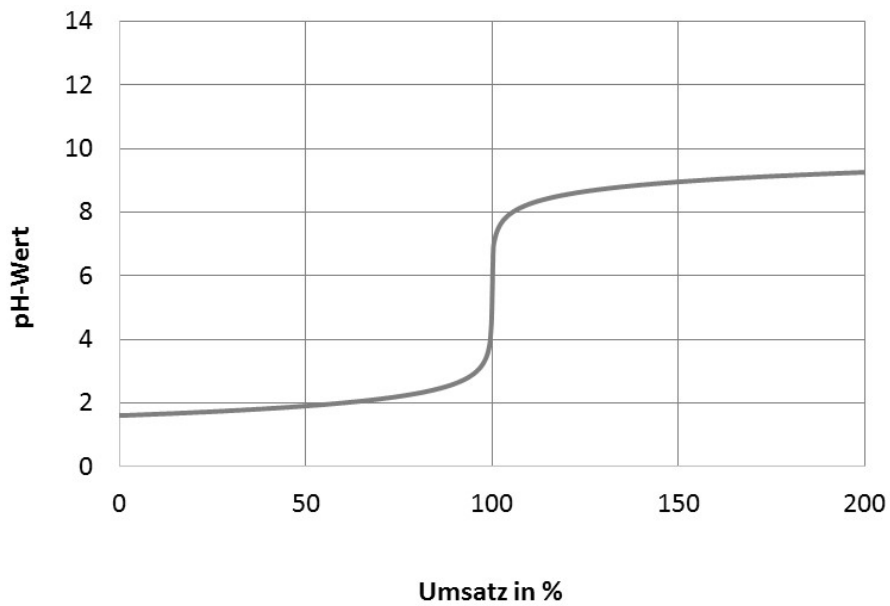
Σ 1,5 Punkte

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.

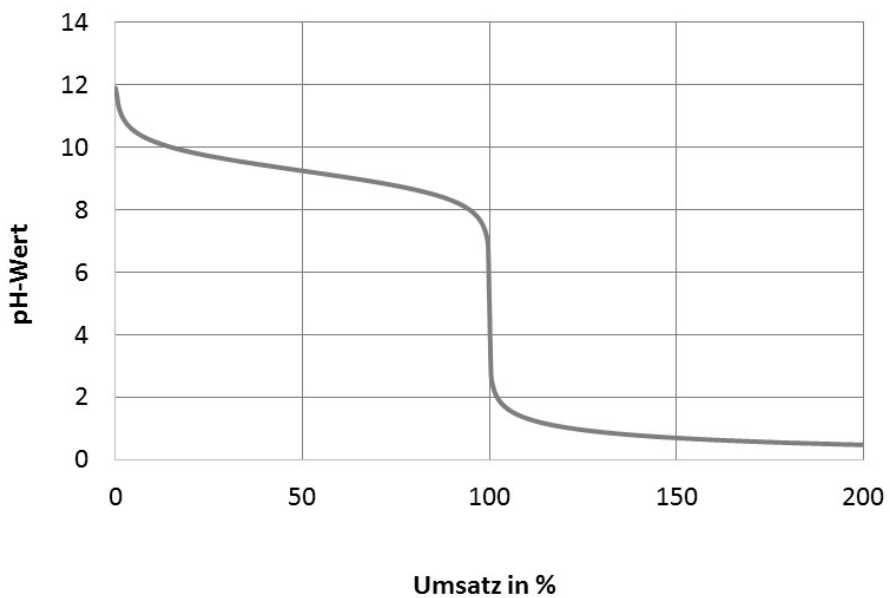
- h) Skizzieren Sie für diesen Fall die Titrationskurve.

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.

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

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

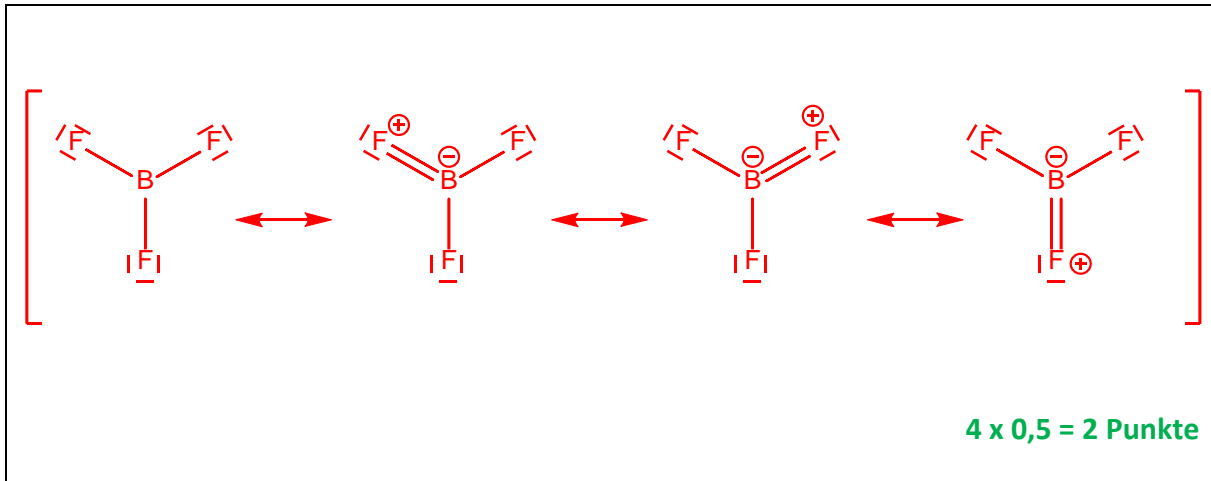
Bei der Anzahl der Bor-Atome $n = 10$ entspricht das $n + 2$ GEP. 1 Punkt

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.

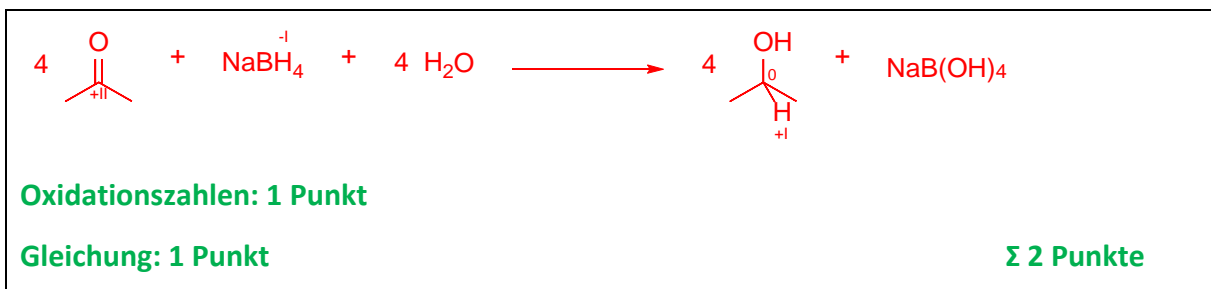
- f) Welche räumliche Anordnung (Gestalt) weist das $[\text{BH}_4]^-$ -Anion auf? Nennen Sie zwei zum $[\text{BH}_4]^-$ -Anion isoelektronische Teilchen (d.h. Teilchen mit gleicher Elektronenzahl, Elektronenkonfiguration und Atomanzahl).

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:

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

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

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

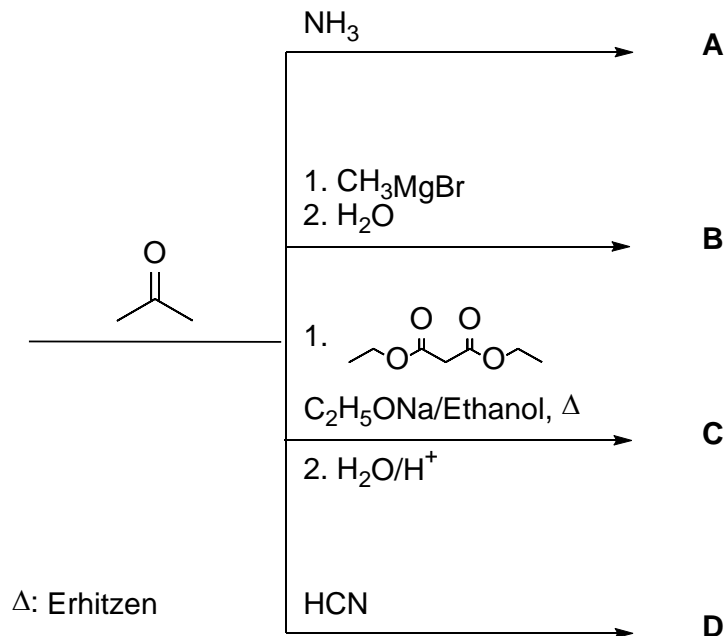
Σ 1,5 Punkte


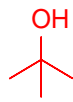
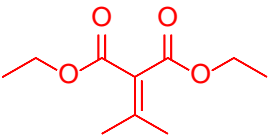
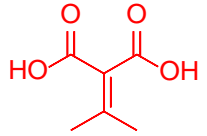
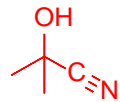
Aufgabe 2-06 Carbonylverbindungen – die Wandlungskünstler der Organik 13 Punkte

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.

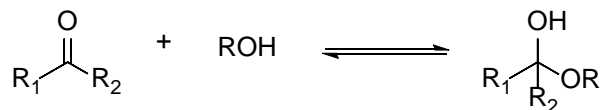
Cyanwasserstoff ist ein hochgiftiger gasförmiger Stoff, mit dem nur unter speziellen Bedingungen sicher gearbeitet werden kann. Um HCN dennoch als Nucleophil einsetzen zu können, kann es direkt im Laufe der Reaktion (*in situ*) aus einem Salz, z.B. Natriumcyanid, und Säure erzeugt werden.

Begründung: 1 Punkt

Alternativer Zugang: 1 Punkt

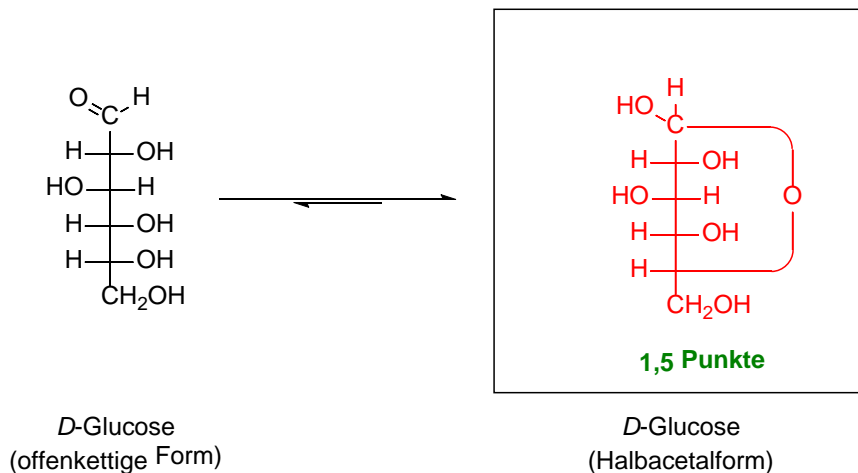
Σ 2 Punkte

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.

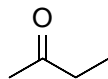
Mögliche Gründe für die Instabilität der meisten Hydrate von Carbonylverbindungen sind:

- 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

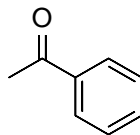
Hinweis: Es werden zwei Gründe erwartet.

2 x 1 = 2 Punkte

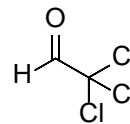
d) Entscheiden Sie, welche der gegebenen Verbindungen ein stabiles Hydrat ausbilden kann und begründen Sie Ihre Wahl.



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

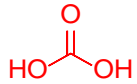
Begründung: 1 Punkt

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

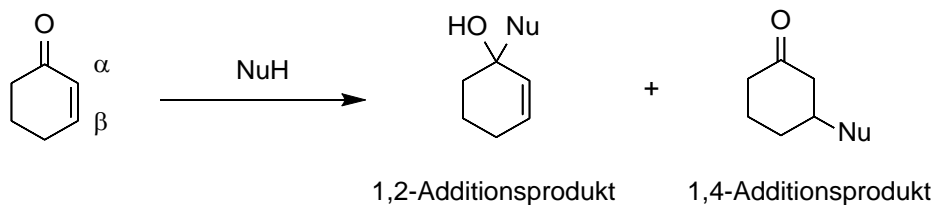
Beispiel: 0,5 Punkt

Σ 1 Punkt

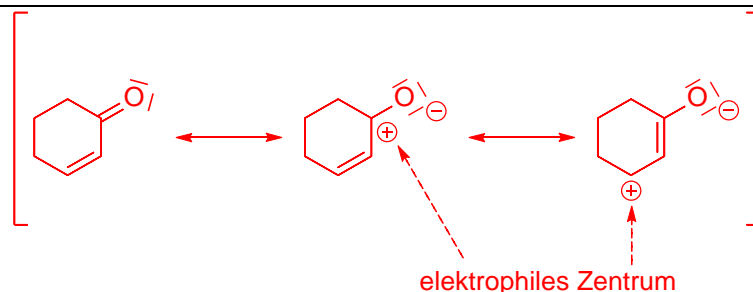
Aufgabe 2-07 Michael-Systeme: Wo addiere ich nochmal...?

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.

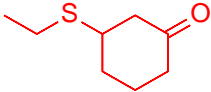
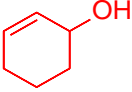
Zuordnung der jeweiligen Additionsprodukte: 1 Punkt

Erklärung: 2 Punkte

Σ 3 Punkte

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

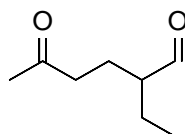
- c) Geben Sie das Hauptprodukt der Addition des jeweiligen Nucleophils an Cyclohex-2-en-1-on nach wässriger Aufarbeitung an.

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

Σ 2 Punkte

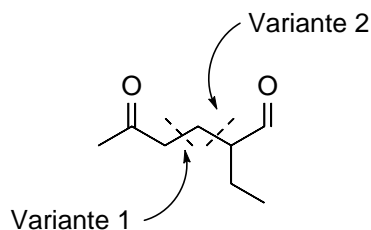
Hinweis zur Korrektur: Sollte infolge einer falschen Entscheidung bei Teilaufgabe b) hier das jeweils andere mögliche Reaktionsprodukt stehen, wird für Teilaufgabe c) die volle Punktezahl vergeben, sofern die Aussagen der beiden Teilaufgaben zueinander passen (Folgefehler).

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

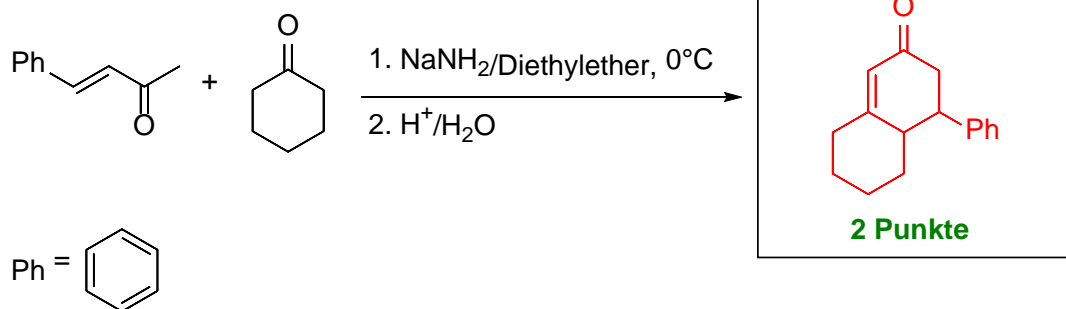
Σ 4 Punkte

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