

## Auswahlverfahren 2. Runde 2017

# LÖSUNGEN

**Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.**

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

**Viel Erfolg!**

## FORMELN und DATEN

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

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

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

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

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

$$\ln (K_{p_1}/K_{p_2}) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

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

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

$p^\circ = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \text{Pa}$

pico, p:  $10^{-12}$     nano, n:  $10^{-9}$     mikro,  $\mu$ :  $10^{-6}$     milli, m:  $10^{-3}$

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

Alle Gleichgewichtskonstanten ( $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_S$ ,  $K_L$ , ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechentermen dafür tauchen dann auch nur Zahlenwerte auf. Diese erhält man, indem man bei Konzentrationen z.B.  $c$  durch  $c^0$  ( $= 1 \text{ mol/L}$ ) bzw. bei Drücken  $p$  durch  $p^0$  ( $= 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) teilt.

IChO 2. Runde 2017 – Lösungen mit Punkten

|    |            |        |     |            |        |
|----|------------|--------|-----|------------|--------|
| 1  | <b>H</b>   | 1.0079 | 2   | <b>He</b>  | 4.0026 |
| 3  | <b>Li</b>  | 6.941  | 9   | <b>F</b>   | 18.998 |
| 11 | <b>Na</b>  | 22.990 | 17  | <b>Cl</b>  | 35.453 |
| 12 | <b>Mg</b>  | 24.305 | 18  | <b>Ar</b>  | 39.948 |
| 19 | <b>K</b>   | 39.098 | 32  | <b>Ge</b>  | 72.61  |
| 20 | <b>Ca</b>  | 40.078 | 33  | <b>As</b>  | 74.922 |
| 37 | <b>Rb</b>  | 85.468 | 34  | <b>Se</b>  | 78.96  |
| 38 | <b>Sr</b>  | 87.62  | 35  | <b>Br</b>  | 79.904 |
| 55 | <b>Cs</b>  | 132.91 | 51  | <b>Sb</b>  | 121.76 |
| 56 | <b>Ba</b>  | 137.33 | 52  | <b>Te</b>  | 127.60 |
| 87 | <b>Fr*</b> | 223.02 | 83  | <b>Bi</b>  | 208.98 |
|    |            |        | 84  | <b>Po*</b> | 209.99 |
|    |            |        | 85  | <b>At*</b> | 222.02 |
|    |            |        | 86  | <b>Rn*</b> | 226.03 |
|    |            |        | 87  | <b>Fr*</b> | 226.03 |
|    |            |        | 88  | <b>Ra*</b> | 226.03 |
|    |            |        | 89  | <b>Ac*</b> | 227.03 |
|    |            |        | 90  | <b>Th*</b> | 232.04 |
|    |            |        | 91  | <b>Pa*</b> | 231.04 |
|    |            |        | 92  | <b>U*</b>  | 238.03 |
|    |            |        | 93  | <b>Np*</b> | 237.05 |
|    |            |        | 94  | <b>Pu*</b> | 244.06 |
|    |            |        | 95  | <b>Am*</b> | 243.06 |
|    |            |        | 96  | <b>Cm*</b> | 247.07 |
|    |            |        | 97  | <b>Bk*</b> | 247.07 |
|    |            |        | 98  | <b>Cf*</b> | 251.08 |
|    |            |        | 99  | <b>Es*</b> | 252.08 |
|    |            |        | 100 | <b>Fm*</b> | 257.10 |
|    |            |        | 101 | <b>Md*</b> | 258.10 |
|    |            |        | 102 | <b>No*</b> | 259.10 |
|    |            |        | 103 | <b>Lr*</b> | 260.11 |
|    |            |        | 104 | <b>Rf*</b> | 261.11 |
|    |            |        | 105 | <b>Db*</b> | 262.11 |
|    |            |        | 106 | <b>Sg*</b> | 263.12 |
|    |            |        | 107 | <b>Bh*</b> | 262.12 |
|    |            |        | 108 | <b>Hs*</b> | 265    |
|    |            |        | 109 | <b>Mt*</b> | 266    |
|    |            |        | 110 | <b>Ds*</b> | 269    |
|    |            |        | 111 | <b>Rg*</b> | 272    |
|    |            |        | 112 | <b>Cn*</b> | 277    |
|    |            |        | 113 | <b>Nh*</b> | 287    |
|    |            |        | 114 | <b>Fl*</b> | 289    |
|    |            |        | 115 | <b>Mc*</b> | 288    |
|    |            |        | 116 | <b>Lv*</b> | 289    |
|    |            |        | 117 | <b>Ts*</b> | 293    |
|    |            |        | 118 | <b>Og*</b> | 294    |
|    |            |        | 119 |            |        |
|    |            |        | 120 |            |        |
|    |            |        | 121 |            |        |
|    |            |        | 122 |            |        |
|    |            |        | 123 |            |        |
|    |            |        | 124 |            |        |
|    |            |        | 125 |            |        |
|    |            |        | 126 |            |        |
|    |            |        | 127 |            |        |
|    |            |        | 128 |            |        |
|    |            |        | 129 |            |        |
|    |            |        | 130 |            |        |
|    |            |        | 131 |            |        |
|    |            |        | 132 |            |        |
|    |            |        | 133 |            |        |
|    |            |        | 134 |            |        |
|    |            |        | 135 |            |        |
|    |            |        | 136 |            |        |
|    |            |        | 137 |            |        |
|    |            |        | 138 |            |        |
|    |            |        | 139 |            |        |
|    |            |        | 140 |            |        |
|    |            |        | 141 |            |        |
|    |            |        | 142 |            |        |
|    |            |        | 143 |            |        |
|    |            |        | 144 |            |        |
|    |            |        | 145 |            |        |
|    |            |        | 146 |            |        |
|    |            |        | 147 |            |        |
|    |            |        | 148 |            |        |
|    |            |        | 149 |            |        |
|    |            |        | 150 |            |        |
|    |            |        | 151 |            |        |
|    |            |        | 152 |            |        |
|    |            |        | 153 |            |        |
|    |            |        | 154 |            |        |
|    |            |        | 155 |            |        |
|    |            |        | 156 |            |        |
|    |            |        | 157 |            |        |
|    |            |        | 158 |            |        |
|    |            |        | 159 |            |        |
|    |            |        | 160 |            |        |
|    |            |        | 161 |            |        |
|    |            |        | 162 |            |        |
|    |            |        | 163 |            |        |
|    |            |        | 164 |            |        |
|    |            |        | 165 |            |        |
|    |            |        | 166 |            |        |
|    |            |        | 167 |            |        |
|    |            |        | 168 |            |        |
|    |            |        | 169 |            |        |
|    |            |        | 170 |            |        |
|    |            |        | 171 |            |        |
|    |            |        | 172 |            |        |
|    |            |        | 173 |            |        |
|    |            |        | 174 |            |        |
|    |            |        | 175 |            |        |
|    |            |        | 176 |            |        |
|    |            |        | 177 |            |        |
|    |            |        | 178 |            |        |
|    |            |        | 179 |            |        |
|    |            |        | 180 |            |        |
|    |            |        | 181 |            |        |
|    |            |        | 182 |            |        |
|    |            |        | 183 |            |        |
|    |            |        | 184 |            |        |
|    |            |        | 185 |            |        |
|    |            |        | 186 |            |        |
|    |            |        | 187 |            |        |
|    |            |        | 188 |            |        |
|    |            |        | 189 |            |        |
|    |            |        | 190 |            |        |
|    |            |        | 191 |            |        |
|    |            |        | 192 |            |        |
|    |            |        | 193 |            |        |
|    |            |        | 194 |            |        |
|    |            |        | 195 |            |        |
|    |            |        | 196 |            |        |
|    |            |        | 197 |            |        |
|    |            |        | 198 |            |        |
|    |            |        | 199 |            |        |
|    |            |        | 200 |            |        |
|    |            |        | 201 |            |        |
|    |            |        | 202 |            |        |
|    |            |        | 203 |            |        |
|    |            |        | 204 |            |        |
|    |            |        | 205 |            |        |
|    |            |        | 206 |            |        |
|    |            |        | 207 |            |        |
|    |            |        | 208 |            |        |
|    |            |        | 209 |            |        |
|    |            |        | 210 |            |        |
|    |            |        | 211 |            |        |
|    |            |        | 212 |            |        |
|    |            |        | 213 |            |        |
|    |            |        | 214 |            |        |
|    |            |        | 215 |            |        |
|    |            |        | 216 |            |        |
|    |            |        | 217 |            |        |
|    |            |        | 218 |            |        |
|    |            |        | 219 |            |        |
|    |            |        | 220 |            |        |
|    |            |        | 221 |            |        |
|    |            |        | 222 |            |        |
|    |            |        | 223 |            |        |
|    |            |        | 224 |            |        |
|    |            |        | 225 |            |        |
|    |            |        | 226 |            |        |
|    |            |        | 227 |            |        |
|    |            |        | 228 |            |        |
|    |            |        | 229 |            |        |
|    |            |        | 230 |            |        |
|    |            |        | 231 |            |        |
|    |            |        | 232 |            |        |
|    |            |        | 233 |            |        |
|    |            |        | 234 |            |        |
|    |            |        | 235 |            |        |
|    |            |        | 236 |            |        |
|    |            |        | 237 |            |        |
|    |            |        | 238 |            |        |
|    |            |        | 239 |            |        |
|    |            |        | 240 |            |        |
|    |            |        | 241 |            |        |
|    |            |        | 242 |            |        |
|    |            |        | 243 |            |        |
|    |            |        | 244 |            |        |
|    |            |        | 245 |            |        |
|    |            |        | 246 |            |        |
|    |            |        | 247 |            |        |
|    |            |        | 248 |            |        |
|    |            |        | 249 |            |        |
|    |            |        | 250 |            |        |
|    |            |        | 251 |            |        |
|    |            |        | 252 |            |        |
|    |            |        | 253 |            |        |
|    |            |        | 254 |            |        |
|    |            |        | 255 |            |        |
|    |            |        | 256 |            |        |
|    |            |        | 257 |            |        |
|    |            |        | 258 |            |        |
|    |            |        | 259 |            |        |
|    |            |        | 260 |            |        |
|    |            |        | 261 |            |        |
|    |            |        | 262 |            |        |
|    |            |        | 263 |            |        |
|    |            |        | 264 |            |        |
|    |            |        | 265 |            |        |
|    |            |        | 266 |            |        |
|    |            |        | 267 |            |        |
|    |            |        | 268 |            |        |
|    |            |        | 269 |            |        |
|    |            |        | 270 |            |        |
|    |            |        | 271 |            |        |
|    |            |        | 272 |            |        |
|    |            |        | 273 |            |        |
|    |            |        | 274 |            |        |
|    |            |        | 275 |            |        |
|    |            |        | 276 |            |        |
|    |            |        | 277 |            |        |
|    |            |        | 278 |            |        |
|    |            |        | 279 |            |        |
|    |            |        | 280 |            |        |
|    |            |        | 281 |            |        |
|    |            |        | 282 |            |        |
|    |            |        | 283 |            |        |
|    |            |        | 284 |            |        |
|    |            |        | 285 |            |        |
|    |            |        | 286 |            |        |
|    |            |        | 287 |            |        |
|    |            |        | 288 |            |        |
|    |            |        | 289 |            |        |
|    |            |        | 290 |            |        |
|    |            |        | 291 |            |        |
|    |            |        | 292 |            |        |
|    |            |        | 293 |            |        |
|    |            |        | 294 |            |        |
|    |            |        | 295 |            |        |
|    |            |        | 296 |            |        |
|    |            |        | 297 |            |        |
|    |            |        | 298 |            |        |
|    |            |        | 299 |            |        |
|    |            |        | 300 |            |        |
|    |            |        | 301 |            |        |
|    |            |        | 302 |            |        |
|    |            |        | 303 |            |        |
|    |            |        | 304 |            |        |
|    |            |        | 305 |            |        |
|    |            |        | 306 |            |        |
|    |            |        | 307 |            |        |
|    |            |        | 308 |            |        |
|    |            |        | 309 |            |        |
|    |            |        | 310 |            |        |
|    |            |        | 311 |            |        |
|    |            |        | 312 |            |        |
|    |            |        | 313 |            |        |
|    |            |        | 314 |            |        |
|    |            |        | 315 |            |        |
|    |            |        | 316 |            |        |
|    |            |        | 317 |            |        |
|    |            |        | 318 |            |        |
|    |            |        | 319 |            |        |
|    |            |        | 320 |            |        |
|    |            |        | 321 |            |        |
|    |            |        | 322 |            |        |
|    |            |        | 323 |            |        |
|    |            |        | 324 |            |        |
|    |            |        | 325 |            |        |
|    |            |        | 326 |            |        |
|    |            |        | 327 |            |        |
|    |            |        | 328 |            |        |
|    |            |        | 329 |            |        |
|    |            |        | 330 |            |        |
|    |            |        | 331 |            |        |
|    |            |        | 332 |            |        |
|    |            |        | 333 |            |        |
|    |            |        | 334 |            |        |
|    |            |        | 335 |            |        |
|    |            |        | 336 |            |        |
|    |            |        | 337 |            |        |
|    |            |        | 338 |            |        |
|    |            |        | 339 |            |        |
|    |            |        | 340 |            |        |
|    |            |        | 341 |            |        |
|    |            |        | 342 |            |        |
|    |            |        | 343 |            |        |
|    |            |        | 344 |            |        |
|    |            |        | 345 |            |        |
|    |            |        | 346 |            |        |
|    |            |        | 347 |            |        |
|    |            |        | 348 |            |        |
|    |            |        | 349 |            |        |
|    |            |        | 350 |            |        |
|    |            |        | 351 |            |        |
|    |            |        | 352 |            |        |
|    |            |        | 353 |            |        |
|    |            |        | 354 |            |        |
|    |            |        | 355 | </         |        |

**Aufgabe 2-01 Multiple Choice****8 Punkte**

Kreuzen Sie jeweils die richtige Lösung an.

a) *Wie viele Isomere existieren zur Summenformel  $C_5H_{12}$ ?*

|                          |                          |                                     |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1                        | 2                        | 3                                   | 4                        | 5                        |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

b) *n-Hexan, Wasser und Ethanol werden zu gleichen Teilen in ein Reagenzglas gegeben. Welche der folgenden Abbildungen gibt die Phasenbildung innerhalb des Reagenzglases korrekt wieder?*

|                          |                          |                                     |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                          |                          |                                     |                          | Keine dieser Abbildungen |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

c) *Welche der folgenden Teilchen besitzen dieselbe Elektronenkonfiguration?*

|                             |                          |                          |                             |                                     |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| $Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ | $K^+, Br^-, S^{2-}$      | $Rb^+, Fr^+, Cs^+$       | $Pd^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{2+}$ | Keine der genannten Antworten       |
| <input type="checkbox"/>    | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>    | <input checked="" type="checkbox"/> |

d) *0,371 g eines reinen Gases nehmen bei einer Temperatur von 22,5 °C und einem Druck von  $10^5$  Pa ein Volumen von 250 mL ein. Um welches Gas handelt es sich, wenn man annimmt, dass sich das Gas wie ein ideales Gas verhält?*

|                          |                          |                          |                          |                                     |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| $H_2$                    | He                       | $CH_4$                   | $H_2S$                   | HCl                                 |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

e) *Ein Manganoxid enthält 69,6 Massenprozent Mn. Wie lautet die Summenformel des Oxids?*

|                          |                                     |                          |                          |                          |
|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $MnO_2$                  | $Mn_2O_3$                           | $Mn_2O_7$                | MnO                      | $Mn_3O_4$                |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

f) *Vervollständigen Sie folgende Redox-Gleichung:  $\_ ClO_3^- + \_ I^- + \_ H^+ \rightleftharpoons \_ Cl^- + \_ I_2 + \_ H_2O$ . Wie lautet das Verhältnis der Koeffizienten von  $H^+$  und  $I_2$ ?*

|                                     |                          |                          |                          |                          |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2:1                                 | 3:1                      | 6:1                      | 3:2                      | 5:2                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

g) *Das Standardelektrodenpotential der Halbzelle ( $Ag|Ag^+$ ) beträgt +0,80 V, das der Halbzelle ( $Cd|Cd^{2+}$ ) -0,40 V. Welche der folgenden Aussagen gilt bei Standardbedingungen?*

|                                   |  |   |                                |                          |
|-----------------------------------|--|---|--------------------------------|--------------------------|
| Cd ist ein edleres Metall als Ag. | $Ag^+$ ist ein Oxidationsmittel, $Cd^{2+}$ ein Reduktionsmittel. | $Ag^+$ ist ein stärkeres Oxidationsmittel als $Cd^{2+}$ . | Cd und Ag sind unedler als Li. | Keine dieser Aussagen    |
| <input type="checkbox"/>          | <input type="checkbox"/>   | <input checked="" type="checkbox"/>                       | <input type="checkbox"/>       | <input type="checkbox"/> |

h) *Eine Reaktion folgt dem Geschwindigkeitsgesetz  $s = k \cdot c(A) \cdot c^2(B)$ . Um welchen Faktor verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Konzentration c von A verdoppelt und die Konzentration c von B halbiert wird?*

|                                     |                          |                          |                          |                          |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,5                                 | 1                        | 1,5                      | 2                        | 2,5                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

**Aufgabe 2-02 Halogene****29 Punkte**

Die Halogene sind bedingt durch ihre Elektronenkonfiguration sehr reaktiv.

a) *Geben Sie einen allgemeingültigen Ausdruck für die Valenzelektronenkonfiguration der Halogene an.*

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

Der Name dieser Gruppe kommt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt „Salzbildner“. In Salzen liegen die Halogene in Form von Anionen vor. Halogene können aber auch Bindungspartner in kovalenten Bindungen (Atombindungen) sein.

b) *Geben Sie die Formeln von sechs binären Chlorverbindungen an, in denen das Chlor kovalent gebunden ist. Verwenden Sie dabei die Fremdelemente nicht mehrfach. (Hinweis: Binär heißt, dass außer Chlor nur noch ein weiteres Element vorhanden ist.)*

Beispiele sind: HCl, BeCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>O, Anhydride der Chlorsauerstoffsäuren (z. B. ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), (AlCl<sub>3</sub>, im Festkörper eher ionisch, zählt aber trotzdem), SiCl<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, SCl<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, BiCl<sub>3</sub>, Interhalogene (z. B. ClF, BrCl, ICl, ClF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub>, I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>),  
Anmerkung: Andere sachlich richtige Lösungen sind möglich.

Chlor bildet vier Sauerstoffsäuren.

c) *Welche sind diese? Nennen Sie jeweils den Namen der Säure sowie den Namen ihrer Salze. Geben Sie jeweils die Formel der Säuren und die formale Oxidationszahl des Chlorzentrums an.*

| Name               | Formel            | Name der Salze | Oxidationszahl |
|--------------------|-------------------|----------------|----------------|
| Hypochlorige Säure | HClO              | Hypochlorite   | +I             |
| Chlorige Säure     | HClO <sub>2</sub> | Chlorite       | +III           |
| Chlorsäure         | HClO <sub>3</sub> | Chlorate       | +V             |
| Perchlorsäure      | HClO <sub>4</sub> | Perchlorate    | +VII           |

Die Säurestärke der wässrigen Lösungen von strukturell verwandten Chlorsauerstoffsäuren wird von der Anzahl der an das Chlorzentrum gebundenen Sauerstoffatome bestimmt.

d) *Begründen Sie den Einfluss der Sauerstoffatome auf die Säurestärke von Chlorsauerstoffsäuren.*

1) Steigt die Zahl der Sauerstoffatome, wird H<sup>+</sup> leichter abgespalten, da die zusätzlich an das Chloratom gebundenen Sauerstoffatome Elektronendichte von Chlorzentrum zu sich heranziehen und damit die Bindung O-H polarisieren (sog. Delokalisation der negativen Partialladung über die zusätzlichen Sauerstoffatome).

2) Die Elektronendelokalisation stabilisiert das Säureanion, welches sich dementsprechend leichter bildet (Stabilität der konjugierten Base nimmt zu).

Anmerkung: Der Verlauf der Säurestärke HOCl < HClO<sub>2</sub> < HClO<sub>3</sub> < HClO<sub>4</sub> wird nicht erwartet

Bei organischen Säuren können Halogenatome einen großen Einfluss auf die Säurestärke haben.

Tabelle 2-1 zeigt den Zusammenhang für einige  $\alpha$ -halogensubstituierte Essigsäuren.

Tab. 2-1:  $K_S$ -Wert von Essigsäure und einigen ihrer Halogenderivate

| Säure               | Formel                     | $K_S$                |
|---------------------|----------------------------|----------------------|
| Essigsäure          | $\text{H}_3\text{CCOOH}$   | $1,75 \cdot 10^{-5}$ |
| Trichloressigsäure  | $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  | 0,23                 |
| Monofluoressigsäure | $\text{FCH}_2\text{COOH}$  | $2,6 \cdot 10^{-3}$  |
| Monochloressigsäure | $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ | $1,36 \cdot 10^{-3}$ |
| Monobromessigsäure  | $\text{BrCH}_2\text{COOH}$ | $1,25 \cdot 10^{-3}$ |
| Monoiodessigsäure   | $\text{ICH}_2\text{COOH}$  | $7,6 \cdot 10^{-4}$  |

e) Treffen Sie eine Voraussage, welche aller denkbaren  $\alpha$ -halogensubstituierten Essigsäuren die größtmögliche Säurestärke aufweisen sollte. Begründen Sie.

Trifluoressigsäure sollte die stärkste  $\alpha$ -halogensubstituierte Essigsäure sein

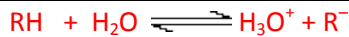
1) hohe Elektronegativität des Fluors

2) größtmögliche Anzahl an Halogensubstituenten

Anmerkung:  $K_S(\text{F}_3\text{CCOOH}) = 0,63$

Gegeben sind wässrige Lösungen von Monochlor- und Trichloressigsäure, beide mit der Konzentration  $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ihrer Säurestärke nach sind sie weder sehr starke noch schwache Säuren.

f) Berechnen Sie die pH-Werte der beiden Lösungen. Geben Sie Ihren Rechenweg an.



$$c_0 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_S = \frac{\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^0} \cdot \frac{c(\text{R}^-)}{c^0}}{\frac{c(\text{RH})}{c^0}} \qquad \text{mit } c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{R}^-) = x \text{ ergibt sich:}$$

$$K_S = \frac{x \cdot x}{(0,01 - x)}$$

$$x^2 + K_S \cdot x - K_S \cdot 0,01 = 0$$

Anwendung der Lösungsformel für quadratische Gleichungen:

Für Monochloressigsäure ergibt sich:

$$x^2 + 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot x - 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 0$$

$$x_1 = 3,07 \cdot 10^{-3} \qquad (x_2 = -4,43 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = -\lg(3,07 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,51$$

Für Trichloressigsäure ergibt sich:

$$x^2 + 0,23 \cdot x - 0,23 \cdot 0,01 = 0$$

$$x_1 = 9,60 \cdot 10^{-3} \qquad (x_2 = -0,24)$$

$$\text{pH} = -\lg(9,60 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,02$$

100 mL der Monochloressigsäure sollen so mit Wasser verdünnt werden, dass die entstehende Lösung einen pH-Wert von 3,1 erreicht.

g) Berechnen Sie, auf welches Volumen in mL verdünnt werden muss.

$$c(\text{R}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3,1} \text{ mol/L}$$

$$1,36 \cdot 10^{-3} = \frac{\frac{(c(\text{H}_3\text{O}^+))^2}{(c^0)^2}}{\frac{c(\text{RH})}{c^0} - \frac{c(\text{R}^-)}{c^0}} = \frac{(10^{-3,1})^2}{\frac{c(\text{RH})}{c^0} - 10^{-3,1}}$$

$$c(\text{RH}) = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 = 0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ L} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot V_2$$

$$V_2 \approx 795 \text{ mL}$$

$$\text{(ger. Werte, } V_2 = 793,65 \text{ mL)}$$

Die beiden Lösungen der Säuren aus den vorherigen Aufgabenteilen (Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, beide  $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) sollen gemischt werden.

h) Geben Sie den höchsten und den tiefsten pH-Wert an, den man durch Mischen der beiden Säuren erhalten kann. Begründen Sie Ihre Angaben. Nehmen Sie für Monochloressigsäure einen pH-Wert von 2,4, für Trichloressigsäure einen pH-Wert von 2,1 an.

Der höchste pH-Wert ist der der Chloressigsäure 2,4, der tiefste pH-Wert ist der der Trichloressigsäure 2,1, wenn (formal) jeweils nur eine der Säuren zu nahezu 100 Vol.-% vorliegt. Ein winziger Tropfen hat eine zu vernachlässigende Auswirkung auf den pH-Wert der Mischung.

**Aufgabe 2-03 Chlor-Alkali-Elektrolyse und anderes****34 Punkte**

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse dient zur Darstellung der wichtigen Grundchemikalien Chlor, Wasserstoff und Natronlauge aus einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung („Sole“).

Ein dabei verwendetes Verfahren ist das Amalgamverfahren, welches jedoch aufgrund der benötigten Mengen an Quecksilber und dessen Toxizität bis zum Jahr 2025 auslaufen soll. Der schematische Ablauf des Verfahrens ist in Abbildung 3-1 dargestellt:

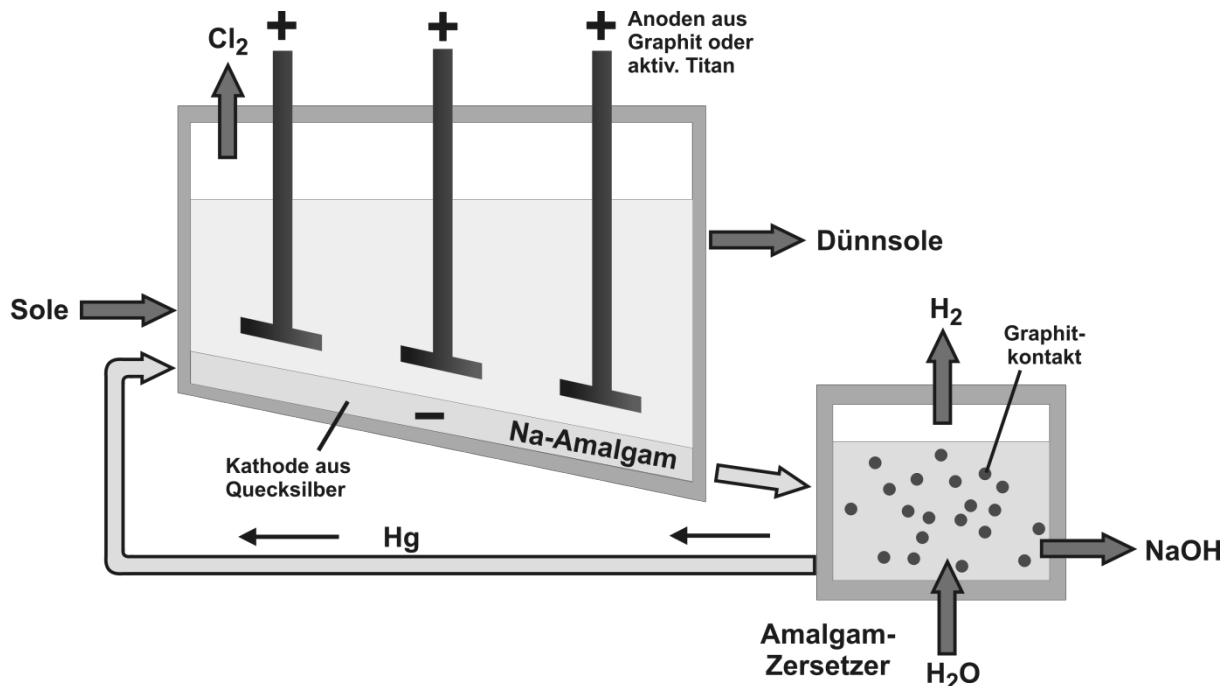


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Amalgamverfahrens

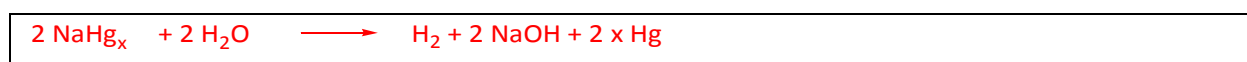
An jeder der beiden Elektroden sind zwei Reaktionen denkbar.

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen dieser vier denkbaren Reaktionen. Ordnen Sie diese jeweils den Elektroden zu und geben Sie an, ob es sich um eine Oxidation oder eine Reduktion handelt.

| Anode (Oxidation)           |                   | Kathode (Reduktion)                                   |  |
|-----------------------------|-------------------|---|--|
| $2 \text{Cl}^- (\text{aq})$ | $\longrightarrow$ | $\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$               | $\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$                   |
| $2 \text{H}_2\text{O}$      | $\longrightarrow$ | $\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ | $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^-$ |

Das Verfahren wird, wie oben dargestellt, in zwei verschiedenen Reaktoren durchgeführt. Zum Transport zwischen den Reaktoren wird das im ersten Reaktor gebildete Alkalimetall durch Reaktion mit Quecksilber in ein Amalgam ( $\text{NaHg}_x$ ) überführt. Im Zersetzer werden durch Hydrolyse des Amalgams die gewünschten Produkte erhalten.

b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Hydrolyse des Amalgams.



Die Überführung in das Amalgam dient auch dazu, eine Reaktion zwischen Chlorgas und Natronlauge zu verhindern, da sonst das Nebenprodukt **A** entsteht.



- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von **A**. Benennen Sie die spezielle Art von Reaktion.



**A**

Disproportionierung

Anmerkung: In der Hitze ist auch die Bildung von Natriumchlorat möglich und als korrekt zu bewerten.  $3 \text{Cl}_2 + 6 \text{NaOH} \rightleftharpoons 5 \text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

In Form einer 1,5%-igen, wässrigen Lösung wird Verbindung **A** als Bleichmittel im Haushalt verwendet. Auf der Verpackung befindet sich dabei der Hinweis, dass das Bleichmittel zu Kochsalz und Sauerstoff zerfalle und so nicht die Umwelt gefährde.

- d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung des Zerfalls einer wässrigen Lösung von **A**.



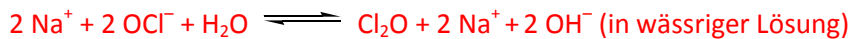
Anmerkung: Auch die Angabe des Zerfalls von Natriumchlorat wäre möglich (vgl. Anmerkung Aufgabenteil c)



Konzentrierte wässrige Lösungen von **A** besitzen oft eine gelbliche Verfärbung.

- e) Welche Verbindung verursacht diese gelbliche Verfärbung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung dieser Verbindung.

Bei der Verbindung handelt es sich um Dichloroxid.



Die Elektrolyse der Sole-Lösung wird bei einer Spannung von 4,5 V und einer Stromstärke von 450000 A durchgeführt. Eine durchschnittliche Zitronenbatterie liefert bei einem Widerstand von 2 Ω eine Leistung von 0,016 W.

- f) Wie viele Zitronenbatterien müssten in Reihe geschaltet werden, um die für die Elektrolyse benötigte Leistung zu erzeugen?

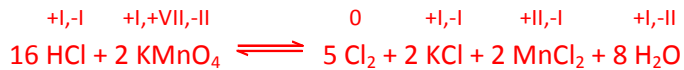
$$P_{\text{Elektrolyse}} = 4,5 \text{ V} \cdot 450000 \text{ A} = 2,025 \cdot 10^6 \text{ W}$$

$$N_{\text{Zitronenbatterien}} = \frac{P_{\text{Elektrolyse}}}{P_{\text{Zitronenbatterie}}} = \frac{2,025 \cdot 10^6 \text{ W}}{0,016 \text{ W}} = 1,266 \cdot 10^8 \text{ Zitronenbatterien}$$

Für den Laborbedarf kann Chlorgas mit Hilfe eines Kippschen Apparates erzeugt werden. Dafür wird konzentrierte Salzsäure auf Kaliumpermanganat getropft. Anders als bei der Chloralkali-Elektrolyse

wird hier nur ein Teil des eingesetzten Chlorids zu elementarem Chlor umgesetzt, da auch chlorhaltige Nebenprodukte anfallen.

g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung dieser Reaktion und bestimmen Sie alle Oxidationszahlen.



Ein Gemisch der Chloralkali-Elektrolyse-Produkte Wasserstoff und Chlor wird in einem geschlossenen Gefäß bei konstanter Temperatur mit schwachem Licht („Streulicht“) bestrahlt und kontrolliert zur Reaktion gebracht. Nach einer bestimmten Zeit enthält die Mischung noch 60 Vol.% Chlor und 10 Vol.% Wasserstoff (die Gase sollen sich ideal verhalten).

h) Bestimmen Sie die ursprüngliche Zusammensetzung des Gemisches.



$$60 \text{ Vol.\%} + 10 \text{ Vol.\%} + x \text{ Vol.\%}(\text{HCl}) = 100 \text{ Vol.\%}$$

Die Mischung enthält 30 Volumenteile HCl. Diese werden aus je 15 Volumenteilen H<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> gebildet.

$$\text{Gehalt}(\text{Cl}_2)_0 = 60 \% + 15 \% = 75 \%$$

$$\text{Gehalt}(\text{H}_2)_0 = 10 \% + 15 \% = 25 \%$$

Im Labor kann Chlorwasserstoff aus Ammonium- oder Natriumchlorid gewonnen werden.

i) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die Gewinnung von Chlorwasserstoff im Labor aus einem dieser Salze und bestimmen Sie alle Oxidationszahlen.

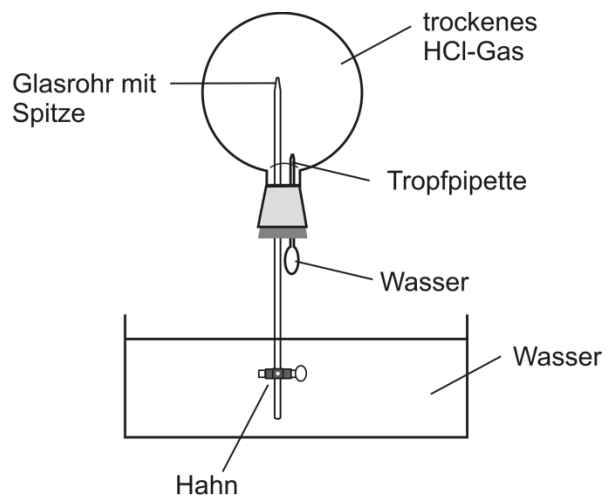


Anmerkung: Auch andere starke Säuren sind denkbar!

Chlorwasserstoff besitzt eine außergewöhnlich hohe Löslichkeit in Wasser. Dies kann besonders anschaulich im „Springbrunnen-Versuch“ demonstriert werden.

Der Aufbau ist in Abbildung 3-2 gezeigt: Ein Kolben ist mit trockenem HCl-Gas gefüllt. Ein Tropfen Wasser wird mit der Tropfpipette hineingespritzt und der untere Hahn am Glasrohr geöffnet. Das Wasser spritzt als Fontäne in die Kugel und füllt sie aus.

( $p = 1,025 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , das HCl-Gas soll sich ideal verhalten)



- j) Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung in der Kugel am Ende des Experiments.

Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Aufbaus des Springbrunnen-Versuchs

$$n(\text{HCl}) = p \cdot V / (R \cdot T)$$

$$c(\text{HCl}) = n/V \quad c(\text{HCl}) = p / (R \cdot T)$$

$$(1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Nm/m}^3 = 1 \text{ J/m}^3)$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}$$

$$c(\text{HCl}) = 42,1 \text{ mol/m}^3 \quad c(\text{HCl}) = 0,0421 \text{ mol/L} \quad \text{pH} = -\log 0,0421 \quad \text{pH} = 1,4$$

oder

$$\text{Annahme: } V = 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = \frac{1,025 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 0,042 \text{ mol in einem Liter}$$

$$\text{pH} = -\log 0,0421 \quad \text{pH} = 1,4$$

Alle Halogenwasserstoffe lösen sich sehr gut in Wasser. Nahezu unbegrenzt ist die Löslichkeit von Fluorwasserstoff. Dieser ist bis zu einer Temperatur von knapp  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Flüssigkeit. Alle anderen Halogenwasserstoffe sind unter diesen Bedingungen gasförmig (vgl. Tabelle 3-1).

Tab. 3-1: Schmelz- und Siedepunkte der Halogenwasserstoffe

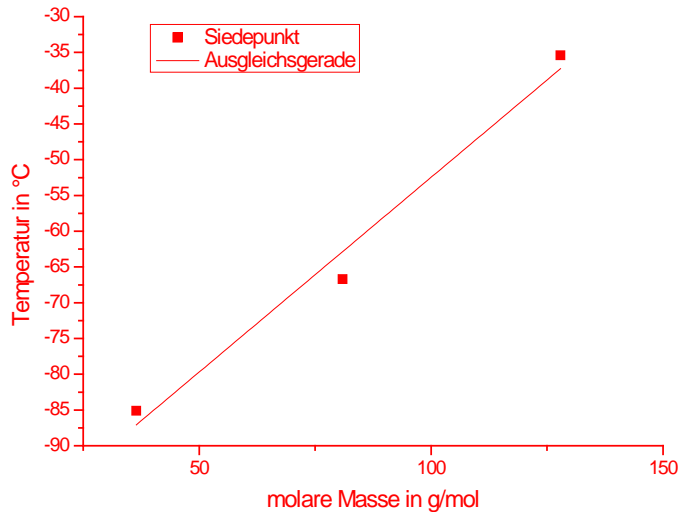
| Verbindung                     | HF   | HCl   | HBr   | HI    |
|--------------------------------|------|-------|-------|-------|
| Siedepunkt in $^\circ\text{C}$ | 19,5 | -85,1 | -66,7 | -35,4 |

- k) Aus welchem Grund ist Fluorwasserstoff unter den genannten Bedingungen flüssig?

In Fluorwasserstoff bilden sich F-H...F-Wasserstoffbrücken, die für eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen sorgen und Oligomere bilden.

- l) Welchen Siedepunkt in °C müsste Fluorwasserstoff in der Reihe der Halogenwasserstoffe eigentlich aufweisen, wenn die molare Masse der Halogenwasserstoffe alleiniger bestimmender Faktor wäre? Ermitteln Sie den hypothetischen Siedepunkt des Fluorwasserstoffs grafisch.

| Verbindung       | HF           | HCl   | HBr   | HI     |
|------------------|--------------|-------|-------|--------|
| Siedepunkt in °C | $K_{p_{HF}}$ | -85,1 | -66,7 | -35,4  |
| M in g/mol       | 20,01        | 36,46 | 80,91 | 127,91 |



$$Y = A + B \cdot X$$

Siedepunkt:  $K_p = -106,93 \text{ °C} + 0,5446 \text{ °C} \cdot \text{mol/g} \cdot M$       $K_{p_{HF}} = -96,03 \text{ °C}$   
 $M = 20,01 \text{ g/mol}$

Anmerkung: Tolerierbare Abweichungen vom hier dargestellten Ergebnis sind aufgrund von Ables-/Zeichenfehlern möglich und dürfen bei korrekter Vorgehensweise mit voller Punktzahl bewertet werden.

### Aufgabe 2-04

### Analytik von und mit Halogenen

28 Punkte

Halogenid-Ionen werden qualitativ mit Silbernitrat-Lösung nachgewiesen, da sie schwerlösliche Silbersalze bilden.

- a) Welche Farben weisen die Silbersalze von Chlor, Brom und Iod auf? Ordnen Sie die drei Verbindungen nach steigender Löslichkeit.

AgCl weiß, AgBr hellgelb/weiß, AgI gelb  
 $\text{AgI} < \text{AgBr} < \text{AgCl}$

- b) Aus welchen Gründen muss beim Halogenid-Nachweis in der wässrigen Lösung (auch beim Nachweis im Sodaauszug) mit Salpetersäure angesäuert werden?

Mit anderen Mineralsäuren entstehen auch schlecht/schwer lösliche Silbersalze (z.B.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )  
 Ausschluss der säurelöslichen Silbersalze von anwesenden Anionen (z. B.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ...)

In der quantitativen Analytik wird die Schwerlöslichkeit der Silbersalze bei Fällungstitrationen (Argentometrie) ausgenutzt. Zur Endpunkterkennung werden verschiedene Indikatoren verwendet. Die Methode von Mohr arbeitet mit Kaliumchromat-Lösung, wobei die Bildung von Kaliumdichromat vermieden werden muss. Bei zu tiefen pH-Werten entstehen aus Chromat-Ionen ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) Dichromat-Ionen ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von Dichromat-Ionen aus Chromat-Ionen in saurer Lösung. Über welche ionische Zwischenverbindung verläuft diese Reaktion? Wie werden derartige Reaktionen, bei denen ein kleines Molekül abgespalten wird, in der Chemie bezeichnet?



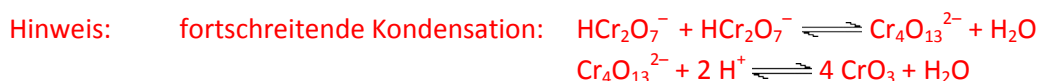
Die Reaktion verläuft über Hydrogenchromat-Ionen ( $\text{HCrO}_4^-$ ).

Es handelt sich um eine Kondensationsreaktion.

Anmerkung: Silberdichromat besitzt ein größeres Löslichkeitsprodukt als Silberchromat und bei einer quantitativen Bestimmung wird der Verbrauch an Silbernitrat-Lösung im Falle des Dichromats zu hoch ermittelt.

- d) Geben Sie Name und Formel für das chromhaltige Produkt an, welches beim immer weiteren Ansäuern einer wässrigen Chromat-Lösung mit Schwefelsäure letztendlich entsteht.

Als eines der Endprodukte würde das Anhydrid Chrom(VI)-oxid ( $\text{CrO}_3$ ) anfallen.



Anmerkung: Neben Chrom(VI)-oxid können auch Sulfato-Komplexe (z. B.  $[\text{CrO}_3(\text{SO}_4)]^{2-}$ ) oder Chromoxidsulfate (z. B.  $\text{CrO}_2\text{SO}_4$ ) entstehen.

Als Maßlösungen werden in der Argentometrie Silbernitrat- und Ammoniumthiocyanat-Lösung ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) eingesetzt. Das Thiocyanat-Ion zählt zu den Pseudohalogeniden.

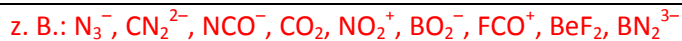
e) Zeichnen Sie eine Lewis-Formel des Thiocyanat-Anions.



Anmerkung: Die mesomere Form wird als Isocyanat-Ion bezeichnet und wird ebenfalls als richtig bewertet.

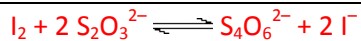
Das Thiocyanat-Anion leitet sich formal von dem sauerstoffhaltigen Cyanat-Anion ( $\text{OCN}^{-}$ ) ab.

f) Nennen Sie drei zum Cyanat-Anion isoelektronische Teilchen! (Hinweis: Isoelektronisch bedeutet gleiche Atomanzahl und exakt die gleiche Elektronenanzahl, nicht nur gleiche Valenzelektronenzahl).

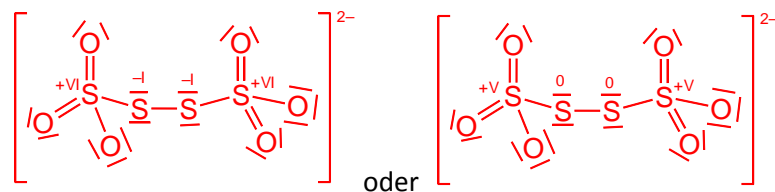


Eine sehr wichtige quantitative Methode ist die Iodometrie. Bei dieser wird mit Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) gearbeitet.

g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion zwischen Iod und Thiosulfat-Ionen.



h) Zeichnen Sie die Lewis-Formel des schwefelhaltigen Produktes und ordnen Sie dem/n Schwefelzentrum/zentren eine Oxidationszahl zu.



Hinweis: Andere mesomere Formen möglich. Lewis-Formeln mit ausschließlich einfach gebundenen Sauerstoff-Atomen (strenge Oktetteinhaltung am Schwefel) sind auch als korrekt zu bewerten.

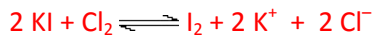
Freies Chlor soll mit Hilfe der Iodometrie bestimmt werden. Dazu wird die chlorhaltige Probelösung mit festem Kaliumiodid versetzt, angesäuert und mit Thiosulfat-Maßlösung titriert.

i) Muss für diese Bestimmung das Kaliumiodid genau abgewogen werden? Begründen Sie Ihre Entscheidung auch unter Angabe von Reaktionsgleichungen.

Kaliumiodid muss nicht genau eingewogen werden, sollte aber im Überschuss vorhanden sein

Begründung:

1) Kaliumiodid reagiert mit dem Chlor in der Lösung unter der Freisetzung von Iod. Dieses wird dann mit Thiosulfat-Lösung bestimmt.



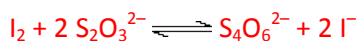
2) Diese Iodbildung erfolgt, so lange noch freies Chlor vorhanden ist. Ist letzteres vollständig umgesetzt, verbleibt nicht verbrauchtes Kaliumiodid ohne irgendeine Wirkung in der Mischung.

40,0 mL einer wässrigen Lösung, die Kaliumbromid und Kaliumiodid enthält, wird mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Fe(III)-chlorid-Lösung im Überschuss versetzt. Dabei wird das Iodid zu Iod oxidiert, das Bromid reagiert nicht. Das gebildete Iod wird durch einen Luftstrom ausgetrieben und in 30,0 mL einer Natriumthiosulfat-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) aufgefangen. Der Überschuss an Thiosulfat wird mit 11,75 mL Iod-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) zurücktitriert.

10,0 mL der Ausgangslösung werden mit Säure und Silbernitrat-Lösung versetzt. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Nach Trocknung ergibt sich eine Auswaage von 0,2502 g.

j) Bestimmen Sie die Massen in g von Kaliumbromid und Kaliumiodid in 1 L der Probelösung!

$M(\text{KBr}) = 119,00 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{KI}) = 166,00 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{AgBr}) = 187,77 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{AgI}) = 234,77 \text{ g/mol}$



$$n_{\text{Start}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,030 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Rest}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,01175 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 2 = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ n Iod reagiert mit } 2 \text{ n Thiosulfat})$$

$$n_{\text{Verbrauch}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol, dies entspricht } n(\text{I}^-) \text{ bzw. } \frac{1}{2} n(\text{I}_2)$$

$$\text{damit ergibt sich für } m(\text{AgI}) = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 234,77 \text{ g/mol} = 0,153 \text{ g}$$

Bromid in 40 mL Probelösung (Auswertung Einwaage):

$$4 \cdot 0,2502 \text{ g} - 0,153 \text{ g} = 0,848 \text{ g AgBr} \Rightarrow n(\text{Br}^-) = 4,517 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

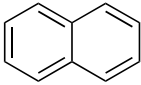




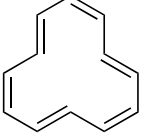
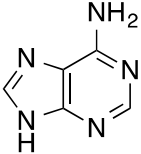
Bezogen auf 1 L Probelösung ergeben sich:

$$\frac{n(\text{I}^-) \cdot M(\text{KI})}{0,040 \text{ L}} = \frac{6,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 166,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,040 \text{ L}} = 2,70 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ KI}$$

$$\frac{n(\text{Br}^-) \cdot M(\text{KBr})}{0,040 \text{ L}} = \frac{4,517 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 119,00 \text{ g/mol}}{0,040 \text{ L}} = 13,44 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ KBr}$$

**Aufgabe 2-05 Aromatenraten****7 Punkte**

a) Kreuzen Sie an, ob die folgenden Verbindungen aromatisch sind.

| Verbindung   | aromatisch               | nicht aromatisch         |
|--|--------------------------|--------------------------|
|   | X                        | <input type="checkbox"/> |
|   | X                        | <input type="checkbox"/> |
|   | X                        | <input type="checkbox"/> |
|   | <input type="checkbox"/> | X                        |
|   | <input type="checkbox"/> | X                        |
|   | <input type="checkbox"/> | X                        |
|  | X                        | <input type="checkbox"/> |

b) Wahr oder falsch? Kreuzen Sie an.


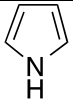


|  | wahr                     | falsch                   |
|--|--------------------------|--------------------------|
| Elektronenreiche Aromaten wie Phenol (Hydroxybenzol) oder Anilin (Aminobenzol) können besonders leicht nitriert werden.                                      | X                        | <input type="checkbox"/> |
| Es existieren insgesamt vier isomere Tribrombenzole.   | <input type="checkbox"/> | X                        |
| Aromaten sind im Allgemeinen giftig und/oder krebserzeugend.   | <input type="checkbox"/> | X                        |
| Bei der Alkylierung von Aromaten werden in der Regel mehrfachsubstituierte Produkte erhalten.  | X                        | <input type="checkbox"/> |
| Die C-C-Bindungen im Benzol sind kürzer als normale C-C-Einfachbindungen, jedoch länger als normale C=C-Doppelbindungen.                                     | X                        | <input type="checkbox"/> |
| Wird Toluol (Methylbenzol) mit Brom versetzt und die Mischung unter Rückfluss erhitzt, so werden als Hauptprodukte 2-Bromtoluol sowie 4-Bromtoluol erhalten. | <input type="checkbox"/> | X                        |
| Das kleinstmögliche aromatische System weist 6 $\pi$ -Elektronen auf.  | <input type="checkbox"/> | X                        |



**Aufgabe 2-06      Eigenschaften von Aromaten****22 Punkte**

Ein Maß für die Aromatizität eines Systems ist seine Resonanzenergie. Diese bezeichnet denjenigen Energiebetrag, um den das reale System gegenüber einem hypothetischen System nicht wechselwirkender Doppelbindungen stabilisiert ist. Die Bestimmung von Resonanzenergien kann z.B. durch die Messung von Hydrierwärmern erfolgen. In Tabelle 6-1 sind die experimentell ermittelten Enthalpien der Hydrierung der Aromaten Benzol, Pyrrol, Furan und Thiophen angegeben. Dabei wurde der Aromat jeweils unter Wasserstoff-Überdruck vollständig hydriert.

Tab. 6-1: Experimentelle Hydrierungsenthalpien ausgewählter Aromaten

| Verbindung | Strukturformel   | Hydrierwärme in $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|------------|--|--------------------------------------|
| Benzol     |   | - 206                                |
| Pyrrol     |   | - 151                                |
| Furan      |   | - 174                                |
| Thiophen   |  | - 120                                |

a) Zeigen Sie durch Anwendung der Hückel-Regel an einer der o.g. Verbindungen, dass diese aromatisch ist.

Pyrrol:

cyclisch

planar

konjugiert (alle Ringatome sind  $\text{sp}^2$ -hybridisiert)

6 (=  $4 \cdot 1 + 2$ )  $\pi$ -Elektronen (2 · 2 aus Doppelbindungen + freies Elektronenpaar am N)

Hinweis: Falls Furan oder Thiophen als Beispiel gewählt wurden: analoge Argumentation, nur dass nur eines der beiden freien Elektronenpaare des Heteroatoms am  $\pi$ -System beteiligt ist

- b) Berechnen Sie ausgehend von den gegebenen Hydrierwärmern die Resonanzenergien von Benzol, Pyrrol, Furan und Thiophen. Verwenden Sie die Hydrierenthalpie von Cyclohexen ( $C_6H_{10}$ ) ( $-120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) als Referenz.

$$E_{Res} = n \cdot \Delta H_{Hydr}(\text{Cyclohexen}) - \Delta H_{Hydr,exp}(\text{Aromat})$$

$n$  bezeichnet hierbei die Zahl der formal zu hydrierenden Doppelbindungen

Benzol  $n=3$   $E_{Res} = -154 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Pyrrol  $n=2$   $E_{Res} = -89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Furan  $n=2$   $E_{Res} = -66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Thiophen  $n=2$   $E_{Res} = -120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

- c) Ordnen Sie die vier Aromaten anhand Ihrer Ergebnisse in Richtung steigender Aromatizität und geben Sie eine mögliche Erklärung für die beobachtete Abfolge.

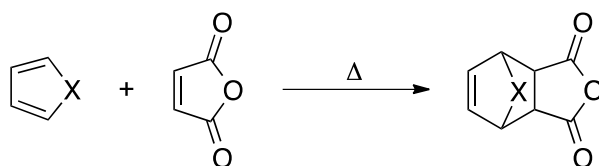
$$|E_{Res}(\text{Furan})| < |E_{Res}(\text{Pyrrol})| < |E_{Res}(\text{Thiophen})| < |E_{Res}(\text{Benzol})|$$

Benzol hat die größte Resonanzenergie, da die  $\pi$ -Elektronen perfekt delokalisiert sind (keine Elektronegativitätsdifferenz, perfekter Orbitalüberlapp).

Die Resonanzenergie der Heteroaromaten ist wesentlich kleiner, da keine perfekte Delokalisation möglich ist (unterschiedliche Elektronegativität, schlechterer Orbitalüberlapp).

Resonanzenergie nimmt mit steigender Elektronegativität des Heteroatoms ab, da die  $\pi$ -Elektronen dann zunehmend am Heteroatom lokalisiert sind.

Pyrrol, Furan und Thiophen werden jeweils mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Dabei werden unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet.



X = NH, O, S

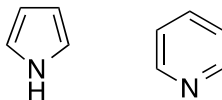
d) *Unter welchem Namen ist dieser Reaktionstypus bekannt? Wodurch könnten die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten verursacht werden? Begründen Sie Ihre Entscheidung!*

Bei der Reaktion handelt es sich um eine Diels-Alder-Reaktion.

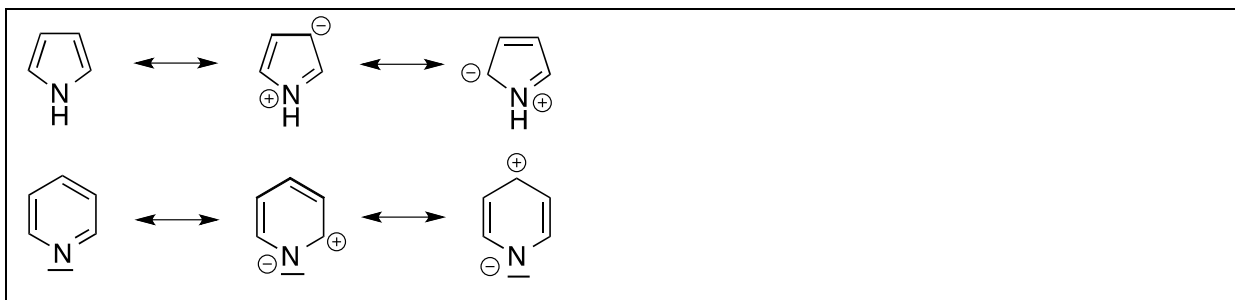
In dieser reagiert der Heteroaromat als Dien, d.h. die Aromatizität wird aufgehoben. Dies ist für die Verbindung am günstigsten, bei der die Aromatizität die geringste Stabilisierung liefert und diese Umsetzung sollte dann am schnellsten ablaufen.

Anmerkung: Bei den drei Beispielen verläuft die Reaktion bei Furan (kleinere Resonanzenergie) am schnellsten.

Heteroaromaten finden aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältig Anwendung. Zwei wichtige Heteroaromaten sind das bereits erwähnte Pyrrol ( $C_4H_5N$ ) und Pyridin ( $C_5H_5N$ ), die trotz ihrer ähnlichen Struktur sehr unterschiedliche Eigenschaften und Reaktivitäten aufweisen.



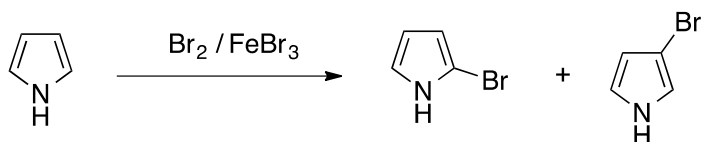
e) *Skizzieren Sie je zwei weitere sinnvolle Resonanzstrukturen für Pyrrol und Pyridin.*



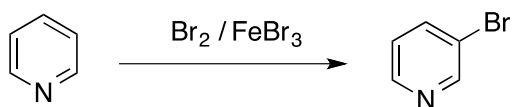
g) *Begründen Sie, welche der beiden Verbindungen schneller mit  $Br_2 / FeBr_3$  reagiert. Geben Sie die Strukturformeln für die jeweils gebildeten Hauptprodukte an.*

Pyrrol ist wesentlich elektronreicher als Pyridin (siehe Resonanzformeln) und reagiert dementsprechend schneller in einer elektrophilen aromatischen Substitution.

Bei der Bromierung von Pyrrol werden 2-Brompyrrol und 3-Brompyrrol erhalten (siehe Resonanzformeln):



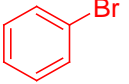
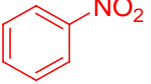
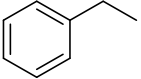

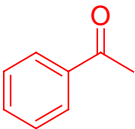
Bei der Bromierung von Pyridin wird 3-Brompyridin als Hauptprodukt erhalten:



**Aufgabe 2-07****Elektrophile aromatische Substitution****22 Punkte**

Benzol ist der Prototyp eines Aromaten und kann daher mit einer Vielzahl an Elektrophilen reagieren.

a) Vervollständigen Sie die nachfolgende Tabelle, geben Sie jeweils das Hauptprodukt an.

| Reaktion | Reagenz                          | Formales Elektrophil  | Katalysator  | Produkt   |
|----------|----------------------------------|---|--|---|
| i)       | Br <sub>2</sub>                  | Br <sup>+</sup>   | FeBr <sub>3</sub> /AlBr <sub>3</sub> (oder andere Lewisäure)                       |  |
| ii)      | HNO <sub>3</sub>                 | NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |  |
| iii)     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>  | AlCl <sub>3</sub>  |  |
| iv)      | /                                |  | AlCl <sub>3</sub><br>(oder andere chlorhaltige Lewisäure, z.B. TiCl <sub>3</sub> ) |  |

b) Als welche Namensreaktionen sind die Reaktionen iii) und iv) bekannt?

iii) Friedel-Crafts-Alkylierung

iv) Friedel-Crafts-Acylierung

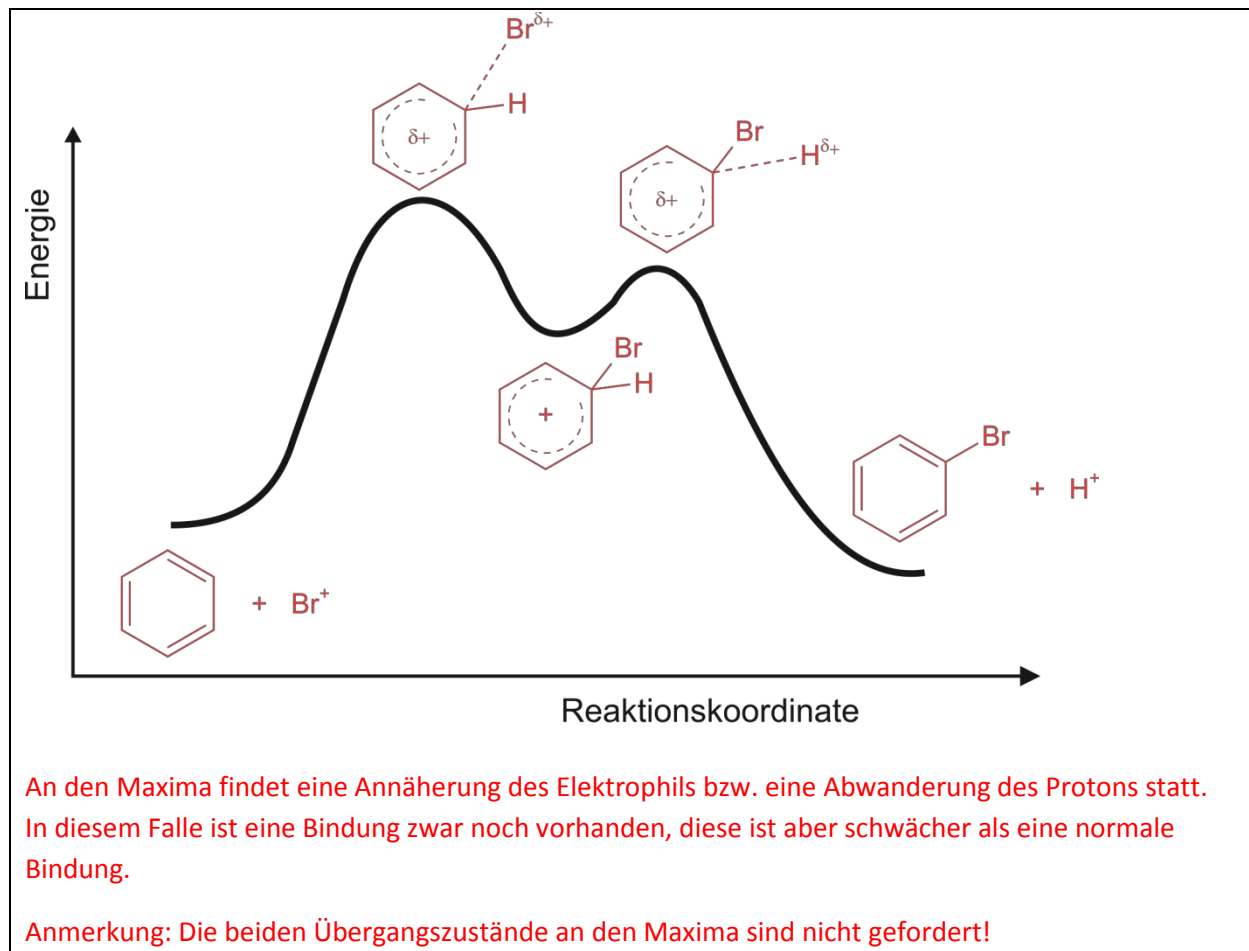
c) Formulieren Sie für Reaktion ii) die Reaktionsgleichung für die Bildung des Elektrophils aus dem Reagenz und dem Katalysator. Unter welchem Namen ist das Gemisch aus Reagenz und Katalysator bekannt?



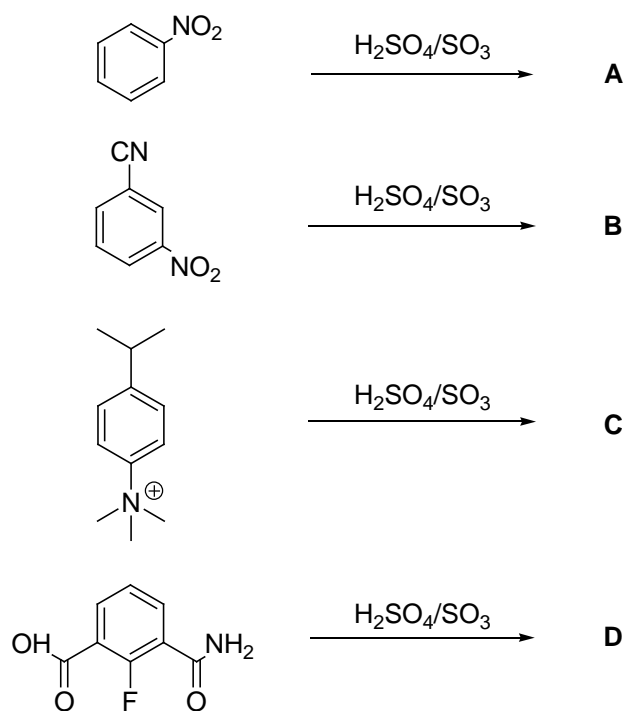
Nitriersäure

Dargestellt ist das Energiediagramm einer elektrophilen aromatischen Substitution von Benzol mit Brom.

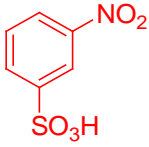
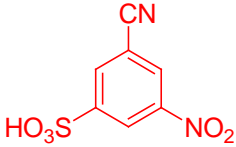
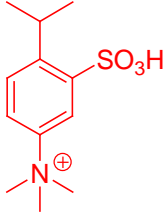
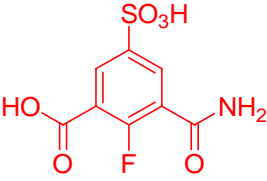
d) Zeichnen Sie in das Energiediagramm die Ausgangsverbindungen, das instabile Intermediat sowie das Endprodukt einer Monobromierung ein. Verwenden Sie jeweils, wenn möglich, Strukturformeln. Beschreiben Sie die Bindungssituation an den beiden Energiemaxima.



Befinden sich an dem zu substituierenden Aromaten bereits eine oder mehrere funktionelle Gruppen, haben diese einen dirigierenden Einfluss auf die weitere Substitution. In der folgenden Abbildung ist das Schema der Sulfonierung vier verschiedener Aromaten dargestellt:



e) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D**. Falls Produktgemische zu erwarten sind, geben Sie das Hauptprodukt an.

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