

# Lösungen zum Chemistry Race 2025



**chemistryrace**

30. 1. 2025



## Aufgabe A.1 (Jiří Ledvinka, Zuzana Hybnerová): Unvollständig

Aus wie vielen Hemi- Races besteht ein Chemistry Race?

---

### Lösung:

Die Vorsilbe *Hemi-* bedeutet halb. Daher besteht ein Chemistry Race aus 2 Hemi- Races.

## Aufgabe A.2 (Nathaniel Loh): Ein simples Molekül

In politischen Diskussionen ist oft von nicht-binären (Geschlechter-)Identitäten die Rede. Wie ihr vielleicht wisst, gibt es auch in der Chemie Verbindungen, die als binär bezeichnet werden. Gute Beispiele für binäre Verbindungen sind solche Verbindungen, in denen alle freien Orbitale eines Atoms einfach mit Wasserstoff besetzt sind. So bildet Wasserstoff mit einbindigen Halogenen HX-Säuren, mit dreibindigem Stickstoff Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und mit vierbindigem Kohlenstoff Methan,  $\text{CH}_4$ . Etwas komplexere binäre Verbindungen erhält man, wenn man zwei Elemente mit höherer Bindigkeit verwendet.

Was ist die Struktur des simpelsten Moleküls (geringste Molekülmasse), welches ausschließlich aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht? Das Molekül muss bei normaler Raumtemperatur und Umgebungsdruck stabil sein und alle Atome sollen in der Edelgaskonfiguration sein.

*Tip:* Das Molekül hat zwei Dreifachbindungen.

---

### Lösung:

Für ein stabiles Molekül müssen alle Elektronen gepaart sein (bindende oder freie Elektronenpaare). Daher benötigen wir eine gerade Anzahl an Elektronen. Da N 5 Valenzelektronen und C 4 Valenzelektronen hat, muss es eine gerade Anzahl an N-Atomen im Molekül geben.  $\text{CN}_2$  hätte eine zyklische Struktur mit zwei Doppelbindungen in einem drei-atomigen Ring, der wegen der Ringspannung instabil wäre. Das naheliegendste simple Molekül ist  $\text{C}_2\text{N}_2$ , genannt Dicyan, mit der stabilen Struktur  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

### Aufgabe A.3 (Daniel Čičovský): Ibuprofen

Einige der beliebtesten Schmerzmittel beinhalten Ibuprofen. In dieser Aufgabe werden wir uns mit einer leicht gelblichen Tablette, die in Prag produziert wird, auseinandersetzen. Neben dem Wirkstoff beinhaltet die Tablette weitere Hilfsstoffe, die verschiedene Aufgaben sicherstellen. Die folgend aufgelisteten chemischen Substanzen entsprechen einigen ausgewählten Komponenten besagter Tablette. Ordne die verschiedenen Hilfsstoffe ihrer Funktion zu:

1. Mikrokristalline Cellulose (ungefähr 70 % der Tablette)
2. Vernetzte Natriumcarboxymethylcellulose (ungefähr 3 % der Tablette)
3. Titandioxid
4. Eisen (III)-oxid
  - a. Zerfallsmittel (fördert den mechanischen Zerfall der Tablette)
  - b. gelber Farbstoff
  - c. Füllmittel
  - d. weißer Farbstoff

---

#### Lösung:

Vom Wissen über die Farben chemischer Verbindungen ausgehend, können wir Titandioxid als weißes und Eisen (III)-oxid als gelbes Pigment identifizieren. Mikrokristalline Cellulose wird häufig als Füllmittel eingesetzt. Die verbleibende vernetzte Natriumcarboxymethylcellulose kann daher nur das Zerfallsmittel sein, das das Auflösen der Tablette im Gastrointestinaltrakt befördert.

### Aufgabe A.4 (Jiří Ledvinka): ACAB? Moment... BCAA!

Fußballhooligans verwenden oftmals die Abkürzung ACAB um ihre Zuneigung zur Polizei kundzutun. Da wir uns nicht für solch unfreundliches Verhalten interessieren, sehen wir uns lieber BCAA (branched-chain amino acids) an.

BCAA sind Aminosäuren mit verzweigten Seitenketten und sind beliebte Nahrungsergänzungsmittel für Sportler:innen. Obwohl diese Gruppe auch einige nicht-proteinogene Aminosäuren enthält, beinhalten Nahrungsmittelergänzungen für Sportler:innen nur proteinogene Aminosäuren.

Nenne drei Aminosäuren, welche man in BCAA-Nahrungsmittelergänzungen für Sportler:innen findet.

---

**Lösung:**

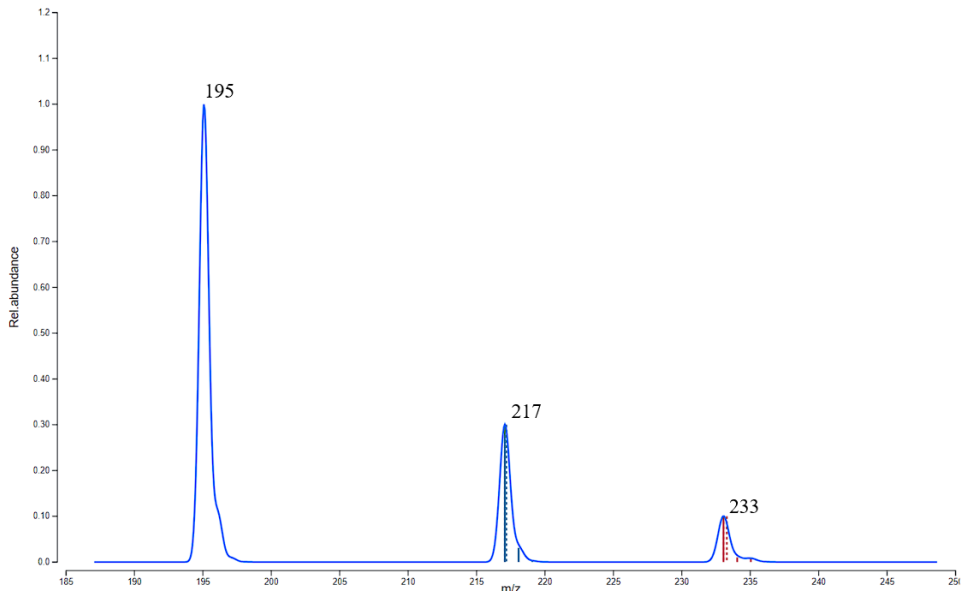
Wenn wir uns alle proteinogenen Aminosäuren ansehen, finden wir in der Untergruppe der Aminosäuren mit hydrophoben Seitenketten drei Aminosäuren mit verzweigten Seitenketten: Valin, Leucin und Isoleucin.

**Aufgabe A.5 (Tadeáš Grabic): Massenspektrometrie**

Massenspektrometrie ist eine instrumentelle Messmethode, die hauptsächlich zur Analyse organischer Substanzen verwendet wird. Ihr Ergebnis ist ein Spektrum, in dem die Intensitäten einzelner  $m/z$ -Werte (Masse geteilt durch Ladung) aufgezeichnet werden. Eine der am häufigsten verwendeten Ionisierungstechniken ist die sogenannte ESI-Ionisierung, bei der molekulare Addukte gebildet werden und somit das  $m/z$  des gesamten Moleküls mit dem Addukt aufgezeichnet wird. Im positiven Modus, d. h. ESI+, werden Addukte des Analyten mit Protonen  $[M+H]^+$ , dem Natrium- $[M+Na]^+$ , Kalium- $[M+K]^+$  oder beispielsweise Ammonium-Kation  $[M+NH_4]^+$  gebildet.

Der Chemiker Thaddeus untersuchte das Spektrum einer bioaktiven Substanz. Das Spektrum dieser Substanz wurde bei ESI+-Ionisierung gemessen, wobei der dominante Peak bei  $m/z$  195 lag. Weitere Peaks (wenn auch mit geringerer Intensität) wurden bei  $m/z$  217 und 233 beobachtet.

Bestimmt die Molekülmasse der Substanz, die Thaddeus untersuchte, unter der Annahme, dass die Ladung jedes Ions ( $z$ ) +1 beträgt.



### Lösung:

Aufgrund der verwendeten Ionisationstechnik ist die Bildung von Addukten zu erwarten. Der leichteste Peak liegt bei  $m/z$  195, was dem  $[M+H]^+$ -Addukt entspricht. Die Massendifferenzen zu den anderen Peaks betragen 22 bzw. 38, was dem  $[M+Na]^+$  und dem  $[M+K]^+$ -Addukt entspricht. Es bleibt lediglich anzumerken, dass die Masse des Moleküls nicht im Spektrum direkt angegeben wird, sondern die Masse des Addukts. Daher muss die Masse eines Protons abgezogen werden. Die richtige Masse ist 194.

### Aufgabe A.6 (Pavčina Muchová): Nymphetamine

Die britische Band *Cradle of Filth* veröffentlichte 2004 ihr Album *Nymphetamine*. Der Name des Albums ist ein Mix der beiden Wörter Nymphomania und Amphetamin. Amphetamin ist eine suchterregende Substanz mit starker stimulierender Wirkung, die auch in der Behandlung von ADHS eingesetzt wird. Amphetamin ist die Abkürzung für das Molekül Alfa-methylphenethylamin (oder (*RS*)-1-Phenylpropan-2-Amin).

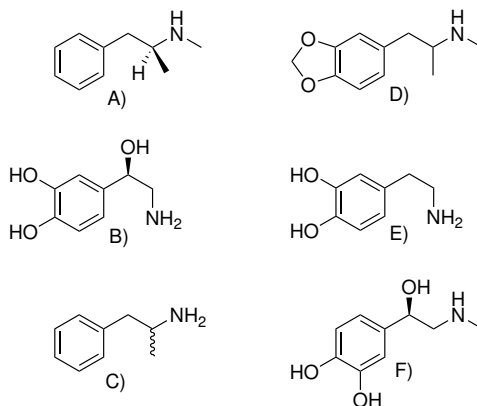
Du hast nun eine einfache Aufgabe: Erkenne das Molekül **Amphetamin**.

Neben dieses Suchtmittels findest du im Anhang auch die Formeln von:  
**Noradrenalin** (4-[(1*R*)-2-Amino-1-hydroxyethyl]benzen-1,2-diol),  
**Adrenalin** ((*R*)-4-(1-Hydroxy-2-(methylamino)ethyl)benzen-1,2-diol).  
 Amphetamine wirken auch stimulierend auf Rezeptoren für **Dopamin**  
 (3,4-Dihydroxyphenethylamin).

Weitere Beispiele von Amphetamin sind:

**MDMA** oder Ecstasy (3,4-Methylenedioxyamphetamin),

**Methamphetamin** oder Pervitin (1-Phenyl-*N*-methylpropan-2-amin).



### Lösung:

Die Moleküle **B**, **D**, **E** und **F** fallen wegen des Sauerstoffs in ihrem Namen (-diol, Dihydroxy-, -dioxy-) weg. Molekül **A** hat eine *N*-Methylgruppe. Somit bleibt nur Molekül **C**.

### Aufgabe B.1 (Supatpong Juntarawatt): Gummibärchen

Man könnte glauben, die energiereichsten Substanzen wären Sprengstoffe. Do es ist nicht so einfach: Bedenke, wieviel Energie ein winziges Gummibärchen enthält. Und wenn du es in geschmolzenes Kaliumchlorat ( $\text{KClO}_3$ ) wirfst, wird diese Energie mit höllischer Geschwindigkeit freigesetzt: es stinkt, es glüht und manchmal biegt sich sogar das Reagenzglas, in dem die Reaktion abläuft. Dieses glühende Gummibärchen macht die starken Oxidationswirkung von Chloraten deutlich. Eine der Reaktionen, die in dem Reaktionsgemisch ablaufen, ist Disproportionierung, die Zersetzung von Kaliumchlorat in andere Kaliumsalze **A** und **B**, die Chlor in den Oxidationsstufen

-1 beziehungsweise +7 enthalten. Es werden keine weiteren Produkte bei dieser Reaktion gebildet. Schreibe die Reaktionsgleichung für die Disproportionierung von Kaliumchlorat auf.

---

**Lösung:**

Da  $\text{KClO}_3$  in **A** und **B** disproportioniert, enthalten die beide Salze Kalium, Chlor und möglicherweise Sauerstoff. Anhand der gegebenen Oxidationszahl von Chlor, sind **A**:  $\text{KCl}$  und **B**:  $\text{KClO}_4$ .

Da die Oxidationszahl von Chlor in  $\text{KClO}_3$  +5 beträgt, sieht die ausgeglichene Reaktionsgleichung so aus:

**Aufgabe B.2 (Rostislav Huňa): Luft in der Luft**

Wie viel beträgt die Stoffmengenkonzentration (Molarität) von Luft in einer Räumlichkeit, wo das Chemistry Race stattfindet, in  $\text{mol dm}^{-3}$ ? Nehmt ideales Verhalten an. Die Temperatur beträgt  $20^\circ\text{C}$ , der Druck  $100\,000\text{ Pa}$ .

---

**Lösung:**

Zustandsgleichung:

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

Berechnung der Konzentration:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T} = \frac{100\,000}{8,314 \times (20 + 273,15)} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Für ein Ergebnis in den vorgegebenen Einheiten müssen noch die Einheiten im Nenner umgerechnet werden, also das Zwischenergebnis durch 1000 geteilt werden.

Ergebnis:  $0,0413 \text{ mol dm}^{-3}$ .

**Aufgabe B.3 (Jiří Ledvinka): Taurin**

Taurin (abgeleitet vom lateinischen *taurus* – aufgrund der erstmaligen Isolation aus Ochsen-galle) ist eine kleine, nicht-proteinogene Aminosäure. Ihr systematischer Name lautet 2-Amino-ethansulfonsäure. Statt einer Carboxygruppe, die integraler Be-



standteil aller proteinogenen Aminosäuren ist, beinhaltet Taurin eine Sulfonsäuregruppe. Taurin wird oft Energydrinks zugetan (bis zu 3 g pro 500 mL), obwohl der menschliche Körper in der Lage ist, Taurin selbst in der Leber zu synthetisieren mittels Oxidation und Decarboxylierung einer proteinogenen Aminosäure. Aus welcher proteinogenen Aminosäure stellt der Körper Taurin her?

---

**Lösung:**

Ausschließlich zwei proteinogene Aminosäuren beinhalten Schwefel: Cystein und Methionin. Während Methionin zu einem Sulfon ( $\text{R-S(=O)}_2\text{-R}'$ ) oxidiert werden kann, lässt sich Cystein als ein Thiol leicht zu einer Sulfonsäure oxidieren. Die Decarboxylierung von Cystein liefert eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen, wobei die von Methionin um ein Kohlenstoffatom länger ist.

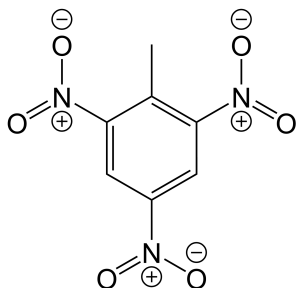
**Aufgabe B.4 (Tadeáš Grabic): T. N. T.**

“Cause I’m T. N. T., I’m dynamite  
T. N. T., and I’ll win the fight  
T. N. T., I’m a power load  
T. N. T., watch me explode!”

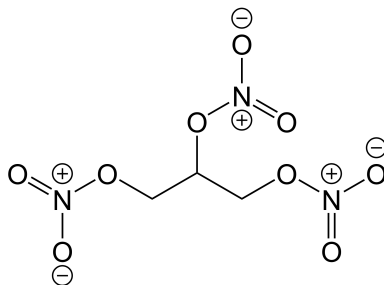
Im Text des Liedes *AC/DC* der australischen Rockband *AC/DC* vergleicht sich der Sänger mit Sprengstoff. Der Liedtext lässt darauf schließen, dass der genannte Sprengstoff Trinitrotoluol in Dynamit enthalten ist, was aber nicht stimmt. Denn in Dynamit enthalten ist Nitroglycerin, welches etwas andere Eigenschaften hat. Unter anderem unterscheidet es sich in der Energie, die während einer Explosion freigesetzt wird. Die Detonationsenergie von Trinitrotoluol ist  $950 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die von Nitroglycerin ist  $1414 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Wenn man Sprengsätze baut, ist es wichtig, dass nur die gewünschte Menge Energie freigesetzt wird. Durch eventuelle überschüssige Energie könnte z.B. ein ganzer Minenstollen zum Einsturz gebracht werden. Jetzt sehen wir uns an, wie groß dieses Problem sein dürfte, sollten Sprengmeister die Worte vom *AC/DC* Sänger Brian Johnson missverstehen. Brian Johnson wiegt 85 kg. Berechne, wie viel mehr Energie freigesetzt wird, wenn Brian Johnson aus Nitroglycerin anstatt Trinitrotoluol bestehen würde!

Die Strukturen von Trinitrotoluol und Nitroglycerin sind im Anhang gegeben.



Trinitrotoluol



Nitroglycerin

**Lösung:**

Zuerst bestimmen wir die Molmasse beider Verbindungen anhand ihrer Strukturformeln. Danach wird die Stoffmenge beider Verbindungen berechnet, die der Masse des Sängers entspricht. Die Energie, die der Sänger bei seiner Explosion freisetzt, berechnet man als Produkt dieser Stoffmenge und der zugehörigen molaren Detonationsenergie der beiden Sprengstoffe. Die gefragte Energiedifferenz berechnet, indem die freigesetzte Energie von Trinitrotoluol von der freigesetzten Energie von Nitroglycerin abgezogen wird.

$$\begin{aligned} n(\text{TNT}) &= m/M = 85\,000/227,13 \\ &= 374,235 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\text{TNG}) &= m/M = 85\,000/227,09 \\ &= 374,3 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{TNT}) &= n(\text{TNT}) \cdot E_{\text{mol}}(\text{TNT}) = 374,235 \times 950 \\ &= 355\,523,25 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{TNG}) &= n(\text{TNG}) \cdot E_{\text{mol}}(\text{TNG}) = 374,3 \times 1414 \\ &= 529\,260,20 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{TNG}) - E(\text{TNT}) = 529\,260,20 - 355\,523,25 \\ &= 173\,736,95 \text{ kJ} \\ &= 173,736 \text{ MJ} \end{aligned}$$

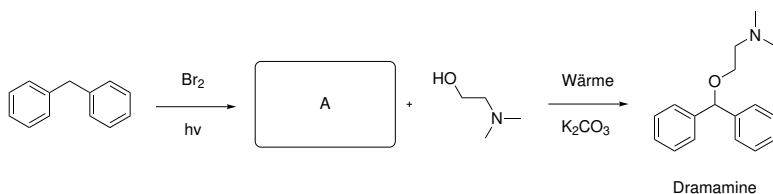
## Aufgabe B.5 (Tatiana Nemirovich): Dramamine

Nach Monaten der Planung haben du und deine Kolleg:innen gerade einen Angriff auf ein mexikanisches Drogenkartell durchgeführt. Adrenalin strömt durch deine Adern, als du über Betonwände springst. Hinter dir hörst du die wütenden Schreie der Gangster und Kugeln pfeifen knapp an dir vorbei. Endlich erreicht ihr den Hafen. Dort wartet ein Schnellboot – euer einziger Weg in die Freiheit. Ohne zu zögern springst du ins Boot und lässt den Motor an. Dein Kollege macht sich, mit einer Waffe in der Hand, bereit euch vor den Feinden zu verteidigen, die schon gefährlich nahe sind.

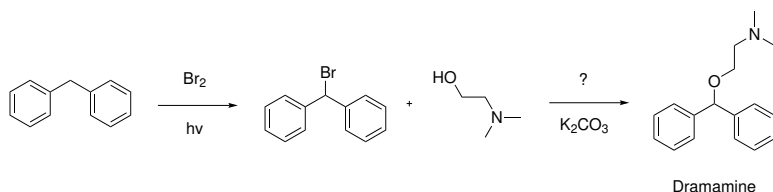
Doch dann passiert es. Sein Gesicht wird blass, und seine Hand beginnt zu zittern. „Das Meer... alles dreht sich... mein Kopf...“, murmelt er, und die Waffe rutscht ihm aus der Hand. Seekrankheit. Und das ausgerechnet jetzt?! Euer Überlebensplan beginnt zu scheitern. Ohne einen fähigen Schützen seid ihr geliefert.

Zum Glück bist du ein erfahrener Chemiker, und das Boot ist mit einem Chemielabor ausgestattet. Du erinnerst dich an das handelsübliche Medikament gegen Übelkeit, Dramamine, dessen Synthesanleitung du gerade in einem Stapel alter Papiere gefunden hast. Doch schnell merkst du, dass die Anleitung unvollständig ist – die Struktur eines Intermediats fehlt. Die Gangster sind fast an Bord...

Vervollständige die fehlende Struktur des Intermediats **A**, damit du die Synthese des Medikaments abschließen und sicher den mexikanischen Gangstern entkommen kannst. Das Syntheschema findest du im Anhang.



### Lösung:



## Aufgabe B.6 (Adam Tywoniak): Sonnenuntergang auf dem Ozean

Warnung: Alkohol und Schwedische Poesie!

Im Anhang findest du einen Auszug des Gedichts ‘Från Havet - Här och där’ von August Strindberg, das 1873-1876 geschrieben und später von Markus Hartsmar auf Englisch übersetzt wurde<sup>1</sup>.

Unabhängig davon, wie gut deine Schwedischkenntnisse sind, hast du sicher bemerkt, dass Magnesiumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumiodid darin vorkommen. Ignorieren wir diese anorganischen Salze und konzentrieren wir uns stattdessen auf den letzten Vers im Gedicht.

Absinth ist ein alkoholisches Getränk, das aus mehreren Pflanzen, unter anderem *Artemisia absinthium* (Gemeiner Wermut), hergestellt wird. Es wird mit der dekan-  
denden Bewegung in Kunst und Literatur im späten 19. Jahrhundert assoziiert. Es war für seine angeblich halluzinogene Wirkung bekannt und galt damals als sehr süchtig machend. Diese Eigenschaften wurden der Verbindung Thujon zugeschrieben, die natürlich in der Artemisia-Pflanze vorkommt.

Etwas überraschend stellte sich später heraus, dass Thujon weder psychoaktiv noch besonders schädlich ist. Die Gesundheitsrisiken, die der Konsum von Absinth mit sich bringt, sind im Wesentlichen diejenigen, die durch die Einnahme von Ethanol (45–74 Volumsprozent, wenn unverdünnt) verursacht werden. Heutzutage lassen die EU-Gesetze zur Lebensmittelsicherheit in alkoholischen Getränken, die mit Artemisia-Pflanzen zubereitet werden, einen Thujongehalt von bis zu  $35 \text{ mg kg}^{-1}$  zu. Welcher molaren Konzentration von Thujon entspricht dieser Grenzwert?

Thujon ist ein Monoterpenketon mit der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Gehe von einer Dichte für Absinth von  $0,89 \text{ g mL}^{-1}$  aus.

### Solnedgång på havet

Jag ligger på kabelgattet  
rökande “Fem blå bröder”  
och tänker på intet.

Havet är grönt,  
så dunkelt absintgrönt;  
det är bittert som chlormagnesium  
och saltare än chlornatrium;  
det är kyskt som jodkalium;

och glömska, glömska  
av stora synder och stora sorger  
det ger endast havet,  
och absint!

---

<sup>1</sup>Source: [http://www.absinthe.se/absinthe-poetry#august\\_strindberg](http://www.absinthe.se/absinthe-poetry#august_strindberg)

**Sunset on the ocean**

I'm lying on the boatswain's locker  
 smoking "Fem Blå Bröder"  
 thinking of nothing  
 The sea is green  
 dark absinthe green  
 it is bitter like magnesium chloride

and saltier than sodium chloride  
 it is chaste like potassium iodide  
 and oblivion, oblivion  
 from major sins and great sorrows  
 you find only in the ocean,  
 and absinthe!

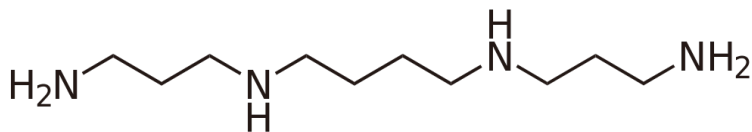
**Lösung:**

Über die chemische Formel von Thujon finden wir, dass die molare Masse von Thujon  $152 \text{ g mol}^{-1}$  (exakt  $152,237 \text{ g mol}^{-1}$ ) ist. Die molare Konzentration kann mit Hilfe des Massenanteils in der Mischung  $w$ , der Dichte des Getränks  $\rho$ , und der molaren Masse von Thujon  $M$  berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 c &= w \times \rho / M \\
 &= 35 \times 10^{-6} \times 890 / 152,237 \\
 &= 2,046 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\
 &= 0,205 \text{ mmol dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

**Aufgabe C.1 (Jiří Ledvinka): Spermin**

Spermin (siehe unten) ist eines der Polyamine in Samenflüssigkeit, die sie basisch machen.



Für diese Aufgabe stell dir vor, dass Spermin in eine saure Umgebung gelangt. Was wird die Ladung dieses Moleküls sein? Die Dissoziation der konjugierten Säuren sind als folgende Säurekonstanten gegeben:

$$pK_{s,1} = 7,96; pK_{s,2} = 8,85; pK_{s,3} = 10,02; pK_{s,4} = 10,80$$

**Lösung:**

Der  $pK_s$ -Wert beschreibt die Dissoziation von Säuren, in diesem Fall die konjugierte Säure, also das protonierte Amin. Er ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstante  $K_s$  :

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

Von dieser Definition kann die Henderson-Hasselbalch-Gleichung hergeleitet werden:

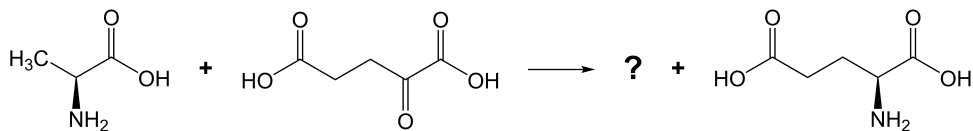
$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Davon, ohne jeder Berechnung, können wir ablesen, was wir üblicherweise über Säuren lernen – liegt der pH höher als  $pK_s$ , dominiert die deprotonierte Form, bei  $\text{pH} < pK_s$  dann die protonierte Form. Für Spermin als basisches Amin, tritt vollständige Protonierung in einer sauren Umgebung auf, sodass die Form mit einer Ladung von +4 dominiert.

**Aufgabe C.2 (Zuzana Zápotocká): Leberwerte**

Nach vielen Wendungen in seinem Leben, gelang es dem erfahrenen Chemiker Ondřej endlich, in seinem Traumlabor eine Stelle zu finden. Doch bevor er sich vollständig in seine Arbeit stürzen konnte, musste er sich einer letzten Prüfung stellen – einer Prüfung, um festzustellen, ob er die von seinem Institut vorausgesetzten Werte vorweisen konnte. Trotz seiner langjährigen Erfahrung, sollte sich dies als die schwierigste Herausforderung seines Lebens gestalten. Als Ondřej endlich seine Ergebnisse bekam, verzweifelte er. Er hatte nicht bestanden. Vor ihm glühten in roten Lettern die Abkürzungen ALT und AST, zwei Ursachen seines Misserfolgs.

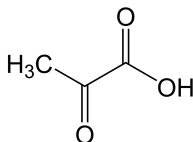
Wie ihr vielleicht erkannt habt, waren die verlangten Werte, die Ondřej nicht vorweisen konnte, Leberwerte. Typische Marker die in Lebertests erfasst werden sind ALT (Alanin-Aminotransferase) und AST (Aspartat-Aminotransferase), welche bei Leberschäden erhöht sind. Eure Aufgabe ist es, die Strukturformel des Produkts der untenstehenden Reaktion zu zeichnen, welche von dem ALT-Enzym katalysiert wird.



Glücklicherweise bekam Ondřej eine zweite Chance, bis zu der er hoffentlich seine Leberwerte in Ordnung bringen kann.

### Lösung:

Die Reaktion ist eine Transaminierung, es entsteht Brenztraubensäure (auch Acetylameisensäure genannt; in Organismen tritt sie als Pyruvat-Anion auf).



### Aufgabe C.3 (Neil Waterson): Ein unsagbares Durcheinander

$\text{AuXe}_4(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$  ist eine unübliche Verbindung die eine Bindung zwischen einem Edelgas und Edelmetall beinhaltet. Nenne die Oxidationszahlen von Au, Xe and F. Nimm dabei an, dass alle Elemente eine ganzzahlige Oxidationszahl haben, die Oxidationszahl von Sb +V sei und, dass alle Atome eines Elements die selbe Oxidationszahl haben.

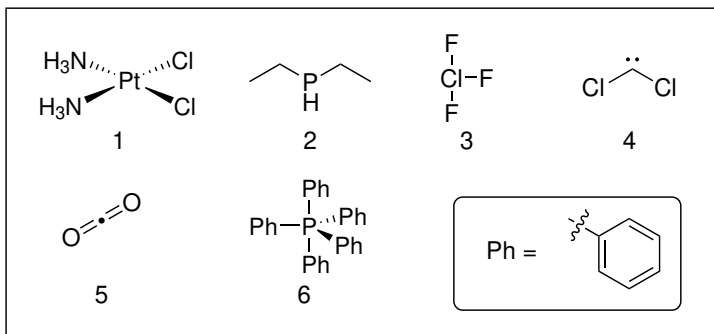
### Lösung:

Fluor muss die Oxidationszahl  $-I$  haben. Das gesamte Anion hat dann eine Ladung  $1-$ . Das  $\text{AuXe}_4$ -Ion muss dementsprechend eine Ladung  $2+$  haben, wesshalb Gold dann die Oxidationszahl  $II$  und Xenon  $0$  haben muss.

### Aufgabe C.4 (Štěpán Novák): VSEPR

Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (VSEPR, Abkürzung für engl. *valence shell electron pair repulsion*) wird verwendet um die Geometrie von Molekülen darzustellen. Ordne den Molekülen ihre geometrischen Formen zu:

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| 1) $cis$ -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (Cisplatin) | a) quadratisch planar   |
| 2) Diethylphosphin   | b) trigonal pyramidal   |
| 3) ClF <sub>3</sub>  | c) T-förmig             |
| 4) Dichlorcarben   | d) gewinkelt            |
| 5) CO <sub>2</sub>   | e) linear               |
| 6) PPh <sub>5</sub>  | f) trigonal bipyramidal |

**Lösung:**

$cis$ -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] hat ein zentrales Platinatom mit vier Liganden und daher eine quadratisch planare Geometrie. Eine zweite Option für Moleküle mit vier Substituenten, ein Tetraeder, steht nicht auf der Liste. Platin hat eine  $d^8$  Elektronenkonfiguration, die eine planare Geometrie begünstigt.

In Diethylphosphin ist Phosphor das Zentralatom, das an zwei Ethylgruppen und ein Wasserstoffatom gebunden ist. Da nur drei Valenzelektronen des Phosphoratoms gebunden sind, verfügt es auch noch über ein freies Elektronenpaar. Daher nimmt Diethylphosphin eine trigonal pyramidale Geometrie an.

In ClF<sub>3</sub> ist das Zentralatom ein Chloratom, welches von drei Fluoratomen und zwei freien Elektronenpaaren umgeben ist. Daher ist dieses Molekül T-förmig.

Dichlorcarben (CCl<sub>2</sub>) hat ein zentrales Kohlenstoffatom, welches an zwei Chloratome gebunden ist. Aufgrund des freien Elektronenpaares nimmt dieses Carben eine gewinkelte Form an.

Kohlenstoffdioxid besteht aus einem Kohlenstoffatom, das über zwei Doppelbindungen mit zwei Sauerstoffatomen verbunden ist. Alle Atome liegen in einer Geraden, daher hat das Molekül eine lineare Geometrie.

In PPh<sub>5</sub> ist Phosphor das Zentralatom, an fünf Phenylgruppen gebunden. Drei Phe-



nylgruppen ordnen sich in einer Ebene um das Phosphoratom an, eine Phenylgruppe jeweils darüber und darunter, was einer trigonal bipyramidale Geometrie darstellt.

### Aufgabe C.5 (Supatpong Juntarawatt): Mexikanisch

Traditionell wird in Mexiko der Nährwert geernteter Maiskörner durch den Prozess der Nixtamalisation erhöht. Der Prozess erfolgt durch das Kochen der Körner in einer alkalischen Lösung (wie zum Beispiel in Kalkwasser,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Am Ende entsteht Maisteig oder nixtamalisiertes Maismehl, welches die Grundlage für viele mexikanische Gerichte bildet.

Agent FE0000 möchte die verbleibende Kalkwasserlösung, die als Nejayote bezeichnet wird, entsorgen. Es ist ihm jedoch bekannt, dass das Hinzufügen von  $\text{Ca}^{2+}$  zu Wasser die Wasserhärte erhöht. Daher will er zuerst die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  im Nejayote durch Titration mit einer standardisierten Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) unter Verwendung des Indikators Eriochromschwarz T (EBT) bestimmen.

Es ist bekannt, dass die Komplexbildungsreaktion zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und EDTA im Molverhältnis von 1:1 verläuft.

Berechne die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{g l}^{-1}$ , wenn 42,50 ml einer EDTA-Lösung mit einer Konzentration von  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  verwendet wurden, um 25,00 ml Nejayote zu titrieren.

---

#### Lösung:

Die Stoffmenge von EDTA, die für die Titration verwendet wird, entspricht der Stoffmenge von  $\text{Ca}^{2+}$  in 25,00 ml nejayote. Die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  ist dann

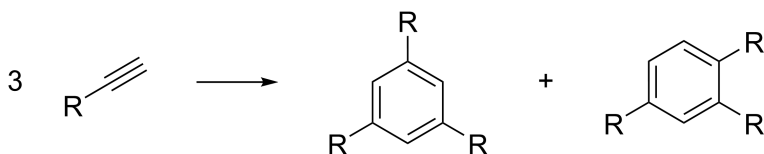
$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{42,50 \text{ ml} \times 0,10 \text{ mol dm}^{-3}}{25,00 \text{ ml}} = 0,170 \text{ mol dm}^{-3}$$

Die Massenkonzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  in Nejayote ist dann

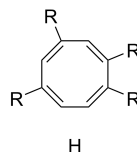
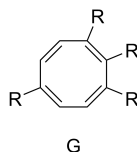
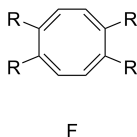
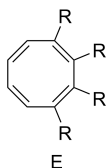
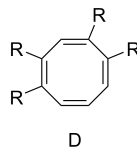
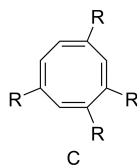
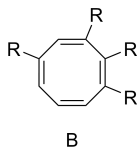
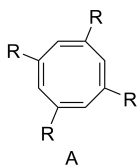
$$\rho = c \cdot M = 0,170 \text{ mol dm}^{-3} \times 40,08 \text{ g mol}^{-1} = 6,81 \text{ g l}^{-1}$$

**Aufgabe C.6 (Jan Hrubeš): Mechanochemie**

Mechanochemie ist ein junger, schnell wachsender Zweig der Chemie. Mechanochemische Reaktionen erfolgen unter trockenen Bedingungen, ohne Lösungsmittel. Die pulverförmige Reaktanten werden miteinander vermahlen mithilfe von Metallperlen aus Zink oder Nickel. Auf diese Weise entstehen oft unerwartete Produkte. Einige der Produkte, die mechanochemisch entstehen, würden niemals in einer Lösung entstehen. Gleichzeitig ist Mechanochemie umweltfreundlich, da sie auch giftige, umweltbelastende Lösungsmittel verzichten kann. Aus diesem Grund beschäftigen sich derzeit viele Forschungsteams mit Mechanochemie. Eine interessante Reaktion ist die pericyclische Kondensation von Alkinen. In Lösung ist ihr bekanntes Produkt ein Benzenkern, der durch Zyklisierung (Ringschluss) von drei Dreifachbindungen entsteht. Nachfolgend findest du Beispiele für zwei Produkte, die durch Zyklisierung von drei terminalen Alkinen gebildet werden können.



Eine mechanochemische Zyklisierung von vier Dreifachbindungen führt jedoch zu einem achtegliedrigen, antiaromatischen Ring. Wähle aus den folgenden acht Molekülen im Anhang diejenigen aus, die mechanochemisch durch Kondensation der vier terminalen Alkineinheiten gebildet werden können.

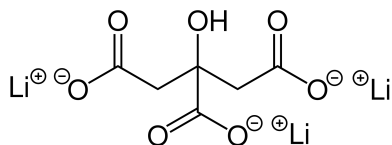
**Lösung:****A, C, F, H**

Um zu entscheiden, welches Molekül wie beschrieben entstehen kann, müssen wir überlegen, wie die vier Alkine am Anfang ausgerichtet sein können. Die Formation eines 1,2,3,4 oder 1,3,4,5-tetrasubstituierter Rings ist nicht möglich, da keine Anordnung vier Alkinmoleküle möglich ist, aus der sich das entsprechende Produkt durch Zyklisierung bilden könnte. Aus demselben Grund kann kein Produkt entstehen, welches ein  $-(\text{CH})_3-$ Motiv enthält. Andererseits kann zum Beispiel ein 1,2,5,6-tetrasubstituierter Ring durch Zyklisierung der Alkine gebildet werden.

**Aufgabe D.1 (Tatiana Nemirovich): Bipolar**

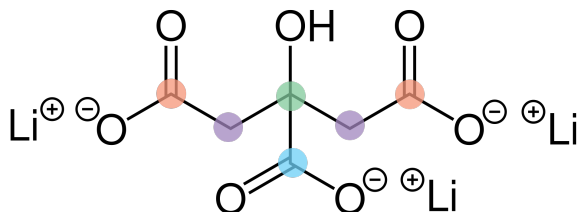
Ebenso wie Kokain in Coca-Cola, war Lithium als eines von vielen patentierten Arzneimitteln, die im späten 19. und frühen 20. Jahrhundert beliebt waren, weit verbreitet und diente als eine medizinische Zutat in einem Erfrischungsgetränk. Charles Leiper Grigg, Gründer von *The Howdy Corporation*, erfand 1920 eine Rezeptur für ein alkoholfreies Getränk mit Zitronen- und Limettengeschmack. Das Produkt, original "Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda" genannt, wurde 1929 auf den Markt gebracht und enthielt den Stimmungsstabilisierer Lithiumzitat. Sein Name wurde bald auf 7 Up geändert. Das Getränk war ein patentiertes Medikament, beworben als Kur gegen Kater. Lithiumzitat wurde 1948 aus 7 Up entfernt, nachdem es von der FDA (amerikanische Lebensmittel- und Arzneimittelbehörde) verboten worden

war. Wie viele Signale findet man im Kohlenstoff-NMR-Spektrum von Lithiumzitrat? Jeder chemisch nicht gleiche Kern ergibt ein anderes Signal.



### Lösung:

Das Molekül enthält insgesamt sechs Kohlenstoffatome; allerdings sind wegen der Symmetrie des Moleküls zwei Paar davon gleichartig. Damit bleiben vier nicht-äquivalente Kohlenstoffatome, weshalb das Molekül vier Signale im Kohlenstoff-13-NMR-Spektrum zeigt. Die nicht gleichen Kohlenstoffe sind im Diagramm farblich gekennzeichnet.



### Aufgabe D.2 (Štěpán Novák): Victor Meyer

Die Beschriftung einer der Flaschen in eurem Labor hat sich nach langer Lagerung gelöst und ihr wisst nicht mehr, welche Substanz sich darin befindet. Leider seid ihr chronisch unterfinanziert und habt deswegen weder Zugang zu einem NMR-Gerät, noch zu GC-MS/LC-MS. Ihr habt aber einen älteren Apparat in eurem Labor gefunden, der über das Verfahren nach Victor Meyer die molare Masse feststellen kann. Dazu verdampft man zuerst eine bekannte Menge der Probe in einem abgedichteten Apparat mit einem Druckausgleicher. Der Dampf wird dann aus dem Apparat in eine Gasbürette geleitet, wo nach dem Druckausgleich das Gasvolumen der Substanz abgelesen wird. Beim Messvorgang wird die Probe bläschenfrei in einer Ampulle versiegelt und in einen Ofen abgeworfen, wo die Ampulle platzt und die Probe entweicht. Ihr habt drei Messungen gemacht, deren Ergebnisse in der Tabelle festgehalten sind. Verwendet das ideale Gasgesetz, um die molare Masse der unbekanntenen Substanz zu ermitteln.

	$T = 23,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$p = 101\,325\text{ Pa}$	$R = 8,314\text{ J/K/mol}$
Messung	Masse der leeren Ampulle	Masse der vollen Ampulle	Volumen in der Bürette
1	84,6 mg	204,6 mg	31,7 ml
2	96,2 mg	205,6 mg	28,9 ml
3	136,5 mg	308,4 mg	45,4 ml

**Lösung:**

Mit

$$pV = nRT \text{ und der Gleichung } n = \frac{m}{M}$$

erhält man:

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

Die Masse der Probe ermittelt man aus der Differenz der vollen und der leeren Ampulle. Das ergibt die Formel:

$$M = \frac{(m_2 - m_1)RT}{pV}$$

Jetzt setzt man die Werte aus der Tabelle ein und erhält die Lösung. Es sollten keine Rundungsfehler in der Lösung sein.

Messung	molare Masse	Mittelwert
1	92,142	92,149
2	92,142	Standardabweichung
3	92,163	0,01

**Aufgabe D.3 (Alexandros Terzopoulos): Eutektikum**

Natrium und Kalium – beide fest bei Raumtemperatur – formen bekannterweise, wenn im richtigen Verhältnis kombiniert, die hochreaktive flüssige Legierung “NaK”. Diese ist ein Beispiel für eine eutektisches System, eine homogene Mischung die einen geringeren Schmelzpunkt hat, als ihre einzelnen Komponenten. Eine weniger bekannte eutektische Alkalimetalllegierung mit einem sehr niedrigen Schmelzpunkt von  $-37,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  hat die Formel  $\text{Cs}_{77}\text{K}_{23}$ .

Das Metall Cäsium wurde historisch aus der Elektrolyse von Cäsiumcyanid bezogen:



Berechne, wie lange (in Stunden) eine Elektrolyse bei 10 A benötigt, um ausreichend Cäsium zu gewinnen, damit mittels Reaktion mit 250 g Kalium die zuvor erwähnte eutektische Legierung hergestellt werden kann. Nimm dabei an, dass die Reaktion mit 100 % Effizienz vonstattengeht.

---

**Lösung:**

Dies ist im Grunde ein Frage zur Stöchiometrie, die absichtlich mit zusätzlicher Information überladen wurde, damit ihr relevante Angaben extrahieren müsst.

Wir haben 250 g metallisches Kalium, was eine Stoffmenge von  $\frac{250}{39,1} = 6,40$  mol darstellt. Diese ergibt  $\frac{6,40}{23} = 0,278$  mol des Eutektikums.

Die Reaktion benötigt  $77 \times 0,278 = 21,4$  mol Cäsiums und damit auch 21,4 mol der CsCN Vorläuferverbindung.

Anhand des Faradayschen Gesetzes mit 21,4 mol und 10 A erhalten wir eine notwendige Zeit von 57,37 h.

### Aufgabe D.4 (Jiří Ledvinka): Saures Cola

Klassisches Coca-Cola hat einen pH-Wert von 2,37, verglichen mit 8 %-igem Essig mit einem pH-Wert von 2,6. Coca-Cola ist daher saurer als Essig, der oft zum Entkalken verwendet wird. Der pH Coca-Cola beruht alleine auf Phosphorsäure. Phosphorsäure ist eine dreifach gesättigte Säure mit  $\text{p}K_{\text{a},1} = 2,14$ ;  $\text{p}K_{\text{a},2} = 7,20$ ; und  $\text{p}K_{\text{a},3} = 12,37$ . Berechne die Massenkonzentration von Phosphorsäure in Coca-Cola.

---

**Lösung:**

Definition der Säurekonstante:

$$K_{\text{a},1} = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Stoffbilanz:

$$c = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

Einhaltung der Elektroneutralität:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

Weiters

$$c = [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a},1}} = 10^{-2,37} + \frac{(10^{-2,37})^2}{10^{-2,14}} = 0,0068 \text{ mol/l}$$

$$\rho = c \cdot M = 0,0068 \times 98 = 0,66 \text{ g/l}$$

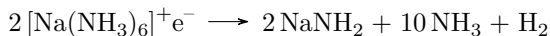
Der nächste Dissoziationsgrad kann vernachlässigt werden, da die zugehörige Gleichgewichtskonstante fünf Größenordnungen kleiner ist.

### Aufgabe D.5 (Neil Waterson): Elektride

Elektride sind Verbindungen, bei denen ein Elektron als Anion wirkt, das sogenannte solvatisierte Elektron. Ein Beispiel dafür ist  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]^+\text{e}^-$ . Diese Verbindung kann sich durch eine Redoxreaktion in drei Produkte zersetzen. Schreibe die ausgeglichene Gleichung der Zersetzung von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]^+\text{e}^-$ .

---

**Lösung:**



Das solvatisierte Elektron kann Ammoniak reduzieren, wodurch Natriumamid entsteht. Daher muss auch Wasserstoff entstehen.

### Aufgabe D.6 (Jiří Ledvinka): Angela

Anfang September 2024 kam es in Niedersachsen zu Komplikationen im Nahverkehr, da den im Rahmen der Energiewende neu eingeführten Wasserstoffzügen der Wasserstoff ausging. Die Landesregierung wollte eine möglichst schnelle Abhilfe schaffen. Da alle Väter der deutschen chemischen Industrie wie Fritz Haber, Carl Bosch und Carl von Linde bereits begraben sind, musste jemand jüngerer berufen werden. Somit war die berühmte Berliner Chemikerin im Ruhestand, Angela Merkel, an der Reihe. Vor ihrer politischen Karriere war sie theoretische Chemikerin. Leider konnte sie sich nur an den Demoversuch erinnern, bei dem Wasserstoff durch Auflösen von Zink in Salzsäure hergestellt wurde.

Betrachten wir die Aufgabe, vor der Angela steht. Sie muss den wöchentlichen Wasserstoffbedarf von 14 *iLint*-Zügen decken, die mit Strom betrieben werden, der in

einer Wasserstoff-Brennstoffzelle erzeugt wird. Jeder Zug verfügt über einen Wasserstofftank von 1800 kg, eine Reichweite von ca. 1175 km. Die wöchentliche Fahrleistung eines Zugs beträgt ca. 5000 km, seine Höchstgeschwindigkeit von 140 km/h. Wie viele Tonnen Zink wird Angela brauchen? Da Angela eine theoretische Physikerin ist, gehen wir davon aus, dass ihre Reaktionsausbeute 100 % beträgt.

---

**Lösung:**

Erster Hinweis:

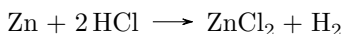
$$\text{Verbrauch} = \frac{\text{Tankvolumen}}{\text{Reichweite}} [\text{kg km}^{-1}]$$

Zuerst berechnen wir, wie viel Wasserstoff benötigt wird. Der Verbrauch eines Zuges ist  $1800 \text{ kg}(\text{H}_2)/1175 \text{ km}$ . Das heißt, in einer Woche wird ein Zug

$$m(\text{H}_2) = \frac{5000}{1175} \times 1800 \text{ kg} = 7659,57 \text{ kg}$$

verbrauchen. Daher werden alle 14 Züge 107,2 Tonnen Wasserstoff benötigen.

Angela erzeugt diesen Wasserstoff in der folgenden Reaktion:



Daher wird die folgende Menge an Zink benötigt:

$$m(\text{Zn}) = \frac{M(\text{Zn})}{M(\text{H}_2)} \times m(\text{H}_2) = \frac{65,38}{2,02} \times 107,2 \text{ t} = 3470 \text{ t}$$

**Aufgabe E.1 (Tatiana Nemirovich): Trüffel**

Schwefelverbindungen gehören zu einer Gruppe von Substanzen mit einem sehr charakteristischen und unangenehmen Geruch, vom Menschen wahrnehmbar bereits in niedrigen Konzentrationen ab 10 ppb.

Beim Heimgehen vom Labor verschüttete der Chemiker S. versehentlich eine kleine Menge von Dithiapentan (IUPAC Name: Bis(methylsulfanyl)methan; Dichte =  $1,059 \text{ g/cm}^3$ ) in einem Wohnraum von  $3 \times 4 \times 2,5 \text{ m}$ . Nimmt man an, die verschüttete Substanz bildet eine Lacke, die als Kreis mit einer Stärke von  $100 \mu\text{m}$  genähert werden kann, der nach und nach vollständig in die Raumluft verdunstet, berechne



den maximalen Radius der Lacke (in cm) so, dass seine Verdunstung von Bewohnern des Raums nicht wahrgenommen wird.

Nimm dabei an, dass die Luft sich als ideales Gas mit einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 101 325 Pa verhält.

---

**Lösung:**

Das Volumen des Raumes ist  $3 \times 4 \times 2,5 = 30 \text{ m}^3$ . Wir verwenden die ideale Gasgleichung:

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad n_{\text{Luft}} = \frac{pV}{RT}$$

Einsetzen der Werte:

$$n_{\text{Luft}} = \frac{101325 \times 30}{8,314 \times 298} \approx 1225,5 \text{ mol.}$$

Die maximale Konzentration von Dithiapentan:

$$n_{\text{Dithiapentan}} = \frac{10}{10^9} \cdot 1225,5 = 1,2255 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Die Masse von Dithiapentan:

$$m_{\text{Dithiapentan}} = 1,2255 \times 10^{-5} \cdot 108 \approx 1,326 \times 10^{-3} \text{ g.}$$

Das Volumen der Substanz wird über die Dichte bestimmt:

$$V_{\text{Dithiapentan}} = \frac{1,326 \times 10^{-3}}{1,059} \approx 1,25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3.$$

Das Volumen der kreisrunden Lacke ist durch folgende Formel gegeben:

$$V_{\text{Lacke}} = \pi r^2 d,$$

wobei  $d = 0,01 \text{ cm}$ . Umgeformt für den Radius  $r$ :

$$r = \sqrt{\frac{V_{\text{Lacke}}}{\pi d}}.$$

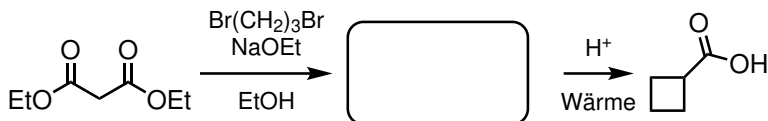
Durch Einsetzen der Werte erhält man:

$$r = \sqrt{\frac{1,25 \times 10^{-3}}{\pi \times 0,01}} \approx 0,2 \text{ cm.}$$

Der maximale Radius der Lacke, bei dem man den Geruch nicht mehr bemerkt, beträgt rund 0,2 cm.

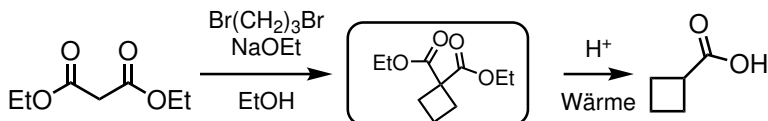
## Aufgabe E.2 (Štěpán Novák): Eine kreative Säure

Die Synthese von Barbituraten ist laut anderen Autoren für diesen Wettbewerb zu anspruchsvoll. Obwohl dieser Autor der Meinung ist, dass die die Studenten das sicherlich meistern könnten, widmen wir uns stattdessen der Synthese von Cyclobutancarbonsäure. Diese verwendet auch die Reaktion, welche ein erfahrener Chemiker als Malonestersynthese erkennen wird. Essenziell für Malonestersynthese ist die relative Säurestärke der Alpha-Wasserstoffe von Malonsäurediethylester, die einen  $pK_s$ -Wert von etwa 13,5 haben. Dadurch können auch schwächere Basen für die Deprotonierung und anschließende Substitution verwendet werden. Eure Aufgabe ist es, die zyklische Verbindung **X** zu zeichnen, die nach saurer Hydrolyse thermisch decarboxyliert und die gewünschte Cyclobutancarbonsäure liefert.



### Lösung:

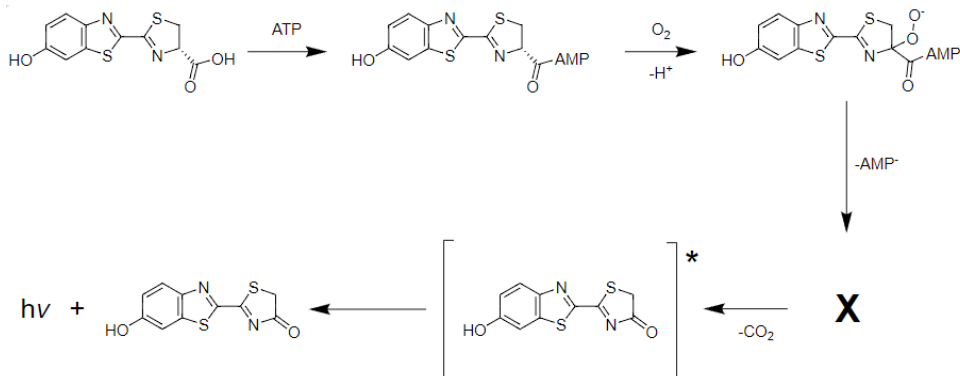
Durch zweifache nukleophile Substitution entsteht Diethyl-cyclobutan-1,1-dicarboxylat.



## Aufgabe E.3 (Jakub Sochor): Luciferine

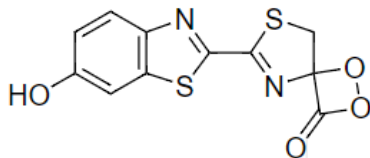
Luciferine sind eine Gruppe von Verbindungen die Biolumineszenz ermöglichen. Es handelt sich dabei um kleine Moleküle, die in Gegenwart von Enzymen aus der Klasse der Luciferasen, einer Oxidation durch atmosphärischen Sauerstoff unterlaufen und darauffolgend chemische Energie in Form von Licht freisetzen. Die Schemata zeigen das Prinzip von Lumineszenz in Glühwürmchen-Luciferin. Der erste Schritt ist die Phosphorylierung einer Carboxylsäure, gefolgt von einer Oxidation am  $\alpha$ -Kohlenstoff durch molekularen Sauerstoff, sowie einer intramolekularen Acyl Substitution, was zum Zwischenprodukt **X** führt. Dieses Zwischenprodukt verliert Kohlendioxid und

geht in ein angeregtes Produkt über, welches beim Übergang in den Grundzustand ein Photon emittiert. Zeichne die Struktur der Verbindung **X**, ausgehend davon, dass letzteres einen viergliedrigen Ring beinhaltet.



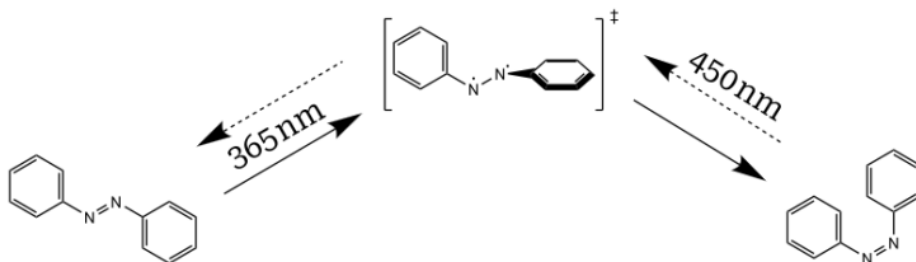
### Lösung:

Es wird ein instabiles 1,2-Dioxetan geformt.



### Aufgabe E.4 (Jakub Sochor): Azobenzol

Azobenzol ist bekanntes Molekül, das die Grundstruktur vieler molekularer Schalter ist. Der 'Schaltmechanismus' lässt sich auf das hin- und herwechseln zwischen *E*- und *Z*- Konfiguration führen, welches durch Bescheinen mit Licht verursacht wird. Die Wellenlänge des Lichtes, die das 'Umschalten' von *E*-Azobenzol zu *Z*-Azobenzol verursacht ist 365 nm. Der Umkehrprozess geschieht mit sichtbarem Licht der Wellenlänge (450 nm). Mithilfe der Formel für die Energie eines Photons  $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$  kann die Gibbs Energie (freie Enthalpie) der Isomerisierung von *E*-Azobenzol zu *Z*-Azobenzol in  $\text{kJ mol}^{-1}$  berechnet werden. Es wird angenommen dass keine Energie während dem Isomerisierungsprozess verloren geht.

**Lösung:**

Zuerst setzen wir alle relevanten Werte in die Gleichungen ein, um die Energien für die beiden Isomerisierungsprozesse zu erhalten:

$$E_{E \rightarrow Z} = \frac{h \cdot c}{365 \times 10^{-9}} \doteq 5,4426 \times 10^{-19} \text{ J},$$

$$E_{Z \rightarrow E} = \frac{h \times c}{450 \times 10^{-9}} \doteq 4,4143 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Die Gibbs Energie ergibt sich als Differenz der Energien der beiden Isomerisierungsprozesse:

$$\Delta G = E_{E \rightarrow Z} - E_{Z \rightarrow E} \doteq 1,02799 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Zum Schluss wird das Resultat in die gewünschte Einheit umgewandelt:

$$\Delta G(\text{kJ mol}^{-1}) = \Delta G(\text{J}) \cdot N_A \cdot 10^{-3} = 1,0280 \times 10^{-19} \times 6,0221 \times 10^{23} \times 10^{-3} \doteq 61,91 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Änderung der Gibbs Energie für den Isomerisierungsprozess von *E*-Azobenzol zu *Z*-Azobenzol ist  $61,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Aufgabe E.5 (Nathaniel Loh): Borane**

Die Oktettregel ist ein empirisches Hilfsmittel, das uns hilft, zu bestimmen, welche Moleküle wahrscheinlich existieren und welche nicht. Laut der Oktettregel wird ein Molekül als stabil angesehen, wenn alle seine Atome acht Elektronen (oder zwei im Fall von Wasserstoff) in ihrer erweiterten Nähe haben. Aber was bedeutet "erweiterte

Nähe"? Es umfasst alle Elektronen, die sowohl in atomaren als auch in molekularen Orbitalen des gegebenen Atoms gefunden werden.

Für einige Moleküle ist die Oktettregel jedoch nicht vollständig anwendbar. Ein typisches Beispiel sind Borane, Verbindungen von Wasserstoff und Bor. Da Bor nur drei Valenzelektronen hat, sollte es gemäß der klassischen Valenzbindungstheorie nur dreivalent sein. Doch die weit akzeptierte Theorie, dass eine chemische Bindung durch das Paaren von zwei ungepaarten Elektronen aus zwei verschiedenen Atomen gebildet wird, ist nicht ganz richtig.

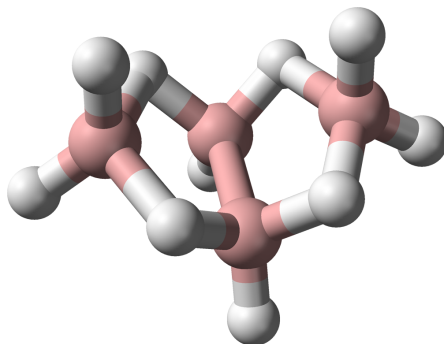
In Boranen gibt es Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen (3c-2e) zwischen zwei Bor-Atomen und einem Wasserstoff-Atom. Diese Bindungen entstehen durch die Kombination von Atomorbitalen aller drei Atome, aber nur zwei Elektronen werden unter ihnen geteilt. Dies spart Elektronen und ermöglicht es Bor, an weiteren Bindungsinteraktionen teilzunehmen. Seine erweiterte Nähe, die auch die Elektronen aus der Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung umfasst, enthält acht Elektronen, wodurch die Oktettregel, wie wir sie uns vorstellen, genau erfüllt wird.

Bestimme, wie viele 3c-2e B-H-B Bindungen im Molekül mit der Formel  $B_4H_{10}$  vorhanden sind.

---

**Lösung:**

B hat 3 Valenzelektronen und H hat 1, also ist die Gesamtzahl der Valenzelektronen im Molekül  $3 \times 4 + 1 \times 10 = 22$ . B benötigt 8 Elektronen, um eine vollständige Valenzschale zu haben, und H benötigt 2, daher ist die Gesamtzahl der benötigten effektiven Valenzelektronen  $8 \times 4 + 2 \times 10 = 52$ . Wenn die 22 verfügbaren Elektronen zwischen je 2 Atomen in (2c-2e)-Bindungen geteilt werden, ergibt sich, dass 44 effektive Valenzelektronen vorhanden wären, 8 weniger als benötigt. Daher müssen 8 Elektronen zwischen 3 Atomen in (3c-2e)-Bindungen geteilt werden, was bedeutet, dass es 4 dieser Bindungen in  $B_4H_{10}$  gibt. Die Struktur von  $B_4H_{10}$ , genannt Tetraboran(10), ist unten dargestellt.



### Aufgabe E.6 (Stanislav Chvřla): Kaolin

Im Kaolin-Tonwerk wird am Montagmorgen vor Inbetriebnahme der Anlage die Dichte der Filteranlage zum Auffangen von Verunreinigungen geprüft. Vom vorherigen Test verblieben 180 Liter Kaolinsuspension mit einer Dichte von  $1,025 \text{ g cm}^{-3}$  und einem Kaolin-Massenanteil von 0,053 im Lagertank. Zusätzlich wurden 50 l Wasser und 2 kg trockener Kaolin unter kräftigem Rühren dazugegeben und gründlich gemischt. Dann wurde ein Drittel des Volumens der Suspension durch ein Tuch filtriert. Nach der Filtration wurde der nasse Filterkuchen gewogen. Sein Gewicht betrug 5,374 kg. Der Feststoffgehalt des Kuchens betrug 71,1 Gew.%.  
Bestimme die Filtrationseffizienz des Tuchs im Gerät, also den Anteil an Feststoffen, den das Tuch aufgefangen hat. (Betrachte die Volumina aus technischer Sicht als vollständig additiv.)

---

#### Lösung:

Vor Beginn der Dichtheitsprüfung ist noch Kaolin aus der vorherigen Prüfung mit einer Masse von

$$m_{\text{alt}} = \rho_{\text{alt}} V_{\text{alt}} w_{\text{alt}} = 1,025 \times 180 \times 0,053 = 9,7785 \text{ kg}$$

im Tank vorhanden. Nach der Zugabe von Wasser und trockenem Kaolin und Mischen der Masse wird ein Drittel der Masse filtriert:

$$m_{\text{gepumpt}} = \frac{1}{3} \times (m_{\text{alt}} + m_{\text{neu}}) = \frac{1}{3} \times (9,7785 + 2) = 3,9216 \text{ kg}$$

Die aufgefangene Masse ist

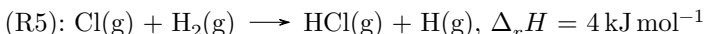
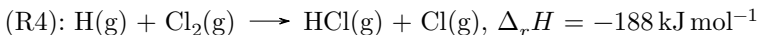
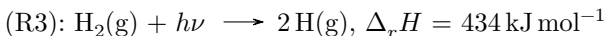
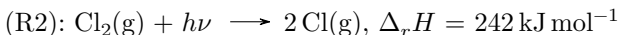
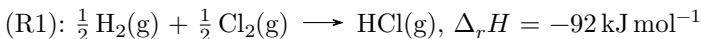
$$m_{\text{aufgefangen}} = m_{\text{Kuchen}} \cdot w_{\text{Kuchen}} = 5,374 \times 0,711 = 3,8209 \text{ kg}$$

Daher ist die Filtrationseffizienz:

$$\phi = \frac{m_{\text{aufgefangen}}}{m_{\text{gepumpt}}} \times 100 \% = \frac{3,8209}{3,9216} \times 100 \% = 97,32 \%$$

## Aufgabe F.1 (Vojtěch Laitl): Photochemie

Die Photochemie nützt Strahlung, um verschiedene chemische Reaktionen zu katalysieren oder zu starten. Ein bekanntes Beispiel für einen solchen Prozess ist die Synthese von Chlorwasserstoff aus seinen Elementen. Reaktionen, die an der Synthese beteiligt sein können, sowie deren Standardenthalpien sind unten angeführt.



Die Synthese besteht aus drei elementaren Schritten, nämlich der Photoinitiiierung und der folgenden Bildung von zwei HCl Molekülen. Suche solche Schritte aus den Gleichungen (R1)-(R5) und ordne sie der Reihe nach an. Die Reaktion wird mit blauem Licht gestartet, dem eine Wellenlänge von 450 nm entspricht.

---

### Lösung:

Die von blauem Licht getragene Energie entspricht der Enthalpie von

$$\Delta H = N_A \frac{hc}{\lambda} = 6.022 \times 10^{23} \times \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{450 \times 10^{-9}} \doteq 265\,800 \text{ J mol}^{-1}.$$

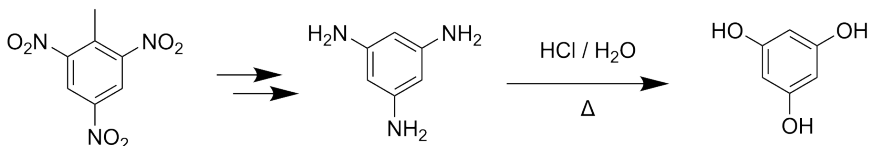
Diese Energie ist nicht genug für die H–H Bindungsspaltung (R3); die Synthese ist daher initiiert durch die Photodissoziation von  $\text{Cl}_2$ . Das resultierende Cl-Radikal ist instabil und reagiert weiter mit molekularem Wasserstoff, wobei das erste HCl Molekül entsteht (R5). Das Wasserstoffradikal wird als Nebenprodukt gebildet und rekombiniert mit einem anderen  $\text{Cl}_2$  Molekül, wobei sich das zweite Produktäquivalent bildet (R4).

Die Reaktion (R1) ist keine elementare Reaktion. Es ist nur eine Umformulierung der Summengleichung und als solche ist sie nicht zur Lösung des Problems nötig.

## Aufgabe F.2 (Jakub Sochor): Phloroglucin

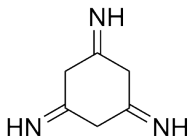
Phloroglucin, auch bekannt als 1,3,5-Trihydroxybenzol, ist ein organisches Molekül, das oft in der Synthese von Medikamenten und Sprengstoffen verwendet wird. In der Natur kommt es, ebenso wie eine Reihe anderer phenolischer Substanzen, in Gerbstoffen (Tanninen) vor. Phloroglucin hat spasmolytische Eigenschaften und wird oft verwendet um Nierenkoliken oder Magen-Darm-Krämpfe zu behandeln.

Das Reaktionsschema unten zeigt einen der möglichen Herstellungswege dieser Verbindung ausgehend von dem leicht verfügbaren 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT). Der letzte Schritt dieser Synthese ist eine saure Hydrolyse von Benzen-1,3,5-Triamin, einer auf den ersten Blick untypischen Reaktion bei Anilinen. Zeichnet die tautomere Struktur von Benzen-1,3,5-Triamin, die diese experimentell beobachtete Reaktivität erklärt.



### Lösung:

Benzen-1,3,5-Triamin ist im Equilibrium mit dem iminen Tautomer (siehe Strukturformel unten), welches die Hydrolyse durchläuft.





### Aufgabe F.3 (Jiří Ledvinka): Titration

Wie der Name schon nahelegt, beinhalten Aminosäuren – zusätzlich zur Carboxylsäure – eine Aminogruppe. In einer normalen alkalimetrischen Titration würden wir daher keinen brauchbaren Verbrauch erzielen. Eine relative alte Methode zur Säure-Base-Determination von Aminosäuren ist der Gebrauch von Formalin (wässrigem Formaldehyd), welches mit Aminogruppen zu den entsprechenden Iminen reagiert, die wiederum weniger basisch sind und so die Titration in der Carboxylgruppe nicht beeinträchtigen. In der umgekehrten acimetrischen Titration derselben titrierten Probe werden die Imine durch sukzessive Säuerung wieder zu freien Aminen und Formaldehyd aufgebrochen, wobei der Verbrauch pro Methylrot der Neutralisation der Aminogruppen entspricht.

Nimm an, du hast 232,9 mg von reinen, freien (d.h. kein Salz) proteinogenen Aminosäuren in destilliertem Wasser am Siedepunkt aufgelöst, hast Ethanol hinzugefügt und mit 0,1 M NaOH zu Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch betrug 25,55 ml und mit dem Zufügen von 50 ml 25% Formaldehyd stieg der Verbrauch des Titrationsreagenten auf 35,00 ml. Die Lösung ist zurück titriert mit 0,1M HCl zu Methylrot. Der Verbrauch ist 17,50 ml.

Welche proteinogene Aminosäure ist involviert?

---

#### Lösung:

Wie wir von der Aufgabenstellung wissen, produziert das Zufügen von Formaldehyd ein Imin, das die Titration nicht beeinträchtigt. Daher geht der Hydroxidverbrauch unter diesen Bedingungen ausschließlich auf die Carboxylgruppe(n) zurück:

$$n(\text{COOH}) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) = 35 \times 10^{-3} \cdot 0,1 = 3,5 \text{ mmol}$$

Bei der Rücktitration mit HCl hingegen, liegt dies nur an den Aminogruppe(n).

$$n(\text{NH}_2) = V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) = 17,5 \times 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,75 \text{ mmol}$$

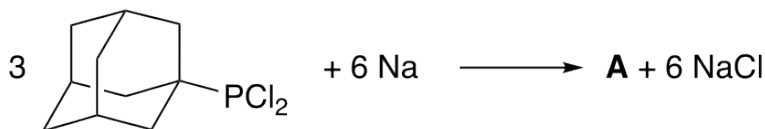
Im Verhältnis dieser zwei Mengen sehen wir, dass es sich um eine dibasische Säure handeln muss. Deren Molmasse ist

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0.2329}{0.00175} = 133,1 \text{ g mol}^{-1},$$

was Asparginsäure entspricht.

## Aufgabe F.4 (Alexandros Terzopoulos): Cyclophosphin

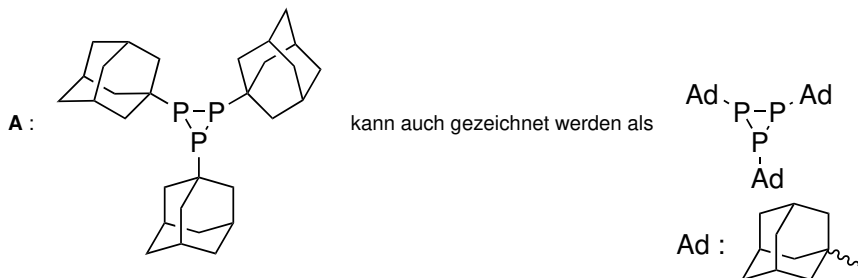
Die Wurtz-Reaktion ist eine klassische reduktive Kreuzkupplungsreaktion, wobei zwei Alkylhalide mit einem Alkalimetall behandelt werden, um eine längere Alkankette zu bilden. Obwohl die Wurtz Reaktion in der modernen organischen Chemie nur wenig Bedeutung hat, ist sie weiterhin im Feld der Hauptgruppenchemie sehr populär um Ringe aus Haliden der p-Block Elemente zu formen. Zum Beispiel lässt sich Cyclophosphin durch Reaktion von drei Äquivalenten Dichlor(1-adamantyl)phosphin mit Natrium darstellen (**A**):



Zeichne das Reaktionsprodukt **A** im obigen Reaktionsschema.

### Lösung:

Das Reaktionsprodukt **A** ist ein Cyclophosphin, genauer ein Ring aus drei (PAd)<sub>3</sub> Einheiten (die Ringgröße wird einerseits von dem sterisch anspruchsvollen Adamantylrest und andererseits von der Stöchiometrie der Reaktion bestimmt).



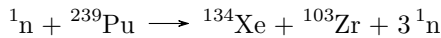
## Aufgabe F.5 (Filip Hůlek): Fat Man

Oppenheimer, ein Film, der die Geschichte des Teams erzählt, welches die Atombombe entwickelte, wurde kürzlich zu einem der beiden weltweit erfolgreichsten Kinofilme

und gewann sieben Oscars. Robert Oppenheimer ist im Film mehrfach in Diskussionen mit Albert Einstein zu sehen. Für diese Frage wird eine der bekanntesten Gleichungen Einsteines benötigt.

Die Explosion der Atombombe *Fat Man* setzte eine Energie von 21 Kilotonnen TNT-Äquivalent frei. Dies liegt jedoch weit unter der Energie, die freigesetzt worden wäre, wenn alle Plutonium-239-Atome in der Bombe der Kernspaltung unterlegen wären.

Berechnen Sie, wie viel Mal mehr Energie freigesetzt worden wäre, wenn dies geschehen wäre. Für die Herstellung der Bombe wurden 6,4 kg Plutonium-239 verwendet, das folgende Reaktion durchlief:



Die Energie von 1 Tonne TNT-Äquivalent beträgt 4,184 GJ.

Relative Massen der Teilchen:

$$A_r({}^1_0\text{n}) = 1,0087; A_r({}^{239}_{94}\text{Pu}) = 239,0522; A_r({}^{134}_{54}\text{Xe}) = 133,9054; A_r({}^{103}_{40}\text{Zr}) = 102,9266$$

---

### Lösung:

Die Einstein-Gleichung, auf die in der Aufgabenstellung angespielt wurde, ist selbstverständlich die berühmte  $E = m \cdot c^2$ , die die gesamte Energie einer Masse mit ihrer Masse in Beziehung setzt. Tatsächlich ergibt sich, wenn wir die relativen Massen der rechten und linken Seite subtrahieren, kein Nullwert:

$$\Delta A_r = (A_r({}^{134}_{54}\text{Xe}) + A_r({}^{103}_{40}\text{Zr}) + 3 A_r({}^1_0\text{n})) - (A_r({}^{239}_{94}\text{Pu}) + A_r({}^1_0\text{n})) = -0,2028.$$

Dieser Unterschied entspricht der Energie, in diesem Fall der freigesetzten Energie, da das Vorzeichen negativ ist. Die relative atomare Masse wird zunächst durch Multiplikation mit der atomaren Masseneinheit  $u$  in die Masse umgerechnet. Danach wird sie in die Einstein-Gleichung eingesetzt und schließlich mit der Avogadro-Konstanten  $N_A$ , multipliziert, um die auf 1 Mol Reaktanten bezogene Energie (molare Reaktionsenergie) zu erhalten:

$$E_r = \Delta E N_A = \Delta m c^2 N_A = \Delta A_r u c^2 N_A \doteq -18\,226,755 \text{ GJ mol}^{-1}.$$

Das negative Vorzeichen ignorieren wir ab jetzt, da es lediglich darauf hinweist, dass die Reaktion exergonisch ist, also Energie freigesetzt wird.

Laut der Aufgabenstellung reagierten 6,4 kg Plutonium-239, was folgender Stoffmenge entspricht:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6,4 \times 10^3}{239,0522} \doteq 26,7724 \text{ mol.}$$

Die theoretisch maximal freigesetzte Energiemenge  $E_{\text{THEOR}}$  ist also:

$$E_{\text{THEOR}} = E_r \cdot n \doteq 487\,973,79 \text{ GJ.}$$

Aus der Aufgabenstellung wissen wir jedoch, dass tatsächlich eine Energie im angegebenen TNT-Äquivalent freigesetzt wurde, die wir in GJ umrechnen:

$$E_{\text{REAL}} = 21\,000 \times 4,184 = 87\,864 \text{ GJ.}$$

Nun bleibt nur noch, das Verhältnis  $k$  zwischen der theoretischen und der tatsächlichen freigesetzten Energie zu bestimmen:

$$k = \frac{E_{\text{THEOR}}}{E_{\text{REAL}}} = \frac{487\,973,79}{87\,864} \doteq 5,55.$$

Wenn alle Atome des Plutoniums-239 einer Kernspaltung unterlegen wären, hätte sich 5,55-mal mehr Energie freigesetzt.

## Aufgabe F.6 (Martin Balouch): Analytisch

Warum möchte niemand Aufgaben aus der analytischen Chemie schreiben?

So ein schöner Teil der Chemie: Nimm zum Beispiel Titrationen. Man könnte sagen, dass es sich um eine veraltete und längst überholte Methode handelt, aber sie kann manchmal immer noch nützlich sein.

In pharmazeutischen Präparaten, die Adrenalin enthalten, wird Natriumdisulfit als Antioxidans verwendet, das den Abbau von Adrenalin verhindert. Eine der einfachsten Lösungen zur Bestimmung der Konzentration ist die Titration, nämlich die iodometrische Titration, bei der das Disulfit mit Jodlösung titriert wird. Diese Reaktion findet in einer sauren Umgebung statt. Das überschüssige Jod wird dann mit Natriumthiosulfat titriert, das zu Tetrathionat reagiert.

Letztere Reaktion ist an sich schon interessant, aber ist in jedem guten Lehrbuch finden, weshalb werden wir dich auch nicht danach fragen. Es könnten nun auch

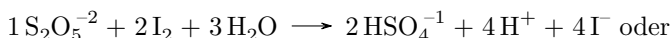
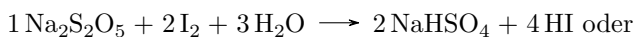
einige Aufgaben mit vielen Volumina und Konzentrationen folgen, aber nein, das ist nicht der Sinn dieser Aufgabe. Die Gleichung für die Titration von Natriumdisulfit mit Jod (kann auch in ionischer Form sein) reicht aus.

Um es unseren Prüfern einfacher zu machen, nehmen wir als korrekte Lösung nur stöchiometrische Koeffizienten an, die natürliche Zahlen sind und durch keine andere natürliche Zahl als 1 teilbar sind.

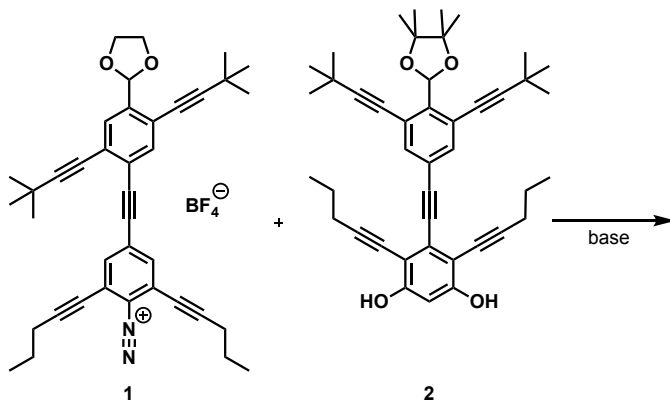
---

**Lösung:**

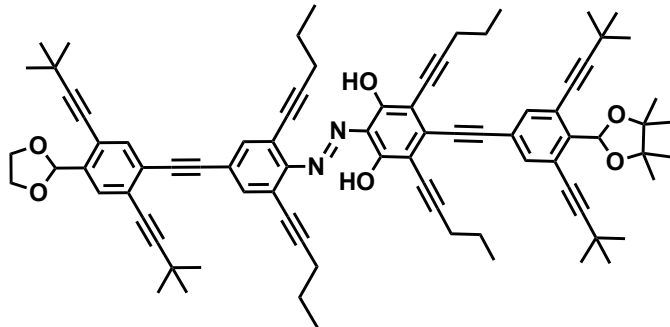
Disulfit wird durch Jod zu Hydrogensulfat/Sulfat (Oxidationsstufe +VI) oxidiert. Die Reaktion kann geschrieben werden als

**Aufgabe G.1 (Tomáš Marný):  
Eine andere Form der Kopulation**

Während die Diazotierung ein Begriff ist, den man nur in der Chemie findet, ist von Kopulation auch in verschiedenen anderen Zusammenhängen die Rede, nicht nur in der Chemie. Gerade Diazoniumsalze reagieren heftig mit Phenolen und bilden Azoverbindungen, wobei in der Biologie ist das Produkt von leidenschaftlicher Kopulation in der Regel ein neuer Organismus. Sogenannte Nanoputians sind Moleküle, deren Strukturformel an Strichmännchen erinnern. Zeichne das Produkt der Kopulation von Diazoniumsalz 1 mit dem Molekül 2.

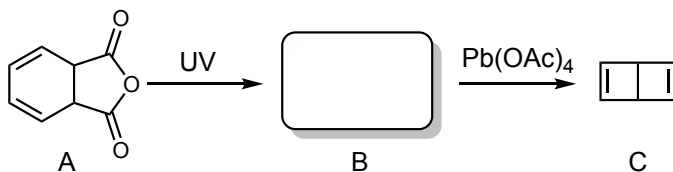
**Lösung:**

Das Produkt ist eine Azoverbindung mit einer N=N Bindung zwischen den aromatischen Kernen des Diazoniumsalzes und dem elektronenreichen Phenol. Das Diazoniumsalz als stark elektrophil, reagiert nur mit dem elektronenreicheren Kern.

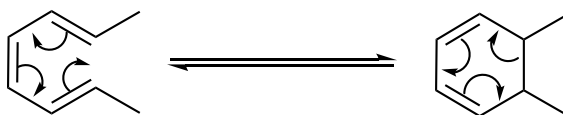
**Aufgabe G.2 (Štěpán Novák): Benzol wie man es nicht kennt**

Jeder Chemiker und vermutlich auch viele Nicht-Chemiker kennen die Struktur von Benzol. Im Laufe der Geschichte gab es aber bereits einige Theorien über seine genaue Struktur. Eine davon war das sogenannte Dewar-Benzol. Dewar veröffentlichte diese Strukturformel 1869 als Teil einer Liste möglicher Isomere mit der Struktur  $C_6H_6$ . Überraschenderweise behauptet Dewar nie, dass dies die Struktur von Benzol war, sondern war ein Verfechter der von Kekulé vorgeschlagenen Benzenstruktur.

1963, knapp hundert Jahre später, gelang es Eugene van Tamelen unsubstituiertes Dewar-Benzol zu synthetisieren. In dieser Aufgabe werden wir uns diese Synthese genauer ansehen. Die Synthese beginnt mit dem *Cis*-1,2-Dihydro-derivat von Phthal säureanhydrid, welches initial photochemisch mittels elektrozyklischer Reaktion zu der trizyklischen Verbindung **B** umgewandelt wird. Dieses wiederum wird durch Oxidation zu Dewar-Benzol. Gebt die Strukturformel der Verbindung **B** an.

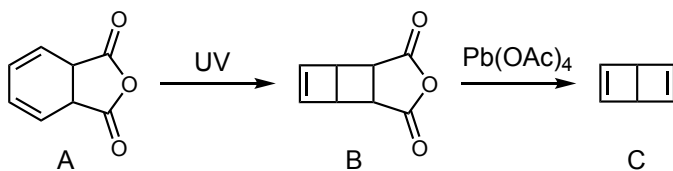


Das allgemeine Schema einer elektrozyklischen Reaktion ist hier gegeben.



### Lösung:

Im ersten Schritt findet ein photochemischer Ringschluss statt, welcher zur trizyklischen Verbindung **B** führt.



### Aufgabe G.3 (Štěpán Novák): Biotechnologisch

Citronensäure wird industriell mittels eines biotechnologischen Prozesses hergestellt, der Schwarzsimmel (*Aspergillus niger*) nützt, welcher aus einem Molekül Glucose jeweils ein Molekül Citronensäure (Citrat) erzeugt. Diese Umwandlung findet unter aeroben Bedingungen statt, beziehungsweise in den Mitochondrien des Schimmels. Nütze das zugehörige Stoffwechselschema um auszurechnen, wie viele Moleküle ATP

der Schimmel aus einem Molekül Glukose gewinnt. Nimm dabei an, dass er drei Moleküle ATP von der Reoxidation des reduzierten NADH Kofaktors erhält. Einige der Zyklen sind überflüssig. Streben eine möglichst hohe ATP-Ausbeute an. Siehe die Stoffwechselkarte unter <https://doi.org/10.5281/zenodo.14217367>.

---

**Lösung:**

Glycolyse erzielt 2 ATP und 2 NADH (6 ATP aus Reoxidation), daher insgesamt 8 ATP. Der Pyruvat zu ACSCoA Stoffwechselweg erzeugt weitere 3 ATP. Die Carboxylierung von Pyruvat zu Oxalacetat benötigt eine Einheit ATP. Daher bezieht der Schimmel aus einem Molekül Glucose 10 ATP.

**Aufgabe G.4 (Supatpong Juntarawatt): Komplexiert**

Agent FE0000 hat zwei Lösungen mit verschiedenen Isomeren, welche beide die Summenformel  $\text{BrCoH}_{15}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$  haben. Der Farbe nach zu urteilen muss es sich um verschiedene Verbindungen handeln. Seine qualitativen Analysen durch Zugabe wässriger Lösungen von  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{AgNO}_3$  zeigen die folgenden Resultate:

Lösung	Farbe der wässrigen Lösung	$\text{BaCl}_2$	$\text{AgNO}_3$
<b>A</b>	Rot	Niederschlag, weißer Feststoff	Kein Niederschlag
<b>B</b>	Rot-violett	Kein Niederschlag	Niederschlag, beiger Feststoff

Identifiziere die Formel der beiden kationischen Cobaltkomplexe in den Lösungen!

---

**Lösung:**

Zuerst müssen wir alle möglichen Liganden in beiden Komplexen identifizieren. Da sich während dem Experiment Feststoffe beiger  $\text{AgBr}$  und weißer Farbe  $\text{BaSO}_4$  formen, stellen wir fest dass die involvierten Liganden  $\text{Br}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sind. Daher bleiben uns fünf Stickstoff- und 15 Wasserstoffatome. Daraus lässt sich schließen, dass die fünf verbleibenden Liganden  $\text{NH}_3$  sind. Da die Komplexe verschiedene Farben in Lösung zeigen muss die Anordnung der Liganden um das Cobalt Zentralatom verschieden sein. Die für das Ausfällen verantwortlichen Anionen sind Gegenionen aber selbst keine Liganden.



## Aufgabe G.5 (Zev Armour-Garb): Charles Darwin

Charles Darwin ist bekannt für seine bahnbrechende Evolutionstheorie der natürlichen Selektion. Er ist jedoch auch dafür bekannt, dass er nach dem Verzehr von Milchprodukten erkrankte. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Charles Darwin das Enzym Laktase fehlte – eine häufige Erkrankung, die als Laktoseintoleranz bekannt ist. Laktase spaltet die  $\beta$ -glycosidische Bindung in Laktose im Verhältnis 1:1 zwischen Enzym und Substrat, wobei D-Glucose und  $\beta$ -D-Galactose entstehen. Zum Glück war Laktoseintoleranz kein ausreichender Selektionsdruck, und Darwin hat heute viele Nachkommen – selbst die Evolution scheint eine Schwäche für unsere Liebe zu Milchprodukten zu haben!

Die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen kann mit der Michaelis-Menten-Gleichung beschrieben werden:

$$v = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

In einer enzymatischen Reaktion kann die Substratkonzentration bei der Hälfte der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit durch die Michaelis-Konstante  $K_M$  beschrieben werden. Für Lactase-Phlorizin-Hydrolase, das Laktase-Enzym im Menschen, beträgt  $K_M = 21 \text{ mM}$ . Wenn eine Person genügend Laktose konsumiert, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  mit Lactase-Phlorizin-Hydrolase genau zwei Drittel der maximalen Geschwindigkeit  $V_{\max}$  beträgt, welche Konzentration an Laktose  $[S]$  wurde verdaut (in mM)?

---

### Lösung:

Zur Lösung dieser Aufgabe können wir die Michaelis-Menten-Gleichung verwenden:

Gegeben ist, dass  $K_M = 21 \text{ mM}$  und  $v = \frac{2}{3}V_{\max}$  ist. Wenn wir diese Werte nun einsetzen, erhalten wir die folgende Beziehung:

$$\frac{2}{3}V_{\max} = \frac{V_{\max} \times [S]}{21 \text{ mM} + [S]}$$

Von hier aus können wir die Gleichung vereinfachen und erhalten:

$$21 \text{ mM} + [S] = \frac{3 \times [S]}{2}$$

Schließlich können wir  $[S]$  lösen und erhalten  $[S] = 42 \text{ mM}$ .

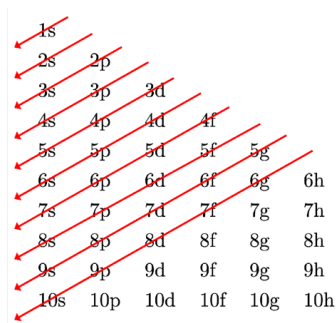
## Aufgabe G.6 (Petr Linhart): Periodensystem

Chemistry Race feiert seinen 10. Geburtstag. Das ist nicht nur Anlass zu Feiern, sondern auch für eine philosophische Reflexion. Was ist die Zukunft des Periodensystems? Werden wir jemals eine zehnte Periode erleben? Das Periodensystem besteht seit mehr als 150 Jahren. Dennoch haben wir immer noch „nur“ Elemente in den ersten sieben Perioden entdeckt und selbst die derzeit schwersten unter ihnen sind bereits äußerst instabil. Zum Beispiel ist die Halbwertszeit des Isotops  $^{294}\text{Og}$ , dem derzeit schwersten bekannten Element, nur 0,7 ms.

Die relativistische Quantentheorie legt die Grenze der Ordnungszahlen derzeit bei  $Z = 172$  fest. Für höhere Zahlen ( $Z \geq 173$ ) würde das Energieniveau des 1s-Orbitals in den Positronenkontinuumsbereich fallen. Aber was bedeutet das für die gegenwärtigen Aussichten für eine zehnte Periode? Bestimme die Ordnungszahl des hypothetischen ersten Element der zehnten Periode unter der Annahme, dass das Aufbauprinzip und die Madelung-Regel, wobei die Energie mit  $n + l$  zunimmt, auch für höhere Ordnungszahlen gilt. Vergiss nicht, dass die g-Orbitale für höhere Perioden relevant sind. Die g-Orbitale sind die logische Fortsetzung der Sequenz s, p, d, f, und haben daher die Entartung 9 (Nebenquantenzahl  $l = 4$ ).

### Lösung:

Orbitale mit der geringsten Energie werden nach dem Aufbauprinzip zuerst befüllt. Die Madelung-Regel  $n + l$  besagt, dass die Orbitale mit geringerer Energie eine kleinere Summe von Hauptquantenzahl  $n$  und Nebenquantenzahl  $l$  haben. Die Regeln ergeben das folgende Diagramm, das zeigt, in welcher Reihenfolge die Orbitale der Atomhülle mit Elektronen besetzt werden (diagonal in die Richtung des roten Pfeils).



Jede Periode startet mit dem s-Orbital und endet mit einem p-Orbital. Daher hat das letzte Element der neunten Periode, wie im Diagramm ersichtlich, neun voll gefüllte

s-Orbitale ( $9 \times 1 \times 2 = 18$  Elektronen), acht p-Orbitale ( $8 \times 3 \times 2 = 48$  Elektronen), 6 d-Orbitale ( $6 \times 5 \times 2 = 60$  Elektronen), 4 f-Orbitale ( $4 \times 7 \times 2 = 56$  Elektronen) und 2 g-Orbitale ( $2 \times 9 \times 2 = 36$  Elektronen). Das sind gemeinsam  $18+48+60+56+36 = 218$  Elektronen. Daher würde das erste Element der zehnten Periode die Ordnungszahl  $Z = 219$  haben. Nach der derzeitigen Quantentheorie werden wir die zehnte Periode des Periodensystems nie sehen.

## Aufgabe H.1 (Alexandr Zaykov): Pizza-Kinetik

Der Chemiker Popeye wollte rasch seine neapolitanische Lieblingspizza zur 10-Jahresfeier von Chemistry Race backen. Daher nahm er seinen Sauerteigstarter (150 g glattes Mehl, 150 g Wasser, 2,5 g Honig und 5 g frische Hefe - 2,5 g Trockenhefe als Ersatz) und vermischte es mit 350 g Wasser, dann fügte er noch 20 g Salz hinzu. Er rührte dann die Hälfte der 625 g Mehl unter, ließ den Teig eine Zeit lang stehen, um dann den Rest des Mehls einzurühren. Nun ließ er den Teig 30 Minuten aufgehen. Der Teig wurde dann in Laibe geformt, welche schließlich zu Palatschinken ausgerollt wurden. Um zu vermeiden, dass der Teig an den Fingern festklebt, fettete er sie immer sorgfältig mit Olivenöl ein. In der Zwischenzeit, als Chemiker war er ja multitaskingfähig, heizte er den Ofen auf  $220^\circ\text{C}$ . Und siehe da! Als er alle Zutaten auf die rohe Pizza legte, bemerkte er, dass er alles für 13 Minuten bei  $200^\circ\text{C}$  backen musste. Allerdings, wie er auch aus eigener Erfahrung wusste, wenn er seine Pizza in Jardiks Backofen machte, der lediglich  $180^\circ\text{C}$  schaffte, brauchte er exakt 20 Minuten und 50 Sekunden. Der Chemiker Popeye allerdings ist kein Dummer und folgt genau dem wissenschaftlichen Trio Zandoni, Peri und Bruno.<sup>2</sup> Er weiß, dass die Geschwindigkeit, mit der die Kruste bräunt, mit der Kinetik erster Ordnung korrespondiert. Somit zögert er nicht und schiebt die Pizza in den Ofen. In 6 Minuten schaffte Popeye es, zu berechnen, wie lange er für das Backen der Pizza brauchen wird. Wie lange nach dem Ende der Berechnung muss er die Pizza herausnehmen? Was ist die Aktivierungsbarriere zum Bräunen der Pizza?<sup>3</sup>

### Lösung:

Unter Verwendung der Arrhenius Gleichung und zweier bekannter Zeiten, berechnen wir die Aktivierungsbarriere zum Bräunen.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

<sup>2</sup>B. Zandoni; C. Peri; D. Bruno. (1995). Modelling of browning kinetics of bread crust during baking. *LTW*, 28(6), 604–609. doi:10.1016/0023-6438(95)90008-x

<sup>3</sup>Es ist zulässig anzunehmen, dass die Aktivierungsbarriere bei so einer schmalen Temperaturspanne UNABHÄNGIG von der Temperatur ist.

Wir berücksichtigen auch, dass wir die Pizza immer gleich stark bräunen (Pizzen sind gleich stark gebacken):

$$k = \frac{\text{konst.}}{t}$$

Und dann schreiben wir:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} &= E_A \\ &= (42000 \pm 200) \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Somit berechnen wir die benötigte Zeit:

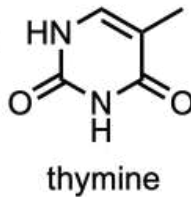
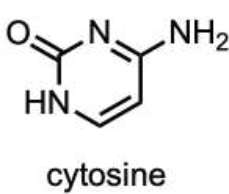
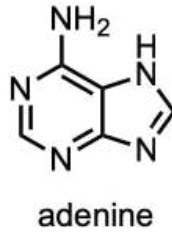
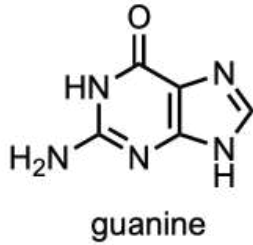
$$\begin{aligned} t_3 &= t_1 \cdot \exp\left[\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{T_1 - T_3}{T_1 \cdot T_3}\right)\right] \\ &= 8 \text{ min } (26 \pm 10) \text{ s} \end{aligned}$$

Popeye hat 2 Minuten und  $(26 \pm 10)$  Sekunden über, somit hat er noch Zeit, einen echten italienischen Kaffee zu kochen.

## Aufgabe H.2 (Sam Holmes): Mutationen

Es gibt viele verschiedene Mechanismen, die zu Mutationen in unserem Erbgut führen. Einer dieser Mutationsmechanismen ist Desaminierung, bei der eine Nukleinbase durch Reaktion mit Wasser zu einer anderen umgewandelt wird, wobei Ammoniak freigesetzt wird. Stellen Sie sich ein RNA-Fragment vor, das einer Desaminierung unterzogen wird, bevor es vom Ribosom in Protein übersetzt wird. Das Fragment enthält den Code CCU, der für die Aminosäure Prolin kodiert.

Welche zwei Aminosäuren können von diesem Triplet nach einer Desamination kodiert werden.



UUU	Phe	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys
UUC		UCC		UAC		UGA	
UUA	Leu	UCA		UAA	Stop	UGC	Stop
UUG		UCG		UAG		UGG	Trp

CUU	Leu	CCU	Pro	CAU	His	CGU	Arg
CUC		CCC		CAC		CGA	
CUA		CCA		CAA	Gln	CGC	
CUG		CCG		CAG		CGG	

AUU	Ile	ACU	Thr	AAU	Asn	AGU	Ser
AUC		ACC		AAC		AGC	
AUA	Met/Start	ACA		AAA	Lys	AGA	Arg
AUG		ACG		AAG		AGG	

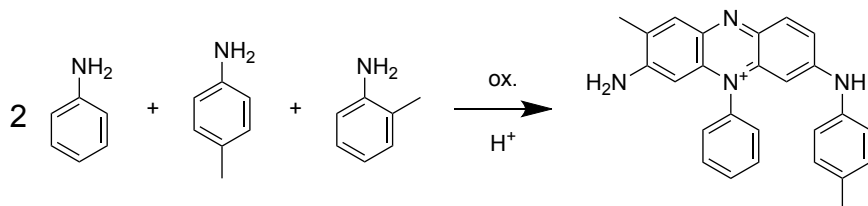
GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly
GUC		GCC		GAC		GGC	
GUA		GCA		GAA	Gly	GGA	
GUG		GCG		GAG		GGG	

### Lösung:

Deaminierung wandelt C zu U um – so ergeben sich also CUU oder UCU . Das sind Leucin und Serin.

### Aufgabe H.3 (Jakub Sochor): Mauvein

Es gab eine enorme Menge von Zufallsentdeckungen im Laufe der Geschichte der Lebenswissenschaften, die natürlich auch Chemie mit einschließt. Den meisten von euch sind wahrscheinlich die Entdeckung von Penicillin oder der Medikaments Viagra bekannt. Der Fokus dieser Frage liegt auf einer weniger bekannten Verbindung, mit großer historischer Signifikanz, namens Mauvein – die erste kommerziell produzierte, synthetische, organische Farbe. Diese intensiv violette Material wurde zufällig von William Henry Perkin im Alter von nur 18 Jahren hergestellt und patentiert. Die Synthese von Mauvein besteht aus einem einzigen Schritt – der Oxidation von Anilin, das *Ortho*- und *Para*-Toluidine als Verunreinigung beinhaltet. Abhängig von der Stöchiometrie dieser Reaktion, kann eine Reihe von ähnlichen Verbindungen gebildet werden. Das Reaktionsschema zeigt Mauvein A. Im Gegensatz zu den Chemikern des 19. Jahrhunderts sind wir heute mit der exakten Struktur des Produkts vertraut, was uns einen netten Vorteil verschafft – wir können uns nun die exakte Menge des für die Reaktion benötigten Oxidanten berechnen. Deine Aufgabe wird es sein, zu bestimmen, wie viele Elektronen das Ausgangsmaterial bei der Formation eines Moleküls Mauvein A verlieren muss. (Die Antwort ist ganzzahlig.)



#### Lösung:

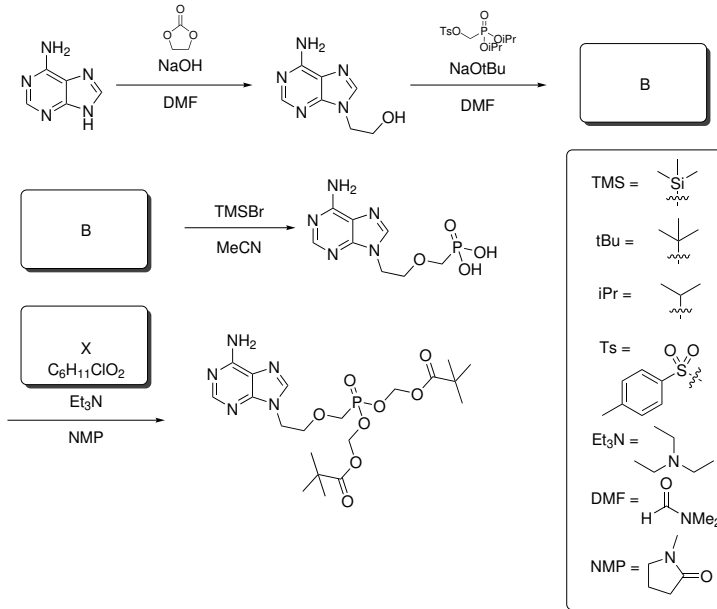
Die Lösung kann aus der Veränderung der Oxidationszahl der individuellen C Atome oder durch Vergleich der vollständigen Formel von Reaktant und Produkt erhalten werden. Die Formel für die Oxidationsreaktion lautet:  

$$2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + 2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \longrightarrow \text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4^+ + 10\text{e}^- + 9\text{H}^+$$

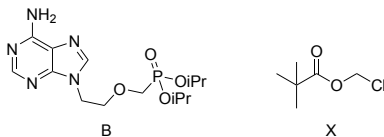
### Aufgabe H.4 (Štěpán Novák): Virostatika

Professor Antonín Holý am Institut für organische Chemie und Biochemie der Tschechische Akademie der Wissenschaften hat Virostatika entwickelt, die das Institut weltberühmt gemacht haben. In diesem Beispiel sehen wir uns die Synthese des Virostatikums Adefovir an, genauer gesagt die Synthese der Darreichform (Prodrug) Adefovir Dipivoxil. Dabei handelt es sich um ein acyclisches Nukleotid, welches ge-

gen Hepatitis B verwendet wird. Adefovir fungiert als Inhibitor des Enzyms Reverse Transkriptase und verhindert dadurch die Vermehrung des Hepatitisvirus in der Zelle. Vervollständige das Diagramm mit Substanz **B** und zeichne die Struktur von Reagens **X**.



### Lösung:



In der ersten gefragten Reaktion wird zuerst der Alkohol deprotoniert. Das entstandene Alkoxid greift den Methylenkohlenstoff des Phosphonats an, wobei para-Toluolsulfoxid als Abgangsgruppe fungiert. Der zweite Schritt funktioniert sehr ähnlich: Die Phosphonsäure wird zweifach protoniert und greift danach die Chloromethylgruppe von Reagens **X** an. Die Struktur von Reagens **X** lässt sich leicht von der Struktur des Produktes Adefovir Dipivoxil ableiten.

## Aufgabe H.5 (Tatiana Nemirovich): TikTok-Einheiten (TT-Einheiten)

Die Welt hat längst die Zeiten überwunden, in denen wir uns für langweilige Kilogramm, cringe Sekunden und nervige Kelvin interessiert haben. Wer braucht heute noch zu wissen, wie viel ein Kilogramm wiegt oder wie lange eine Sekunde dauert? Wir präsentieren ein neues System von Grundeinheiten, das die Physik auf ein Level hebt, das perfekt mit eurem TikTok-Feed harmonisiert.

- **Blockstrom (bp)** – Eine Einheit des elektrischen Stroms, die benötigt wird, um einen virtuellen Block in Minecraft abzubauen. 1 bp entspricht einem Strom von 0,55 A, was dem ungefähren Verbrauch eines Laptops beim Spielen mit niedrigen Grafikeinstellungen entspricht.
- **TikTok-Pause (tp)** – Die Zeit, die ihr es schafft, TikTok zu ignorieren, bevor ihr dem Drang nachgibt, es wieder zu öffnen. 1 tp = 3,2 s.
- **Bierlose Distanz (bpv)** – Die Entfernung, die man auf einem Festival oder Konzert zurücklegt, bevor man sich endlich das nächste Bier holt. 1 bpv = 15 m.
- **Energydose (ep)** – Die Masse der leeren Dose eines Energy-Drinks der Marke Tiger. 1 ep = 0,106 kg.
- **Cropkelvin (ck)** – Eine Temperatureinheit, die der Temperatur entspricht, bei der es im Crop-Top wirklich kalt wird. 1 ck = 288 K.
- **Litromol (lm)** – Die Menge an Alkohol, die einem Promille Alkohol im Blut eines Erwachsenen entspricht, 0,8 Mol Ethanol.
- **Feedlight (fl)** – Eine Einheit der Helligkeit eines Handy-Displays beim Scrollen durch Instagram im Dunkeln, die euch dazu bringt, euch zu fragen, warum ihr noch nicht schlaf. Ein typisches Handy im Dunkelmodus mit geringer Helligkeit hat eine Bildschirmhelligkeit von etwa 4,2 cd.

Berechnen Sie den Wert der Planckschen Konstante unter Verwendung der grundlegenden TikTok-Einheiten.

---

### Lösung:

Wichtig ist, dass 1 J als  $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$  definiert ist, sodass die Planck-Konstante die Einheit  $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$  hat. Dann wird wie folgt eingesetzt:

$$\begin{aligned} h &= 6,626 \times 10^{-34} / [\text{ep} \cdot \text{bp}^2 \cdot \text{tp}^{-1}] \\ &= 6,626 \times 10^{-34} / [0,106 \cdot 15^2 \cdot 3,2^{-1}] \\ &= 8,89 \times 10^{-35} \end{aligned}$$

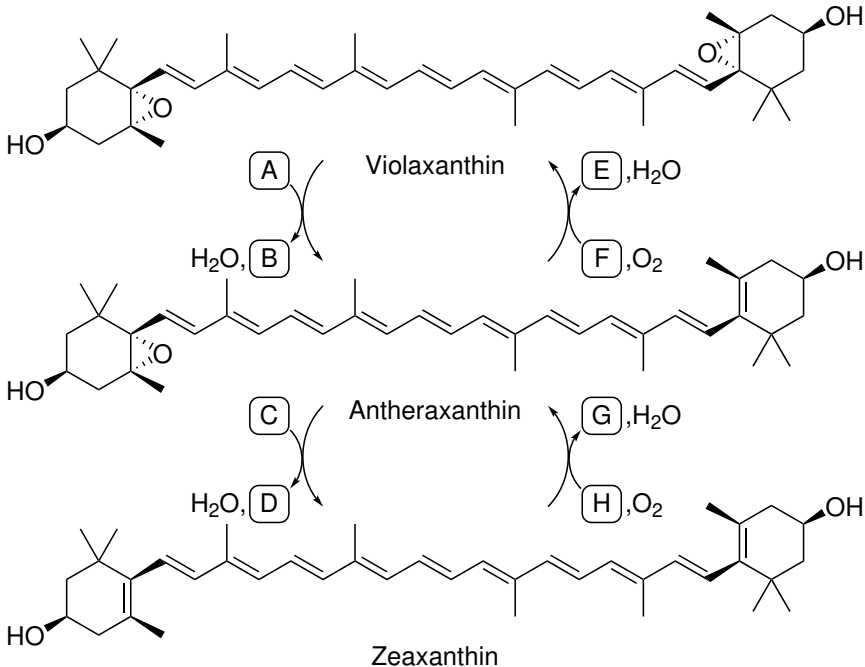


## Aufgabe H.6 (Vojtěch Laitl): Kieselalgen

Kieselalgen (*Bacillariophyceae*) sind eine interessante Gruppe an Mikroalgen im Meer, deren Zellen einige  $\beta$ -Carotin-basierenden organischen Farbstoffe enthalten. Drei von ihnen, Violaxanthin (orange), Antheraxanthin (orange-gelb) und Zeaxanthin (gelb), können sich durch eine enzymatische Redoxreaktion ineinander umwandeln, wie im Folgenden gezeigt wird: In der einen Richtung wird die Umwandlung durch ein  $\text{NADPH}-\text{H}_3\text{O}^+$  Coenzym durchgeführt, in der anderen erfolgt sie über eine Docosahexaensäure (DHA, mehrfach ungesättigte Fettsäure). Vervollständige das Schema unten, indem du die Buchstaben **A–H** den folgenden Verbindungen zuordnest:

- $\text{NADPH}-\text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{NADP}^+$  (oxidiertes Coenzym)
- DHA (Docosahexaensäure)
- $\text{DHAH}_2$  (reduzierte Form von Docosahexaensäure)

Verwende die Oxidationszahlen bzw. -zustände und die Tatsache, dass das reduzierte NADPH Coenzym ein sehr starkes Reduktionsmittel ist, das  $\text{O}_2$  direkt reduzieren kann. Du musst eventuell Verbindungen mehrere Male zuweisen.



**Lösung:**A und C: DHAH<sub>2</sub>

B und D: DHA

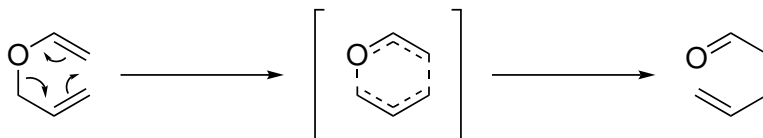
E und G: NADP<sup>+</sup>F und H: NADPH–H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

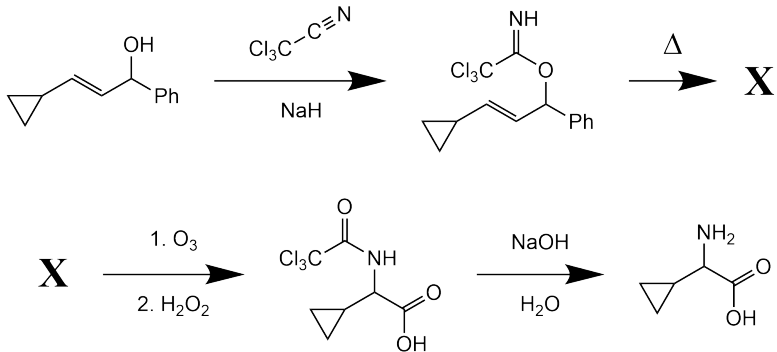
Die Pfeile auf der rechten Seite werden von unten nach oben gezeichnet und zeigen beide eine Epoxidierung einer Doppelbindung durch O<sub>2</sub>. Dieser Prozess benötigt nur ein O Atom des O<sub>2</sub>-Moleküls, während das andere zu HO<sub>2</sub> reduziert wird. Nur NADPH–H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> kann diese Reduktion durchführen und wird dabei selber zu NADP<sup>+</sup> oxidiert. Durch Ausschlussverfahren enthalten daher die Pfeile auf der linken Seite die Docosahexaensäure-Derivate. Von oben nach unten geschrieben folgen sie einer Reduktion der gegebenen Farbstoffe und müssen daher immer mit einem reduzierten DHAH<sub>2</sub> Wirkstoff beginnen.

**Aufgabe K.1 (Jakub Sochor): Perizyklisch**

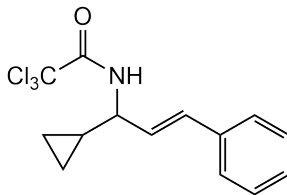
Die Overman-Umformung ist eine Reaktion, die für die Herstellung von Allylaminen und Aminosäurederivaten verwendet wird. Die Abbildung im Anhang zeigt den Ablauf für die Synthese von Cyclopropylglycerin.

Erstens, Allylalkohol reagiert mit Trichloracetonitril in der Gegenwart einer Base und bildet Trichloracetimidat. Beim Erhitzen durchläuft es eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung zu dem Zwischenprodukt **X**. Ozonolyse mit oxidativer Aufarbeitung gefolgt von basischer Hydrolyse des Zwischenprodukts **X** ergibt Cyclopropylglycin. Zeichne die Struktur des Zwischenprodukts **X**. Ein Beispiel einer [3,3]-sigmatropen Umformung (Claisen Umformung) ist unten gezeigt.





**Lösung:**

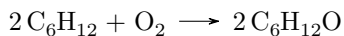


Die Overman-Umformung ist eine Variante der hetero-Claisen-Umformung.

## Aufgabe K.2 (Vojtěch Laitl): Ideales Strömungsrohr

Ein Ideales Strömungsrohr (engl.: plug-flow reactor) ist ein nützliches Modell für eine Reihe chemischer Prozesse. Es wird angenommen, dass die Reaktanten den Reaktor (typischerweise ein langes Rohr) mit konstanter Geschwindigkeit in eine Richtung durchlaufen und in allen anderen Richtungen ständig durchmischt werden. Die Reaktionskinetik ähnelt somit den grundlegenden kinetischen Gleichungen, enthält jedoch eine räumliche Komponente. In der Industrie werden diese Reaktoren beispielsweise für die Oxidation von Cyclohexan mit Sauerstoff aus der Luft verwendet, die den ersten Schritt bei der Herstellung von Polyamiden darstellt.

Die Reaktion



verwendet Cyclohexan sowohl als Reaktant und als Lösungsmittel. Es ist daher eine Reaktion von pseudo-erster Ordnung und die Konzentration von Sauerstoff ist

gegeben durch

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0 \cdot e^{-k \cdot \tau},$$

wobei  $\tau$  die Aufenthaltsdauer von Sauerstoff im Reaktor und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist. In der Industrie sind hohe Sauerstoffumsetzungen erforderlich, um Sicherheitsrisiken zu vermeiden (Sauerstoff könnte nachfolgende Hochtemperaturprozesse gefährden). Betrachten wir einen Rohrreaktor mit einer Länge von 10 m gefüllt mit Cyclohexan. Sauerstoff wird mit Luft bei einer Temperatur von 300 K zugeführt, wobei die Geschwindigkeitskonstante  $k = 3,05 \text{ s}^{-1}$  beträgt. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $6,6 \text{ m s}^{-1}$  erreicht man eine 99%-ige Umsetzung von  $\text{O}_2$  ( $[\text{O}_2] = 0,01[\text{O}_2]_0$ ). Gebt die Strömungsgeschwindigkeit an, die einer Umsetzung von 95 % entspricht.

---

**Lösung:**

Die Aufenthaltsdauer  $\tau$  ist bei Fließgleichgewicht gegeben durch

$$\tau = \frac{l}{v}.$$

Daraus folgt

$$\ln\left(\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0}\right) = -k \cdot \frac{l}{v}$$

und

$$v = -\frac{k \cdot l}{\ln\left(\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0}\right)}.$$

Um unsere Annahmen zu überprüfen, können wir jetzt die Ergebnisse der 99%-igen Umsetzung verwenden

$$v = -\frac{3,05 \cdot 10}{\ln(0,01)} = 6,6 \text{ m s}^{-1}.$$

Bei einer Umsetzung von 95 % erhalten wir

$$v = -\frac{3,05 \cdot 10}{\ln(0,05)} = 10,2 \text{ m s}^{-1}.$$

Je höher die Fließgeschwindigkeit, desto niedriger die Umsetzung. Mit geringerer Aufenthaltsdauer werden generell kleinere Mengen von Reaktanten umgewandelt.

### Aufgabe K.3 (Jiří Ledvinka): Tschechen mögen ihr Bier kalt

Pepa hat im Laden ein kaltes Bier erstanden, stellt aber am Weg nach Hause fest, dass er versehentlich alkoholfreies Bier gekauft hat. Er beschließt, das Bier mit 20 g Ethanol für UV-VIS Spektroskopie (Reinheit min. 99,99%), welches er im Kühlschrank bei 4 °C lagert, zu mischen. Als ausgebildeter Chemiker ist ihm bewusst, dass das Mischen von Wasser mit Ethanol die Mischung aufheizen würde. Daher stellt er Berechnungen an, um zu überprüfen ob sich das Bier dabei auf eine ungenießbare Temperatur aufwärmen würde. Lasst uns das Bier als 500 g Wasser bei einer Ausgangstemperatur von 4 °C approximieren und gemeinsam mit Pepa rechnen. Die molare Masse von Wasser und Ethanol sind 18,02 g mol<sup>-1</sup> und 46,07 g mol<sup>-1</sup>. Die Wärmekapazität der Mischung bei dieser Temperatur kann mit 75,35 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> angenommen werden. Die zusätzliche Enthalpie des Ethanol-Wasser-Gemisches (also die Enthalpie, die durch die Herstellung eines Mols des Gemisches aus reinen Komponenten entsteht, mit einer gegebenen Stoffmengenanteil von Ethanol bezeichnet mit  $x$ ) bei dieser Temperatur wird durch folgende Polynome beschrieben:

$$hE \text{ [J mol}^{-1}\text{]} = 34\,752x^2 - 10\,422x$$

für  $0 \leq x < 0.157$ , und

$$hE \text{ [J mol}^{-1}\text{]} = 659,53x^3 - 1455,3x^2 + 1794,8x - 1035,6$$

für  $0.157 \leq x < 1$ , wobei  $x$  der Stoffmengenanteil ist.

Was ist die endgültige Temperatur des gemischten Bieres?

---

#### Lösung:

Bei der „Reparatur“ des Bieres mischt Pepa 20 g Ethanol mit 500 g Wasser. Der Stoffmengenanteil ist

$$\begin{aligned} x &= n(\text{EtOH})/[n(\text{EtOH}) + n(\text{H}_2\text{O})] \\ &= \frac{m(\text{EtOH})/M(\text{EtOH})}{[m(\text{EtOH})/M(\text{EtOH})] + [m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})]} \\ &= \frac{20/46,07}{(20/46,07) + (500/18,02)} \\ &= 0,01540. \end{aligned}$$

Um die zusätzliche Enthalpie zu berechnen setzen wir in die erste Gleichung ein und erhalten:

$$hE = -152 \text{ J mol}^{-1}.$$

Die Mischung erwärmt sich um die folgende Temperatur

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{hE \cdot n}{C \cdot n} = hE/C \\ &= 152/75,35 \\ &= 2,02 \text{ K.}\end{aligned}$$

Damit ist die endgültige Temperatur des Biers 6,02 °C.

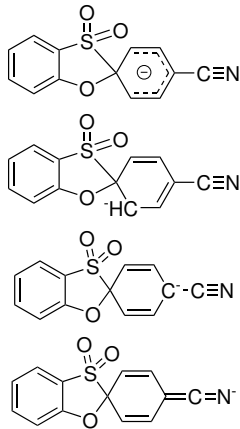
### Aufgabe K.4 (Štěpán Novák): Zeit für Smiles!

Time for smiles, more organic chemistry! Die Smilesumlagerung ist eine Reaktion bei der eine intramolekulare nukleophile aromatische Substitution ein spirozyklisches Intermediat bildet, gefolgt von einer Umlagerung des aromatischen Systems. Deine Aufgabe ist es, das Intermediat der nucleophilen Substitution zu zeichnen.



### Lösung:

Der sogenannte Meisenheimer-Komplex. (Eine korrekte Antwort ist eine der Resonanzstrukturen unten.) Zuerst wird die OH-Gruppe deprotoniert, welche danach das Kohlenstoffatom benachbart zur Sulfonylgruppe angreift. Die negative Ladung verschiebt sich zum Stickstoff der Nitrilgruppe. Danach bewegen sich die Elektronen in die entgegengesetzte Richtung, und bilden entweder wieder das Edukt aus, oder bewegen sich zum Sulfon, welches als Sulfinssäure abgespalten wird.



### Aufgabe K.5 (Quyll Pavlakovic): Polonium

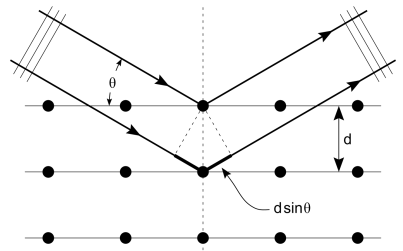
Andrej hat eine Probe von isotopisch angereichertem Polonium mit einer Dichte von  $9,026 \text{ g cm}^{-3}$ . Polonium ist einzigartig, da es das einzige Element ist, das in einer einfachen kubischen Struktur kristallisiert. Um den Gitterparameter zu bestimmen, bittet Andrej Dmitriij und dessen Röntgendiffraktometer um Hilfe.

Dmitrijs Gerät sendet Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von  $1,937 \text{ \AA}$  aus. Wenn der Gangunterschied zwischen den Reflexionen von benachbarten Schichten im Poloniumkristall ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, interferieren die Röntgenstrahlen konstruktiv und werden reflektiert. Ist der Gangunterschied kein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, tritt destruktive Interferenz auf, und der Röntgenstrahl wird nicht reflektiert. Dieses Phänomen lässt sich durch die Bragg-Gleichung beschreiben:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta.$$

Bei einer einfachen kubischen Struktur sind die Abstände zwischen benachbarten Atomen, der Gitterparameter und  $d$  (der Abstand zwischen den Ebenen) alle gleich.

Die Reflexion erster Ordnung ( $n = 1$ ) tritt bei einem Ablenkwinkel von  $33,516^\circ$  auf, was  $2\theta$  im Diagramm entspricht. Bestimme, welches Poloniumisotop die Probe von Andrej enthält.



**Lösung:**

Da wir eine Reflexion erster Ordnung betrachten ist  $n = 1$ . Durch Umstellen der Bragg-Gleichung erhalten wir:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin \theta} = \frac{1,937 \text{ \AA}}{2\sin(16,758^\circ)} = 3,359 \text{ \AA}.$$

Die molare Masse kann dann mithilfe der Dichte und der Avogadro-Konstanten berechnet werden:

$$M = \rho \cdot d^3 \cdot N_A = 9,026 \text{ g cm}^{-3} \times (3,359 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 206,00 \text{ g mol}^{-1}$$

Diese molare Masse entspricht dem Isotop  $^{206}\text{Po}$ .

**Aufgabe K.6 (Ondřej Daněk): Photoaffinitätsmarkierung**

Photoaffinitätsmarkierung (photoaffinity labelling, PAL) ist eine Methode in der medizinischen Chemie und chemischen Biologie, um Proteine oder kleine Molekülen zu markieren. Wenn beispielsweise ein neues Naturprodukt isoliert wird, das eine interessante, biologische Aktivität aufweist, ist es nicht so einfach herauszufinden, mit welchem Enzym oder welchem Rezeptor in einer Zelle es interagiert und daher wirkt. Ein kleines Molekül kann synthetisch so modifiziert werden, dass es eine Gruppe enthält, die unter normalen physiologischen Bedingungen stabil ist, sich jedoch bei Bestrahlung mit (normalerweise UV-)Licht in ein hochreaktives Zwischenprodukt umwandelt, das sich kovalent an Aminosäurereste des Zielproteins binden kann. Andere synthetische Modifikationen des Moleküls können dazu verwendet werden, ein terminales Alkin einzubauen, das später für eine Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC)-Reaktion mit beispielsweise Fluorophoren oder Biotin tragenden Aziden verwendet werden kann, wodurch das Zielprotein auf einem Elektrophorese-Gel (z.B. Fluorophor) identifiziert oder durch Bioaffinitätschromatographie (z.B. Biotin mittels Streptavidin-Pulldown) direkt aus Zellysate isoliert werden kann. Diese synthetischen Modifikationen werden am Beispiel des natürlichen zyklischen Peptids HUN-7293 im Anhang gezeigt.

Eine der photolabilen Gruppen, die häufig in PAL-Proben eingebaut werden, ist ein Diazirinring, der nahezu isosterisch (ähnlich groß) zu einer Methylgruppe ist und bei Bestrahlung mit UV-Licht (350 nm) über zwei unterschiedliche Mechanismen

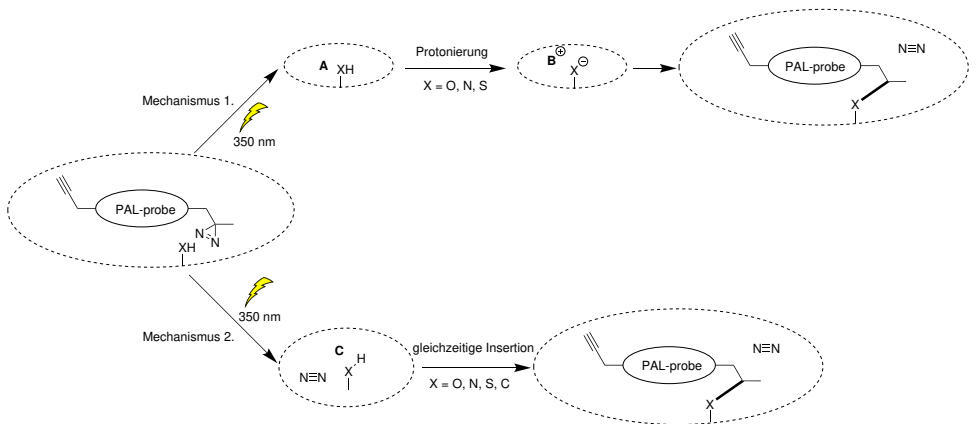


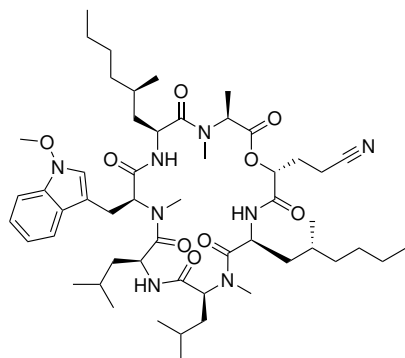
zwei verschiedene reaktive Zwischenprodukte erzeugen kann. Die Bindung der PAL-Probe an Heteroatome in den Aminosäureresten des Zielproteins kann durch beide Mechanismen erklärt werden. Die Bindung an Kohlenstoffatome in den Seitenketten aliphatischer Aminosäuren, wie Alanin oder Valin, kann jedoch nur durch den zweiten Mechanismus erklärt werden.

**Die Aufgabe geht im Anhang weiter.** Im ersten Mechanismus erzeugt die Diazirin-tragende PAL-Probe nach der Bestrahlung zunächst das Zwischenprodukt **A** (ein Isomer der ursprünglichen Probe). Dieses Zwischenprodukt kann durch eine OH-, NH<sub>2</sub>- oder SH-Gruppe in den Aminosäureseitenketten protoniert werden, was zur Bildung des Kations **B** führt. Das kationische Zwischenprodukt **B** kann dann durch das deprotonierte Heteroatom in einer nukleophilen Substitution angegriffen werden, was zur kovalenten Bindung der PAL-Probe und zum Ausstoß von molekularem Stickstoff (N<sub>2</sub>) führt.

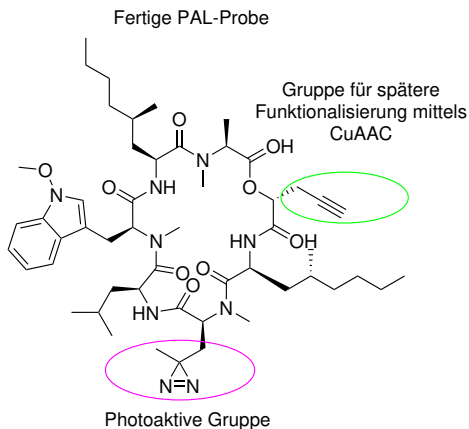
Der zweite Mechanismus, der im Vergleich zum ersten seltener auftritt, erzeugt nach Bestrahlung der PAL-Probe ein reaktives Zwischenprodukt **C**. In diesem Fall wird Stickstoff direkt in diesem Schritt gebildet. Dann kann das reaktive Zwischenprodukt **C** eine einstufige Reaktion (nach einem konzertierten Mechanismus) mit einem beliebigen Aminosäurerest eingehen, die zum Einfügen des Kohlenstoffatoms des Diazirins in eine O-H-, N-H-, S-H- oder sogar eine C-H-Bindung führt (siehe Anhang).

Zeichne die Lewis-Strukturen (Elektronenformel) der reaktiven Zwischenprodukte **A**, **B** und **C** mit Hilfe der vereinfachten Struktur im Anhang.



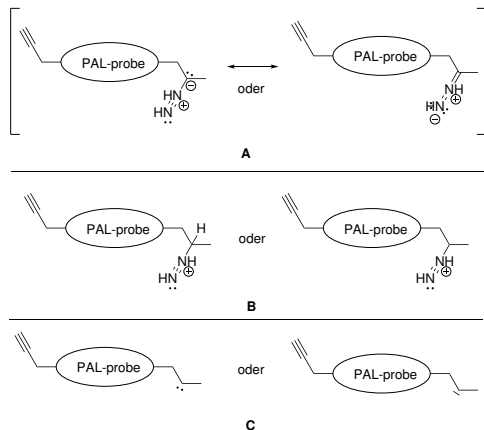


HUN-7293  
Naturstoff, Hemmer der Zelladhäsion



### Lösung:

Substanz **A** muss ein Isomer der ursprünglichen PAL-Probe sein, das leicht protoniert werden kann und später den Stickstoff als Abgangsgruppe in einer nukleophilen Substitution freisetzt. Die sinnvollste Option ist daher das entsprechende Diazomethan-Derivat, das in mehreren Resonanzstrukturen dargestellt werden kann. Für die Zwecke dieses Problems ist die Resonanzstruktur mit der auf dem Kohlenstoff lokalisierten negativen Ladung am wichtigsten. Es werden jedoch alle korrekten Resonanzstrukturen als korrekte Antwort anerkannt. Das kationische Zwischenprodukt **B** ist dann das Produkt der Protonierung von **A** auf dem Kohlenstoff, d. h. Alkyldiazonium. Der elektroneutrale und gleichzeitig sehr reaktive Stoff **C**, der durch die Freisetzung eines Stickstoffmoleküls entsteht, muss dann das entsprechende Carben sein. Die Reaktion selbst erzeugt ein Singlett-Carben. Aber durch Intersystem Crossing kann es sich in ein Triplett-Carben umwandeln, das statt einer synchronen Insertion in die X-H-Bindung mit einer Reihe radikaler Reaktionen reagiert. Um den Text der Aufgabe zu vereinfachen, wurde diese Information in der Aufgabe weggelassen und es wurden beide möglichen Strukturen des Singlett-Carbens (wobei ein Strich ein Elektronenpaar symbolisiert) und des Triplett-Carbens (wobei zwei Punkte ungepaarte Elektronen symbolisieren) als richtige Antwort gezeigt.



Weitere Informationen zum Ablauf der Photoaffinitätsmarkierung zur Identifizierung von Proteinen findest du hier:

<https://doi.org/10.1002/9780470559277.ch090167>

### Aufgabe L.1 (Martin Balouch):

„Wenn du mich siehst, dann weine.“

Diese berühmte Inschrift vom „Hungerstein“ in Děčín (Tetschen-Bodenbach) kann auch zu dieser Aufgabe passen, besonders, wenn du kein Fan der klassischen analytischen Chemie bist.

Bei der Analyse eines unbekanntes Doppeloalats gehst du wie folgt vor: Zuerst wiegst du 0,242 g des unbekanntes Oxalats ein, gelöst in 250 ml destilliertem Wasser, angesäuert mit Schwefelsäure in einem Messkolben, und aufgefüllt bis zur Markierung, um die Stammlösung herzustellen.

Dann pipettierst du 10 ml der Stammlösung, fügst eine kleine Menge Schwefelsäure hinzu, erhitzt es und titrierst es heiß mit einer Standardlösung Kaliumpermanganat ( $c = 0,002 \text{ mol } \ell^{-1}$ ), bis eine blass-rosa Farbe erscheint. Das durchschnittliche Titrationsvolumen war 10,6 ml.

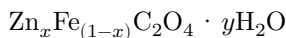
Danach nimmst du weitere 10 ml der Stammlösung, fügst 15 ml Ammoniaklösung hinzu, was eine hellgrüne Ausfällung von Eisenhydroxid sowie lösliche Tetrahydrozinkationen in der Lösung ergibt. Die Ausfällung wird abfiltriert und das Filtrat in einen 100ml Messkolben umgefüllt und bis zur Markierung verdünnt. Von diesem 100ml Kolben pipettierst du  $3 \times 10 \text{ ml}$  und titrierst jede Probe mit einer EDTA Lö-

sung ( $0,002 \text{ mol } \ell^{-1}$ ) unter Verwendung einer kleinen Menge Indikator, woraus du ein durchschnittliches Titrationsvolumen von  $2,4 \text{ ml}$  erhältst. Bestimme die empirische Formel des Doppelofoxalats. Nimm an, es könnte sich um ein Hydrat handeln.

---

**Lösung:**

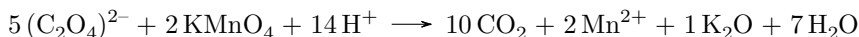
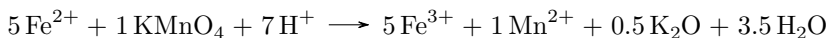
Dieser Text bietet Informationen über jene Ionen, die das Doppelofoxalat bilden: Eisen- und Zinkionen. Da beide divalente Kationen sind, kann die empirische Formel folgendermaßen geschrieben werden:



Jetzt müssen wir lediglich die Werte von  $x$  und  $y$  bestimmen. Beginne mit Zink, welches das einzige Metall ist, das mit EDTA einen Komplex bildet, nachdem Eisenhydroxid herausgefiltert wurde. EDTA bildet mit Metallen einen Komplex im Verhältnis 1:1, damit erhalten wir mit dem Verbrauch von EDTA direkt die molare Masse der Zinkionen. Berücksichtigt man die Probenahme und Lösungsschritte, berechnen wir diese für die gesamte Probe:

$$n_{\text{Zn}} = 0,002 \text{ mol } \ell^{-1} \times 0,0024 \ell \times 250 \doteq 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Nun für Eisen. Der Schlüssel sind die ausgewogenen Gleichungen für die Oxidationsreaktion mit Kaliumpermanganat. Bei sauren Bedingungen werden Manganionen gebildet. Sowohl Eisen wie Oxalat werden oxidiert gemäß folgender Reaktionen:



Der gesamte Permanganatverbrauch kann in molare Mengen entsprechend dem Oxalat und den Eisenionen aufgeteilt werden (achte auf die stöchiometrischen Koeffizienten!). Wir haben:

$$n_{\text{KMnO}_4} = 5 \times n_{\text{Fe}} + 2,5 \times n_{\text{C}_2\text{O}_4}$$

Die gesamte Menge von Kaliumpermanganat für diese Probe ist:

$$n_{\text{KMnO}_4} = 0,01 \text{ mol } \ell^{-1} \times 0,0145 \ell \times 25 = 3,625 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Nun verwende die bekannte molare Menge der Zinkionen und die Tatsache, dass die molare Menge des Oxalats gleich sind wie die Summe der Zink- und Eisenionen:

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4} = n_{\text{Fe}} + 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Wir haben nun zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, die wir lösen, beispielsweise durch Substituieren der molaren Anzahl von Oxalat in der ersten Gleichung:

$$n_{\text{KMnO}_4} = 3,625 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5 \times n_{\text{Fe}} + 2,5 \times (n_{\text{Fe}} + 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol})$$

$$3,625 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5n_{\text{Fe}} + 2,5 \times n_{\text{Fe}} + 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}} = 0,0833 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Daher:

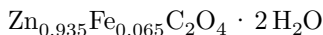
$$n_{\text{C}_2\text{O}_4} = 1,2833 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Da wir für die vorliegende Probe mit tatsächlichen molaren Anzahlen gearbeitet haben, können wir die Masse des wasserfreien Doppeloalats berechnen:

$$m_{\text{Anhydrat}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4} \times M_{\text{C}_2\text{O}_4} + n_{\text{Fe}} \times M_{\text{Fe}} + n_{\text{Zn}} \times M_{\text{Zn}}$$

$$m_{\text{Anhydrat}} = 1,2833 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 88 \text{ g mol}^{-1} + 0,0833 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 55,845 \text{ g mol}^{-1} + 1,2 \times 10^{-3}$$

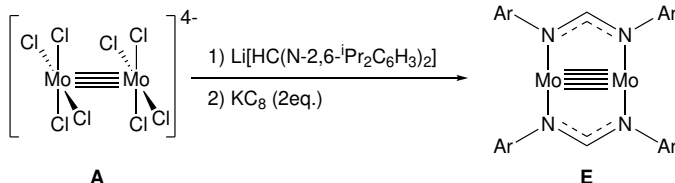
Die verbleibende Masse ist wegen des Wassers kalkuliert als: 0,046 g, das entspricht  $2,555 \times 10^{-3}$  mol Wasser. Letztlich dividiert man alle molaren Mengen durch die molare Menge an Oxalatanionen, um die empirische Formel zu erhalten:



## Aufgabe L.2 (Supatpong Juntarawatt): Verbinden

Es ist Chemikern schon seit einiger Zeit möglich, Mehrfachbindungen zwischen zwei Atomen von Übergangsmetallen herzustellen. Dank der fünf d-Orbitale, die an der Bindungsbildung beteiligt sind, können vierfache und fünffache Bindungen beobachtet werden. Die unten dargestellte Reaktion (Tsai et al., **2009**) zeigt die Synthese einer fünffachen Mo–Mo-Bindung in der Struktur **E** aus einem Stoff mit einer vierfachen Mo–Mo-Bindung in Struktur **A**. Ar in Struktur **E** ist eine 2,6-Diisopropylphenylgruppe.

Es wurde festgestellt, dass vierfache und fünffache Bindungen in ihren Eigenschaften dem Trend von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen bei C-C-Bindungen in der organischen Chemie folgen. Gebt an, ob die folgenden Aussagen wahr oder falsch sind.



- (i) Die Mo–Mo Bindungslänge ist in **E** größer als in **A**.
- (ii) Die Energie, die benötigt wird um die Mo–Mo Bindung zu dehnen, ist in **E** größer als in **A**, wenn man die Effekte der Liganden ignoriert.
- (iii) Die Oxidationszahl von Mo in **A** ist +4.
- (iv) Die Oxidationszahl von Mo in **E** ist +1.
- (v) Aus dem Reaktionsschema ergibt sich, dass  $\text{KC}_8$  in Schritt 2) ein Oxidationsmittel ist.

---

**Lösung:**

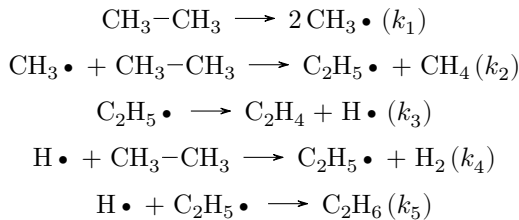
- (i) Die Bindungsordnung der Mo–Mo-Bindung ist in E größer als in A. Je höher die Bindungsordnung, desto kürzer ist die Bindungslänge. Daher ist die Mo–Mo-Bindung in E kürzer als die in A, und die Aussage falsch.
- (ii) Da die Bindungsstärke mit zunehmender Bindungsordnung schwächer wird, ist die Mo–Mo-Bindung in E viel stärker. Ähnlich wie bei einer steifen Feder ist die Energie, die benötigt wird, um die Metall-Metall-Bindung in E zum Schwingen zu bringen, größer, was diese Aussage wahr macht.
- (iii) Jedes Chloridanion trägt eine Ladung von  $-1$  bei, daher beträgt die „Gesamt“-Ladung auf beiden Mo-Atomen  $-4 - (8 \times -1) = +4$ . Da hier zwei Mo-Atome pro Komplexanion vorhanden sind, beträgt der formale Oxidationszustand des Mo  $+ \frac{4}{2} = +2$ , und somit ist die Aussage falsch.
- (iv) Die Quelle des Amidinats (der neue Ligand) hat nur ein Lithiumkation pro Formeleinheit. Daher kann abgeleitet werden, dass das Amidinat eine formale Ladung von  $-1$  hat, was eine „Gesamt“-formale Ladung auf beiden Mo von  $-(-2) = +2$  ergibt. Da es zwei Mo-Atome im Anion des Komplexes gibt, beträgt der formale Oxidationszustand des Mo  $+ \frac{2}{2} = +1$ , was diese Aussage wahr macht.
- (v) Da der Oxidationszustand von Mo von +2 auf +1 sinkt, wird Mo reduziert.  $\text{KC}_8$  ist hier also das Reduktionsmittel, und diese Aussage ist falsch.

**Aufgabe L.3 (Ondřej Daněk): Thermale Dehydrierung**

Thermale Dehydrierung ist eine Reaktion die in der Industrie für die Produktion von Alkenen und Alkanen verwendet wird. Alkane werden dabei auf sehr hohe Temperaturen erhitzt und durch einen radikalischen Mechanismus, der unten dargestellt ist, werden Wasserstoff und die entsprechenden Alkene geformt. Du hast bereits beim

letztjährigen Chemistry Race gesehen, dass Bananen Kleinstmengen von Ethylen erzeugen. Leider ist die Gewinnung des Gases aus Bananen nicht für industrielle Maßstäbe geeignet.

In dieser Frage beschäftigen wir uns mit der Pyrolyse von Ethan, welche in der groß angelegten Herstellung von Ethylen Verwendung findet - eine Chemikalie mit außerordentlicher Bedeutung in der Herstellung von Polyethylen-Plastik. Alle der folgenden Reaktionen können mittels Reaktionsraten  $k_1$ - $k_5$  beschrieben werden:



Unter Verwendung dieser Konstanten und der Gleichgewichtsnäherung für die Konzentration der reaktiven radikalischen Spezies, berechne die Formel für die Rate der Ethylenformation. Vereinfache die Gleichungen mit der Annahme, dass  $k_1/k_3$  vernachlässigbar ist im Vergleich zu  $(k_1 k_4)/(k_3 k_5)$ .

---

### Lösung:

Von den Schritten der Propagation können wir leicht sehen, dass die Rate der Ethylenformation wie folgt lauten muss:

$$v = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5 \bullet].$$

Die Konzentration der Ethylradikale kann dann von der Gleichgewichtsnäherung (Annahme, dass die Konzentration der radikalischen Spezies sich mit der Zeit nicht ändert) hergeleitet werden:

$$\frac{d[\text{CH}_3 \bullet]}{dt} = 2 k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] - k_2 [\text{CH}_3 \bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] = 0.$$

Was wir umformen können zu:

$$[\text{CH}_3 \bullet] = 2 \frac{k_1}{k_2},$$

$$\frac{d[\text{H} \bullet]}{dt} = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5 \bullet] - k_4 [\text{H} \bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{H} \bullet] [\text{C}_2\text{H}_5 \bullet] = 0.$$

Was wiederum umgeformt werden kann zu:

$$[\text{H}\bullet] = \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}.$$

Diese zwei Konzentrationen können direkt in der Gleichgewichtsnäherung der Konzentration der Ethylradikale verwendet werden:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] + k_4 [\text{H}\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{H}\bullet] [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] = 0,$$

$$k_2 \left( 2 \frac{k_1}{k_2} \right) [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] + k_4 \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]} [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]} [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] = 0.$$

Umformen ergibt:

$$[\text{C}_2\text{H}_5\bullet] = \frac{2 k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}}{k_3 + k_5 \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\bullet] = \frac{\frac{2 k_1 k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 + 2 k_1 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}}{\frac{k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + 2 k_3 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\bullet] = \frac{2 k_1 k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 + 2 k_1 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6]}{k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + 2 k_3 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]}$$

$$0 = \left( 2 k_1 k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 + 2 k_1 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] - 2 k_3 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]^2 \right) / \left( k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] \right)$$

Da das Verhältnis gleich null ist, muss der Zähler selbst null sein:

$$2 k_1 k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 + 2 k_1 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 k_4 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] - 2 k_3 k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]^2 = 0.$$

Durch Multiplikation dieser Gleichung mit  $\frac{1}{-k_3 k_5}$  erhalten wir

$$0 = -\frac{2 k_1 k_4}{k_3 k_5} [\text{C}_2\text{H}_6]^2 - \frac{2 k_1}{k_3} [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{C}_2\text{H}_5\bullet] + 2 [\text{C}_2\text{H}_5\bullet]^2.$$



Hier können wir die Annahme aus der Angabe, dass  $k_1/k_3$  vernachlässigbar gegenüber  $(k_1 k_4)/(k_3 k_5)$  ist, was die Gleichung vereinfacht zu:

$$0 = -\frac{2 k_1 k_4}{k_3 k_5} [\text{C}_2\text{H}_6]^2 + 2 [\text{C}_2\text{H}_5 \bullet]^2 \Leftrightarrow [\text{C}_2\text{H}_5 \bullet]^2 = \frac{k_1 k_4}{k_3 k_5} [\text{C}_2\text{H}_6]^2$$

$$\Rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5 \bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_4}{k_3 k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6].$$

Zu guter Letzt können wir diese Formel für stationäre Konzentration der Ethylradikale in die Ratengleichung, die wir zu Beginn der Lösung hergeleitet haben, einsetzen, um die endgültig Lösung zu erhalten:

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_4}{k_3 k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6].$$

### Aufgabe L.4 (Nathaniel Loh): Clusterverbindungen des Bors

Bor bildet mit Wasserstoff clusterverbindungen mit der Form eines konvexen Deltaeders. Ein Deltaeder ist ein Polyeder bei dem alle Flächen gleichgroße Dreiecke sind. Es gibt nur einen möglichen Deltaeder für Deltaeder mit 4 bis 10 Eckpunkten, und ebenfalls für Deltaeder mit 12 Eckpunkten.

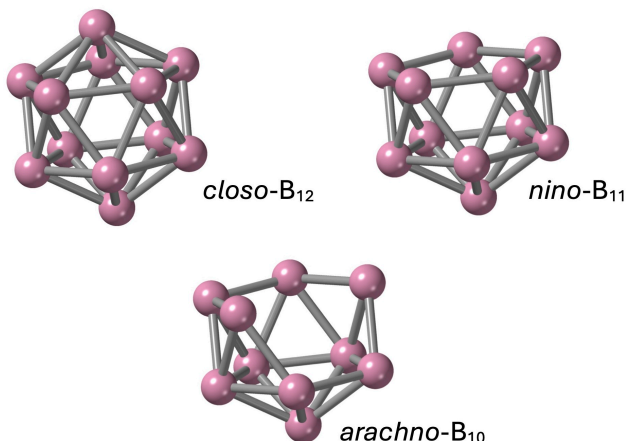
*closo*-B<sub>n</sub> cluster bilden Deltaeder mit  $n$  Eckpunkten an denen die Boratome sitzen, die Kanten welche die Eckpunkte verbinden sind B-B Bindungen. *nido*-B<sub>n</sub> Aggregate haben dieselbe Geometrie wie *closo*-B<sub>n+1</sub> Aggregate minus einem der Eckpunkte. *arachno*-B<sub>n</sub> Aggregate haben dieselbe Geometrie wie *nido*-B<sub>n+1</sub> minus einem weiteren Eckpunkt.

Im allgemeinen wird das Boratom mit der höchsten Anzahl an Bindungen in der *closo* Struktur entfernt um die *nido* Struktur zu bilden. Ein benachbartes Boratom wird entfernt, um aus der *nido* Struktur die *arachno* Struktur zu bilden. Zum Beispiel ist die *closo*-B<sub>12</sub> Struktur ein Ikosaeder, die *nido*-B<sub>11</sub> Struktur ein Ikosaeder von dem ein Eckpunkt entfernt wurde, und die *arachno*-B<sub>10</sub> Struktur ein Ikosaeder bei dem zwei Eckpunkte entfernt wurden (Siehe Appendix für mehr Details).

Finde die Anzahl an Boratomen mit unterschiedlichen Bindungsverhältnissen (symmetrisch nicht-equivalenten Positionen) in den folgenden Strukturen.

a) *closo*-B<sub>5</sub>, b) *nido*-B<sub>5</sub> a c) *arachno*-B<sub>5</sub>?

Da die Anzahl an Wasserstoffatomen keinen Einfluss auf die Symmetrie der Borane hat spielen sie keine Rolle für die Bindungsverhältnissen. Gib **nur die Anzahl an verschiedenen Bindungsverhältnissen wieder**, keine Struktur muss gezeichnet werden.



---

### Lösung:

- a) *closo*-B<sub>5</sub>: Die Struktur ist eine dreieckige Bipyramide. Die drei äquatorialen Boratome welche zu beiden Pyramiden gehören haben dieselben Bindungsverhältnisse. Die beiden axialen Boratome sind zueinander äquivalent.

Insgesamt gibt es **2 verschiedene Bindungsverhältnisse** (nicht-äquivalente Positionen).

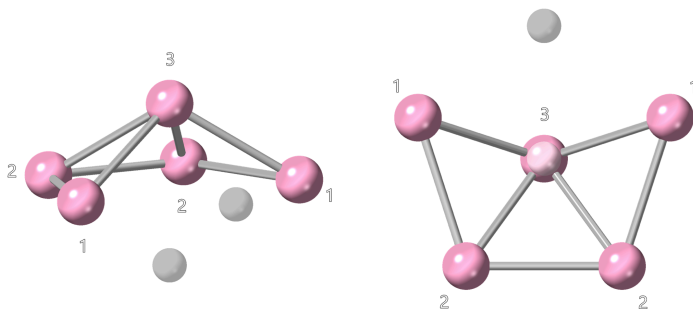
- b) *nido*-B<sub>5</sub>: Die Struktur ist ein Oktaeder, was einer quadratischen Bipyramide entspricht, minus einem Eckpunkt. Daraus ergibt sich eine quadratische Pyramide. Die vier Boratome der Pyramidengrundfläche haben dieselben Bindungsverhältnisse. Das Boratom an der Pyramidenspitze hat ein zweites Bindungsverhältnis.

Insgesamt gibt es **2 verschiedene Bindungsverhältnisse**.

- c) *arachno*-B<sub>5</sub>: Die Struktur ist eine pentagonale Bipyramide minus einem der Boratome an den Spitzen der Pyramide und einem der Boratome in der Ebene der Pyramidengrundfläche. Die resultierende Figur hat eine Symmetriachse entlang der Spitzen der Pyramide (von der eine weggenommen wurde) und

durch die Position des fehlenden Boratoms in der Ebene der Pyramide. Die beiden Boratome neben dem entfernten Boratom in der Ebene der Pyramide haben dasselbe Bindungsverhältnis. Die anderen beiden Boratome in der Ebene der Pyramide haben ein zweites Bindungsverhältnis. Das dritte Bindungsverhältnis hat das verbleibende Boratom an der Spitze der Pyramide. (In dem folgenden Bild ist die Struktur von vorne und von unten abgebildet).

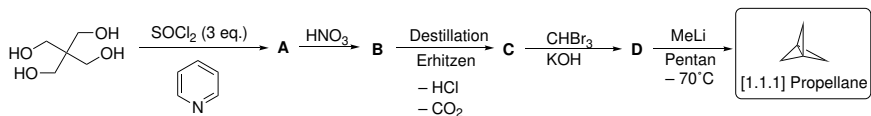
Insgesamt gibt es 3 **verschiedene Bindungsverhältnisse**.



### Aufgabe L.5 (Ondra Daněk): Ein kleiner Propeller

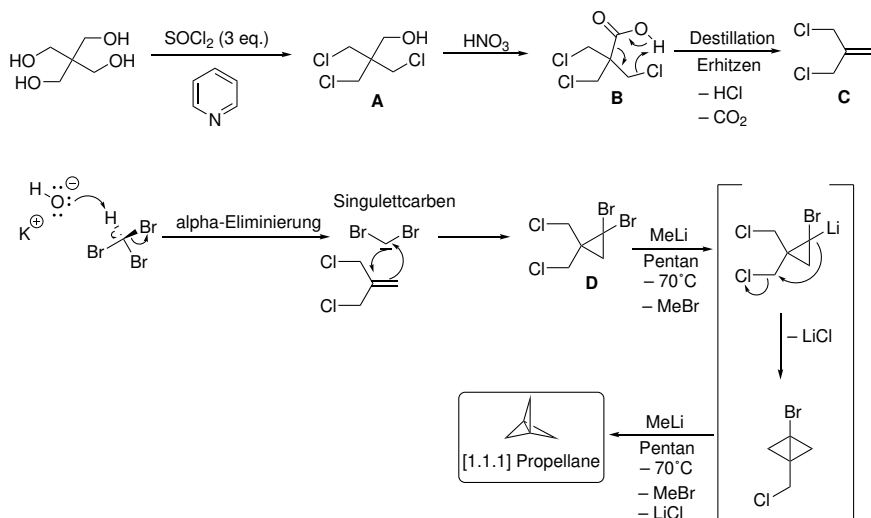
[1.1.1]Propellan ist ein stark gespannter Kohlenwasserstoff, der in vielerlei Hinsicht interessant ist. Potenzielle Nutzung findet er zur Einführung des [1.1.1]Bicyclopentan (BCP)-Motivs in arzneimittelähnliche Verbindungen, wobei BCP als Bioisostere eines para-substituierten Benzolrings wirken kann.

Die Synthese des [1.1.1]Propellans, das aus Pentaerythritol gewonnen wird, ist im folgenden Schema beschrieben: Zunächst wird Pentaerythritol mit drei Äquivalenten Thionylchlorid und Pyridin als Base behandelt. Das Hauptprodukt dieser Reaktion, **A**, wird dann mit Salpetersäure oxidiert und das resultierende Produkt **B** erfällt während der Destillation zu Produkt **C**,  $\text{CO}_2$  a  $\text{HCl}$ . Das isolierte Produkt **C** wird dann mit Bromoform und konzentrierter wässriger  $\text{KOH}$ -Lösung behandelt, wodurch in der Flasche ein dunkler Teer entsteht, aus dem Produkt **D** isoliert werden kann. Schließlich kann **D** durch Reaktion mit Methyl-Lithium in Pentan bei  $-70^\circ\text{C}$  in [1.1.1]Propellan umgewandelt werden. Zeichne die Strukturen der Zwischenprodukte **A-D**.



### Lösung:

Damit der Rest der Synthese sinnvoll ist, müssen im ersten Schritt nur drei der vier OH-Gruppen des Pentaerythritols durch Chlor ersetzt werden. Darauf kann geschlossen werden, da drei Äquivalente Thionylchlorid verwendet wurden. Die verbleibende OH-Gruppe in **A** wird dann mit Salpetersäure zur entsprechenden Carbonsäure oxidiert. Der Zerfall von **B** zu **C** kann durch einen pericyclischen Mechanismus erklärt werden, der im Lösungsschema dargestellt ist. Die Doppelbindung in **C** unterliegt in Gegenwart des in-situ generierten Dibromcarbenes einer Cyclopropanierung, wodurch **D** entsteht. Bei der Reaktion mit Methyl-Lithium erfolgt zunächst der Austausch des Metalls gegen das reaktivere Halogen (Brom), und das entstehende Alkyl-Lithium (in eckigen Klammern dargestellt). Dieses zyklisiert schnell durch eine intramolekulare  $S_N2$  Substitution mit Chlor als abgehender Gruppe. Diese gesamte Kaskade wiederholt sich dann mit dem zweiten Bromatom, wodurch das finale [1.1.1]Propellan entsteht.



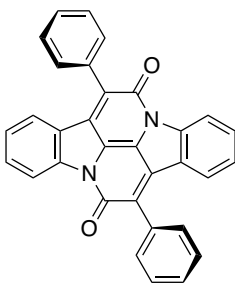
Die praktische Durchführung dieser gesamten Synthese zusammen mit einer weiteren

Reaktion von [1.1.1]Propellan könnt ihr in diesem Video auf YouTube sehen: <https://www.youtube.com/watch?v=iT1RvQuIyqE>

## Aufgabe L.6 (Saša Zaykov): Farbenfroh

Chemikerin Annika will einen rot fluoreszierende Farbstoff synthetisieren. In alter Büchern findet sie „Cibalackrot“, das zuerst von Gadiant Engi für die Schweizer Firma Ciba hergestellt wurde. Nachdem die Farbe einst dafür verwendet wurde Rennautos zu bemalen, scheint die Synthese relativ einfach zu sein. Der Farbstoff kann aus Indigo in zwei Schritten hergestellt werden.

Der Chemiker Jardik bezweifelt jedoch, dass diese Substanz rot sein wird. Er sagt: „Indigo ist blau-violett. Und wir haben gerade zwei verdrehte Phenylgruppen hinzugefügt, die nicht einmal zur Konjugation beitragen. Das kann keinen Unterschied machen!“



Annikas Augen leuchten auf. Sie, die sich gut mit den dunklen Ecken von Quantenchemie auskennt, beschließt Jardiks Hypothese zu testen. Sie weiß, dass die Licht absorbierenden Elektronen sich relativ frei über das  $\pi$ -System des Farbstoffs bewegen können. Jedoch stimmt sie Jardik zu, dass die Phenylgruppen nicht an der Konjugation teilnehmen.

Sie fährt mit ihrer Analyse fort: „Jede Doppelbindung im  $\pi$ -System stellt zwei Elektronen zur Verfügung und die Stickstoffatome stellen auch jeweils zwei. Wir ignorieren die Phenylgruppen. Nachdem die Moleküle ansonsten planar sind, kann die freie Bewegung der Elektronen durch ein zweidimensionales, rechteckiges, unendliches Potential approximiert werden.“

„Ein Potential? Wie groß ist es?“, fragt Jardik verwirrt.

„So groß“, sagt Annika und zeigt im Diagramm auf die längere Seite des Moleküls, die von links nach rechts durch die zentrale Doppelbindung verläuft. „Ich

nenne diese Seite  $x$ . Ich schätze  $x$ , indem ich die bekannte Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffen in Benzen,  $1,4 \text{ \AA}$  benütze. Die Distanz zwischen der Ecke des Benzenrings und der Spitze des angrenzenden Pyrrolidinrings ist ungefähr 1,5 mal die Länge der Benzenbindung.“

Sie fährt fort: „Und die zentrale Doppelbindung ist äquivalent zur Benzenbindung, also  $1,4 \text{ \AA}$ . Das heißt, es ist definitiv delokalisiert.“

Jardik beginnt langsam zu verstehen und fragt: „Was ist mit der zweiten Dimension?“

Annika winkt mit ihrer Hand und sagt: „Das ist ungefähr die Hälfte der langen Seite. Ich nenne sie  $y$ . Zur Sicherheit gebe ich 5% auf beiden Seiten dazu, nachdem das Elektron nicht am Ende des Moleküls stehen bleiben wird.“ Annika beginnt beherzt die Lösung für die Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse  $m$  in einen 2D Potential und die Energie der Elektronenzustände niederzuschreiben:

$$E(n_x, n_y) = \frac{h^2}{8m} \times \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right),$$

wo  $L$  die Dimensionen des Potentials und  $n$  die Quantenzahlen der Zustände, analog zu Atomzuständen, sind.

Durch Lösen der Gleichung bekommt Annika die Reihenfolge der Energieniveaus, die sie in ein Diagramm einzeichnet und mit Elektronen entsprechend der bekannten Regeln besetzt. Sie hat nicht vergessen, dass ein Elektron zwei mögliche Spinzustände haben kann. Die Absorption von Licht erfolgt über den Übergang eines Elektrons von einem Niveau zu einem anderen durch die Energie eines Lichtteilchens oder Photons. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Niveaus entspricht der absorbierten Wellenlänge. In diesem Model darf sich während des Elektronenübergangs nur eine Quantenzahl verändern.

Welche Wellenlänge [**nm**] des *sichtbaren Lichts* wird das Molekül Cibalackrot in diesem Model absorbieren?

---

### Lösung:

Die Gleichung für die Energie der Elektronwellenfunktionen kann vereinfacht werden zu:

$$E(n_x, n_y) = \text{Konstante} \times (n_x^2 + 4n_y^2)$$

Davon können wir ein Verhältnis der Energie zu den Quantenzahlen ableiten. Wir wissen außerdem, dass der zentrale Teil von Cibalackrot (der Teil ohne Phenylgruppen) 13 Paare von  $\pi$ -Elektronen enthält.

Wir finden das höchste besetzte Elektronenorbital mit den Quantenzahlen (3,3)

durch das Zeichen der ersten 14 Orbitale eines 2D rechteckigen, unendlichen Potentials. Direkt darüber ist das Orbital (4,3), das das erste ist, in dem nur eine Quantenzahl sich ändert, wodurch der Elektronenübergang erlaubt ist.

Als nächstes berechnen wir die Länge der Cibalackrot-Moleküls entlang der  $x$ -Achse:

$$\begin{aligned}L_x &= 1,05 \times (4 \times \cos(\frac{\pi}{6}) \times 1,4 + 4 \times 1,4) \\ &= 1,05 \times (4,84 + 5,6) \\ &\approx 11 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Die zweite Länge ist daher etwa  $5,5 \text{ \AA}$ . Das Einsetzen dieser Werte in die ursprüngliche Gleichung ergibt eine Energiedifferenz von ungefähr  $2,18 \text{ eV}$ :

$$E(4, 3) = 16,13 \text{ eV}$$

$$E(3, 3) = 13,95 \text{ eV}$$

Die entsprechende Wellenlänge kann dann über die folgende Gleichung berechnet werden:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \approx 560 \text{ nm}$$

Der Autor erkennt, dass diese Lösung eine signifikante Vereinfachung darstellt. Das Ergebnis, das überraschend gut mit den experimentellen Werten<sup>4</sup> übereinstimmt, kommt nicht aufgrund der Richtigkeit und Präzision der Theorie zustande. Vielmehr ist es ein Resultat von vielen „Feinanpassungen“ von Konstanten und einer großen Portion Glück.

---

<sup>4</sup>Ryerson, Joseph L., et al. "Structure and photophysics of indigoids for singlet fission: Cibalackrot." *The Journal of Chemical Physics* 151.18 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5121863>

**Die Aufgaben wurden erstellt, geschrieben,  
überprüft und bearbeitet von:**

Adam Jaroš	Patrik Lanz
Adam Přádá	Pavĺína Muchová
Adam Tywoniak	Petr Linhart
Agustin Lorusso	Quyll Pavlakovic
Alexandr Zaykov	Rostislav Huňa
Alexandros Terzopoulos	Sam Holmes
Clare Rees-Zimmerman	Stanislav Chvĺla
Daniel Čičovský	Supatpong Juntarawatt
Filip Hůlek	Štěpán Novák
Jakub Sochor	Tadeáš Grabic
Jan Hruběš	Tatiana Nemirovich
Jiří Ledvinka	Terezie Císarřová
Lukáš Tabery	Tomáš Heger
Martim Rodrigo Gouveia Pereira	Tomáš Marný
Martin Balouch	Vojtěch Laitl
Martin Nováček	Vít Turčín
Miroslava Novoveská	Yeha Lee
Nathaniel Loh	Zev Armour-Garb
Neil Waterson	Zuzana Hybnerová
Ondřej Daněk	Zuzana Zápotocká

*Auf Wunsch der meisten Autoren werden ihre akademischen Titel nicht aufgeführt.*

Erstellt in X<sub>T</sub>L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X mit dem natsci-Package von Adam Přádá:  
<https://github.com/adamprada/natsci>



## Danksagung

Chemistry Race 2025 wurde organisiert von

- der Chemisch-Technologischen Fakultät der Universität Pardubice,
- dem Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge,
- dem Institute of Science and Technology Austria
- der Rugby School
- dem Verein Alumni scientiae Bohemicae, z.s.,

mit der Unterstützung von Explosia, a.s., Zentiva Group, a.s., und dem Ministerium für Bildung, Jugend und Sport der Tschechischen Republik.



<https://fcht.upce.cz/>



Yusuf Hamied  
Department of Chemistry

<https://www.ch.cam.ac.uk/>



<http://chemiklani.cz/>  
<http://chemistryrace.com/>



<https://ista.ac.at/>



RUGBY SCHOOL

<https://www.rugbyschool.co.uk/>



<http://www.czechscience.cz/>



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

<https://msmt.gov.cz/>



<https://explosia.cz/>



<https://www.zentiva.cz/>

Bitte melden Sie eventuelle Fehler an [adam.prada@ista.ac.at](mailto:adam.prada@ista.ac.at).



