

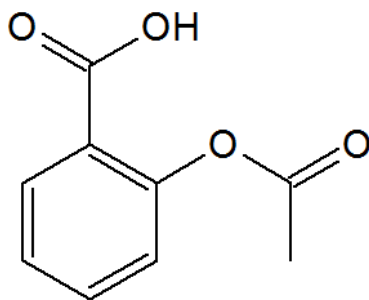
### Aufgabe 1. Analytische Chemie (8 P)

In die Notaufnahme der örtlichen Klinik ist ein Patient mit Vergiftungssymptomen eingeliefert worden. Von den Angehörigen erfahren Sie als diensthabender Toxikologe, dass neben dem Patienten am Boden eine Packung mit der Aufschrift ASS-500 gefunden wurde. ASS ist eine Abkürzung für Acetylsalicylsäure. Weiterhin besteht laut Angehörigen die Möglichkeit, dass der Patient das Abführmittel Bombolin® gleichzeitig eingenommen hat, wovon medizinisch dringend abgeraten wird. Wenn beide Medikamente zusammen eingenommen werden, führt dies zu einem gefährlichen Bluthochdruck sowie inneren Blutungen (=Lebensgefahr!). Sie stehen also unter grossem Zeitdruck!

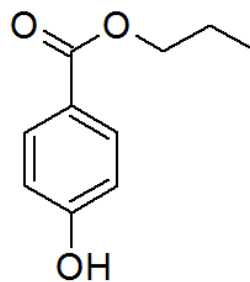
Das unten abgebildete NMR-Spektrum ist von einer Probe des Mageninhaltes aufgenommen, darunter sind die Beispielstrukturen für den Wirkstoff in ASS-500 sowie für den in Bombolin®.

- 1.1 Zur Quantifizierung der aufgenommenen Giftmenge müssen Sie den Mageninhalt mit einem chromatographischen Trennverfahren analysieren. Zeichnen und beschriften Sie ein ideales Chromatogramm für den Fall, dass nur eine Substanz in hoher Konzentration vorhanden wäre. Wie geht man vor, wenn man die exakte Menge dieser Substanz ermitteln muss? (2 P)
- 1.2 Ihr Assistent übergibt Ihnen das unten stehende NMR-Spektrum. Geben Sie für beide Substanzen eine tabellarische Liste der möglichen Signale an (in Form von „Fachbegriff für Signalform / „Integralwert“ und entscheiden Sie sich für eine Struktur, die eineindeutig zu dem Spektrum passt und begründen Sie dies mit mehr als einem Argument. (4 P)
- 1.3 Als fachlich weithin hochgeschätzter Toxikologe nehmen Sie es ganz genau und überprüfen die ASS-500-Packung. Dabei fällt Ihnen beim Herausdrücken einer noch vorhandenen Tablette aus der Verpackung ein stechender Geruch auf, der Sie sofort an eine sehr häufig in der Küche verwendete Flüssigkeit erinnert. Nennen Sie diese Verbindung und erläutern Sie, welche Reaktion wohl in der Tablettenpackung stattgefunden hat (Fachbegriff!). (2 P)

Beispielstrukturen:

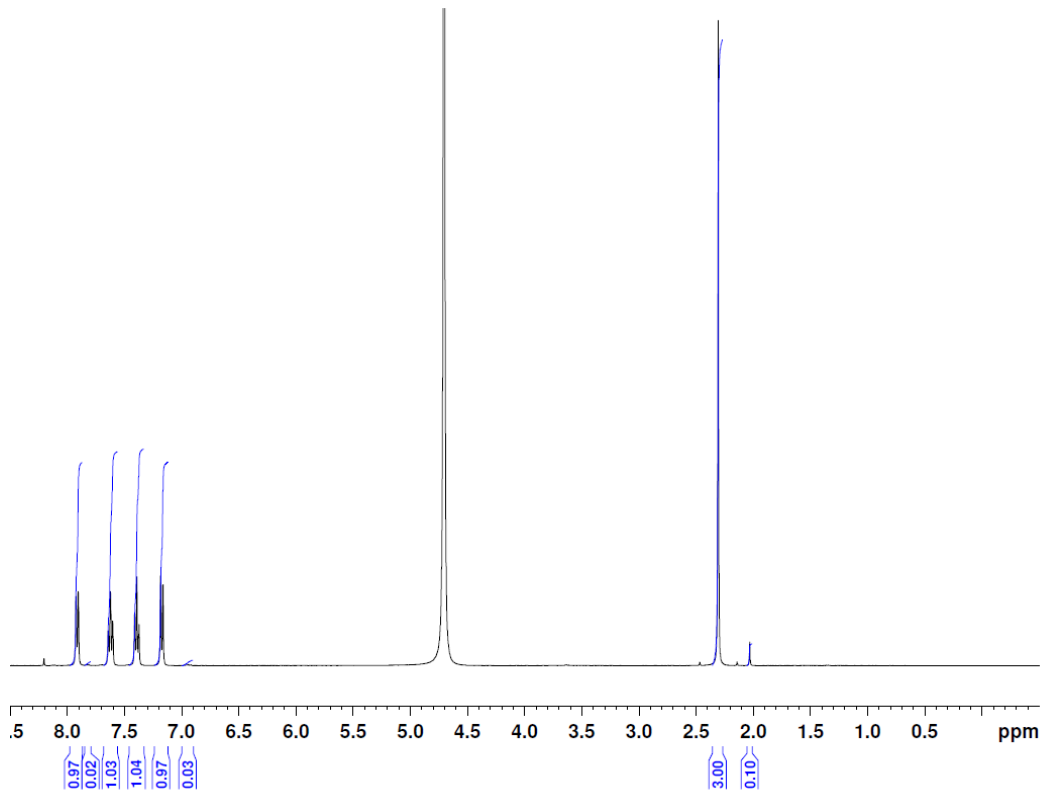


ASS-500 Wirkstoff

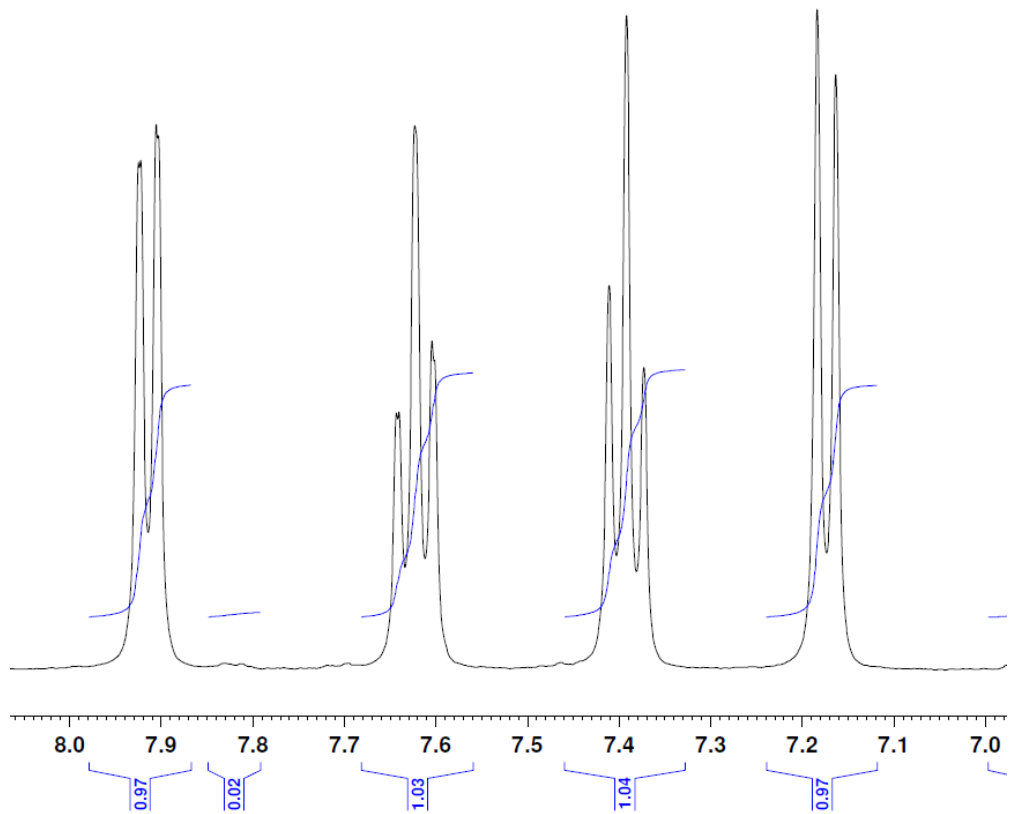


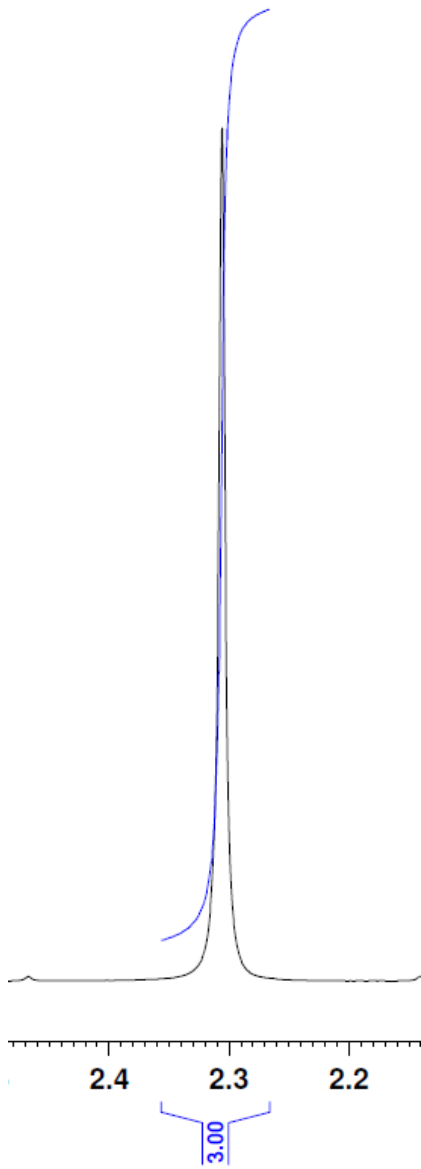
Bombolin®-Wirkstoff

NMR-Spektrum vom Mageninhalt



Anmerkung: Signal bei 4.7 ppm Integration 0.997

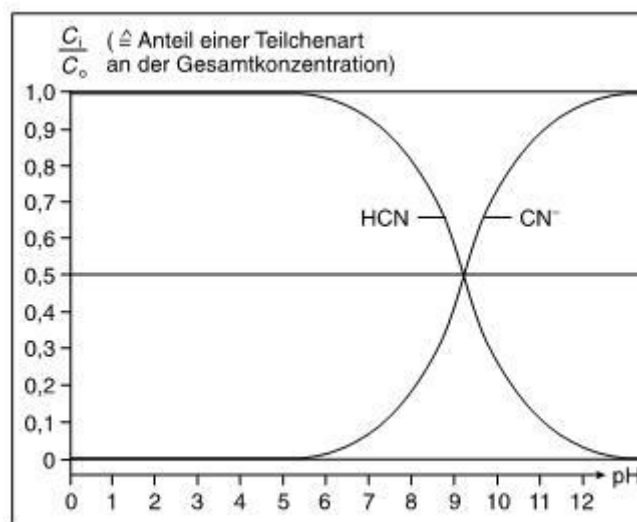




**Aufgabe 2. Säuren & Basen (8 Punkte)**

Blausäure (Cyanwasserstoff, HCN) ist in reinem Zustand eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit. An der Luft verdampft Blausäure recht schnell, was wegen ihrer enormen Giftigkeit zu beachten ist. Die Dämpfe riechen intensiv nach Bittermandel, aber nicht jeder Mensch nimmt diesen Geruch wahr. Bereits 50 mg Blausäure sind tödlich, was zu einem häufigen „Einsatz“ bei Giftmorden geführt hat. Dort kommt meist das Salz Kaliumcyanid zu Einsatz, auch Zyankali genannt.

- 2.1 Vergleichen Sie die Freisetzungsreaktion von Blausäure aus Kaliumcyanid in wässriger Lösung (entionisiertes Wasser aus dem Labor) und im Magen. Gehen Sie dabei auch auf die Lage der Gleichgewichte ein, geben Sie die Aggregatzustände an. (2 P)
- 2.2 Formulieren Sie das Protolysengleichgewicht der Blausäure in Form einer entsprechenden vollständigen Gleichung. (1 P)
- 2.3 Berechnen Sie den pH-Wert einer Blausäure-Lösung mit der Anfangskonzentration  $c_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ . Beachten Sie, dass hier die Berechnungsformel für schwache Säuren zur Anwendung kommt (siehe Formelanhang). (1 P)
- 2.4 In der Insektenkunde verwendet man sog. Tötungsgläser. In ihnen befindet sich etwas Kaliumcyanid in einer Gipsschicht. Die Insekten sterben entsprechend an einer Blausäure-Vergiftung. Diese bildet sich durch Umsetzung von Kaliumcyanid mit Kohlensäure, die aus Kohlendioxid und dem Wasserdampf der Luft entsteht. Die Kohlensäure-Lösung hat unter diesen Bedingungen einen pH von 5.6.
  - 2.4.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Entstehung von Kohlensäure und danach der Umsetzung von Kaliumcyanid mit Kohlensäure in wässriger Lösung. (2 P)
  - 2.4.2 Entnehmen Sie aus dem unten angeführtem pH-Diagramm der Blausäure die Zusammensetzung des wässrigen Blausäure-Systems bei  $\text{pH}=5.6$  und stellen Sie Überlegungen an hinsichtlich der Zusammensetzung des darüber liegenden Gasraums. (1P)



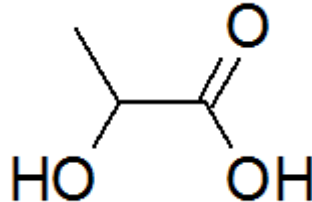
**pH-Diagramm der Blausäure**

- 2.4.3 Warum kann man sagen, dass die Insekten bei der Erzeugung des Blausäure-Gases beteiligt sind? (1 P)

### Aufgabe 3. Organische Reaktionsmechanismen (9 Punkte)

Aufgrund absehbarer Verknappung der Rohölreserven sind weltweit Forscher intensiv auf der Suche nach neuen Monomeren für Kunststoffe, die sich aus biotechnologischen Quellen erschliessen lassen (z.B. entsprechende Pilzkulturen).

Polymilchsäure erscheint ein aussichtsreicher Kandidat, was Verfügbarkeit und Herstellungskosten anbelangt. Ein weiterer wichtiger Pluspunkt ist die Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit, so zerfallen z.B. Tragtaschen aus Polylactid (Bio-Flex 467 F) im Erdreich nach einer gewissen Zeit zu Humus.



Struktur Monomeres von Polylactid:

- 3.1. Das Milchsäuremolekül weist eine bestimmte Form der Isomerie auf. Geben Sie den Fachbegriff dazu an, die Anzahl möglicher derartiger Isomere und machen in der auf Ihr Antwortblatt abgezeichneten Strukturformel entsprechende Markierung(en). (1 P)
- 3.2. Milchsäure weist offenbar Säureeigenschaften auf. Erklären Sie diese Eigenschaft anhand der Molekülstruktur (Fachbegriffe / Reaktionsgleichung!). (2 P)
- 3.3 Zeichnen Sie einen Ausschnitt aus der Molekülkette des Polylactids aus 3 Molekülen Milchsäure und kennzeichnen Sie die Repetiereinheit entsprechend. (2 P)
- 3.4. Stellen Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus auf für den unter Säurekatalyse erfolgenden Zusammenschluss von zwei Monomeren in Form von Lewisformeln (Valenzstrichformeln). Geben Sie den Namen des Mechanismus an, zeichnen Sie Elektronenverschiebungspfeile; Polarisierungen; Formalladungen ein. (4 P)

**Aufgabe 4. Reaktion und Energie (9 Punkte)**

Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) lässt sich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen und als Brennstoff nutzen. Wie hoch ist die Reaktionsenthalpie für Methanol pro kg Brennstoff? Zur Beantwortung dieser Frage sind die folgenden Teilaufgaben zu lösen:

- 4.1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung. (0.5 P)
- 4.2. Berechnen Sie die Verbrennungsenthalpie pro kg gasförmigen Brennstoffes mit Hilfe der **Bindungsenthalpien**. (3 P)
- 4.3. Wird der Treibstoff in einer Brennstoffzelle benützt, ist die Spannung ( $\Delta E$ ) direkt proportional zur freien Enthalpieänderung dieser Reaktion. Es gilt:  $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ , wobei  $z$  = der Anzahl pro umgesetztes Methanol übertragener Elektronen entspricht.  $F$  ist Faraday-Konstante = 96485,3 C/mol,  $\Delta G$  ist die Änderung der freien Enthalpie in J/mol und  $\Delta E$  die Zellspannung in Volt.

Welche Spannung könnte mit einer Methanol-Brennstoffzelle unter Standardbedingungen (Annahme: Methanol ist gasförmig) erreicht werden?

- 4.3.1 Bestimmen Sie mit Hilfe der Oxidationszahlen die Anzahl der Elektronen, welche beim Umsatz eines Methanolmoleküls fließen. (1.5 P)
- 4.3.2 Berechnen Sie die freie Reaktionsenthalpie pro mol Methanol unter Bezug des Zwischenresultats aus 4.2. (3 P)
- 4.3.3 Bestimmen Sie die gesuchte Spannung mit Hilfe der Gleichung  $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ . (1 P)

### Aufgabe 5. Quantenchemie (9 Punkte)

Vorbemerkung: Leitfähigkeit in Metallen bedingt, dass Elektronen durch leichte Anregung (Energiezufuhr für die Beschleunigung des Elektrons) in ein energetisch höher liegendes MO verschoben werden können.

Bei höheren Temperaturen wurde in Natriumdampf das „Molekül“  $\text{Na}_2$  nachgewiesen.

- 5.1. Zeichnen Sie ein mögliches Korrelationsdiagramm, beinhaltend die beiden Energieniveauschemen der Atomorbitale von zwei isolierten Natriumatomen und das daraus resultierende MO-Schema des Moleküls  $\text{Na}_2$ . Beschriften Sie alle Orbitale und besetzen Sie sie mit Elektronen. (4 P)
- 5.2. Wie kann aus dem MO-Schema abgeleitet werden, dass ein Molekül  $\text{Na}_2$  existieren kann? (1 P)
- 5.3. Was kann aus dem MO-Schema bezüglich einer möglichen Existenz eines Ions  $\text{Na}_2^{2+}$  abgeleitet werden? (1 P)
- 5.4. Das Molekül  $\text{Na}_2$  wäre –sofern das Adjektiv bei einem so kleinen „Kristall“ noch sinnvoll ist– wahrscheinlich nicht oder nur schlecht leitfähig. Wie könnte dieser Befund mit dem MO-Schema energetisch interpretiert werden? (1 P)
- 5.5. Was wäre im MO-Schema eines sehr viele Teilchen umfassenden  $\text{Na}_\infty$ -Kristall anders, so dass dieser leitfähig wäre? (2 P)

**Aufgabe 6. Biochemie/Stoffwechsel (7 Punkte)**

|   |   | $E^0$ (V) |
|---|---|-----------|
| $\text{NAD}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$                  | → $\text{NADH}/\text{H}^+$                | -0.320    |
| $\text{NADH dehydrogenase (FMN)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | → $\text{NADH dehydrogenase (FMNH}_2)$    | -0.30     |
| $\text{FAD} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$                    | → $\text{FADH}_2$                         | -0.180    |
| $\text{Ubiquinon} + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-$               | → $\text{Ubiquinol}$                      | 0.045     |
| $\text{Cytochrom b (Fe}^{3+}) + \text{e}^-$                   | → $\text{Cytochrom b (Fe}^{2+})$          | 0.077     |
| $\text{Cytochrom c}_1 (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^-$          | → $\text{Cytochrom c}_1 (\text{Fe}^{2+})$ | 0.22      |
| $\text{Cytochrom c (Fe}^{3+}) + \text{e}^-$                   | → $\text{Cytochrom c (Fe}^{2+})$          | 0.254     |
| $\text{Cytochrom a (Fe}^{3+}) + \text{e}^-$                   | → $\text{Cytochrom a (Fe}^{2+})$          | 0.29      |
| $\text{Cytochrom a}_3 (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^-$          | → $\text{Cytochrom a}_3 (\text{Fe}^{2+})$ | 0.55      |
| $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-$         | → $\text{H}_2\text{O}$                    | 0.816     |

Tabelle zu Aufgabe 6.

- 6.1. Was bedeutet die Schreibweise  $\text{NADH}/\text{H}^+$  (s. grau hinterlegte Zeile)? (1 P)
- 6.2. Welche Bedeutung hat das Paar  $\text{NAD}^+ - \text{NADH}/\text{H}^+$  für den Stoffwechsel? Welches andere Paar in der obigen Tabelle hat eine ähnliche Bedeutung? Welches der beiden Paare ist energetisch gesehen vorteilhafter? (2 P)
- 6.3. Was stellt die obige Tabelle dar? Erläutern Sie in wenigen Sätzen unter Verwendung von Fachbegriffen in welchem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel die obige Tabelle zu sehen ist und wie im angesprochenen Prozess Energie aus  $\text{NADH}/\text{H}^+$  gewonnen und in welcher Form sie gewonnen wird. (4 P)



## Lösungserwartung Aufgabe 1.

### Teilaufgabe 1.1

#### 1 P

Zeichnung Gausspeak; Beschriftung Peakfläche und Retentionszeit

#### 1 P

Quantitative Ergebnisse, wenn man mit Referenzsubstanz in gesonderten Läufen Peakflächen mit bekannten Einwaagen ermittelt.

### Teilaufgabe 1.2

#### 1.5 P

##### Struktur ASS-500/Acetylsalicylsäure

5 verschiedene Signalumgebungen

Beginnend von der OH-Gruppe(=A) über den Ring im Uhrzeigersinn (ppm-Angaben von den SUS NICHT verlangt, hier nur zur Kontrolle der Brauchbarkeit des NMR-Spektrums)

|   |                                       |             |
|---|---------------------------------------|-------------|
| A | Singulett (Integrationsignal für 1 H) | ca. 4.7 ppm |
| B | Duplett (Integrationsignal für 1 H)   | ca. 7.9 ppm |
| C | Triplett (Integrationsignal für 1 H)  | ca. 7.6 ppm |
| D | Triplett (Integrationsignal für 1 H)  | ca. 7.4 ppm |
| E | Duplett (Integrationsignal für 1 H)   | ca. 7.2 ppm |
| F | Singulett (Integrationsignal für 3 H) | ca. 2.3 ppm |

#### 1.5 P

##### Struktur Bombolin-Wirkstoff (Propyl-4-hydroxybenzoat E 216)

6 verschiedene Signalumgebungen

Beginnend von der OH-Gruppe(=A) in Position 4 über den Ring im Uhrzeigersinn (Auflistung / ppm-Angaben von den SUS NICHT verlangt, hier nur zur Kontrolle der Brauchbarkeit des NMR-Spektrums)

|   |   |              |
|---|---|--------------|
| A | Singulett (Integrationsignal für 1 H)                           | ca. 10.3 ppm |
| B | Duplett für H's in Position 3 und 5 (Integrationsignal für 2 H) | ca. 6.8 ppm  |
| C | Duplett für H's in Position 2 und 6 (Integrationsignal für 2 H) | ca. 7.8 ppm  |
| D | Triplett (Integrationsignal für 2 H)                            | ca. 4.1 ppm  |
| E | Sextett (Integrationsignal für 2 H)                             | ca. 1.8 ppm  |
| F | Triplett (Integrationsignal für 3 H)                            | ca. 1.2 ppm  |

#### 1 P

Erwartungsbild: Begründung, dass vorgelegtes NMR-Spektrum 5 Signale (=chemische Umgebungen von H's) anzeigt, wohingegen für Bombolin 6 Signale zu erwarten wären.

Sowie: Bombolin ergäbe ein Sextett, das auf gar keinen Fall beim Aspirin vorkommt.

## Teilaufgabe 1.3

**1 P**

Stechender Geruch kommt von Essigsäure

**1 P**

Acetylsalicylsäure kann (bei längerer Lagerung) hydrolysieren zu Salicylsäure und Essigsäure.

## Lösungserwartung Aufgabe 2.

### Teilaufgabe 2.1

**1 P**

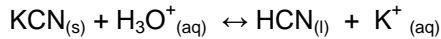
Reaktion mit entionisiertem Wasser:



GW stark auf Eduktseite, da Hydroxidion stärkste Base in wässriger Lösung

**1 P**

Reaktion im Magen (Magensäure = HCl !):



GW stark auf Produktseite, da Hydroxoniumion stärkste Säure in wässriger Lösung

### Teilaufgabe 2.2

**1 P**



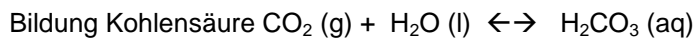
### Teilaufgabe 2.3

**1 P**

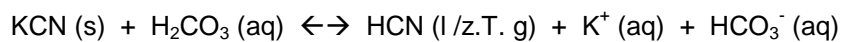
pH = 5.1

### Teilaufgabe 2.4.1

**1 P**



**1 P**



### Teilaufgabe 2.4.2

**1 P**

Bei pH 5.6 ist Blausäure kaum protolysiert. Zwischen der Lösung und dem darüber befindlichen Gasraum bildet sich ein Gleichgewicht, ein Teil Blausäure ist also jeweils im Dampfraum bzw. in der Lösung.

### Teilaufgabe 2.4.3

**1 P**

Insekten geben als Stoffwechselprodukt u.a. auch Kohlendioxid ab. Dadurch sind sie beteiligt an der Entstehung von Blausäure.

**Lösungserwartung Aufgabe 3.**

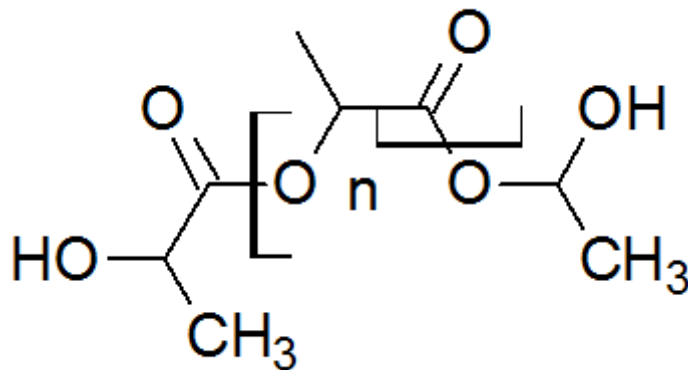
3.1 **1 P** Stereoisomerie / Chiralität / chirales Molekül / 2 Isomere

**1 P** Kennzeichnung chirales C-Atom im Molekül

3.2 **1 P** Angabe des sauren Protons in der Carboxygruppe

**1 P** Protolysegleichung mit Wasser / Gleichgewichtspfeil

3.3 **2 P** für Skizze



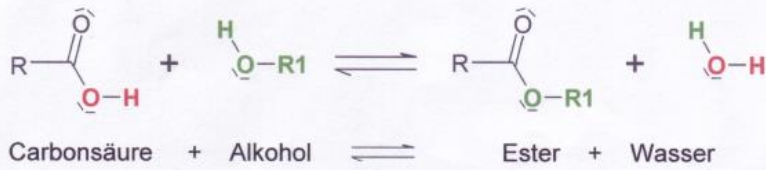
3.4 **1 P** Name des Reaktionsmechanismus: Esterkondensation oder Polykondensation

konz. Schwefelsäure (als Katalysator und Wasser-entziehendes Agens)

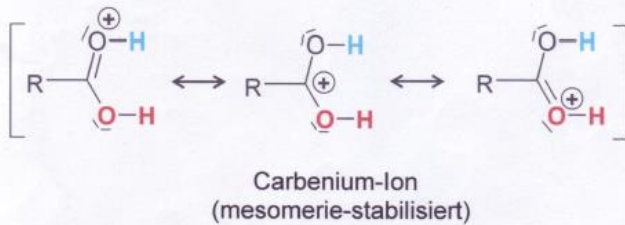
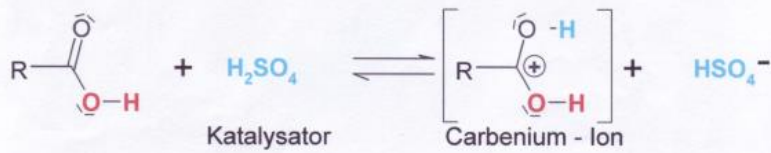
**2 P** für korrekte Lewisformeln gemäss folgendem Schema

## Reaktionsmechanismus: Veresterung

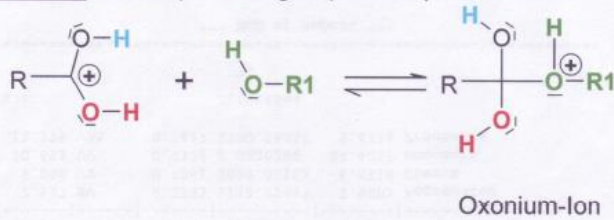
### Übersicht



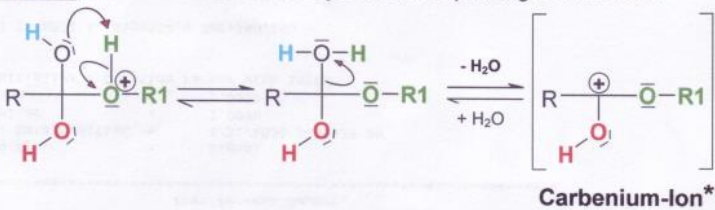
### 1. Schritt: Protonierung der Carbonylgruppe (Polarisierung)



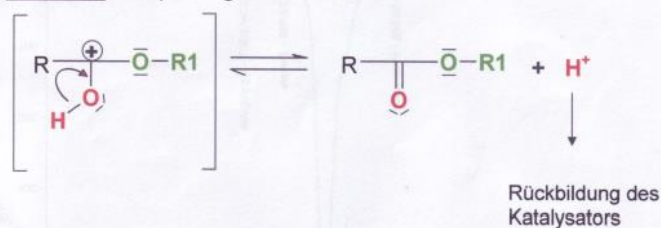
### 2. Schritt: Nucleophiler Angriff (Addition) des Alkohols



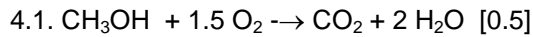
### 3. Schritt: Intramolekulare Protolyse und Abspaltung von Wasser



### 4. Schritt: Abspaltung eines H<sup>+</sup>-Ions



1 P für korrekte Elektronenverschiebungspfeile, Ladungen etc.

**Lösungserwartung Aufgabe 4. (9 Punkte)**


4.2. [3]

Reaktionsenthalpie Methanol (alle Werte in kJ/mol)

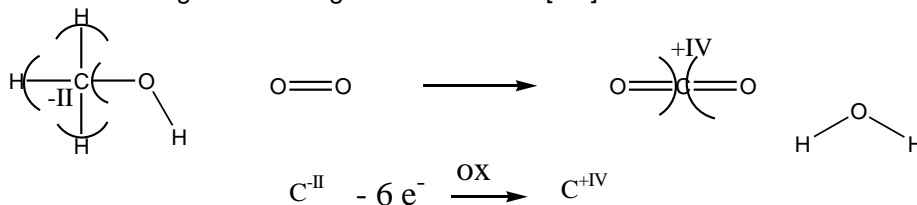
| Bindungs-spaltungen                  |              |        |       | Bindungs-bildungen      |              |        |       |
|--------------------------------------|--------------|--------|-------|-------------------------|--------------|--------|-------|
| Bindung                              | Bind.energie | Anzahl | Total | Bindung                 | Bind.energie | Anzahl | Total |
| C-H                                  | 415          | 3      | 1245  | C=O (CO <sub>2</sub> )  | -806         | 2      | -1612 |
| C-C                                  | 347          | 0      | 0     | O-H                     | -465         | 4      | -1860 |
| C-O                                  | 357          | 1      | 357   |                         |              |        |       |
| O-H                                  | 465          | 1      | 465   |                         |              |        |       |
| O=O                                  | 500          | 1.5    | 750   |                         |              |        |       |
| Summe Spaltungen = 2817              |              |        |       | Summe Bildungen = -3472 |              |        |       |
| Reaktionsenthalpie = -655 kJ pro mol |              |        |       |                         |              |        |       |

$$\begin{aligned} \text{Molekulargewicht} &= 32 \\ \text{Menge in Gramm} &= 1000 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Energie pro Masse} &= \mathbf{-20468.75} \text{ kJ pro 1000 g} \end{aligned}$$

4.3.

1. Bestimmung der übertragenen Elektronen [1.5]



2. Bestimmung der freien Enthalpieänderung [3]

| Molekül            | Entropie | Anzahl | Total  | Molekül          | Entropie | Anzahl | Total |
|--------------------|----------|--------|--------|------------------|----------|--------|-------|
| CH <sub>3</sub> OH | 0.24     | 1      | 0.24   | CO <sub>2</sub>  | 0.213    | 1      | 0.213 |
| O <sub>2</sub>     | 0.205    | 1.5    | 0.3075 | H <sub>2</sub> O | 0.189    | 2      | 0.378 |
|                    |          |        | 0.5475 |                  |          |        | 0.591 |

$$\begin{aligned} \text{Reaktionsentropie } \Delta S &= 0.0435 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

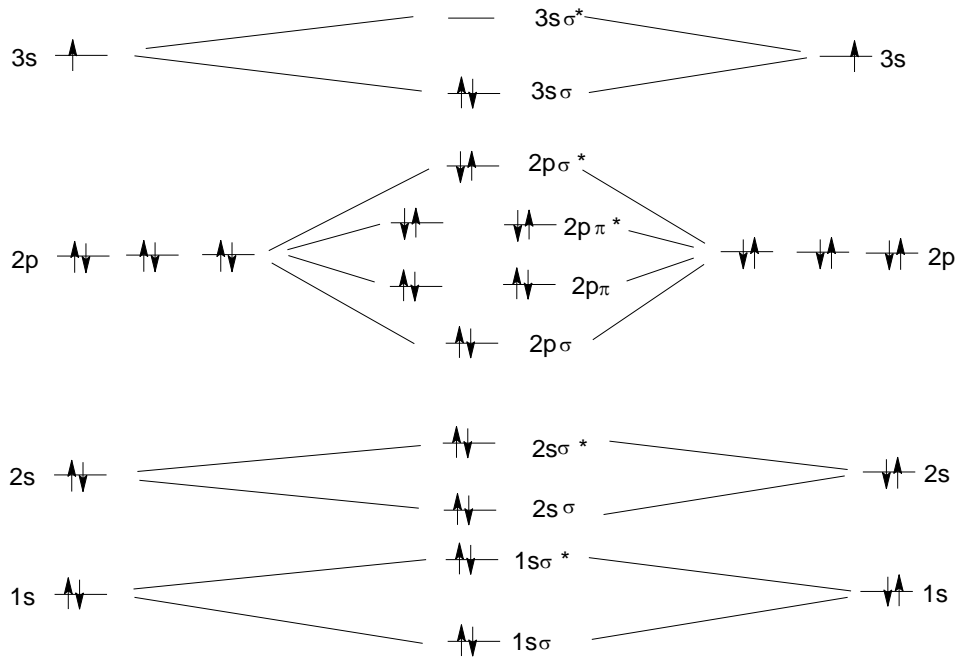
$$\text{Reaktionsenthalpie } \Delta H = -655 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Freie Reaktionsenthalpie } \Delta G = \Delta H - 298 \cdot \Delta S = -667.963 \text{ kJ/mol}$$

$$3. \Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad \text{oder} \quad \Delta E = \Delta G / (-z \cdot F) = -668000 \text{ J} / (-6 \cdot 96485 \text{ C/mol}) = 1.15 \text{ Volt} \quad [1]$$

**Lösungserwartung Aufgabe 5. (9 Punkte)**

5.1.



[4 Punkte für Reihenfolge AO, Korrelation, Besetzung, Beschriftung]

- 5.2. Das energetisch tiefer liegende bindende  $3s_{\sigma}$ -Orbital ist besetzt, das kompensierende  $3s_{\sigma}^*$  nicht. [1P]
- 5.3. Dieses würde nicht existieren können, da auch die antibindenden MO's der Hauptquantenzahl 2 alle besetzt sind und das  $3s_{\sigma}$ -Orbital als bindendes Orbital wegfällt. [1P]
- 5.4. Der Abstand zwischen  $3s_{\sigma}$ -Orbital und  $3s_{\sigma}^*$  ist zu gross, als dass Elektronen angeregt werden könnten. [1P]
- 5.5. Da die Linearkombination von vielen AO's zu MO's zu Bändern führt, wird der Abstand zwischen den einzelnen AO's der Bänder energetisch sehr klein. Praktisch jede Anregung wird möglich. Oder: Die Bildung der Bänder kann zu einer Überlappung von besetzten Bändern mit nicht besetzten Bändern führen, so dass auch deren MO's zugänglich werden. [2P]

**Lösungserwartung Aufgabe 6. (7 Punkte)**

- 6.1. Bei der Reduktion von  $\text{NAD}^+$  werden zwei Elektronen von zwei H-Atomen aufgenommen aber nur ein Wasserstoffkern. Der andere Wasserstoffkern wird als  $\text{H}^+$  in die Lösung entlassen. [1]
- 6.2. Es ist ein universeller Wasserstoffakzeptor und wird immer dort eingesetzt, wo Moleküle dehydriert werden müssen. Vergleichbar ist allenfalls  $\text{FAD-FADH}_2$ . Sein Elektrodenpotential ist aber positiver (weniger Elektronen spendefreudig), aus ihm kann weniger ATP gewonnen werden. [2]
- 6.3. Es ist eine Tabelle von Redoxpotentialen/Elektrodenpotentialen von Redoxpaaren, welche in der Atmungskette eine Rolle spielen.  
Bei diesem Prozess wird das negative Elektrodenpotential von  $\text{NADH}$  um die Elektronen über eine Kette von Redoxpartnern auf Sauerstoff zu übertragen, wo sich mit  $\text{H}^+$  zusammen Wasser bildet. Bei dieser Übertragung wird Energie der reduzierten Redoxpartnern genutzt um  $\text{H}^+$  durch die innere Mitochondrienmembran zu pumpen und im Zwischenmembranraum zu speichern. Der entstehende  $\text{H}^+$  Gradient/die entstehende Spannung wird genutzt um beim Rückfluss der Protonen durch eine ATPase/ATPSynthase ATP zu produzieren, das Molekül, das als universeller Energiespeicher gilt. [4]