

Lösungen zum Chemistry Race 2026



chemistryrace

9. 2. 2026

Aufgabe A.1 (Václav Verner): Elektronisch

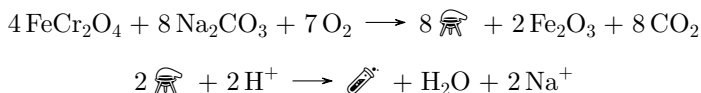
Wie viele Elektronen hat ein einzelnes (neutrales) Benzolmolekül?

Lösung:

Benzol hat die Formel C_6H_6 und die Anzahl der Elektronen ist äquivalent zu der Summe aller Protonen des Moleküls, was $6 \times 6 + 6 \times 1 = 42$ Elektronen für ein einzelnes Benzolmolekül ergibt.

Aufgabe A.2 (Supatpong Juntarawatt): Extraktion des Chroms

Chrom kommt in der Natur in verschiedenen Erzen vor, beispielsweise in Chromit ($FeCr_2O_4$). Um Chrom aus Chromit zu gewinnen, wird es zuerst unter basischen Bedingungen alkalisch geröstet und anschließend ausgelaugt. Durch Zugabe von Säure dimerisiert dann eine Chrom-Verbindung. Das Reaktionsschema ist unten dargestellt. Alle Reaktionsgleichungen sind ausgeglichen.



Finde die chemischen Formeln von 🧪 und 🧪.

Lösung:

Aus der ersten Gleichung ergibt sich, dass 8 Einheiten von 🧪 aus 8 Chrom-, 16 Natrium- und 32 Sauerstoffatomen bestehen müssen. Daher ist 🧪 Na_2CrO_4 .

Aus der zweiten Gleichung folgt, dass eine Einheit 🧪 2 Natrium-, 2 Chrom- und 7 Sauerstoffatome haben muss, also steht 🧪 für $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Aufgabe A.3 (Daniel Čičovský): Bengalisches Feuer

Ein beliebtes Schulexperiment ist das sogenannte „bengalische Feuer“. Sein Mechanismus beruht auf dem Hinzufügen eines Oxidationsmittels, ggf. einer flammenfärbenden Verbindung, zu einem Brennstoff.

Die Reaktion kann entweder durch eine Flamme oder durch die Zugabe einer weiteren Chemikalie initiiert werden. Ordne die einzelnen Chemikalien ihren Funktionen im Prozess zu.

- | | |
|---------------------|---------------------------------|
| 1. Brennstoff | A Stärke |
| 2. Oxidationsmittel | B Kaliumchlorat |
| 3. Flammenfärbung | C Kupfer(II)-chlorid |
| 4. Initiation | D Schwefelsäure (konzentrierte) |

Lösung:

Brennstoff: A. Stärke

Oxidationsmittel: B. Kaliumchlorat

Flammenfärbung: C. Kupfer(II)-chlorid

Initiation: D. Schwefelsäure (konzentrierte)

Aufgabe A.4 (Tatiana Nemirovich): Ziemlich schwer

Um wieviel ist ein Molekül D_2O schwerer im Vergleich zu H_2O ? Genaue Angabe in kg.

Lösung:

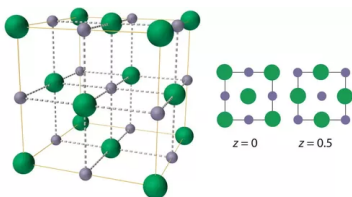
$3,35 \times 10^{-27}$ kg (zwei Neutronen Differenz)

Aufgabe A.5 (V. Verner, T. Nemirovich): Kristallographie

Das Bild zeigt das Kristallgitter von Kochsalz ($NaCl$). Man kann sehen, dass der Kristall die Geometrie eines anionischen flächenzentrierten Gitters mit unbesetzten tetraedrischen Lücken annimmt, während die Kationen oktaedrische Lücken besetzen. Die Koordinationszahl sowohl der Anionen als auch der Kationen in dieser Verbindung beträgt 6. Dieses Salz kristallisiert als farblose kubische Kristalle mit $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Ihre Aufgabe ist es, den Stoffmengenanteil Natriums in dieser Verbindung zu bestimmen. Zur Unterstützung stellen wir die folgenden Daten zur Verfügung. Die Dichte beträgt 2170 kg m^{-3} . Seine Löslichkeit in Ammoniak beträgt $21,5 \text{ g L}^{-1}$. $E(Na^+/Na)$

$= -2,71 \text{ V}$ und $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. Der Grundzustand von Na^+ ist 1S_0 . Der Ionenradius von Cl^- beträgt 181 pm , das charakteristische Natrium-Spektraldublett liegt bei $588,99 \text{ nm}$ und $589,56 \text{ nm}$. Die Zersetzungstemperatur von Cäsiumcarbonat beträgt $610 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1130 \text{ }^\circ\text{F}$), seine molare magnetische Suszeptibilität beträgt $-3,18 \times 10^5 \text{ } \mu\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ und es ist spezifisch toxisch für die Hoden.

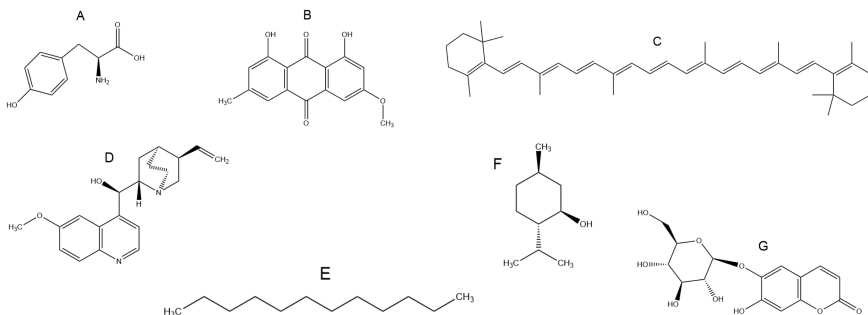


Lösung:

Kochsalz, NaCl , hat ein $\text{Na}:\text{Cl}$ -Verhältnis von 1:1, somit macht Natrium 50 % aus.

Aufgabe A.6 (Daniel Čičovský): Fluoreszenz

Fluoreszenz ist ein Phänomen, welches viele Moleküle aufweisen. Dieser Prozess entsteht, indem Elektronen in Molekülen durch Licht einer spezifischen Wellenlänge angeregt werden und anschließend wieder auf ihr Ausgangsenergieniveau zurückkehren, wodurch Licht mit längerer Wellenlänge emittiert wird. Viele organische Substanzen in Lebewesen sind bei geeigneter Bestrahlung in der Lage, im sichtbaren Wellenlängenbereich zu fluoreszieren. Üblicherweise weisen diese Moleküle konjugierte Doppelbindungen oder aromatische Ringe auf. Markieren Sie anhand dieser Begebenheiten, welche der folgenden chemischen Verbindungen wahrscheinlich intensiv fluoreszieren.

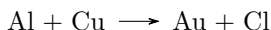


Lösung:

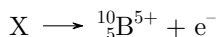
Alle Moleküle bis auf E und F haben konjugierte Doppelbindungen oder einen Benzolring.

Aufgabe B.1 (Adam Tywoniak): Unplausibel ist nicht unmöglich

Es ist beinahe schon eine Regel geworden, dass die Einführungspräsentation des Chemistry Race sie daran erinnert, dass unrealistische Transmutationen wie

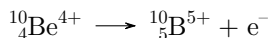


nicht als korrekte Antworten akzeptiert werden. Heute schauen wir uns eine Transformation an, die vielleicht nicht allgemein üblich ist, doch wird dabei die Balance zwischen Elektronen und Nukleonen aufrechterhalten. Gibt die Identität von Partikel X an (Massenzahl, Elementsymbol, Ladung), der den folgenden Kernzerfall durchläuft, bei dem ein Elektron frei wird:



Lösung:

Da das Element Bor durch 5 Protonen definiert ist, hat ein ${}^{10}_5\text{B}$ Atom auch 5 Neutronen. Unter der Berücksichtigung seiner Ladung von 5+ hat es keine Elektronen. Ein freies Elektron beinhaltet kein Neutron oder Proton, was ihm eine Massenzahl von 0 und eine negative Ladung gibt. Um beides zu erfüllen, die Aufrechterhaltung der Ladung und der Massenzahl, muss Partikel X eine Ladung von 4+ und eine Massenzahl von 10 haben. Dies entspricht einem Beryllium-Kation ${}^{10}_4\text{Be}^{4+}$ mit 4 Protonen, einer Masse von 10 und keinen Elektronen. Die unplausible Transformation in ihrer Gesamtheit ist dann:

**Aufgabe B.2 (Tatiana Nemirovich): Beweglich**

Schwefelwasserstoff ist in erster Linie als Gas mit einem unangenehmen Geruch bekannt, der an faule Eier erinnert. Wissenschaftler haben jedoch herausgefunden, dass dieses Gas eine wichtige Rolle in biologischen Prozessen spielt, zum Beispiel in der

Fortpflanzung. Im menschlichen Körper fungiert H_2S als wichtiges Signalmolekül, das eine Vielzahl von Funktionen beeinflusst, von der Regulierung des Blutdrucks bis zur Unterstützung der Spermien. In Spermien verbessert H_2S nämlich ihre Beweglichkeit und erhöht die Chancen auf eine erfolgreiche Befruchtung der Eizelle.

Die H_2S -Produktion in Spermien wird durch Enzyme wie Cystathionin- β -Synthase (CBS) und Cystathionin- γ -Lyase (CSE) unterstützt, die die Umwandlung von Aminosäuren in H_2S katalysieren. Dieses Gas aktiviert anschließend Signalwege, welche die Produktion des zyklischen Guanosinmonophosphats (cGMP) fördern, was zu einer Entspannung der glatten Muskulatur und einer verbesserten Durchblutung der Fortpflanzungsorgane führt. H_2S wirkt auch als Antioxidans, schützt die Spermien vor oxidativem Stress und unterstützt ihren Energiestoffwechsel, wodurch eine optimale Beweglichkeit und Lebensfähigkeit gewährleistet wird.

Gib an, welche proteinogene Aminosäure für die H_2S -Produktion entscheidend ist.

Lösung:

Um H_2S zu erzeugen, wird eine Aminosäure benötigt, die Schwefel enthält. Nur Cystein ist hier richtig, da in Methionin die Methylgruppe (CH_3) die Umwandlung blockiert.

Inspiziert von: Kadlec, M., Ros-Santaella, J. L., & Pintus, E. (2020). "The Roles of NO and H_2S in Sperm Biology: Recent Advances and New Perspectives", *International journal of molecular sciences*, 21(6), 2174. DOI: 10.3390/ijms21062174

Aufgabe B.3 (Kotchapun Saritsiri): „Supertoxische“ Verbindung

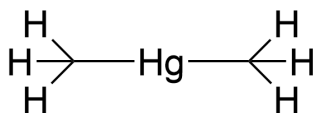
Am 14. August 1996 untersuchte Karen Wetterhahn, eine Chemieprofessorin am US-amerikanischen Dartmouth College, die Interaktion zwischen einem stark toxischen Metallion und einem DNA-Reparaturprotein. Ein paar Tropfen dieser Verbindung landeten dabei auf ihrem Latexhandschuh. Wetterhahn griff zu allen empfohlenen Maßnahmen, doch war sie nicht schnell genug. Drei Monate nach dem Ereignis verzeichnete sie erheblichen Gewichtsverlust und begann an Schwindelanfällen zu leiden und zu stottern. Drei Wochen nach dem Auftreten der ersten neurologischen Symptome verschlechterte sich ihr Zustand, am 8. Juni 1997 wurden die Therapieversuche abgebrochen und die Patientin für tot erklärt, weniger als ein Jahr nach dem Kontakt mit dem verursachenden Stoff. Damals wurde die Verbindung als supertoxisch betrachtet; spätere Tests haben gezeigt, dass diese durch mehrere Arten von Latexhandschuhen durchdringen kann und innerhalb von etwa 15 Sekunden durch die

Haut aufgenommen wird.

Gibt die Strukturformel an. Die Verbindung besteht aus 9 Atomen. Das Zentralatom ist ein toxisches Metall, das bei Alchimisten wegen seines charakteristischen Aggregatzustands bei Raumtemperatur beliebt war. Die am Zentralatom gebundene Gruppen sind identisch, und jede besteht aus zwei Elementen. Eines davon ist das am häufigsten vorkommende Element im Universum, das zweite ist unter anderem ein Bestandteil des härtesten natürlich vorkommendes Minerals.

Lösung:

Die Verbindung besteht aus neun Atomen, wovon eines das Zentralatom ist, d. h., jede gebundene Gruppe hat vier Atome. Es geht dabei um die Methylgruppe ($-\text{CH}_3$), da Wasserstoff das am häufigsten vorkommende Element im Universum ist und Diamant ausschließlich aus Kohlenstoff besteht. Das Zentralatom ist Quecksilber (Hg), das bei Raumtemperatur flüssig ist. Die Alchimisten glaubten, dass Quecksilber magische Eigenschaften hatte, die nicht nur Blei in Gold verwandeln könnten, sondern auch bei der Erlangung der Unsterblichkeit helfen könnten. Die Symptome, die bei Wetterhahn auftraten, wurden durch Quecksilbervergiftung aufgrund der Exposition mit Dimethylquecksilber ($\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$) hervorgerufen – das ist die besagte geheimnisvolle Verbindung. Die Struktur der Verbindung ist linear, siehe unten.

**Aufgabe B.4 (Tadeáš Grabic, Jiří Vestfál): Tschechoslowaken**

Im Rahmen eines Abkommens zwischen der Tschechischen Republik und der Slowakei nehmen mehrere slowakische Chemiker an der tschechischen nationalen Runde der Chemie-Olympiade teil. Im Gegenzug nehmen tschechische Chemiker an der slowakischen Runde teil. Im letzten Jahr fand die slowakische Olympiade in Košice statt, einer malerischen Stadt im äußersten Osten der Slowakei. Ausgangspunkt für die tschechischen Chemiker war Prag.

Die Reise von Prag nach Košice kann mit dem Zug erfolgen und dauert etwa 8 Stunden. Eine alternative, weniger umweltfreundliche Möglichkeit ist ein Linienflug auf der Strecke Prag–Košice mit einer Flugzeit von 1 Stunde und 10 Minuten. Die Düsentriebwerke einer Boeing 737-800, des von den tschechischen Chemikern ge-

nutzten Flugzeugs, verbrauchen 3217,6 l Flugtreibstoff pro Stunde. Flugtreibstoff ist Kerosin, das hier näherungsweise als Dodecan betrachtet wird, mit einer Dichte von $0,79 \text{ g ml}^{-1}$.

Berechnen Sie nach einem einfachen Flug (das Budget der Chemie-Olympiade ist nicht unbegrenzt)

$$\frac{\text{Masse von CO}_2 \text{ in der Atmosphäre}}{\text{Masse von CO}_2 \text{ in der Atmosphäre vor dem Flug}}$$

Die Masse der Atmosphäre beträgt $5,157 \times 10^{18} \text{ kg}$, und der anfängliche O_2 -Gehalt liegt bei 21 % sowie der CO_2 -Gehalt bei 0,043 %. Vernachlässigen Sie den bei der Verbrennung des Flugzeugtreibstoffs verbrauchten Sauerstoff nicht. Runden Sie das Ergebnis auf zwei Dezimalstellen.

Lösung:

Die Masse des Kohlendioxids in der gesamten Atmosphäre ist so groß, dass ein einzelner Flug trotz der Freisetzung einer beträchtlichen Menge an CO_2 die Gesamtmasse nicht ausreichend verändert, um die ersten beiden Dezimalstellen zu beeinflussen; das Ergebnis ist daher 1,00 .

Aufgabe B.5 (Václav Verner): Chemistry Race kocht

Ein talentierter Chemiker namens Štěpán beschloss, Chefkoch am Treffen der *Chemistry Race*-Organisatoren zu werden. Als gleichzeitig professioneller Chemiker sowie Koch auf nahezu Michelin-Niveau wollte er alle beeindrucken, indem er Steak mit Kartoffeln, gedämpftem Gemüse und einer Estragonsauce zubereitete.

Aber was für ein Desaster! Aus Versehen brachte Štěpán 20 g pulverisiertes Östrogen aus dem Labor statt 20 g getrockneten Estragons! Er schaffte es, es in der heißen Sauce zu lösen, und zum Glück kostete er diese beim Kochen nicht – das hätte einige unangenehme Konsequenzen haben können...

Die typische Östrogen-Dosis für Männer, die eine Hormontherapie durchlaufen, beträgt 4 mg pro Tag. Wenn 10 männliche und zwei weibliche Organisatoren am *Chemistry Race*-Treffen teilnahmen und jede Person die gleiche Menge der Östrogen-Sauce aß, um wie viele Male überschritt jeder männliche Organisator die tägliche Hormontherapie-Dosis? (Ignorieren Sie die Unterschiede in der Biochemie zwischen Männern und Frauen.)

Lösung:

Die Gesamtmenge an Östrogen betrug 20 000 mg. Diese wurde unter 12 Organisatoren aufgeteilt, sodass jeder

$$\frac{20\,000}{12} = 1666,67 \text{ mg}$$

erhielt. Da die tägliche Dosis 4 mg beträgt, überschritt jeder Organisator diese um das

$$\frac{1666,67}{4} = 417$$

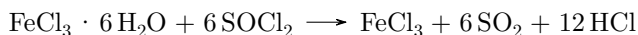
Fache.

Aufgabe B.6 (Václav Verner): Wasserfreies Metallsalz

Manche Metallsalze können nicht durch einfaches Erhitzen des korrespondierenden Hydrates dehydriert werden, da das Erhitzen zum Zerfall führt. Ein markantes Beispiel dafür ist Eisen(III)-chlorid Hexahydrat, welches zu Fe_2O_3 , HCl und H_2O zerfällt.

Eine Methode um dieses Salz zu dehydrieren ist die Zugabe von Nichtmetallchloriden, welche nur zu gasförmigen Produkten nebst dem wasserfreien Salz führt. Ihre Aufgabe ist es, die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Dehydrierung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit SOCl_2 auszuformulieren. Nutzen Sie dafür die kleinstmöglichen ganzzahligen Koeffizienten.

Lösung:



Aufgabe C.1 (Adam Přáda): Goldgräber

SEX wurde in Dänemark entdeckt, von William Christopher Zeise im Jahre 1823, was viele erfreut hat. Aufgrund dieses großen Erfolges, erhielt er eine Silbermedaille von der Königlich Dänischen Akademie der Wissenschaften und wurde vom dänischen König zum Ritter geschlagen. Bisher wurde SEX jedoch hauptsächlich von Goldgräbern verwendet. Da SEX gesundheitsgefährdend ist, gelten in den meisten Ländern Vorschriften, die vermeiden, dass Kinder SEX ausgesetzt werden. Angemessener Latex-Schutz kann die Risiken, die mit SEX verbunden sind, reduzieren und

wenn es verantwortungsvoll eingesetzt wird, kann SEX nützlich für die Menschheit sein.

Sodium Ethyl Xanthate (SEX) wird als sogenanntes Flotationsmittel in der Bergbauindustrie eingesetzt, zur Rückgewinnung von Gold, Silber, Kupfer und Nickel. Das goldhaltige Gestein wird zerkleinert und mit Wasser vermischt, um eine Suspension zu erzeugen. Das Golderz (typischerweise Pyrit) wird von der Suspension separiert, indem SEX zugesetzt wird, wodurch sich ein Schaum bildet, der abgetrennt werden kann. Normalerweise werden ca. 100 g SEX für die Flotation einer Tonne Gestein benötigt. Das Gestein enthält ungefähr 5 ppm Gold, bezogen auf die Masse, und der rückgewonnene Anteil beträgt etwa 80 %. Wie viel SEX brauchen Sie, um 1 g Gold zu erhalten? Geben Sie die Antwort in Gramm an.

Lösung:

Wir wissen, wie viel SEX für eine Menge an Gestein benötigt wird, daher müssen wir berechnen, wie viel Gestein für 1 g Gold gebraucht wird. Da der rückgewonnene Anteil 80 % beträgt, muss die eigentliche Menge an Gold im Gestein $1/0,8 = 1,25$ g sein. Das Gestein enthält 5 ppm Gold, somit ist der Massenanteil von Gold 5×10^{-6} .

$$m_{\text{Gold}} = m_{\text{Gestein}} \times 5 \times 10^{-6}$$

$$m_{\text{Gestein}} = 250 \text{ kg}$$

Wir wissen, dass die benötigte Menge an SEX 100 g pro 1000 kg Gestein ist, sodass die finale Antwort lautet, dass wir 25 g SEX brauchen, um 1 g Gold zu erhalten.

Aufgabe C.2 (Ondřej Daňek): Ein Meter Alkan

Wie viele Kohlenstoffatome muss ein unverzweigtes Alkan enthalten, um eine Gesamtlänge von 1 Meter zu haben, wenn es sich in der idealisierten Konformation mit maximaler Länge befindet? Nehmen Sie an, dass die C-C-Bindungswinkel genau $109,5^\circ$ betragen (gerundeter Wert des Winkels, den man in regelmäßigen tetraedrischen Molekülen findet). Die Länge einer C-C-Bindung wird mit genau 154 pm und die Länge einer C-H-Bindung mit genau 110 pm angenommen. Die Antwort sollte auf 100 Kohlenstoffatome genau sein.

Lösung:

Jede C–C-Bindung in der zick-zack-förmigen Kette trägt nur einen Teil ihrer Länge entlang der horizontalen Achse bei:

$$154 \text{ pm} \times \cos\left(\frac{180^\circ - 109,5^\circ}{2}\right) = 125,8 \text{ pm}$$

Jede der beiden C–H-Bindungen liefert

$$110 \text{ pm} \times \cos\left(\frac{180^\circ - 109,5^\circ}{2}\right) = 89,9 \text{ pm}$$

Die Gesamtlänge einer Kette aus n Kohlenstoffatomen ist daher

$$\begin{aligned} L &= (n - 1) \times 125,8 \text{ pm} + 2 \times 89,9 \text{ pm} \\ &= (n - 1) \times 125,8 \text{ pm} + 179,8 \text{ pm} \end{aligned}$$

Mit der Umrechnung $L = 1 \text{ m} = 10^{12} \text{ pm}$:

$$10^{12} \text{ pm} = (n - 1) \times 125,8 \text{ pm} + 179,8 \text{ pm}$$

und schließlich

$$n - 1 = \frac{10^{12} \text{ pm} - 179,8 \text{ pm}}{125,8 \text{ pm}} = 7\,951\,476\,938$$

Das Alkan muss also aus 7 951 476 939 Kohlenstoffatomen bestehen, um eine Länge von einem Meter zu erreichen. Antworten zwischen 7 950 000 000 und 7 960 000 000 wurden als richtig gewertet.

Aufgabe C.3 (Adam Přáda): Spunk

Spunk sind dänische Salzlakritz-Pastillen. Der Name stammt aus einem sinnlosen Wort (ähnlich wie „skibidi“), das die fiktive Figur Pippi Langstrumpf der schwedischen Autorin Astrid Lindgren erfand. Die Pastillen enthalten hauptsächlich (in Gewichtsprozenten):

Zucker: 40 %; Stärke: 38 %; Salmiak (Ammoniumchlorid): 5 %; Salz (Natriumchlorid): 0,82 %.

Die Zutatenliste dürfte einen vielleicht beunruhigen, da Ammoniumchlorid eher wie eine Chemikalie aus dem Labor klingt und nicht wie etwas, was man essen möchte. Sehen wir uns also an, ob wirklich Gründe zur Besorgnis bestehen. Unten finden Sie für jede Hauptzutat den LD₅₀-Wert bei oraler Verabreichung (die Menge, die bei

50 % der Individuen den Tod verursacht; an Ratten getestet, nehmen wir an, die Werte gelten auch für Menschen).

Saccharose: $29,7 \text{ g kg}^{-1}$ Körpergewicht; Stärke: $33,9 \text{ g kg}^{-1}$ Körpergewicht; Ammoniumchlorid: $1,65 \text{ g kg}^{-1}$ Körpergewicht; Natriumchlorid: 3 g kg^{-1} Körpergewicht.

Beantworten Sie die folgende Fragen:

Wie viel Gramm Spunk wäre für Sie beim Verzehr (mit 50 % Wahrscheinlichkeit) tödlich?

Welche Zutat würde Sie als erste töten? Nehmen wir ein Körpergewicht von 60 kg an.

Lösung:

Es ist tatsächlich das verdächtige Ammoniumchlorid, das Sie als Erstes töten würde. Sie müssten allerdings 1980 g, d. h. etwa 1000 Pastillen aufessen - was in Anbetracht ihres extrem salzig-bitteren Geschmacks eher unwahrscheinlich scheint.

$$m(\text{Spunk}) = \text{LD}_{50} \times \frac{m(\text{Körper})}{w(\text{Zutat})}$$

	Zucker	Stärke	NH ₄ Cl	NaCl
Anteil	0,4	0,38	0,05	0,0082
LD ₅₀ g kg ⁻¹	29,7	33,9	1,65	3
g pro Person	1782	2034	99	180
Spunk (g)	4455	5353	1980	21951

Aufgabe C.4 (Adam Horák): (Nicht-)reaktiv

Die Edelgase bilden die 18. Gruppe des Periodensystems und sind aufgrund ihrer vollständig besetzten Valenzelektronenschalen durch eine sehr geringe chemische Reaktivität gekennzeichnet. Zu dieser Gruppe gehören Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon. Diese Elemente sind von Natur aus sehr stabil und bilden nur sehr wenige Verbindungen, für deren Herstellung häufig extreme Bedingungen erforderlich sind.

Die bekanntesten Ausnahmen sind Xenonfluoride wie XeF₂, XeF₄ und XeF₆, die als sehr starke Oxidationsmittel verwendet werden.

Im Jahr 2000 wurde die erste Verbindung des Argons entdeckt. Die neu beschriebene Verbindung enthält drei Elemente, darunter 1,67 % Wasserstoff und 31,69 % Fluor (Massenanteile).

Bestimmen Sie die empirische Formel dieser Verbindung.

Lösung:

Die erste Argon-Verbindung wurde im Jahr 2000 entdeckt und besteht aus drei Elementen mit Massenanteilen von 1,65 % Wasserstoff, 31,69 % Fluor und 66,64 % Argon. Nimmt man eine Probe mit einer Masse von 100 g an, so betragen die Massen der einzelnen Elemente 1,67 g H, 31,69 g F und 66,64 g Ar. Die Berechnung der Stoffmengen ergibt

$$n = \frac{m}{M}$$
$$n(\text{H}) = \frac{1,67}{1,01} = 1,65 \text{ mol}$$
$$n(\text{F}) = \frac{31,69}{19,00} = 1,668 \text{ mol}$$
$$n(\text{Ar}) = \frac{66,64}{39,95} = 1,668 \text{ mol}$$

Durch Division durch den kleinsten Wert (1,65) erhalten wir ein Verhältnis von H : F : Ar $\approx 1 : 1 : 1$. Die empirische Formel lautet daher HArF.

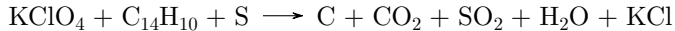
Aufgabe C.5 (Adam Tywoniak): Habemus fumum

Das Konklave im Mai 2025 zog weltweit beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich. Menschenmengen versammelten sich, um den Rauch zu beobachten, der aus der Sixtinschen Kapelle aufstieg, dessen Farbe anzeigte, ob nach einem Wahlgang ein neues Oberhaupt der römisch-katholischen Kirche gewählt wurde. Konzentrieren wir uns auf einen vielleicht übersehenen Aspekt dieses Prozesses: die Chemie der Verbrennung, die den besagten Rauch erzeugt. Während der sichtbare Teil des schwarzen Rauchs aus Rußpartikeln besteht, enthält weißer Rauch Aerosole auf Basis von Wasserdampf.

Es wurde veröffentlicht, dass die im Jahr 2013 zur Bildung von schwarzem Rauch verwendete Mischung aus Kaliumperchlorat, Anthracen und Schwefel bestand. Der weiße Rauch hingegen wurde durch das Verbrennen einer Mischung aus Kaliumchlorat, Laktose und griechischem Pech gebildet, einer Art Kiefernharz.

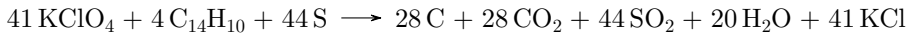
Gleichen Sie die untenstehende Gleichung aus, die der Drei-Komponenten-Reaktion entspricht, die schwarzen Rauch erzeugt. (Anthracen ist ein aus Naphthalin abgeleiteter Kohlenwasserstoff, auf dieselbe Weise wie Naphthalin aus Benzol abgeleitet ist.)

Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass kein zusätzlicher (atmosphärischer) Sauerstoff verbraucht wird, dass die Ausgangsmischung ungefähr gleiche Massen an Anthracen und Schwefel enthält, was zu deren jeweiligem molaren Verhältnis von 1:11 führt, und dass die Hälfte der gesamten Kohlenstoffmenge in elementarem C umgewandelt wird.



Lösung:

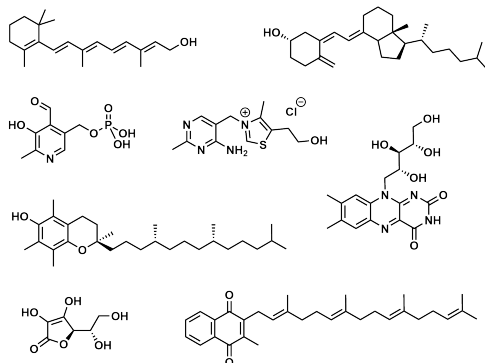
Die angegebenen Verhältnisse werden durch die folgende ausgeglichene Gleichung erfüllt:

**Aufgabe C.6 (Jiří Ledvinka): Olestra**

Olestra ist eine Substanzgruppe welche 1996 durch die FDA (nicht verwechseln mit der AfD) zur Nutzung als kalorienfreie Fettalternative in Lebensmitteln anerkannt wurde.

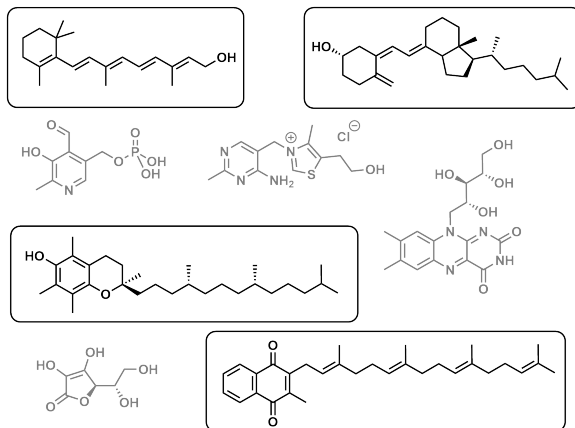
Olestra besteht aus Saccharoseestern mit 6 bis 8 Fettsäureketten. Verglichen mit natürlichen Fetten (Glyceroltriestern) sind Olestramoleküle sowohl zu groß als auch sterisch vor enzymatischer Zerlegung geschützt, sodass sie nicht vom Darmgewebe aufgenommen werden können. Dadurch verbleiben sie unverändert im Verdauungstrakt, was zu Diarrhö führen kann.

Der zweite Nachteil von Olestra ist, dass die stark hydrophoben Moleküle einige Vitamine binden können, was deren Aufnahme verhindert. Markieren Sie von den unten aufgeführten Vitaminen die 4, welche Olestra am ehesten bindet, wodurch sie erschwert vom Körper aufgenommen werden.



Lösung:

Da Olestra stark hydrophob ist, bindet es auch hydrophobe Vitamine. Zwischen den aufgelisteten Vitaminstrukturen sind die lipophilen eindeutig zu erkennen – sie haben ein aliphatisches Rückgrat mit ganz wenigen polaren funktionellen Gruppen.



Aufgabe D.1 (Supatpong Juntarawatt): Gelbliche Münzen

Agent FE0000 stolperte während einer seiner Reisen über mehrere gelbliche "Münzen", die überall herumtrieben. Seine Kollegen bestätigten, dass die Münze aus Gold, Silber und Kupfer bestand. Er war allerdings nachwievor neugierig auf die quantitative Zusammensetzung einer Münzprobe. Ein Überschuss von Salpetersäure wurde

zu 10 g der Münzprobe hinzugegeben. Nach dem vollständigen Ablauf der Reaktion blieben 2,96 g eines dunkelgelben Feststoffes übrig.

Anschließend gab er einen Überschuss an NaCl-Lösung zu der blauen Lösung des vorherigen Schrittes hinzu, woraus er 4,30 g eines weißen Pulvers erhielt. Berechnen Sie die Masse des Kupfers, die er am Ende erhält (auf eine Dezimalstelle genau), wenn er nach dem Filtern des AgCl's einen Überschuss an Eisenpulver hinzufügt, um die Cu^{2+} Ionen in der Lösung zu reduzieren.

Lösung:

Die Masse des Goldes (der dunkelgelbe Feststoff, da Gold nicht mit der Salpetersäure reagiert) in der Probe ist 2,96 g.

Die Masse von Silber in der Probe ist

$$\frac{4,3}{143,32} \times 107,87 = 3,24 \text{ g,}$$

mit dem Hinweis, dass es sich (entsprechend dem Text der Aufgabe) bei dem weißen Pulver um AgCl handelt.

Die Masse des Kupfers in der Probe ist

$$10 - 2,96 - 3,24 = 3,80 \text{ g.}$$

Aufgabe D.2 (Supatpong Juntarawatt): Hartes Wasser

Wenn Wasser aus natürlichen Quellen poröse Mineralien wie Kalkstein oder Gips durchfließt, steigt die Konzentration von zweiwertigen Ionen wie Ca^{2+} . So entsteht sog. hartes Wasser, welches häufig Kalkablagerungen (CaCO_3) in Leitungen und Haushaltsgegenständen verursacht. Hartes Wasser formt außerdem Kalkseife, welche mit Natriumstearat (dem Hauptbestandteil von Seife) reagiert und so die Schaumbildung verhindert, was man eindrücklich beim Duschen mit kalkhaltigem Wasser bemerkt.

พิชญุตม์ [Pitschayut] möchte die Wasserhärte des Grundwassers in seiner Heimatstadt bestimmen. Er nimmt daher eine 50 mL Wasserprobe und fügt dieser ein paar Tropfen des Indikators Eriochromschwarz T sowie 5 mL einer ammoniakbasierten Pufferlösung (pH 10) hinzu. Danach titriert er die Probe mit einer Lösung von EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_8$, Massekonzentration 0,38 %) - welche einen 1:1 Komplex mit Ca^{2+} formt – bis die Farbe der Lösung von weinrot zu blau wechselt.

Am Ende seines Experiments hat พิชญุตม์ insgesamt 45,00 mL der EDTA-Lösung

verwendet. Berechne die Wasserhärte in °dH (deutsche Härtegrade) unter der Annahme, dass die Wasserhärte ausschließlich durch Ca^{2+} verursacht wird. Ein Grad deutscher Härte (1 dGH) ist definiert als 10 mg CaO pro Liter. Es soll auch angenommen werden, dass alle Lösungen dieselbe Dichte wie Wasser haben.

Lösung:

Konzentration der EDTA-Lösung:

$$c = \frac{0,38 \text{ g}}{0,1 \text{ l}} \times \frac{1 \text{ mol}}{380 \text{ g}} = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$$

Stoffmenge EDTA, die bei der Titration verwendet wurde:

$$n = 0,01 \text{ mol l}^{-1} \times 45,00 \times 10^{-3} \text{ l} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Die Konzentration von Ca^{2+} in der Grundwasserprobe ist daher:

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{4,5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ l}} = 9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

Wonach nur noch in °dH umgerechnet werden muss, sodass:

$$9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \times \frac{1000 \times 56 \text{ mg}}{1 \text{ mol} \times 10} = 50,4 \text{ dGH}$$

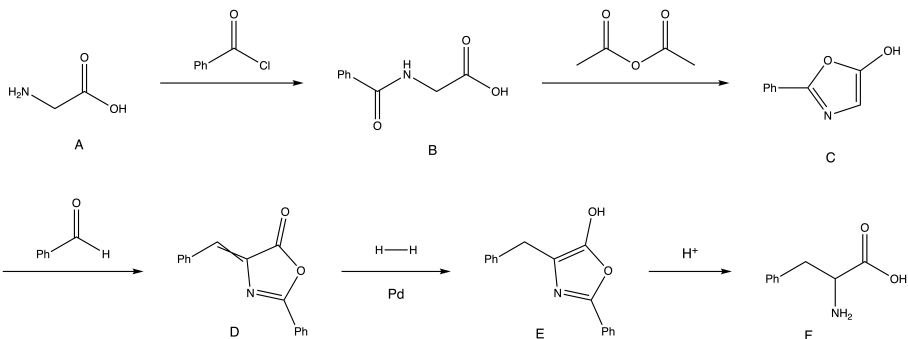
Aufgabe D.3 (Václav Verner): Erlenmeyers

Richard August Carl Emil Erlenmeyer (28. Juni 1825 – 22. Januar 1909), bekannt als Emil Erlenmeyer, war ein deutscher Chemiker, der bedeutsam an der Frühentwicklung der Strukturchemie beteiligt war. Unter anderem formulierte er die Erlenmeyer-Regel, die die Stabilität von Tautomeren betrifft. Darüber hinaus entwarf er den Erlenmeyerkolben – ein spezielles nach ihm benanntes Laborgefäß, das heute in praktisch jedem Chemielabor benutzt wird.

1863 wurde er an der Universität Heidelberg zum außerordentlichen Professor für Chemie ernannt. 1868 folgte er einem Ruf als ordentlicher Professor nach München, um die Labore der neu gegründeten Polytechnischen Schule zu leiten – eine Position, die er bis zu seiner Emeritierung 1883 innehatte. Seine Arbeiten konzentrierten sich vorwiegend auf die theoretische Chemie, in der er die Strukturformel des Naphthalins vorschlug. Erlenmeyers praktische Untersuchungen betrafen vor allem aliphatische Verbindungen. 1859 synthetisierte er Aminocaprinsäure und untersuchte das allgemeine Verhalten von Albuminoiden bei der Hydrolyse. Er entwickelte Methoden zur

Bestimmung der relativen Mengen von Leucin und Tyrosin, die bei der Zersetzung mehrerer Substanzen dieser Klasse entstehen. Seine Untersuchungen in der aromatischen Reihe umfassten die Isomerie der Zimtsäuren sowie die Synthese von Tyrosin aus Phenylalanin (1882). 1875 widerlegte Erlenmeyer durch Nitrierung von Benzoesäure die vorherrschende Meinung, dass mehr als drei Nitrobenzoesäuren existieren.

Er ist auch für die Erlenmeyer-Synthese bekannt, bei der racemische α -Aminosäuren via Azlacton-Intermediat erzeugt werden. Das Reaktionsschema unten zeigt die Synthese der kanonischen Aminosäure Phenylalanin. Ihre Aufgabe ist es, das stabilere Tautomer (Isomer mit verschobenem Wasserstoffatom und umgeordneten Bindungen) der Verbindung **C** gemäß Erlenmeyer-Regel zu bestimmen. Bemerkung: Ein durchgestrichener Doppelbindungsstrich signalisiert undefinierte (*Z*)-(*E*)-Isomerie.

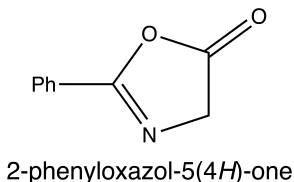


Lösung:

Wie aus der Aufgabe bekannt, bezieht sich die Erlenmeyer-Regel auf Tautomerie, und die einzige Tautomerie, die Verbindung **C** durchlaufen kann, ist Keto/Enol. Enamin/Imin-Tautomerie kann hier nicht auftreten, da die Enamin-Form ein dreifach gebundenes Sauerstoffatom oder ein Kohlenstoffatom mit fünf Bindungen erfordern würde (doppelte Bindung aus dem Benzolring). Die Keto/Enol-Tautomerie liefert ein Lacton, das der Erlenmeyer-Regel entspricht, da Keto-Formen im Allgemeinen stabiler als Enol-Formen sind.

Autorenhinweis: Bei Verbindung **C** könnte die Enol-Form aufgrund des konjugierten Oxazolsystems stabiler sein als bei gewöhnlichen Carbonylverbindungen.

Verschiedene Publikationen zu dieser spezifischen Verbindung sowie Anbieter, die sie verkaufen, stimmen jedoch überein, dass selbst hier die Keto-Form (2-Phenylloxazol-5(4*H*)-on) vorherrscht.



Aufgabe D.4 (Neil Waterson): FOOF

Dioxygen-difluorid, FOOF, enthält eine O–O-Bindung. Obwohl es sich um eine Einfachbindung handelt, ist die Rotationsbarriere dieser Bindung nahezu identisch mit der Bindungsdissoziationsenergie der O–F-Bindung. Außerdem ist die Bindungslänge fast so kurz wie bei einer O=O-Bindung. Dioxygen-difluorid reagiert unter Bildung von Dioxygenylsalzen (wobei ein Gas als einziges Nebenprodukt entsteht). Diese enthalten das Ion O_2^+ .

Schreiben Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von Dioxygen-difluorid mit Phosphorpentafluorid auf (die im molaren Verhältnis 1:1 reagieren). Die Oxidationsstufe Phosphors bleibt während der Reaktion unverändert.

Lösung:

Es muss ein Salz gebildet werden, das O_2^+ enthält; das negative Ion muss daher PF_6^- sein, sofern Phosphor in der gleichen Oxidationsstufe verbleibt. Aus Analyse der stöchiometrischen Koeffizienten folgt, dass zusätzlich elementares Fluor entstehen muss.

Aufgabe D.5 (Adam Horák): Investitionsaufgabe

Ende Dezember 2021 ordnete die chinesische Regierung die Schließung einer Bromproduktionsanlage in der Stadt 寿光 [Shouguang] (Ostchina) im Rahmen von Maßnahmen zur Bekämpfung von Luftverschmutzung an, die im Winter üblicherweise angewendet werden. Dieser Schritt verringerte das lokale Angebot dieses Rohmaterials erheblich, was zu einem deutlichen Anstieg des Rohstoffpreises führte (laut dem Brom-Preis-Index auf der Website *Business Analytiq* um 440 %). Zu dieser Zeit würden 2 斤 Brom ungefähr 70,07 元 kosten.

Als geschickte Geschäftsleute beschlossen Sie, Brom aus Meerwasser zu gewinnen und zu verkaufen, um den Profit zu maximieren. Ihnen stehen alle notwendigen chemischen Geräte zur Verfügung, sowie 1 Kubik 丈 Meerwasser ($\rho = 0,75926$ 两 pro Kubik 寸), 10 斤 MnO_2 und 10 升 37 % HCl . Der Bromidgehalt im Meerwasser beträgt etwa $69 \text{ mg } \ell^{-1}$.

Berechnen Sie, wie viele mg elementares Brom Sie aus 1 kg Meerwasser erhalten können, wenn Ihre Prozesseffizienz 82 % beträgt. Runden Sie das Ergebnis auf das nächste mg. Vernachlässigen Sie alle Nebenreaktionen und nähern Sie Meerwasser als eine Lösung aus Salzen und Bromid-Anionen an.

1 USD	$\approx 6,37 \text{ 元}$ (Kurs 2021)	1 寸	$\approx 3,33 \text{ cm}$
1 USD	$\approx 7,23 \text{ 元}$ (Kurs Q2 2025)	1 尺	$\approx 33,3 \text{ cm}$
1 两	$= 50 \text{ g}$	1 丈	$\approx 3,33 \text{ m}$
1 斤	$= 0,5 \text{ kg}$	1 升	$\approx 1 \text{ l}$

Lösung:

$0,75926$ 两 pro Kubik 寸 entspricht einer Dichte von $1,025 \text{ g ml}^{-1} = 1,025 \text{ kg } \ell^{-1}$ von Wasser. 1 kg Wasser entspricht somit ungefähr $0,9756 \text{ l}$.

Der Bromidgehalt beträgt $0,9756 \text{ l} \times 69 \text{ mg } \ell^{-1} \approx 67,317 \text{ mg Bromid} = 67,317 \text{ mg Brom}$ (die Masse bleibt erhalten, nur die Stoffmenge ändert sich).

Unter Berücksichtigung einer Prozesseffizienz von 82 %: $67,317 \text{ mg} \times 0,82 \approx 55,2 \text{ mg Brom}$ pro 1 kg Meerwasser. Auf die nächste ganze Zahl gerundet ergibt das 55 mg.

Aufgabe D.6 (Vadim Kablukov): Klein Fritzchen

Dem kleinen Fritzchen wurde eine Hausaufgabe gegeben: er soll ein Gefäß mit den Maßen von $1 \times 2 \times 200 \text{ m}$ mit einer gasförmigen diatomischen Substanz füllen, bis der atmosphärische Druck erreicht wird. Leider hat sich Fritzchen verrechnet. In seinen Berechnungen hat er mit einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 15 % Materialverlust kalkuliert und hat anhand dessen sein Material bestellt. Vor Ort stellte er allerdings fest, dass die tatsächliche Temperatur $15 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt und ein Materialverlust von ungefähr 35 % realistischer ist. Zu seinem Erstaunen war der atmosphärische Druck aber unverändert. Wie viel Prozent der ursprünglichen Menge der Substanz muss Fritzchen in das Gefäß füllen?

Lösung:

Laut der idealen Gasgleichung $pV = nRT$ ist die Menge an Gas bei konstantem Druck und Volumen indirekt proportional zur absoluten Temperatur (in Kelvin). Fritschen hat ursprünglich mit einer Temperatur von 25 °C (298,15 K) und 15 % Materialverlust gerechnet.

Die tatsächliche Temperatur beträgt 15 °C (288,15 K) und der Materialverlust 35 %. Das Verhältnis der neuen Menge zur ursprünglichen ist

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{298,15}{288,15} = 1,0347$$

Fritschen hat mit 15 % Verlust gerechnet, daher hat er folgendes Menge angeschafft:

$$\frac{n_1}{1 - 0,15} = \frac{n_1}{0,85} = 1,1765 \times n_1$$

In Anbetracht des Verlustes von 35 % muss Fritschen diese Menge anschaffen:

$$\frac{n_2}{1 - 0,35} = \frac{n_2}{0,65} = 1,5926 \times n_1$$

Das Verhältnis lässt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{1,5926 \times n_1}{1,1765 \times n_1} = 1,354$$

oder ca. 135 %. Daher braucht Klein Fritschen ca. 35 % mehr Gas als zuvor berechnet.

Aufgabe E.1 (Quyll Pavlakovic): Mehr (oder weniger?) Polonium

2006 wurde Alexander Litwinenko mit ungefähr 10,0 µg $^{210}_{84}\text{Po}$ vergiftet, das eine Halbwertszeit von 138 Tagen hat. Wie ein kleiner Teil von Ihnen letztes Jahr in der alternativen Überlieferung des *Chemistry Race* entdeckt hat, besaßen Andrei Lugowoi und Dmitri Kowtun stattdessen eine Probe von $^{206}_{84}\text{Po}$, welches eine sehr viel kürzere Halbwertszeit von 8,81 Tagen hat. Welche Menge von $^{206}_{84}\text{Po}$ hätten die Agenten benötigt, um die gleiche initiale Radioaktivität zu haben wie mit $^{210}_{84}\text{Po}$?

Lösung:

Das Verhältnis von 138 Tagen zu 8,81 Tagen ergibt, dass $^{210}_{84}\text{Po}$ eine Halbwertszeit hat, die 15,7 mal länger ist als die von $^{206}_{84}\text{Po}$. Das bedeutet, dass $^{206}_{84}\text{Po}$ eine 15,7 mal größere Aktivität hat, bei der gleichen Stoffmenge.

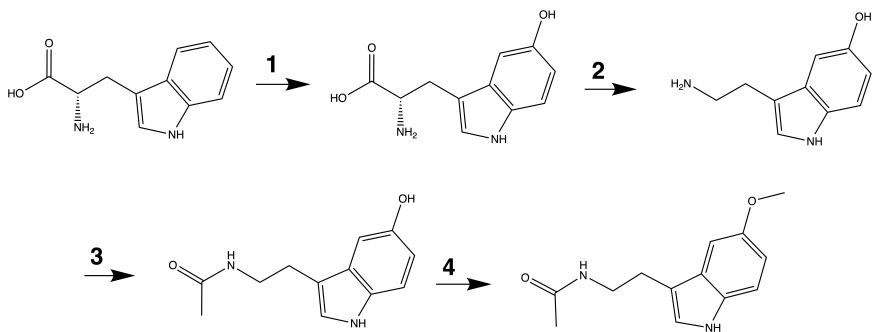
Unter Berücksichtigung, dass $^{206}_{84}\text{Po}$ eine geringere Atommasse als $^{210}_{84}\text{Po}$ hat, ist die benötigte Menge an $^{206}_{84}\text{Po}$:

$$10 \mu\text{g} \times \frac{206}{210} \times \frac{1}{15,7} = 0,626 \mu\text{g} = 626 \text{ ng}$$

Aufgabe E.2 (Václav Verner): Biosynthese von Melatonin

Biosynthesen sind biochemische Vorgänge, bei den komplexe Moleküle aus leicht verfügbaren Vorläuferstoffen in Organismen durch Enzyme synthetisiert werden. Im Anhang befindet sich ein unbeschrifteter biosynthetischer Stoffwechselweg für Melatonin (das Schlafhormon), in dem man den Ausgangsstoff, Tryptophan, und das Produkt, Melatonin, sieht. Anhand der Strukturen der Produkte, ordnen Sie jedem Schritt (1, 2, 3, 4) den richtigen Enzymnamen aus der folgenden Liste zu.

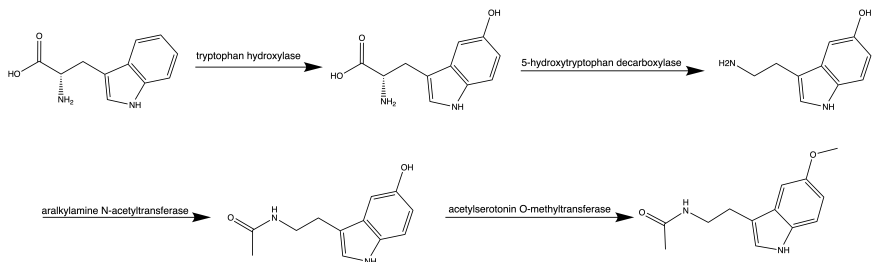
- | | |
|---|---|
| A – 5-Hydroxytryptophan-Decarboxylase | E – Melatonin <i>N</i> -Acetyltransferase |
| B – Melatonin <i>O</i> -Methyltransferase | F – Tryptophan Decarboxylase |
| C – 5-Hydroxytryptophan | G – Tryptophan Hydroxylase |
| | H – Aralkylamin <i>O</i> -Methyltransferase |
| D – Aralkylamin <i>N</i> -Acetyltransferase | |



Lösung:

Jedes Enzym entspricht einer Veränderung der Molekülstruktur in einem bestimmten Schritt des Stoffwechselwegs, daher ist die richtige Zuordnung:

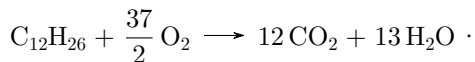
1 – G, 2 – A, 3 – D, 4 – B.

**Aufgabe E.3 (Ošamarben Ládaň): Heißer als die Hölle**

9 von 11 befragten Personen auf einem Networking-Event chemischer ‚Profis‘ stimmen der Aussage zu, dass brennendes Flugzeugtreibstoff Baustahl schmelzen kann, wie er in modernen Hochhäusern verwendet wird. Der Schmelzpunkt von Stahl liegt bei etwa $1370\text{ °C} - 1540\text{ °C}$, abhängig von der genauen Legierung. Dodekan (das wir als Approximation für Flugzeugtreibstoff verwenden) hat eine Verbrennungsenthalpie von -7513 kJ mol^{-1} . Es wird angenommen, dass Dodekan stöchiometrisch mit Luft reagiert, die 23,2% Sauerstoff enthält. Die Reaktanten haben eine Ausgangstemperatur von 20 °C , werden durch die Verbrennung jedoch deutlich heißer. Wir gehen davon aus, dass die Reaktionsprodukte (sowie die unverbrannte Luft) die gleiche spezifische Wärmekapazität wie normale Luft haben ($1,005\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$) und vernachlässigen jegliche Wärme eventueller Phasenübergänge der Reaktanten oder Produkten.¹ Berechnen Sie die höchste Temperatur, die bei der Verbrennung erreicht werden kann in °C .

Lösung:

Die ausgeglichene Gleichung für die vollständige Verbrennung von Dodekan lautet



Ein Mol Dodekan hat eine Masse von 170 g. Die benötigte Menge an Sauerstoff

¹Dies ist eine grob falsche Annäherung.

beträgt

$$18,5 \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1} = 592 \text{ g O}_2.$$

Da Luft zu 23,2% aus Sauerstoff besteht (hinsichtlich Masse), beträgt die Gesamtmasse der benötigten Luft

$$592/0,232 = 2552 \text{ g}.$$

Die Gesamtmasse der reagierenden Mischung beträgt somit

$$170 \text{ g} + 2552 \text{ g} = 2722 \text{ g} = 2,722 \text{ kg}.$$

Die Verbrennungsenthalpie eines Mols Dodekan beträgt 7513 kJ. Diese Energie wird von dem gesamten Gasgemisch angenommen, welches eine Masse von 2,722 kg hat, und wird dadurch erwärmt. Unter Verwendung der Beziehung $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ ergibt sich der Temperaturanstieg:

$$\Delta T = \frac{Q}{m \cdot c} = \frac{7513}{2,722 \times 1,005} = 2746 \text{ K}.$$

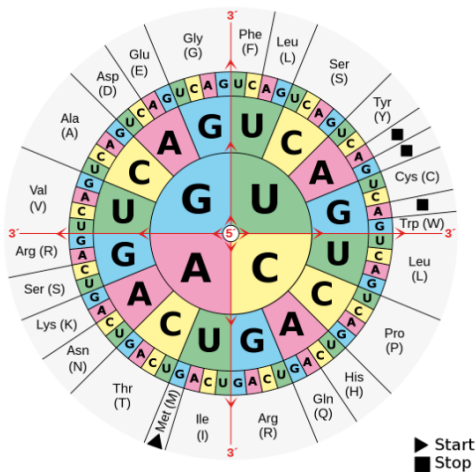
Die Addition dieses Temperaturanstiegs zur Ausgangstemperatur von 20 °C (293 K) ergibt eine Endtemperatur von $293 + 2746 = 3039 \text{ K}$, also etwa 2766 °C.

Wie ChatGPT sagen würde: „Unter diesen vereinfachten Annahmen beträgt die adiabatische Flammentemperatur etwa 2766 °C. Dieser Wert liegt deutlich über dem Schmelzpunkt von Stahl, doch die Annäherung ist unrealistisch, da die tatsächlichen Verbrennungsprodukte nicht die gleiche spezifische Wärmekapazität wie Luft haben. Tatsächlich begrenzt die Dissoziation von CO₂ und H₂O bei hohen Temperaturen die Flammentemperatur, und reale Flammen von Flugzeugtreibstoff erreichen unter optimalen Bedingungen etwa 2100 °C. Das theoretische Ergebnis stellt somit lediglich eine obere Grenze dar, die auf den getroffenen Annahmen basiert.“ Wie Sie sehen, hilft das nicht weiter, da 2100 immer noch deutlich über 1540 liegt.

Aufgabe E.4 (Václav Verner): Zentrales Dogma

DNA ist der zentrale Baustein des Lebens. Sie kodiert Proteine, die durch die nachfolgende Transkription und Translation der DNA gebildet werden. Aber haben Sie sich schon einmal gefragt, wie effizient dieser Prozess eigentlich ist? Dabei geht es nicht um Fehler bei der Transkription oder Translation, sondern um die Masse. Das Organisationsteam hat einen scheinbar zufälligen DNA-Strang gewählt, dessen komplementärer Strang 5'-GCCTCTTCG-3' ist ($M = 2734 \text{ Da}$, auf eine ganze Zahl gerundet und unter Vernachlässigung der Phosphat-Gegenionen).

Berechnen Sie, wie viel mal dieser DNA-Strang im Mittel (es muss keine ganze Zahl sein) in ein Protein umgesetzt werden müsste, damit die Masse des gebildeten Peptids der Masse des DNA-Strangs selbst entspricht.



Lösung:

Die molare Masse des entstehenden Peptids, Ala–Ser–Ser, beträgt

$$89 + 2 \times 105 - 2 \times 18 = 263 \text{ Da}$$

(Die Protonierung der Aminogruppe und die Deprotonierung der Carboxylatgruppe verändern die molare Masse nicht.) Die Anzahl der Wiederholungen, die für diesen Prozess erforderlich ist, ergibt sich zu

$$\frac{M(\text{DNA})}{M(\text{pep})} = \frac{2734}{263} = 10,40 .$$

Aufgabe E.5 (Tatiana Nemirovich): Weihnachtlich

Auf einer der Weihnachtsfeiern einer Forschungsgruppe an der Akademie der Wissenschaften, die in der Wohnung eines exzentrischen Wissenschaftlers stattfand, der neben seiner Leidenschaft für die Wissenschaft auch das ungewöhnliche Hobby hatte, YouTube-Videos zu machen, ereignete sich eine bizarre Situation. Inmitten von

Lachen, Debatten und Weihnachtsmelodien verlor einer der Wissenschaftler, wahrscheinlich durch Alkohol etwas fröhlicher, das Gleichgewicht und hätte beinahe in eine seltsame Kiste erbrochen, die unter dem Tisch stand.

Als er sich erholt hatte und die Kollegen um ihn herum die Kiste untersuchten, stellten sie fest, dass es sich nicht nur um irgendeine alte Kiste handelte. Es war ein Massenspektrometer, eingestellt auf die Messung negativ geladener Ionen. Was wäre passiert, wenn der Unfall tatsächlich passiert wäre und er sich in das Gerät hinein übergeben hätte?

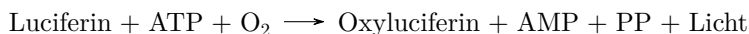
Die Peaks welches Elements würde das Spektrometer mit der größten Intensität messen, und wie viele dieser Peaks würden im Spektrum erscheinen? Der Mageninhalt kann näherungsweise als aus der Hauptkomponente des Magensafts bestehend angenommen werden.

Lösung:

Die Hauptkomponente des Magensafts ist HCl, daher würde das Massenspektrometer Chlorid-Anionen (Cl^-) messen. Da Chlor zwei stabile Isotope besitzt, würde das Spektrum zwei Peaks zeigen.

Aufgabe E.6 (Filip Hůlek): Glühwürmchen

Glühwürmchen erzeugen ihr Licht mit der folgenden chemischen Reaktion:



Die Periodendauer ihres Flickerns ist temperaturabhängig. Die Periodendauer der Glühwürmchenspezies *Nipponoluciola cruciata* wurde als 3,3 s bei 13 °C bestimmt, welche sich bei 25 °C zu 1,9 s verkürzt. Schätzen Sie anhand dieser Daten die Aktivierungsenergie von Luciferin in kJ mol^{-1} . Die Temperaturabhängigkeit der Periodendauer des Flickerns kann durch die Arrheniusgleichung beschrieben werden.

Lösung:

Die Arrheniusgleichung lautet:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Das Verhältnis der zwei Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich aus:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}\right)}$$

Da die Periodendauer und die Geschwindigkeitskonstante indirekt proportional sind, erhalten wir

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}\right)}$$

Nach Umstellen der Gleichung und Einsetzen der Temperatur in Kelvin erhalten wir $E_a = 32,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Aufgabe F.1 (Supatpong Juntarawatt): Farbige Salze

Alkalihalogenide wie NaCl und KBr sind in ihrer Reinform normalerweise farblos. Wenn sie allerdings Röntgenstrahlung oder Alkalimetalldampf ausgesetzt sind, können sie Farbzentren entwickeln, die sie farbig erscheinen lassen.

Ein verbreiteter Typ eines Farbzentrums ist das F-Zentrum (*Farbe*), das entsteht, wenn ein Elektron in einem Kristallgitter gefangen ist, in dem ein Halogenid-Ion fehlt. Das gefangene Elektron kann als dreidimensionaler Partikel in einer Box modelliert werden, wo die Energie des absorbierten Lichtes durch die „Größe“ des Kristallgitters a definiert ist, das als Elektronenkäfig dient:

$$\Delta E = \frac{1}{a^{1,8}}$$

Der Wert 1,8 ist von empirischen Daten abgeleitet, wohingegen ein eigentlicher Partikel in dem Box-Modell einen Wert von 2 vorhersagen würde. Cherprang wurden vier weiße Kristalle gegeben, bei denen es sich um unterschiedliche Alkalichloride handelt: LiCl, NaCl, KCl und RbCl. Nach der Evakuierung ihres Labors wegen eines Erdbebens hat sie vergessen, welcher Kristall zu welchem Chloridsalz gehört. Sie bestrahlte alle Salzproben mit Röntgenstrahlung, was einen gelben, orangen, blauen und violetten Kristall ergibt.

Ordnen Sie die Farbe der bestrahlten Alkalichloride-Kristalle ihrer chemischen Formel zu. Beachten Sie, dass die beobachtete Farbe einer Substanz komplementär zu der absorbierten Wellenlänge ist (d.h., die Farben sind auf einem Farb-Rad gegenüber von einander zu finden). Alle erwähnten Feststoffe haben die gleiche Kristallstruktur.

Lösung:

Der Ionenradius der Alkali-Kationen nimmt zu, je weiter unten in der Gruppe sie zu finden sind, von Li^+ zu Rb^+ . Daher nimmt die „Größe“ der Kristallgitter (a) zu. Das bedeutet, dass die absorbierte Energie, die benötigt wird, um das gefangene Elektron anzuregen, von LiCl zu RbCl abnimmt. Die Komplementärfarben von gelb, orange, blau und violett sind jeweils violett, blau, orange und gelb. Die Energie nimmt von

violett, blau, gelb zu orange ab. Dadurch sind die Farben, die von bestrahltem LiCl, NaCl, KCl und RbCl hauptsächlich absorbiert wurden, violett, blau, gelb und orange. Die beobachteten Farben sind entsprechend gelb, orange, violett und blau.

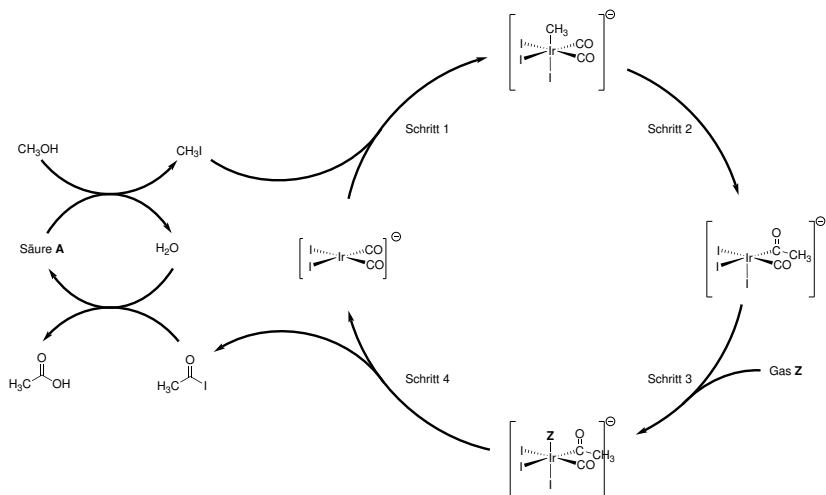
Aufgabe F.2 (Supatpong Juntarawatt): Cativa-Prozess

Sissel beschließt, das Methanol loszuwerden, das sie bei einem missglückten Versuch, Alkohol selbst zu brennen, hergestellt hatte. Glücklicherweise hat sie gelernt, dass es einen katalytischen Prozess gibt, der giftiges Methanol zusammen mit einem toxischen Gas in Essigsäure, einen Hauptbestandteil von Essig, umwandelt: den Cativa-Prozess. Leider hat Sissel Teile des Prozesses vergessen, weswegen einige Produkte im katalytischen Zyklus (im Anhang) unberücksichtigt blieben: Säure **A** und toxisches Gas **Z**.

Geben Sie an, ob die folgenden Aussagen wahr oder falsch sind.

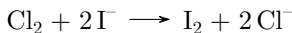
- (i) Zugabe von gechlortem Wasser zu der Säure **A** würde zu keinem Farbwechsel führen.
- (ii) Der Oxidationszustand von Ir in $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ ist +1.
- (iii) Der Schritt mit der Umwandlung von CH_3COI zu CH_3COOH ist eine nukleophile Addition, wobei Wasser als das Nukleophil fungiert.
- (iv) Bei dem toxischen Gas **Z** handelt es sich um Kohlenmonoxid (CO).
- (v) Wenn Sissel 320,42 g Methanol hätte, bräuchte sie 245 ml toxisches Gas **Z** (unter Annahme von idealen Gasbedingungen) bei 298 K und 101,325 kPa, um das gesamte Methanol mithilfe dieses Prozesses zu Essigsäure umzuwandeln.

Hinweis: Behandeln Sie jeden Liganden entweder als ein Ion oder als Lewis-Base ohne Formalladung.



Lösung:

(i) Aus dem katalytischen Zyklus lässt sich ableiten, dass **A** Iodwasserstoffsäure (HI) ist. Da die Halogene in ihrer Gruppe nach unten hin weniger oxidierend sind, ist Cl_2 oxidierender als I_2 . Somit würde die Halogenverdrängungsreaktion wie folgt ablaufen:



Die Farbe der Lösung würde sich wegen des gelösten Iods verdunkeln, daher ist die Aussage falsch.

(ii) Jedes CO hat eine Ladung von 0, während jedes Iodidion eine Ladung von -1 hat. Somit beträgt die Oxidationszahl von Ir in $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$

$$-1 - (2 \times (-1)) = +1,$$

was die Aussage wahr macht.

(iii) Obwohl Wasser als Nukleophil wirkt, das das elektrophile $\text{C}=\text{O}$ angreift, fungiert das Iodid nach der Reaktion als Abgangsgruppe. Daher handelt es sich bei der Reaktion nicht um eine nukleophile Addition, wie sie bei Carbonylen auftritt. Stattdessen handelt es sich um eine nukleophile Substitution, wodurch die Aussage falsch ist.

(iv) Vergleicht man das Ausgangsmaterial und die Produkte (sowohl die Ir-Spezies als auch CH_3COI) in Schritt 4, so fehlt im Ausgangsprodukt jeweils ein Atom C und O. Daher ist Gas **Z** CO, weswegen die Aussage wahr ist.

(v) Die Stoffmenge Methanol ist

$$n = \frac{320,42}{32,042} = 10 \text{ mol}$$

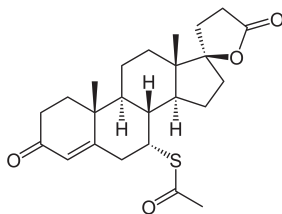
Das stöchiometrische Verhältnis von Methanol zu Gas **Z** ist also 1:1. Man benötigt 10 mol Gas **Z**, also:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{10 \times 8,314 \times 298}{101325} = 244,5 \ell,$$

weswegen die Aussage falsch ist.

Aufgabe F.3 (Tatiana Nemirovich): Frau Donaldina Trump

Im Internet tauchen immer wieder die wildesten Gerüchte über die Gesundheit berühmter Menschen auf. Und sobald es um den Gesundheitszustand von Donald Trump geht, enttäuscht das Internet nie. In letzter Zeit kursieren Spekulationen, dass der aktuelle US-Präsident Aldacton einnimmt – angeblich wegen Herzprobleme. Als Belege gelten seine häufigen Beinschwellungen, sichtbar erweiterten Venen und gelegentliche Atemnot, die nach Meinung von Internet-Experten „genau wie nach der Einnahme von Diuretika aussehen“. Auf dem Bild ist die Struktur von Spironolacton zu sehen.



Unter dem Handelsnamen Aldacton verbirgt sich Spironolacton, ein gängiges Diuretikum – ein Medikament, das dem Körper hilft, überschüssiges Wasser und Salz auszuscheiden, das Herz entlastet, den Blutdruck senkt und auch bei Ödemen, Leberzirrhose oder bestimmten Formen von Akne eingesetzt wird. Das wäre nichts Besonderes... wäre Spironolacton nicht zugleich ein Androgenantagonist – eine Substanz, die die Wirkung von Testosteron blockiert.

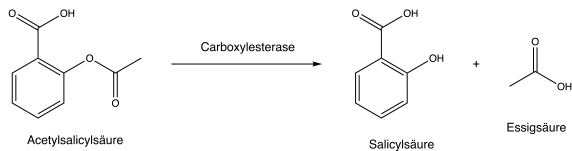
Dieser kleine chemische Aspekt bedeutet, dass Spironolacton eine ganz andere (und nicht weniger interessante) Anwendung hat: Es gehört zu den Hauptstoffen in feminisierenden Hormontherapien bei Transfrauen, wo es das hormonelle Gleichgewicht des Körpers in Richtung des weiblichen Spektrums verschiebt.

Falls also die Gerüchte um Trumps Aldacton-Einnahme zuträfen, ginge es vielleicht nicht nur um den Kampf gegen Herzversagen, sondern auch um die größte Bedrohung seiner Männlichkeit, die chemisch gesehen... ziemlich instabil ist.

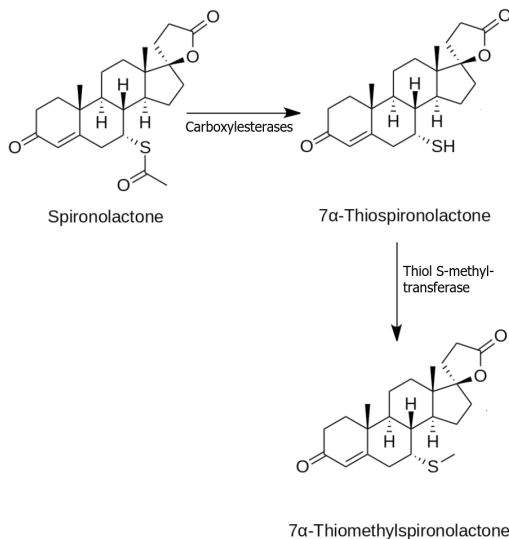
Spirolacton gehört zu den sogenannten Prodrugs – Verbindungen, die selbst noch nicht wirken, aber im Körper metabolisch in ihre aktive Form umgewandelt werden. Bei Spirolacton übernehmen dies zwei Enzyme: zuerst Carboxylesterase, dann Thiol-S-Methyltransferase. (In diesem speziellen Fall findet keine Hydrolyse des Lactons durch Carboxylesterase statt.)

Im Bild unten sehen Sie und das allgemeine Reaktionsschema, das von Carboxylesterasen katalysiert wird.

Zeichnen Sie die Struktur der aktiven Form von Spirolacton.



Lösung:



Aufgabe F.4 (Nathaniel Loh): Eine ungeeichte Waage

Toby versucht, die Identität eines Metalls M anhand einiger Massenmessungen zu bestimmen. Leider hat er vergessen, die Einheiten seiner Waage zu überprüfen oder diese während der gesamten Messreihe auch nur ein einziges Mal zu tarieren!

Er hat zwei Proben des Metalls M, die jeweils eine Massenanzeige von 294,516 auf der Waage liefern.

Die erste Probe wird mit Salpetersäure oxidiert, wobei ein Oxid von M entsteht. Dieses wurde aufgefangen und gewogen und ergab eine Massenanzeige von 403,240.

Die zweite Probe wird an der Luft verbrannt und bildet dabei ein anderes Oxid von M, das auf der Waage eine Anzeige von 359,751 ergab.

Gerade so viel Natriumborhydrid (NaBH_4) wurde zugesetzt, dass dieses zweite Oxid vollständig reagiert. Dabei entsteht das Hydrid des Metalls, das als Gas entweicht. Die übrigen Reaktionsprodukte sind Natriumoxid (Na_2O) und Boroxid (B_2O_3), die beide in der festen Phase vorliegen. Die festen Produkte der Reaktion wurden auf der Waage gewogen und ergaben eine Anzeige von 97,683.

Bestimmen Sie das Metall M. Die Oxidationsstufe des Metalls ändert sich in der letzten Reaktion nicht. Nehmen Sie an, dass alle Reaktionen vollständig ablaufen und die Ausbeute 100% beträgt.

Lösung:

Bezeichnen wir die Stoffmenge des Metalls in jeder Probe mit n und die unbekannt Einheiten der Waage mit u . Bei der Bildung der Oxide von M wurden jeweils $\frac{xn}{2}$ Mol Sauerstoff hinzugefügt, wobei x die Oxidationsstufe des Metalls im jeweiligen Oxid ist. Bestimmt man das Verhältnis der zusätzlich aufgenommenen Sauerstoffmasse zwischen beiden Oxiden, erhält man:

$$\frac{403,240 u - 294,516 u}{359,751 u - 294,516 u} = 1,66668 \approx \frac{5}{3}$$

Daher müssen die Oxidationsstufen von M in diesen Oxiden +5 und +3 sein, da eine Oxidationsstufe von +10, die sich aus einer Verdopplung des Verhältnisses ergeben würde, unrealistisch ist.

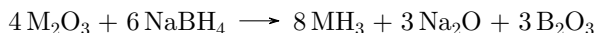
$$\text{Masse von } n \text{ mol O} = \frac{359,751 u - 294,516 u}{\frac{3}{2}} = 43,490 u$$

Damit ergibt sich der Umrechnungsfaktor zwischen relativen Atommassen und den

Waagenanzeigen zu:

$$\frac{40,390 \text{ u pro } n \text{ mol}}{15,999 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{2,7183}{n} \text{ u g}^{-1}$$

Das zweite Oxid ist M_2O_3 . Nach dem Ausgleichen der Reaktionsgleichung erhält man für die letzte Reaktion:



Da aus $n \text{ mol M}$ nur $\frac{n}{2} \text{ mol M}_2\text{O}_3$ entstehen, bleiben nach dieser Reaktion $\frac{3n}{8} \text{ mol Na}_2\text{O}$ und $\frac{3n}{8} \text{ mol B}_2\text{O}_3$ als feste Produkte zurück.

$$M_r(\text{Na}_2\text{O}) = 22,990 \times 2 + 15,999 = 61,979 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_r(\text{B}_2\text{O}_3) = 10,811 \times 2 + 15,999 \times 3 = 69,619 \text{ g mol}^{-1}$$

Damit lässt sich die exakte Masse der nach der Reaktion verbleibenden Feststoffe berechnen:

$$\left(\frac{3n}{8} \text{ mol} \cdot 61,979 \text{ g mol}^{-1} + \frac{3n}{8} \text{ mol} \cdot 69,619 \text{ g mol}^{-1} \right) \cdot \frac{2,7183}{n} \text{ u g}^{-1} = 134,146 \text{ u}$$

Vergleicht man dies mit der tatsächlich auf der Waage angezeigten Masse:

$$97,683 \text{ u} - 134,146 \text{ u} = -36,463 \text{ u}$$

Die Waage zeigt also aufgrund eines Nullpunktfehlers stets eine um 36,463 u zu kleine Masse an. Nun kann schließlich die relative Atommasse von M aus seiner Massenanzeige berechnet werden:

$$M_r(\text{M}) = \frac{(294,516 \text{ u} + 36,463 \text{ u}) \text{ pro } n \text{ mol}}{\frac{2,7183}{n} \text{ u g}^{-1}} = 121,760 \text{ g mol}^{-1}$$

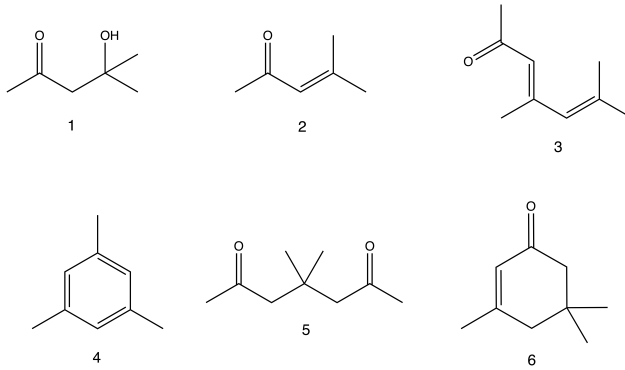
Dies stimmt exakt mit Antimon (Sb) überein, dessen relative Atommasse 121,760 (auf 3 Dezimalstellen) beträgt. Antimon tritt sehr häufig in den Oxidationsstufen +3 und +5 auf und bildet ein bei Raumtemperatur und Normaldruck ein gasförmiges Hydrid. Der exakt verwendete Skalierungsfaktor der Einheit war die Zahl e , und der exakte Nullpunktfehler betrug π^π .

Aufgabe F.5 (Václav Verner): Bizarre Aceton-Abenteuer

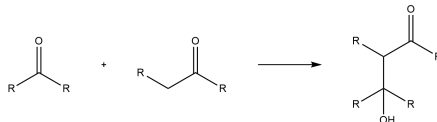
Abgesehen von Nagellackentferner ist Aceton auch ein organisches Lösungsmittel, und manchmal sogar ein organisches Reagenz! Seine Fähigkeit zur Kondensation

mit sich selbst gibt ihm die große Möglichkeit, viele (manchmal seltsame) organische Verbindungen zu erzeugen!

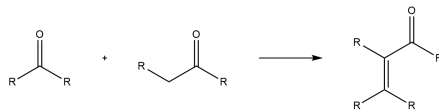
Ihre Aufgabe ist es einzukreisen, welche der unteren sechs Verbindungen durch Reaktion ausschließlich von Aceton mit sich selbst gebildet werden können. Reaktionen, die dabei nützlich sein könnten, sind Aldol-Addition, Aldol-Kondensation und 1,4-Additionen (diese allgemeinen Reaktionen werden Ihnen als Bilder im Anhang zur Verfügung gestellt).



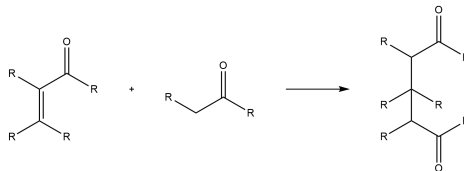
Addition:



Kondensation:



1,4-Addition:



Lösung:

Alle aufgeführten Verbindungen können nur aus Aceton hergestellt werden.

1 ist ein Produkt der Aldol-Addition.

2 ist dehydratisiertes **1**.

3 ist das Produkt der Aldol-Kondensation zwischen **2** und Aceton.

4 ist das Produkt der intramolekularen Aldol-Kondensation des *Z*-Isomers von **3**.

5 ist das Produkt der 1,4-Addition von Aceton an **2**.

6 ist das Produkt der intramolekularen Aldol-Kondensation von **5**.

Aufgabe F.6 (Quyll Pavlakovic): Folg nicht den Vorgaben

Teilnehmern dieses Wettbewerbs sollte bekannt sein, dass gemäß den Bewertungsmaßstäben im Chemiepraktikum beim Erhitzen unter Rückfluss darauf zu achten ist, dass das Kühlwasser von unten nach oben fließt (BITO, bottom-in-top-out). Befürworter dieser Methodik behaupten, dass dadurch – im Gegensatz zu von oben eingeleitetem Wasser – effektiv Restluft aus dem Kühler evakuiert wird. Nun sollte ein kompetenter Chemiker allerdings in der Lage sein, einen Kühler kurzzeitig bei fließendem Wasser umgedreht zu halten, um Luftblasen zu entfernen, bevor er ihn auf einem Kolben montiert. Solange der Schlauch am Wasserfluss angeschlossen bleibt, kann keine Luft eintreten, wodurch der Aufbau durchgängig effizient arbeiten kann.

Anhänger der TIBO (top-in-bottom-out) Methode betonen die verbesserte Kühleffizienz und den reduzierten Wasserverbrauch gegenüber BITO. Beispielsweise, bei der Verdampfung von Ethanol aus einem Gemisch (Siedepunkt 78 °C) empfiehlt es sich, dass das obere Ende des Kondensers nicht 40 °C überschreitet.

Mit der BITO Methode muss der Wasserfluss durch den Kühler recht hoch sein, sodass das Wasser, welches oben austritt, nicht 40 °C überschreitet. Demgegenüber wird das obere Ende des Kühlers mit der TIBO Methode leicht bei 20 °C gehalten (Temperatur des eingeleiteten Wassers), obwohl das unten austretende Wasser sich der Temperatur des Dampfes des Gemisches annähert. Dadurch kann der Wasserverbrauch reduziert werden.

Kim erhitzt ein ethanolhaltiges Gemisch unter einem Kühler, wobei 400 W auf das Gemisch übertragen werden. Bei einem Preis von £1,39 pro Kubikmeter Wasser, wie viel Geld kann gespart werden, wenn TIBO statt BITO verwendet wird? Nehmen Sie an, dass der Kühler als perfekter Hitzaustauscher agiert, kein Wärmeaustausch durch andere Prozesse stattfindet und dass Kim, als umweltfreundlicher Chemiker, die geringstmögliche Flussrate für beide Methoden verwendet.

$$c = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\rho = 1,00 \text{ g cm}^{-3}$$

Lösung:

Kim erhitzt ein ethanolhaltiges Gemisch unter einem Kühler mit 400 W. Mit BITO Setup fließt Kühlwasser ins System mit 20 °C und tritt mit 40 °C aus, während es mit TIBO Setup mit 20 °C eintritt und mit ca. 78 °C das System verlässt.

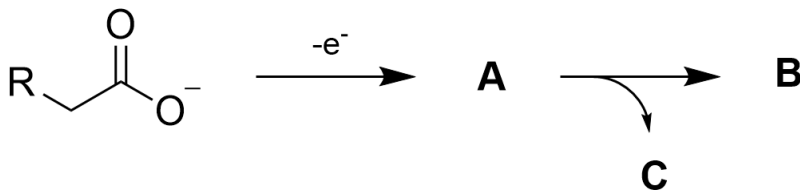
Durch $P = m \cdot C_p \cdot \Delta T$, mit $C_p = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, beträgt die notwendige Flussrate 0,0048 kg s^{-1} mit BITO und 0,0017 kg s^{-1} mit TIBO.

Das entspricht einem täglichen Wasserverbrauch von 0,413 $\text{m}^3 \text{ Tag}^{-1}$ (BITO), beziehungsweise 0,143 $\text{m}^3 \text{ Tag}^{-1}$.

Bei £1,39 m^3 betragen die Kosten dann £0,57 Tag^{-1} (BITO), beziehungsweise £0,20 Tag^{-1} (TIBO). Damit lassen sich mit TIBO £0,37 Tag^{-1} einsparen.

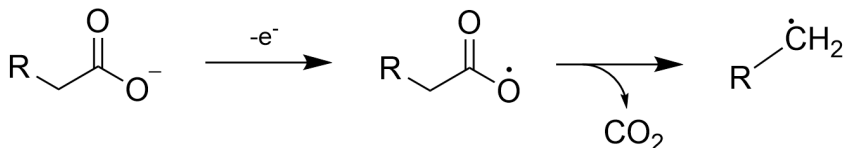
Aufgabe G.1 (Ondřej Michal): Elektrolyse von Carboxylaten

In elektrolytischen Reaktionen können sich Carboxylate wie andere Anionen verhalten und an der Anode oxidiert werden. Schlagen Sie ein hochreaktives Intermediat (**A**) vor, das bei der Ein-Elektron-Oxidation eines Carboxylates entsteht, sowie das Produkt seines Zerfalls in ein anderes hochreaktives Molekül (**B**) und ein Gas (**C**), das während dieses Prozesses freigesetzt wird. Nehmen Sie an, dass die Reaktion nur ein einziges Molekül umfasst und ignorieren Sie evtl. mögliche intermolekulare Produkte.

**Lösung:**

Die Ein-Elektron-Oxidation eines Carboxylates führt zur Bildung eines Carboxylradikals, das instabil ist und eine Decarboxylierung durchläuft, wodurch ein Alkylradikal und Kohlenstoffdioxid entstehen. (Das Alkylradikal kann dimerisieren oder

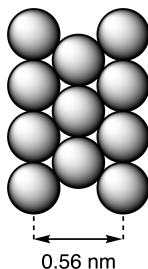
an der Anode zu einem Carbokation weiter oxidiert werden, allerdings steht in der Fragestellung, dass nur ein einziges Molekül und eine einzige Oxidation berücksichtigt werden sollen.)



Aufgabe G.2 (Supatpong Juntarawatt): Blattgold

Heutzutage findet man Blattgold (zu einer dünnen Folie gehämmertes Gold) in verschiedensten Anwendungen. Kashiwaya und anderen Forschern ist es gelungen, eine gelbe Lösung darzustellen, die aus einlagigem Gold besteht, welches als Golden bekannt ist. Golden entsteht, indem Si in Ti_3SiC_2 durch Au ersetzt wird, bevor selektiv das Ti_3C_2 -Wirtmaterial weggeätzt wird. Die Forscher analysierten mittels AIMD-Simulation die Struktur des Materials, welche weiter unten abgebildet ist.

Foop, der CEO von Foopenshmirtz GmbH, möchte das Gold verstecken, welches er von der Nationalbank von Sarkhan gestohlen hat, indem er es zu einem zusammenhängenden Stück Blattgold verarbeitet. Unter der Annahme, dass er 42,2 g davon (im Wert von £2500) besitzt, was ist die Oberfläche des Blattgoldes in m^2 ? Nehmen Sie an, dass 45 % des Goldes nicht mit Ti_3SiC_2 reagieren und dass die anderen Verarbeitungsschritte eine Effizienz von 100 % haben.

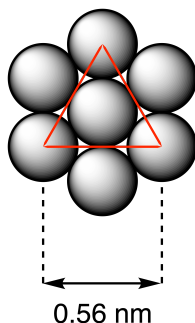


Lösung:

Masse des reagierten Goldes: $0,55 \times 42,2 \text{ g} = 23,21 \text{ g}$

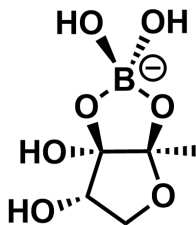
Zahl der Au-Atome in Golden: $23,21 \text{ g}/196,97 \text{ g mol}^{-1} \times (6,022 \times 10^{23} \text{ Atome mol}^{-1}) \approx 7,096 \times 10^{22} \text{ Atome}$

In dem rot markierten Dreieck sieht man, dass $0,1358 \text{ nm}^2$ Golden 1,5 Goldatome beinhaltet. Die Fläche des entstandenen Goldens beträgt also 6424 m^2 .



Aufgabe G.3 (Jiří Ledvinka): Autoinducer-2

Autoinducer-2 (unten abgebildet) ist ein kleines Signalmolekül, mit dem Bakterien die Zellpopulationendichte untereinander kommunizieren. Es ist zudem eins der wenigen Biomoleküle, die Bor enthalten. In den Zellen entsteht diese Verbindung durch Kondensation aus Borsäure und Dicarboxylverbindung **A**.



Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **A** (ohne Stereochemie).

Lösung:

Betrachtet man diese Verbindung als Ester aus Alkohol und Borsäure, kann man diesen Ester in die Reaktanten „zerlegen“: Borsäure und den entsprechenden Alkohol. Dieser Polyol enthält jedoch einen geminalen Diol und einen Hemiacetal, die lediglich maskierte Carbonyle sind, wie sie in der Aufgabenstellung erwähnt werden.

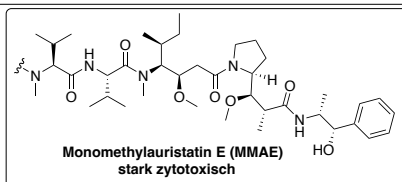
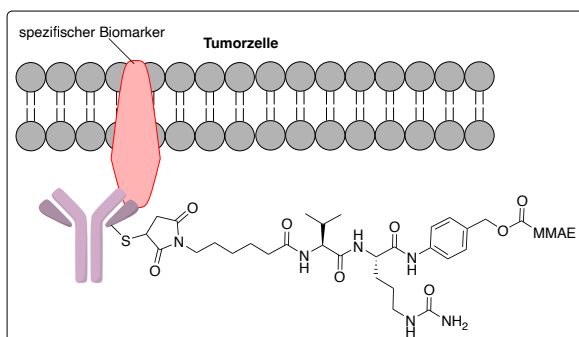
Aufgabe G.4 (Ondřej Daněk): Antikörper-Wirkstoff-Konjugate

Antikörper-Wirkstoff-Konjugate (*Antibody-drug conjugates*, ADCs) sind eine Klasse von Arzneistoffen, die heutzutage häufig in der Krebstherapie eingesetzt werden. ADCs bestehen aus einem monoklonalen Antikörper und einer zytotoxischen Wirkstoffeinheit, die über einen geeigneten Linker miteinander verbunden sind. In der unten dargestellten Abbildung ist eines der am häufigsten verwendeten ADC-Designs gezeigt (verwendet z. B. in Brentuximab Vedotin (Adcetris) zur Behandlung des Hodgkin-Lymphoms).

Das hochzytotoxische Peptid Monomethylauristatin E (MMAE) ist über einen sogenannten vc-Linker, der das Valin–Citrullin-Motiv enthält, mit dem monoklonalen Antikörper verbunden. Dieses Motiv wird von Cathepsin B erkannt, einer der in Tumorzellen überexprimierten Proteasen.

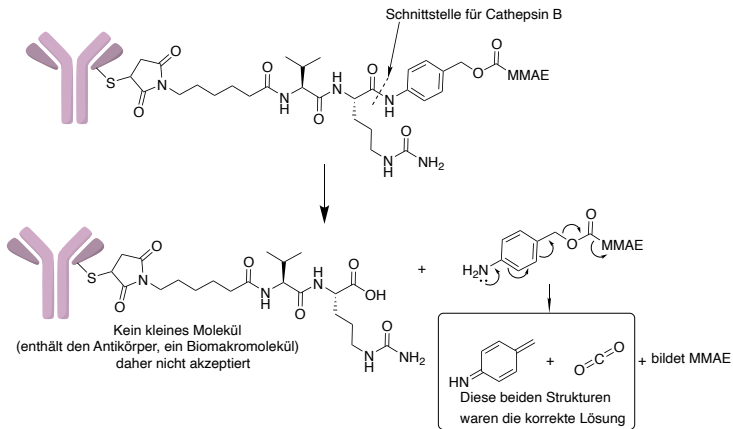
Da der monoklonale Antikörper an Biomarker, die ausschließlich auf Tumorzellen exprimiert werden, spezifisch bindet, wird das ADC zur Krebszelle dirigiert und in Lysosomen internalisiert. Dort hydrolysiert Cathepsin B die Peptidbindung ausgehend von der Carboxylgruppe des Citrullins. Dies führt zu weiteren nicht-enzymatischen Reaktionen, die letztlich zur Freisetzung von freiem MMAE (welches die Tumorzelle abtötet) sowie zwei weiterer kleinen Moleküle führen.

Zeichnen Sie die Strukturen dieser beiden kleinen Moleküle.



Lösung:

Der Mechanismus der nicht-enzymatischen Reaktionen, die auf die Spaltung durch Cathepsin B folgen, ist unten dargestellt.



Aufgabe G.5 (Václav Verner): Ein zwanzig-Aminosäuren-Peptid

Stellen Sie sich ein Peptid mit 20 Aminosäuren mit der Struktur ACDEFGHI-KLMNPQRSTVWY vor. Es enthält jede kanonische Aminosäure (von den 20 allgemein akzeptierten) genau einmal.

Wie viele optische Isomere hat es?

Lösung:

Diese Verbindung bildet $2^{21} = 2\,097\,152$ optische Isomere. Die Anzahl optischer Isomere wird durch $2^{(\text{Anzahl der chiralen Zentren})}$ bestimmt, da dieses Molekül weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieebene besitzt. Da Glycin kein chirales Zentrum enthält, die anderen 19 Aminosäuren je eines am Alpha-Kohlenstoffatom enthalten, und Isoleucin und Threonin ein zusätzliches am Beta-Kohlenstoffatom enthalten, kommen wir auf 21 chirale Zentren und 2^{21} optische Isomere.

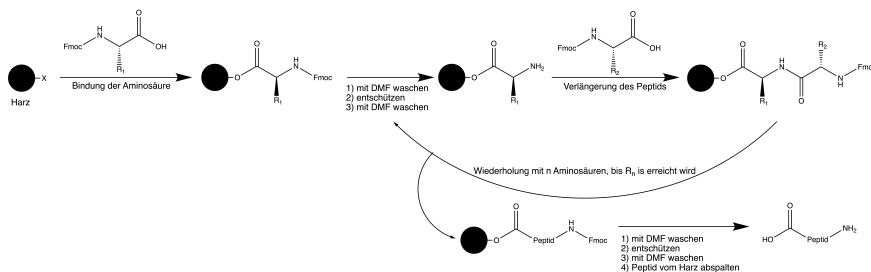
Aufgabe G.6 (Václav Verner): Festphasen-Peptidsynthese

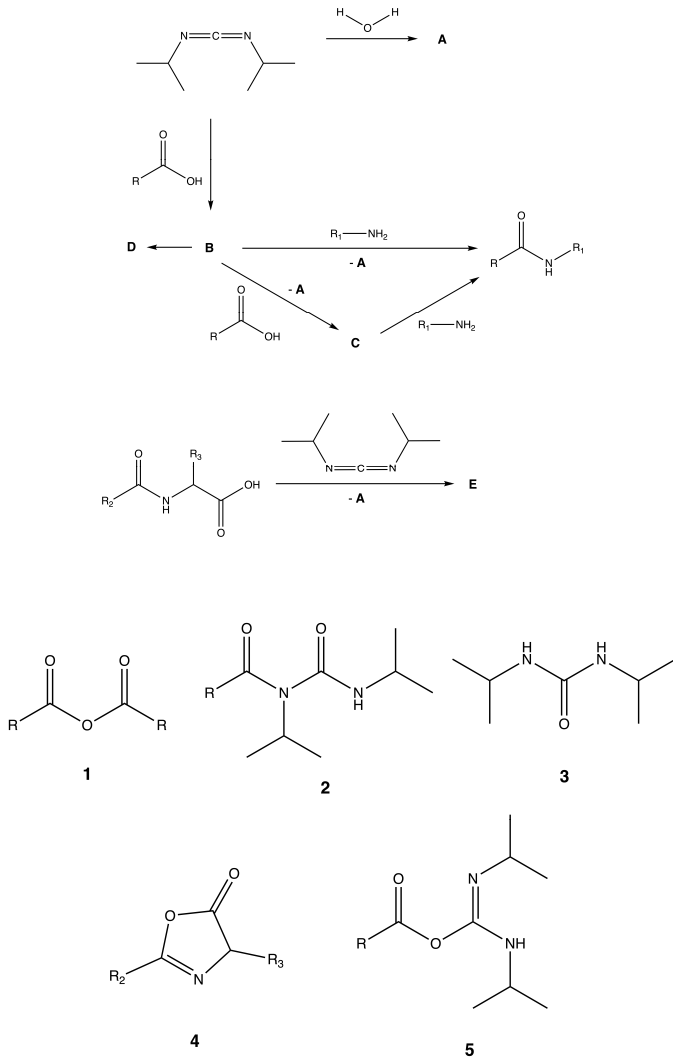
Festphasen-Peptidsynthese (SPPS, *solid state peptide synthesis*) ist ein relativ modernes Verfahren, um spezifische Peptide mit einer genau vorgegebenen Aminosäuresequenz herzustellen. Dafür wird das gewollte Produkt auf ein Harz fixiert, während alle anderen Syntheseprozesse in Lösung geschehen (Schema 1 unten).

Um die Kopplung von Carboxylaten und Aminen zu ermöglichen, wodurch das gewollte Peptid verlängert wird, muss das Carboxylat reaktiver gemacht werden. Meistens werden dafür substituierte Carbodiimide verwendet. In einem SPPS-Gerät wird Diisopropylcarbodiimid (DIC) verwendet, welches zu Diisopropylharnstoff (**A**) hydrolysiert. Dieser ist nicht löslich, im Gegenteil zum flüssigen DIC. Dadurch bleibt das verwertbare DIC in Lösung und steht der Reaktion zur Verfügung.

Um diese aktivierten Ester zu erhalten, greift ein Carboxylat als Nukleophil das DIC an, was nach Protonierung zu dem aktivierten Ester (**B**) führt. **B** reagiert mit der Aminogruppe und bildet das Amidprodukt. Unglücklicherweise durchlaufen aktivierte Ester zahlreiche Nebenreaktionen, die zu ungewollten Nebenprodukten führen. Diese können gegebenenfalls auch mit der Aminogruppe reagieren und damit doch das gewollte Amidprodukt (**C**) liefern. Andere Nebenprodukte (**D**) sind chemisch stabil und reagieren mit der Aminogruppe nicht. **D** entsteht durch eine Acylwanderung, welche durch Tautomerisierung begünstigt wird. Unwichtig für SPPS, ergeben sich bei der Peptidsynthese in Lösung auch zyklische Nebenprodukte, welche weiterhin mit der Aminogruppe zum Amidprodukt reagieren können (**E**).

Ihre Aufgabe ist es, die Strukturen **1-5** den Begriffen **A-E** zuzuordnen.





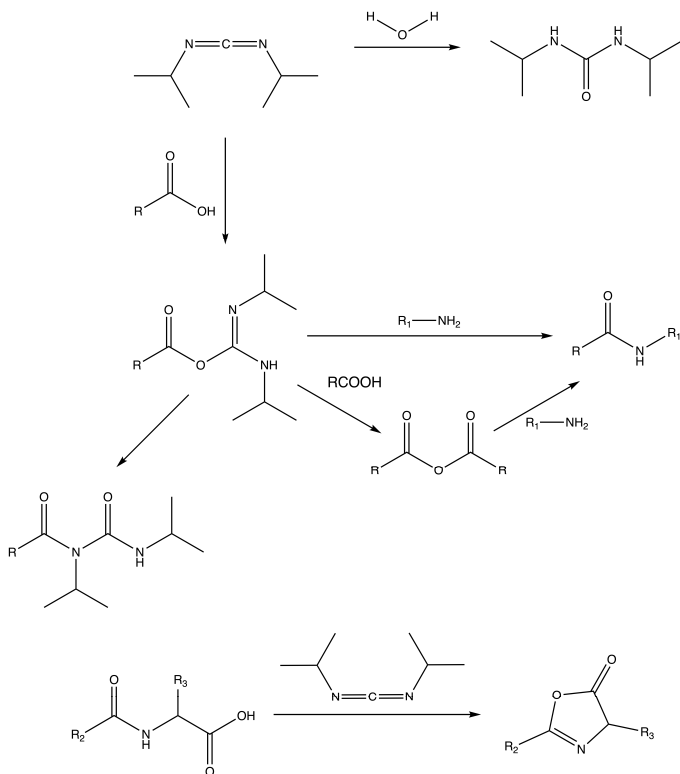
Lösung:

Korrekt zugeordnet:

- **A** ist Diisopropylharnstoff,

- **B** ist das Säure-DIC Addukt,
- **C** ist das Anhydrid der Säure (aktiviert durch DIC),
- **D** ist der *N*-Acylharnstoff,
- **E** ist das Oxazolone, entstanden durch einen Ringschluss wenn der aktivierte Ester mehr als eine Aminosäure lang ist.

Demnach **1-C**, **2-D**, **3-A**, **4-E**, **5-B**.



Aufgabe H.1 (Václav Verner): Unbekannte Substanz

In dieser Aufgabe sollen alle molaren Massen als ganze Zahlen betrachtet werden. Die Entdeckung des Elementes **X** war sehr interessant. Die Verwendung seines Oxides **A** datiert bis in das erste Jahrhundert nach Christus. Die Entdeckung des Elementes selbst ist allerdings ziemlich neu. Im 18. Jahrhundert erhielt ein unbenannter deutscher Chemiker **B**, einen gelben Feststoff, als er **A** (ein natürlich vorkommendes Erz) in Salpetersäure auflöste und mit NaOH neutralisierte. **B** enthält 68,39 % **X**. Dieser Chemiker erhitzte dann **B** mit Aktivkohle und gewann dadurch **A**. Er dachte, **A** sei ein Element, was allerdings von einem unbenannten französischen Chemiker widerlegt wurde, der **A** in **C** umwandeln konnte, indem er es mit PCl_5 reagieren ließ. **C** ist eine binäre Verbindung, die 62,96 % **X** enthält. Daraus erhielt der Chemiker elementares **X**, indem er **C** mit Kalium reagieren ließ. Benennen Sie das Element **X** und die Formeln **A** bis **C**.

Lösung:

Wie viele knifflige anorganische Aufgaben, enthält diese viele Informationen, die wir zunächst beiseitelassen. Wir müssen mit den Informationen vom Ende her starten. Der französische Chemiker reagierte das Oxid XO_y mit PCl_5 und erhielt eine binäre Verbindung, die weiterhin **X** enthält. XO_y muss sich dabei verändert haben, daher hat die resultierende Verbindung die Formel XCl_z . Wir wissen, dass **C** 62,96 % **X** enthält. Daraus ergibt sich die molare Masse von **X** gleich 59,49·z. **C** muss SnCl_2 oder UCl_4 sein. Zinn ist unwahrscheinlich, da dieses Element zwei Oxidationszustände hat ($\text{A} < \text{B}$) und da Aktivkohle **B** zu **A** reduziert, nicht zu **X**. (SnO_2 wird mit Aktivkohle zu Sn reduziert.) Damit ist **X** das Element Uran und **C** UCl_4 . Die Verbindung **A** muss Uran im gleichen Oxidationszustand wie **C** enthalten, weil die Reaktion mit PCl_5 eine einfache Austauschreaktion ist (die POCl_3 erzeugt), weshalb **A** UO_2 sein muss. Durch das Auflösen von UO_2 in Salpetersäure entsteht $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, das bei Neutralisation Na_2UO_4 liefert, wobei es sich um **B** handelt. Das kann von der molaren Masse von **B** geschlossen werden, von der wir anhand des Massenanteils von **X** in **B** wissen, dass sie 348 g mol^{-1} beträgt.

Daher: **X** = U, **A** = UO_2 , **B** = Na_2UO_4 und **C** = UCl_4 .

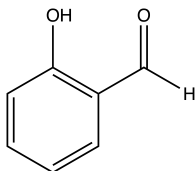
Aufgabe H.2 (Štěpán Novák): Reimer-Tiemann-Reaktion

Eine der Reaktionen, die verwendet werden, um eine Aldehydgruppe (Formylgruppe) in einen aromatischen Ring einzuführen, ist die sogenannte Reimer-Tiemann-Reaktion. Dabei kommt es zur Formylierung überwiegend in der Ortho-Stellung zu

einer phenolischen OH-Gruppe. Eine phenolische Verbindung wird mit Chloroform und einer starken Base wie Natriumhydroxid umgesetzt. Im ersten Schritt findet eine α -Eliminierung an Chloroform statt, wodurch ein Carben (ein zweiwertiger Kohlenstoff mit einem freien Elektronenpaar) entsteht, welches dann von Elektronen aus dem aromatischen Ring angegriffen wird. Das gewünschte Aldehyd erhält man schließlich durch basische Hydrolyse. Zeichnen und benennen Sie das Produkt der Reaktion von Phenol, wenn Chloroform durch seine deuterierte Variante ersetzt wird.

Lösung:

Da die α -Eliminierung mit einer Deprotonierung des Chloroforms einhergeht, spielt es keine Rolle, ob die normale oder die deuterierte Variante verwendet wird (die Hydrolyse in schwerem Wasser aus der Umgebung wäre vernachlässigbar). Antworten mit Deuterium werden nur akzeptiert, wenn darauf hingewiesen wird, dass es in geringen Mengen vorkommen würde.

**Aufgabe H.3 (Filip Hůlek): Gleichgewichtskonstante**

Bei Titrationen in der analytischen Chemie ist es sehr wichtig, dass das Gleichgewicht der Reaktion, mit der die Konzentration der zu bestimmenden Substanz ermittelt wird, möglichst stark auf die Produktseite verschoben ist - also, dass die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen möglichst wenig reversibel ist. Wenn wir eine verdünnte Natriumhydroxid-Lösung mit verdünnter Salpetersäure titrieren, wie groß ist dann die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion dieser beiden Stoffe?

Hinweis: Schreiben Sie die Reaktionsgleichung in ionischer Form.

Lösung:

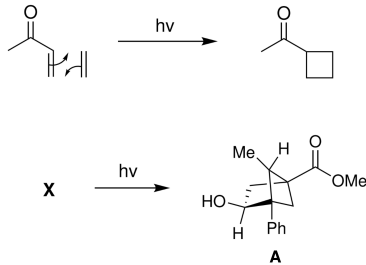
$10^{14} = 10^{\text{p}K_w}$ oder $\frac{1}{K_w}$ - es handelt sich um die Rückreaktion der Autoprotolyse des Wassers; Nitrat- und Natriumionen nehmen an der Reaktion nicht teil.

Aufgabe H.4 (Yejoon Park): Bicyclo[2.1.1]hexan

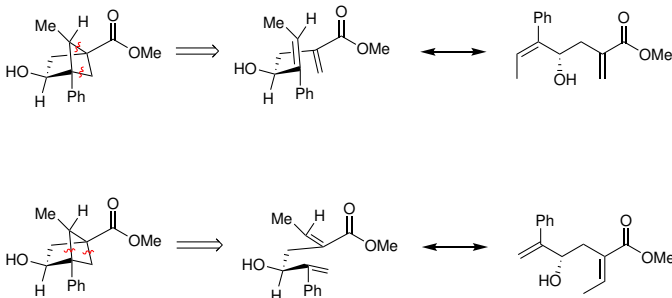
Viele unserer heutigen niedermolekularen Arzneistoffe basieren stark auf substituierten planaren aromatischen Ringen wie Benzol (man denke z. B. an Aspirin). Diese Verbindungen waren insgesamt sehr erfolgreich, jedoch wird der übermäßige Einsatz aromatischer Gruppen manchmal als Ursache unerwünschter Effekte angesehen, etwa einer Metabolisierung zu toxischen Substanzen oder einer schlechten Aufnahme in Zellen.

Die Verwendung gesättigter polycyclischer Strukturen wie Bicyclo[2.1.1]hexan (**A**) wurde daher vorgeschlagen, als alternative Kohlenstoffgerüste anstelle aromatischer Ringe, die bioaktive funktionelle Gruppen tragen können. Diese Bicyclo[2.1.1]hexane können durch eine einfache [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion unter Einwirkung von sichtbarem Licht erhalten werden; ein Beispielmechanismus ist angegeben.

Geben Sie beide möglichen Strukturen des Ausgangsstoffs **X** an, die zur Bildung von Bicyclo[2.1.1]hexan **A** führen. Stereochemie und sterische Effekte sollen vernachlässigt werden.



Lösung:

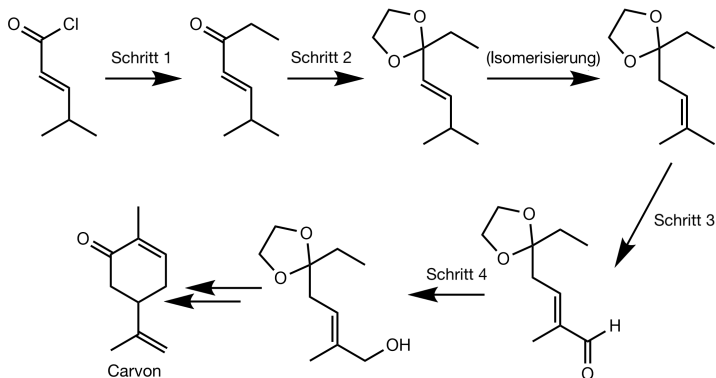


Aufgabe H.5 (Supatpong Juntarawatt): Carvon

Carvon ist eine natürlich vorkommende organische Verbindung, die in Minze und Kümmelsamen enthalten ist. Seine Enantiomere riechen unterschiedlich: eines riecht nach Krauseminze, während das andere an Kümmel erinnert. Carvon ist ein Terpen-Keton, dessen einzigartiger Duft es für Aromastoffe, Parfums und ätherische Öle interessant macht.

Unten sehen Sie die Totalsynthese von Carvon basierend auf einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1966. Schlagen Sie vor, welche der Reagenzien aus dem Angebot **A** bis **H** im jeweiligen Schritt verwendet wurden.

- A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
- B) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$
- C) $(\text{CH}_3\text{O})_2$, HCl (aq)
- D) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, HCl (aq)
- E) SeO_2 , H_2O
- F) NaBH_4 , CeCl_3
- G) H_2 , Pt/C
- H) KMnO_4 , Rückfluss



Lösung:

Im Schritt 1 wird eine Ethylgruppe durch nukleophile Substitution zur Struktur hinzugefügt; daher dürfte es entweder A) oder B) sein. Beachten Sie, dass A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ein Elektrophil ist und daher nicht geeignet ist, also Schritt 1 – B) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$.

In Schritt 2 wird eine $(\text{CH}_2\text{O})_2$ -Einheit anstelle der Carbonylgruppe durch nukleo-

phile Addition hinzugefügt, also D) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{HCl}(\text{aq})$, da es die Carbonylgruppe „schützt“, während in späteren Schritten andere Reaktionen ablaufen.

Schritte 3 und 4 sind Oxidation bzw. Reduktion.

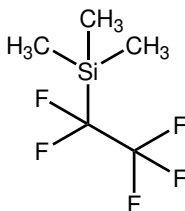
Obwohl H) KMnO_4 ein beliebtes Oxidationsmittel ist, ist es viel zu stark, sodass es direkt mit der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung entweder zu Diolen reagieren oder die Bindungen zu Carbonsäuren aufbrechen würde. Daher sollte E) SeO_2 , H_2O für Schritt 3 verwendet werden. Dieser Schritt ist als Riley-Oxidation bekannt.

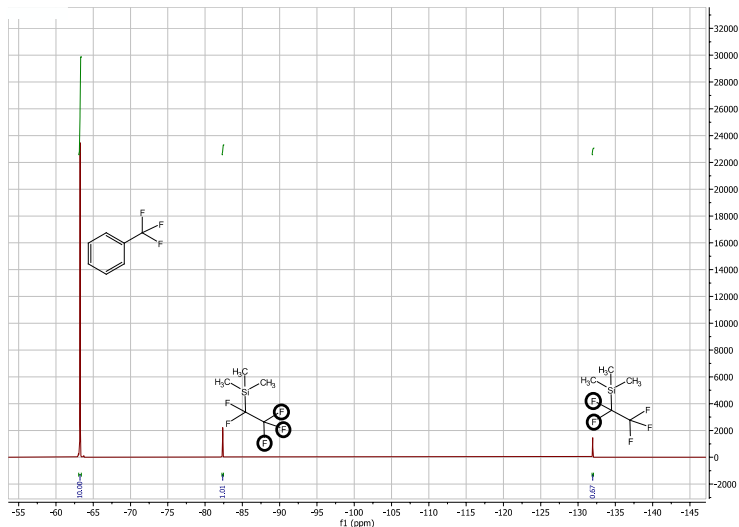
Es kann abgeleitet werden, dass F) und G) Reduktionsmittel sind, da sie Hydridquellen sind. Da jedoch H_2 in G) auch die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in einer Alken-Gruppe reduzieren (d. h. hydrieren) würde, sollte Schritt 4 mit F) NaBH_4 , CeCl_3 durchgeführt werden.

Aufgabe H.6 (Ondřej Michal): NMR-Titration

Ein cleverer Chemiker hat einst Trimethylsilylpentafluoroethan (Struktur unten) hergestellt und wollte es isolieren. Allerdings hat er es in Tetrahydrofuran (THF) synthetisiert, welches fast den gleichen Siedepunkt wie das Zielprodukt hat, wodurch eine Auftrennung durch Destillation schwer durchzuführen ist. Daher destillierte er das Gemisch so gut wie möglich und erhielt eine Lösung von TMS-pentafluoroethan in THF. Für weitere Reaktionschritte musste er zunächst die Konzentration des Produkts in der Lösung bestimmen. Daher entschied er sich für eine NMR Titration.

Er pipettierte $20\ \mu\text{l}$ Trifluoromethylbenzol (Standard, $\rho = 1,19\ \text{g cm}^{-3}$) und $100\ \mu\text{l}$ TMS-pentafluoroethan Lösung in ein NMR-Röhrchen und füllte das Röhrchen ungefähr zum notwendigen Volumen mit Chloroform. Errechnen Sie die molare Konzentration von TMS-pentafluoroethan in der Ausgangslösung aus dem ^{19}F NMR Spektrum. Sollten Fluoratome in einem Molekül zu mehr als einem Signal im ^{19}F -NMR Spektrum führen, werden die zugehörigen Fluoratome schwarz eingekreist. Das Integral unter jedem Peak (Intensität) ist unter dem Signal in blau dargestellt.



**Lösung:**

$$V(\text{PhCF}_3) = 0,02 \text{ ml}$$

$$n(\text{PhCF}_3) = \frac{V(\text{PhCF}_3) \cdot \rho(\text{PhCF}_3)}{M(\text{PhCF}_3)} = \frac{0,02 \cdot 1,19}{146,11} = 1,6289 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Die NMR Peak-Integrale zeigen das molare Verhältnis des Standards zum Produkt = 10. Deshalb ist das Produkt ein Zehntel so viel vertreten wie der Standard:

$$n(\text{TMSC}_2\text{F}_5) = \frac{n(\text{PhCF}_3)}{10} = 1,6289 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

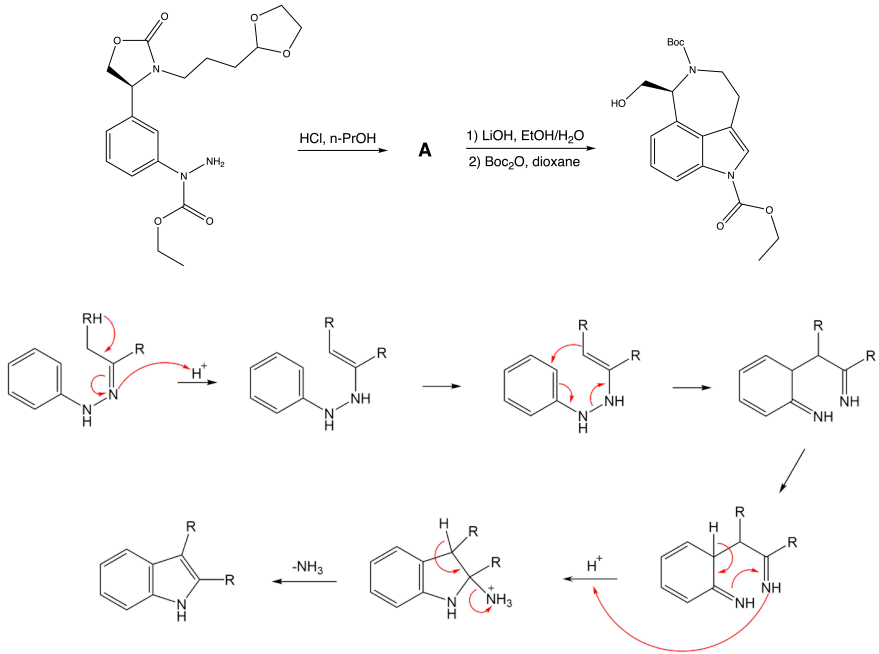
Das ist die Stoffmenge in 100 μl der Lösung. Daher ist die Stoffmengenkonzentration:

$$1,6289 \cdot 10^{-5} \cdot 10000 = 0,16289 \approx 0,163 \text{ mol l}^{-1}$$

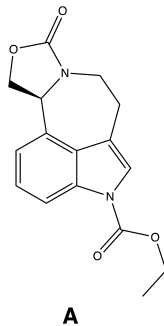
Aufgabe K.1 (Václav Verner): Intramolekular

Die Fischer-Indol-Synthese ist ein nützlicher Syntheseweg, der zur Bildung eines neuen Heterozyklus (Indol) führt, ausgehend von Benzol. Dies erfolgt durch einen relativ komplexen Mechanismus, der unten zu finden ist.

Nutzen Sie dieses Wissen, um die Struktur der Verbindung **A** in der Totalsynthese von (-)-Aurantioclavine zu zeichnen. Berücksichtigen Sie dabei die Stereochemie.



Lösung:



Während der ersten Reaktion erfolgt das Entschützen des Ketals zu einem Keton, gefolgt von der intramolekularen Fischer-Indol-Synthese (der Hinweis wurde im Namen der Aufgabe gegeben). Der Schritt von Verbindung **A** aus führt zur Hydrolyse des Carbamates, woraufhin das Amin mit Boc₂O geschützt wird. Die Synthese wurde inspiriert von J. Park, D.-H. Kim, T. Das a C.-G. Cho, “Intramolecular Fischer Indole Synthesis for the Direct Synthesis of 3,4-Fused Tricyclic Indole and Application to the Total Synthesis of (–)-Aurantioclavine”, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 5098–5101. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02541.

Aufgabe K.2 (Tatiana Nemirovich): Garfield

Was haben Garfield und galvanische Korrosion gemeinsam? Sie haben beide etwas mit einer leckeren, käsehaltigen Hauptspeise vor!

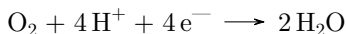
Vielleicht ist es Ihnen noch nie aufgefallen, aber wenn man Lasagne im Backofen (180 °C) bäckt, kann sich die Küche in eine kleine elektrochemische Hölle verwandeln. Dazu braucht es nur ein gewöhnliches Backblech aus Stahl, das mit Alufolie abgedeckt ist, und eine großzügige Portion von Tomatensoße getränkter Lasagne - und schon hat man eine galvanische Zelle.

Wie konnte das passieren? Stahl und Aluminium (zwei Metalle mit unterschiedlichen Standardpotentialen) stehen in direktem Kontakt miteinander, und dazwischen befindet sich ein ausreichend saurer Tomatenbrei, der als Elektrolyt fungiert. Das Ergebnis? Nach dem Backen kann man kleine Löcher und Flecken auf der Oberfläche der Folie entdecken -- ein Zeichen dafür, dass die galvanische Korrosion angefangen hat, Ihr köstliches und saftiges Abendessen zu zerstören. Garfield wäre darüber sicher nicht glücklich.

Aus chemischer Perspektive findet in der Anode der Lasagnezelle Oxidation von Aluminium statt ($E_{\text{red}}^{\ominus} = -1,66 \text{ V}$):



Gleichzeitig wird an der Kathode Sauerstoff reduziert ($E_{\text{red}}^{\ominus} = 1,23 \text{ V}$):



Verwenden Sie die Nernst-Gleichung, um die Spannung dieser leckeren elektrochemischen Zelle zu berechnen. Nehmen Sie dabei an, dass der pH Wert der Lasagne ungefähr 4 ist, und dass eine Menge Aluminiums sich bereits gelöst hat, so dass die Konzentration von Al³⁺-Ionen ungefähr 10⁻⁴ mol l⁻¹ beträgt. Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff ist 0,2 (gewöhnliche, trockenene Luft).

Lösung:

Nernst-Gleichung: $E = E^\ominus - (RT/nF) \times \ln(Q)$

Temperatur: $T = 180 + 273 = 453 \text{ K}$

Anodenreaktion (Oxidation von Aluminium, beschrieben als die Reduktion, da ein Reduktionspotential gegeben ist) ($E_{\text{red}}^\ominus = -1,66 \text{ V}$):

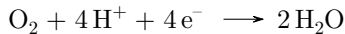


$$Q = 1/[\text{Al}^{3+}] = 10^4$$

Einsetzen in die Nernst-Gleichung:

$$\begin{aligned} E_{\text{Anode}} &= -1,66 - \frac{8,314 \times 453}{3 \times 96485} \times \ln(10^4) \\ &= -1,66 - \frac{0,03899}{3} \times 9,21 \\ &= -1,66 - 0,1197 \\ &= -1,780 \text{ V} \end{aligned}$$

Kathodenreaktion (Reduktion von Sauerstoff) ($E_{\text{red}}^\ominus = 1,23 \text{ V}$):



$$Q = 1/([\text{H}^+]^4 \times p\text{O}_2) = 1/((10^{-4})^4 \cdot 0,2) = 5 \cdot 10^{16}$$

Einsetzen in die Nernst-Gleichung

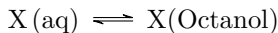
$$\begin{aligned} E_{\text{Kathode}} &= 1,23 - \frac{8,314 \times 453}{4 \times 96485} \times \ln(5 \times 10^{16}) \\ &= 1,23 - \frac{0,03899}{4} \times 38,45 \\ &= 1,23 - 0,375 \\ &= 0,855 \text{ V} \end{aligned}$$

Spannung der Zelle: $E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = 0,855 - (-1,780) = 2,635 \text{ V}$

Aufgabe K.3 (Supatpong Juntarawatt): Scheidetrichter

Ein Scheidetrichter wird üblicherweise zur Extraktion einer Verbindung aus einem Lösungsmittel in ein anderes verwendet. Dahinter steckt die Logik, dass

eine Verbindung unterschiedliche Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln aufweist. Die quantitative Maßzahl dieser Eigenschaft ist der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}), der im Wesentlichen die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht



darstellt.

Dr. G. Stickyrice hat 5,00 mg *N*-Acetylcystein ($M_r = 163,20$, $\log K_{ow} = -0,66$) in 20 ml Octanol. Wie viele Milligramm *N*-Acetylcystein (auf 3 signifikante Stellen) verbleiben in Octanol nach dreifacher Extraktion mit 20 ml destilliertem Wasser?

Lösung:

Die Ausgangskonzentration von *N*-Acetylcystein beträgt

$$c = \frac{m}{MV} = \frac{5}{20 \times 163,20} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Die Konzentration von *N*-Acetylcystein in Octanol nach der ersten Extraktion lässt sich berechnen als:

$$K_{ow} = \frac{c-x}{x}$$
$$x = \frac{1,53 \times 10^{-3}}{1 + 10^{-0,66}} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{nach Extraktion}) = c - x = 1,53 \times 10^{-3} - 1,26 \times 10^{-3} = 2,75 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Nach zweimaliger Wiederholung der Berechnung ergibt sich nach der dritten Extraktion eine Konzentration von $8,86 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ im Octanol. Daraus folgt die verbleibende Masse:

$$m = c \cdot V \cdot M = 8,86 \times 10^{-6} \times 20 \times 163,20 = 0,0289 \text{ mg}$$

Aufgabe K.4 (Vojtěch Laitl): Kinetik metabolischer Kreuzung

Kieselalgen (*Bacillariophyceae*; auch Diatomeen genannt) sind in der Lage, im Meerwasser gelösten Stickstoff zu fixieren und dabei NH_4^+ -Ionen zu produzieren. Ein Überschuss daran wird durch den Harnstoffzyklus kompensiert, der durch die vereinfachte Geschwindigkeitsgleichung

$$v = k_1 c(\text{N}_2) - k_2 c(\text{NH}_4^+)$$

beschrieben werden kann. Die biologische Halbwertszeit der Stickstofffixierung beträgt $\tau_{1/2;1} = 2,5$ min, die Halbwertszeit des Harnstoffzyklus beträgt $\tau_{1/2;2} = 1,5$ h. Beide Prozesse sollen einer Kinetik erster Ordnung folgen. Schätzen Sie die stationäre intrazelluläre Konzentration von NH_4^+ , bei der die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit null ist. Nehmen Sie an, dass die Konzentration von Stickstoff konstant ist und durch das Henry-Gesetz bestimmt werden kann:

$$p(\text{N}_2) = K_{\text{H}} c(\text{N}_2)$$

mit $K_{\text{H}} = 115 \text{ MPa mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Über dem Meerwasser, welches die Kieselalgen enthält, befindet sich Luft bei atmosphärischem Druck von 101 325 Pa mit einem Stickstoffanteil von 79 mol %. Der Zusammenhang zwischen einer Reaktionshalbwertszeit und der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante ist gegeben durch

$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}}.$$

Lösung:

Setze $v = 0 \Rightarrow k_1 c(\text{N}_2) = k_2 c(\text{NH}_4^+)$, somit gilt

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{k_1}{k_2} c(\text{N}_2).$$

Zunächst bestimmen wir $c(\text{N}_2)$ mithilfe des Henry-Gesetzes. Der Partialdruck von N_2 in der Luft beträgt

$$p(\text{N}_2) = 0,79 \times 101\,325 \text{ Pa} = 8,0047 \times 10^4 \text{ Pa}.$$

Mit $K_{\text{H}} = 115 \text{ MPa mol}^{-1} \text{ dm}^3 = 1,15 \times 10^8 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ dm}^3$ ergibt sich aus dem Henry-Gesetz ($p = K_{\text{H}}c$)

$$c(\text{N}_2) = \frac{p}{K_{\text{H}}} \approx \frac{8,0047 \times 10^4}{1,15 \times 10^8} \approx 6,96 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Als Nächstes werden die Halbwertszeiten in Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung umgerechnet:

$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}}.$$

Für die Stickstofffixierung gilt $\tau_{1/2;1} = 2,5$ min, also

$$k_1 = \frac{\ln(2)}{2,5} \text{ min}^{-1}.$$

Für den Harnstoffzyklus ist $\tau_{1/2;2} = 1,5 \text{ h} = 90 \text{ min}$, daher

$$k_2 = \frac{\ln(2)}{90} \text{ min.}$$

Das Verhältnis der beiden Konstanten ist somit

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{\ln(2)}{2,5}}{\frac{\ln(2)}{90}} = \frac{90}{2,5} = 36.$$

Damit ergibt sich

$$c(\text{NH}_4^+) = 36 \times 6,96 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \approx 2,51 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

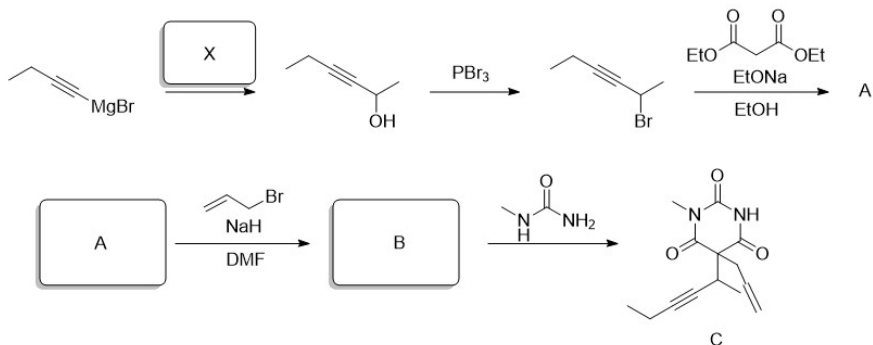
also etwa $0,025 \text{ M} = 25 \text{ mM}$.

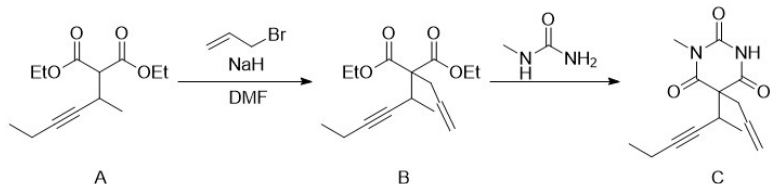
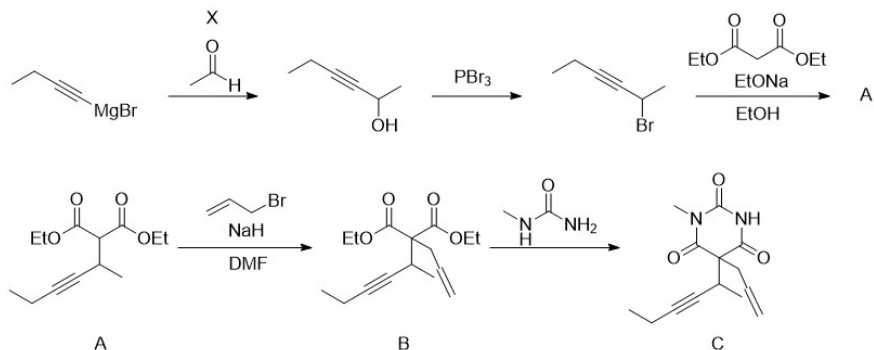
Aufgabe K.5 (Štěpán Novák): (Thio)barbiturate

Derivate der (Thio)barbitursäure werden in der Medizin weit verbreitet eingesetzt, zum Beispiel zur Einleitung einer Allgemeinanästhesie (barbituratinduziertes Koma). In dieser Aufgabe werden wir uns die Synthese eines Barbiturats mit ultraschnellem Wirkungseintritt ansehen, Methohexital, das in der Zahnmedizin weit verbreitet ist.

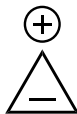
Die Synthese ist ein klassisches Beispiel für die Synthese von Barbitursäurederivaten mittels Malonester-Synthese. Die Synthese geht von But-1-yn-1-ylmagnesiumbromid aus, welches in zwei Schritten zu 2-Bromhex-3-yn umgesetzt wird. Letzteres reagiert mit Diethylmalonat zu Produkt **A**. Eine zweite Alkylierung mit Allylbromid ergibt Produkt **B**, das anschließend mit *N*-Methylharnstoff kondensiert wird, um Methohexital zu erhalten.

Zeichnen Sie die Struktur des Reaktanten **X** und der Zwischenprodukte **A** und **B**.



Lösung:**Aufgabe K.6 (Alexandr Zaykov): Der kleinste Aromat**

Beim Lesen des Namens dieser Frage haben Sie vielleicht direkt an Benzol gedacht. Manche haben sich vielleicht dafür entschieden, noch kleiner zu denken! Cyclopentadienylanionen weisen noch ein Kohlenstoffatom weniger auf. Cyclobutadien haben Sie sicherlich als antiaromatisch erkannt und sind zögerlich beim Anblick eines "Cyclobutadienylanions". Und dann! Cyclopropenium (siehe Bild)! Das muss der kleinstmögliche Aromat sein!



Was aber, wenn ich Ihnen erzähle, dass dies nicht als „der kleinste Aromat“ zählt? Vielleicht verwirrt Sie das etwas. Sie erinnern sich an die Hückel-Regeln. $4n+2...$ für Cyclopropenium, $n = 0$. Es ist der kürzeste mögliche Ring. Sicherlich kann es nichts Kleineres geben!" Vielleicht sind das Ihre Gedanken.

In der Zwischenzeit habe ich alle Elektronen berechnet und paraphasiere den größten Tschechen, der je gelebt hat [1]: „Und sind es nicht doch etwas zu viele, werter Gegenspieler?" Der kleinste mögliche, stabile und tatsächlich existierende Aromat ist das Trihydrogeniumkation (H_3^+).

Ein Molekül so unglaublich wichtig, dass das Leben daohne nicht die leiseste Chance gehabt hätte zu existieren. Wie sieht es aus? Schauen Sie sich die Abbildung von Cyclopropenium an und ersetzen Sie die Kohlenstoffe mit Wasserstoffen. Ändern Sie die

chemischen Bindungen... und plötzlich stellt sich die Fragen, "Warte mal! Wie kann das ein Aromat sein, ohne π -Elektronen??" Das allerdings, spielt überhaupt keine Rolle. Erinnern wir uns kollektiv, dass die Hückel-Regel ausschließlich π -Elektronen betrifft aufgrund der Annahme, dass sigma-Elektronen zu den Eigenschaften des Moleküls nur vernachlässigbar beitragen aufgrund der Annahme verwendet, dass σ -Elektronen zu den Eigenschaften des Moleküls nur einen vernachlässigbaren Anteil haben. Mit unserem kleinen Molekül haben wir allerdings keine andere Wahl.

Wie stabil ist das Molekül? Das finden wir mittels zweier Metriken heraus: (1) Ringschlussenergie - die notwendige Energie, welche genutzt (+) oder frei (-) wird, wenn man die lineare Geometrie in ein Dreieck ändert. (2) Aromatisierungsenergie - diese ist ein klein wenig schlecht definiert in der Gesamtliteratur. Daher definieren wir hier die Aromatisierungsenergie als die Energie, welche verbraucht (+) oder frei (-) wird, wenn ein diatomisches Molekül mit einem nicht interagierenden Kation ($\text{H}_2 + \text{H}^+$) in unseren kleinsten Aromaten transformiert wird. Um die notwendigen Energien zu bestimmen, benutzen Sie die bekannten Beziehungen der Energien des k -ten Molekülorbitals ($k = 0, 1, \dots$) aus der Ritz-Methode im Hückel-Modell, d.h.:

$$E_k^{\text{lin.}} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{(k+1)\pi}{N+1}\right)$$

(2) Für N -atomische Ringmoleküle (außer jene mit Möbius-Geometrie):

$$E_k^{\text{zyk.}} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right)$$

Konstante α ist die Energie eines Elektrons im Atomorbital, welches das Molekülorbital formt. Konstante β ist die Resonanzenergie. Der Autor, während er eine typische Delikatesse aus Olomouc isst, schätzt, dass die Energie, die durch die Verdauung einer Sojarolle (CZ: sojový řez, [sohyovee rzhes]; $E(\text{s.ř.}) = \sim 200 \text{ kcal}$) gewonnen wird, für die Dearomatisierung von 2 mol unseres kleinsten Aromaten ausreichen würde.

FRAGEN:

1. Was ist die Größe (inklusive Vorzeichen) der Konstante β für unseren kleinsten Aromaten in Einheiten von Sojarollen $E(\text{s.ř.})$ pro mol?
2. Was sind die Aromatisierungs- und Ringschlussenergien in Einheiten von Sojarollen $E(\text{s.ř.})$ pro mol?
3. Wird das Molekül linear oder in Ringform vorliegen?

[1] *Jára Cimrman ležící, spící* — (tinyurl.com/LeziciSpici)

[2] Angenommen, dass Bindungslängen in aller Geometrien 1,72 Bohr-Radien eines Wasserstoffatoms betragen und dass die Atomorbitalüberlappung in etwa gleich ist.

Lösung:

Ergebnisse:

- $\beta = -1/4 E(\text{s.ř.})/\text{mol} = -0,25 E(\text{s.ř.})/\text{mol}$;
- $E(\text{Aromatisierung}) = -1/2 E(\text{s.ř.})/\text{mol}$ [genau];
- $E(\text{Ringschluss}) = -\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) E(\text{s.ř.})/\text{mol} = -0,293 E(\text{s.ř.})/\text{mol}$ ($\pm 0,01$);
- Der Dreieck ist stabiler.

Zuerst erkennen wir, dass unser Trihydrogeniumkation genau 2 Elektronen und 3 1s Atomorbitale hat. Um die Gesamtenergien der Elektronen zu bestimmen, brauchen wir demnach genau ein Molekülorbital, in welches wir 2 Elektronen packen. Die Energien des Molekülorbitals lassen sich durch die folgenden Beziehungen bestimmen:

Für das zyklische Molekül H_3^+ ($N = 3, k = 0$) erhalten wir die Energie des tiefsten Orbitals $\alpha + 2\beta$.

Für das linearisierte Molekül H_3^+ ($N = 3, k = 0$) erhalten wir die Energie des tiefsten Orbitals $\alpha + \sqrt{2}\beta$.

Für das lineare Wasserstoffmolekül H_2 ($N = 2, k = 0$) erhalten wir die Energie des tiefsten Orbitals $\alpha + \beta$.

Aromatisierung ist hier als eine Reaktion definiert, in der $\text{H}_2 + \text{H}^+$ in H_3^+ umgewandelt wird. Der Energieunterschied der Reaktanten und Produkte wird als Aromatisierungsenergie bezeichnet. Allerdings hat einer der Reaktanten, H^+ , keine Elektronen. Damit ist dessen Beitrag 0. Da sich 2 Elektronen im Orbital mit der niedrigsten Energie befinden, beträgt der Energieunterschied zwischen H_2 und H_3^+ 2β .

Die Konstante β ist damit genau $-1/4 E(\text{s.ř.})/\text{mol}$.

Der Ringschluss ist als Übergang zwischen $\text{H}_3^+[\text{lin.}]$ und $\text{H}_3^+[\Delta]$ definiert. Daher gilt: $E(\text{Ringschluss}) = (4 - 2\sqrt{2})\beta$.

Fußnote [2] ist aus technischen Gründen angeführt. Damit wird lediglich sichergestellt, dass " β ist gleich" gilt.

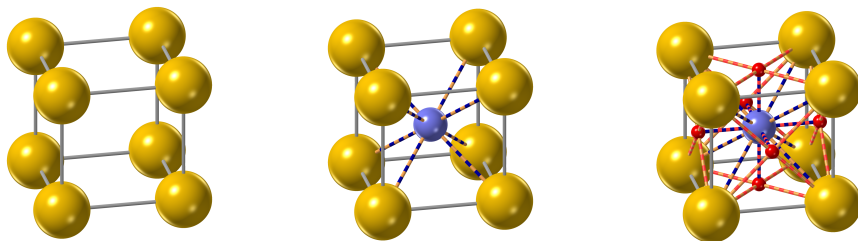
Aufgabe L.1 (Quyll Pavlakovic): Kubischer Perowskit

Jeder, der jemals die morgendliche Rush Hour in einer Straßenbahn erlebt hat, versteht die wahre Bedeutung von „Kristalldichte“. Die Glücklichen, die zuerst eingestiegen sind, haben Sitzplätze in der Mitte ergattert, während der Rest sich in jeden verfügbaren Zentimeter quetscht. Während dieses tägliche Ritual oft in Frustration endet, führt es in der Chemie zu einer faszinierenden Ordnung. Kristalle, genau wie

Straßenbahnen, sind Meisterwerke maximaler Dichte. Ihre Aufgabe ist es zu bestimmen, wie effizient diese Atome in den Raum passen, weil nicht nur Menschen in der Straßenbahn, sondern auch Atome in Kristallen wissen müssen, wie man sich zusammendrückt.

Um einen kubischen Perowskit zu bilden, beginnen Sie mit Atom A. Positionieren Sie Atom A an die Ecken eines würfelförmigen Gitters, um eine einfache kubische Struktur zu bilden. In unserem Model-Perowskit berühren alle A-Atome die anderen 6 A-Atome, mit denen sie sich eine Kante teilen. Dann sollen die B-Atome in die Zentren jedes Würfels positioniert werden, sodass jedes dieser Atome 8 A-Atome berührt. C-Atome werden dann in die Zentren jeder Würfelseite platziert, sodass das C-Atom so groß wie möglich ist, ohne sich mit A- oder B-Atomen zu überlappen. Das C-Atom dürfte größer sein, wenn es leicht versetzt wäre, allerdings ist dies nicht die Struktur, die von bestehenden Verbindungen angenommen wird, weshalb wir dies in unserem Perowskit-Modell nicht tun. Das untenstehende Bild zeigt diesen Prozess für eine einzelne Elementarzelle. Beachten Sie, dass sich die Atome in dieser Darstellung nicht berühren, im Sinne der Übersichtlichkeit.

Anhand der Darstellung der Atome als harte, feste Kugeln, bestimmen Sie die Packungsdichte (Volumen der Atome / Gesamtvolumen) unseres Perowskit-Modells. Geben Sie die Antwort als Dezimalzahl an, mit mindestens 3 Nachkommastellen.



Lösung:

a sei der Gitterparameter (Seitenlänge des Würfels). Der Radius der A-Atome beträgt $a/2$. Die Raumdiagonale des Würfels hat die Länge $a\sqrt{3}$, welche $2 \cdot r_A + 2 \cdot r_B$ umfasst. Daher beträgt der Radius der B-Atome $a(\sqrt{3} - 1)/2$. Aus der Länge einer Flächendiagonale kann den Radius eines C-Atoms berechnet werden, angenommen, dass dieser nur A-Atome berührt. Da die Diagonale

$$a\sqrt{2} = 2 \cdot r_A + 2 \cdot r_C \text{ ist, gilt } r_C = a(\sqrt{2} - 1)/2.$$

Die Strecke, die zwei benachbarte B-Atome verbindet, hat die Länge

$$a = 2 \cdot r_B + 2 \cdot r_C, \text{ woraus } r_C = a(2 - \sqrt{3})/2 \text{ folgt.}$$

Da C sowohl A und B berührt, muss der kleinere der beiden Werte $a(2 - \sqrt{3})/2$ verwendet werden. Jede kubische Elementarzelle enthält ein A-Atom ($8 \times 1/8$), ein B-Atom und drei C-Atome ($6 \times 1/2$). Unter Verwendung von $V = (4\pi/3) r^3$ ist das Gesamtvolumen aller Atome in jeder Elementarzelle

$$a^3(\pi/2)(23 - 13\sqrt{3}) = 0,7592279 a^3.$$

Da das Volumen eines Würfels a^3 ist, beträgt die Packungsdichte 0,759.

Aufgabe L.2 (Václav Verner): Explodierender Phosphor

Viele von uns lernen am Gymnasium, dass Phosphin (PH_3) in Luft spontan entflammbar ist. Das ist jedoch nicht richtig. Der Grund, warum es bei Phosphindarstellung zur Selbstentzündung kommt, ist die Bildung von Diphosphin (P_2H_4), einer selbstentzündlichen Verbindung, die bei den meisten Reaktionen zusammen mit Phosphin als seltenes Nebenprodukt entsteht. Phosphin selbst ist hingegen „nur“ hochentzündlich. Ein Beispiel dafür ist die Disproportionierung von weißem Phosphor in Hydroxiden, bei der die einzigen Nebenprodukte Wasser und Hypophosphit (H_2PO_2^-) sind.

Gehen wir davon aus, wir hätten 1,0123 g weißen Phosphor und 6,7815 g Kaliumhydroxid gelöst in 121,1589 g Wasser in einem 500 ml Behälter. Der ganze Apparat befindet sich in einer Argonatmosphäre und das entstehende Gas wird durch eine dünne Leitung in einen weiteren Behälter geleitet, der mit Wasser gefüllt ist. Nachdem die Reaktion endet (sichtbar, da das austretende Gas aufhört zu brennen), wird Argon 5 Minuten lang in das Behältnis geleitet. Am Ende wird die Mischung quantitativ in eine Flasche mit einem Volumen von 1000 ml geleert.

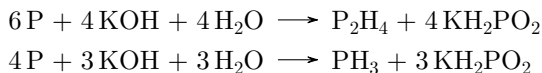
Eine 10 ml Probe der Lösung wurde mit $0,1026 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl titriert unter Verwendung von Phenolphthalein, wobei 9,40 ml verbraucht wurden. Berechnen Sie, um welchen Faktor die produzierte Menge Phosphins in diesem Experiment höher ist als die produzierte Menge Diphosphins. Runden Sie dabei auf die nächste ganze Zahl.

(Atommassen: H=1, O=16, K=39,1, P=30,97)

Lösung:

Das Problem mag Anfangs kompliziert erscheinen, doch nachdem man die Reaktionsgleichungen ausgeglichen hat, findet man, dass die beiden Reaktionen unterschiedliche Mengen KOH konsumieren. Das KOH wird titriert, da der pH zu hoch

ist um KH_2PO_2 direkt zu titrieren. Der Einfachheit halber verwenden wir hier P für elementares Phosphor.



Im Rückschluss findet man, dass 0,0244385 mol KOH mit 0,03268647 mol P in der Flasche reagiert haben. Wir stellen also eine Gleichung auf, die das Verhältnis zwischen dem konsumierten P und KOH in beiden Reaktionen gibt

$$\frac{3}{4 \times x} + \frac{4}{6} \times (0,03268647 - x) = 0,0244385$$

wobei x die Stoffmenge konsumierten Phosphors in der zweiten Gleichung darstellt.

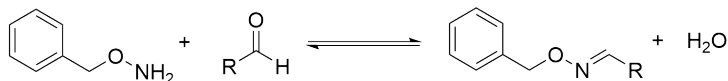
Die Lösung dieser Gleichung gibt $x = 0,03177024$, woraus folgt, dass die erste Reaktion $0,03268647 - 0,03177024 = 0,00091623$ mol Phosphor konsumiert und $\frac{1}{6} \times 0,00091623 = 0,00015271$ mol P_2H_4 erzeugt.

Aus der zweiten Reaktion bekommt man $\frac{1}{4} \times 0,03177024 = 0,00794256$ mol PH_3 . Daraus folgt ein molares Verhältnis PH_3 zu P_2H_4 von ungefähr 52. Das stimmt auch mit Forschungsergebnissen überein, wonach der Anteil von P_2H_4 in erzeugtem PH_3 ungefähr 2% beträgt.

Aufgabe L.3 (Ondra Daněk): Pictet-Spengler-Ligation

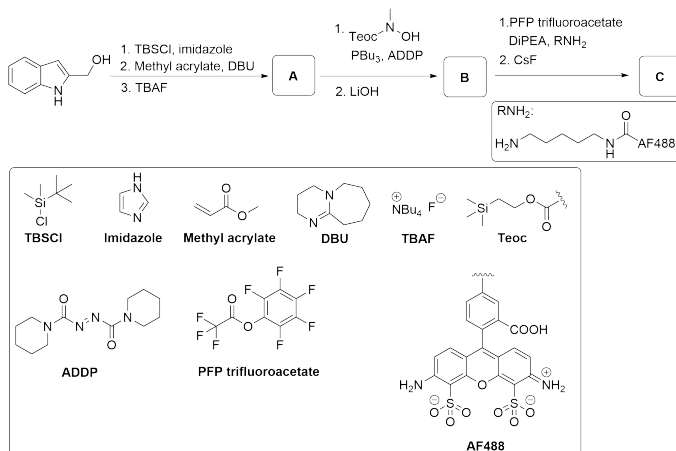
Die Oxim-Ligation (*Oxime ligation*) ist eine der häufig verwendeten Reaktionen in der bioorthogonalen Chemie. Sie wird beispielsweise zur Cyclisierung von Peptiden oder zur Biokonjugation modifizierter Peptide und Proteine mit Aldehyd-/Keto-Gruppen in der Seitenkette nichtkanonischer Aminosäuren wie *p*-Acetylphenylalanin oder Formylglycin eingesetzt. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet der Oxim-Ligation ist die Biokonjugation mit Aldehydgruppen auf Polysacchariden der Zelloberfläche, die durch Behandlung der Zellen mit Periodsäure erzeugt werden können.

Das allgemeine Schema der Oxim-Ligation ist unten abgebildet. Neben der relativ langsamen Reaktionskinetik im Vergleich zu neueren biorthogonalen „Click“-Reaktionen ist ein Hauptnachteil der Oxim-Ligation ihre Reversibilität: Im wässrigen Milieu biologischer Systeme kann das Oxim wieder zu Hydroxylaminderivat und Aldehyd bzw. Keton hydrolytisch gespalten werden.



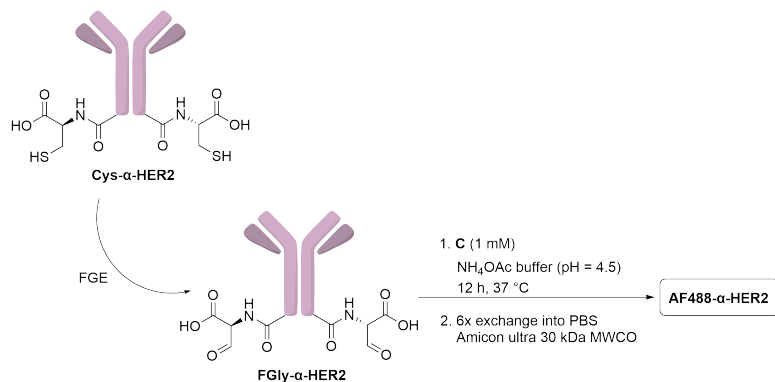
Im Jahr 2012 entwickelte das Labor von Carolyn Bertozzi (bekannt als Nobelpreisträgerin für Chemie 2022 für die Entwicklung biorthogonaler und Click-Chemie) eine Variante der Oxim-Ligation, die deutlich hydrolysestabilere Konjugate bildet.

Die Synthese des Reagenz **C**, das statt einfachen *O*-Alkylhydroxylamins für diese sogenannte Pictet-Spengler-Ligation verwendet werden kann, ist im Schema unten dargestellt.



Zur Untersuchung der Effizienz der neu entwickelten Pictet-Spengler-Ligation bei der Herstellung sogenannter Antikörper-Wirkstoff-Konjugate (Antibody-Drug-Conjugates, ADCs) wurde in Reagenz **C** der grün fluoreszierende Farbstoff Alexafluor 488 (AF488) eingebaut. Die Intensität seiner Fluoreszenz diente zur Quantifizierung der Markierungseffizienz des humanen IgG-Antikörpers α -HER2 (Trastuzumab; monoklonaler Antikörper gegen den humanen epidermalen Wachstumsfaktor-Rezeptor 2), der am C-Terminus beider schweren Ketten durch das Formylglycin-generierende Enzym (*Formylglycine Generating Enzyme*, FGE) modifiziert wurde. Dieses Enzym wandelt die Sulfhydrylgruppe der Cystein-Seitenkette in die Aldehydgruppe der Formylglycin-Seitenkette um.

Aus Fluoreszenzmessungen des modifizierten AF488- α -HER2 ergab sich, dass jeder Antikörper im Durchschnitt $1,00 \pm 0,13$ Fluoreszenzgruppen trägt.



Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **A–C** sowie der am häufigsten vorkommenden Antikörpermodifikation in der isolierten AF488-α-HER2-Mischung. Sie können schematische Darstellungen des Antikörpers sowie Abkürzungen für Schutzgruppen und den Farbstoff Alexafluor 488 verwenden.

Lösung:

Die erste Reaktionssequenz beginnt mit dem Schutz der OH-Gruppe von 2-Hydroxymethylindol als Silylether. Dieses geschützte Zwischenprodukt wird anschließend in einer Aza-Michael-Adduktion des Indol-Stickstoffs an Methylacrylat verwendet. Abschließend wird die TBS-Gruppe mit TBAF entfernt, wodurch Verbindung **A** entsteht.

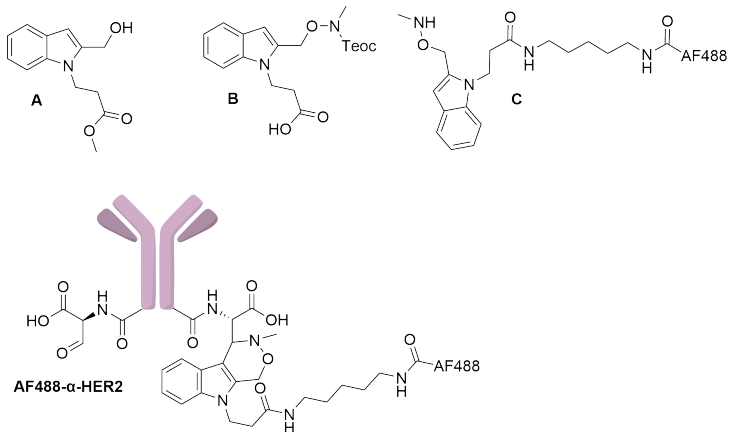
Die zweite Reaktionssequenz startet mit einer Mitsunobu-Reaktion, bei der die OH-Gruppe zunächst mit Tributylphosphin und 1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin (ADDP, das anstelle der üblicher verwendeten DiAD oder DEAD eingesetzt wird) aktiviert und dann durch S_N2-Substitution mit Teoc-geschütztem *N*-Methylhydroxylamin ersetzt wird, wobei Tributylphosphinoxid als Abgangsgruppe dient. Lithiumhydroxid dient anschließend der selektiven Hydrolyse des Methylesters, wobei die Teoc-Gruppe intakt bleibt, wodurch Verbindung **B** entsteht.

Die freie Carbonsäure wird dann unter basischen Bedingungen mit Pentafluorphenyl ester-Trifluoressigsäure aktiviert, wodurch ein gemischter Anhydrid gebildet wird, der rasch mit dem Amin-Linker des Alexafluor-Derivats reagiert. Abschließend erfolgt die Entfernung der Teoc-Gruppe mit Cesiumfluorid, wobei bei deren Zerfall Ethylen und Kohlendioxid freigesetzt werden, wodurch Verbindung **C** entsteht.

Wie der Name andeutet, ist das Produkt der Pictet-Spengler-Ligation den Beta-

Carbolinen sehr ähnlich, die durch die klassische Pictet-Spengler-Reaktion entstehen. Der einzige Unterschied ist das Vorhandensein von Sauerstoff im sechsgliedrigen Ring, weshalb die neu gebildete heterocyclische Gerüststruktur als Oxacarbolin bezeichnet wird. Dieses entsteht durch intramolekularen Angriff des elektronenreichen Indolrings auf das Oxim, das sich zuvor aus der Formylgruppe des Formylglycins und der Hydroxylaminogruppe bildet. Aus der Fluoreszenzintensität geht klar hervor, dass das am häufigsten vorkommende Antikörperkonjugat nur an einer schweren Kette modifiziert ist.

Diese Aufgabe basiert auf folgendem Artikel aus dem Labor von Carolyn R. Bertozzi: P. Agarwal, J. van der Weijden, E.M. Sletten, D. Rabuka & C.R. Bertozzi, A Pictet-Spengler ligation for protein chemical modification, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** (1), 46-51, [https://doi.org/10.1073/pnas.1213186110] (2013).



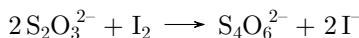
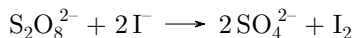
Aufgabe L.4 (Quyll Pavlakovic): Eine besch*ssene Uhr

Quyll, ein talentierter Chemiker*, hat ein Problem mit dem Zeitmanagement. Sie verbringen zu viel Zeit mit ihren Geschäften auf der Toilette. Um dieser endlosen Prokrastination Einhalt zu gebieten, wird ein Plan ausgeheckt: Im Badezimmer wird eine Uhr installiert. Allerdings handelt es sich hierbei um keine gewöhnliche Uhr. Diese innovative Einweg-Uhr wird durch das Mischen und Umrühren von Chemikalien aktiviert. Unten ist das Standardrezept für diese hochmoderne Technologie angegeben:

- 20,00 cm³ einer 0,1000 M Kaliumperoxodisulfat-Lösung
- 35,00 cm³ einer 0,1000 M Natriumthiosulfat-Lösung

- 0,200 g Kaliumiodid in Lösung
- eine kleine Menge Stärkelösung
- anschließend wird mit ausreichend deionisiertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 300 cm³ aufgefüllt

Dieses hochentwickelte Zeitmessgerät beruht auf den folgenden Reaktionen:



Dank außerirdischer Warp-Technologie (chemische Kinetik) läuft Reaktion (2) mit ausreichend hoher Geschwindigkeit ab, sodass sie als instantan modelliert werden kann. Analysen haben außerdem gezeigt, dass Reaktion (1) einer Kinetik erster Ordnung bezüglich des Persulfats folgt und zusätzlich der Arrhenius-Gleichung gehorcht.

Nach Ablauf einer gewissen Zeit zeigt der sorgfältig kalibrierte Chronograph das Ende der erlaubten ToilettENZEIT an, was durch die neu entstandene rabenschwarze Iod-Stärke-Komplexfärbung signalisiert wird.

Doch im letzten Moment tritt eine Katastrophe ein: Die Genauigkeit dieses Geräts setzt eine Temperatur von exakt 20 °C voraus. Aufgrund eines Sanitärdefekts herrscht in diesem stillen Örtchen jedoch eine frostige Temperatur von nur 17 °C. Glücklicherweise kennt Quyll die *Lösung* dieses Problems: Es wird mehr Persulfat zugegeben. Außerdem erinnern sie sich noch aus der Zeit vor der Klimaanlage daran, dass die Reaktion bei 35 °C doppelt so schnell abläuft wie bei 20 °C.

Gesucht ist also das Volumen einer 0,1000 M Persulfat-Lösung, das anstelle von 20,00 cm³ eingesetzt werden muss, damit die Uhr auch bei 17 °C korrekt kalibriert bleibt und konstante Stuhlgangzeiten gewährleistet sind. Geben Sie Ihre Antwort auf 0,01 cm³ genau an.

Lösung:

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2 ist gegeben durch:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{E_a\left(\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1}\right)}$$

Durch Umstellen dieser Beziehung lässt sich die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmen:

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = E_a\left(\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1}\right)$$

$$\begin{aligned}
 E_a &= \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \left(\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1}\right)^{-1} \\
 &= \ln(2) \left(\frac{1}{R \times 293,15} - \frac{1}{R \times 308,15}\right)^{-1} = 34\,707 \text{ J mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Die erneute Verwendung der ersten Gleichung liefert den Faktor, um den die Reaktion bei 17 °C langsamer abläuft als bei 20 °C:

$$e^{34\,707 \text{ J mol}^{-1} \left(\frac{1}{290,15 \text{ K} \times 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} - \frac{1}{293,15 \text{ K} \times 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right)} = 1,1586.$$

Die Reaktion gilt als abgeschlossen, sobald I₂ beginnt mit Stärke zu komplexieren. Dies ist erst möglich, wenn S₂O₃²⁻ vollständig verbraucht ist und damit die zweite Reaktion terminiert. Während der Reaktion wird I⁻ durch die zweite Reaktion unmittelbar nach seinem Verbrauch in der ersten Reaktion wieder regeneriert, sodass die Konzentration von [I⁻] konstant bleibt. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erster Ordnung bezüglich S₂O₈²⁻ ist, entspricht die integrierte Geschwindigkeitsgleichung einem exponentiellen Zerfall. Daraus ergibt sich folgende Zeitabhängigkeit:

$$t = \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln\left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{initial}}}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{final}}}\right) = \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln\left(\frac{V_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}}{V_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} - \frac{1}{2}V_{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}}\right).$$

Dabei ist k_{eff} die effektive Geschwindigkeitskonstante (für eine gegebene Temperatur), multipliziert mit der Konzentration derjenigen Reaktanden, deren Konzentration sich ändert. Da das Gesamtvolumen stets 300 cm³ beträgt, werden absolute Konzentrationen vernachlässigt und die relativen Stoffmengen (Volumina) als „Konzentrationen“ betrachtet.

Bezeichnen wir das neue Volumen der Persulfatlösung mit $V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$ und setzen für k_{eff} bei 17 °C den relativen Faktor $\frac{1}{1,1586}$ an (da nur das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten relevant ist), so ergibt sich durch Gleichsetzen der Zeiten:

$$\begin{aligned}
 \ln\left(\frac{20}{20 - 0,5 \times 35}\right) &= 1,1586 \ln\left(\frac{V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}}{V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} - (0,5 \times 35)}\right) \\
 \ln(8) &= 1,1586 \ln\left(\frac{V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}}{V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} - 17,5}\right) \\
 8 &= \left(\frac{V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}}{V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} - 17,5}\right)^{1,1586}
 \end{aligned}$$

$$6,0182 (V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - 17,5) = V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$$

$$5,0182 V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 105,32}$$

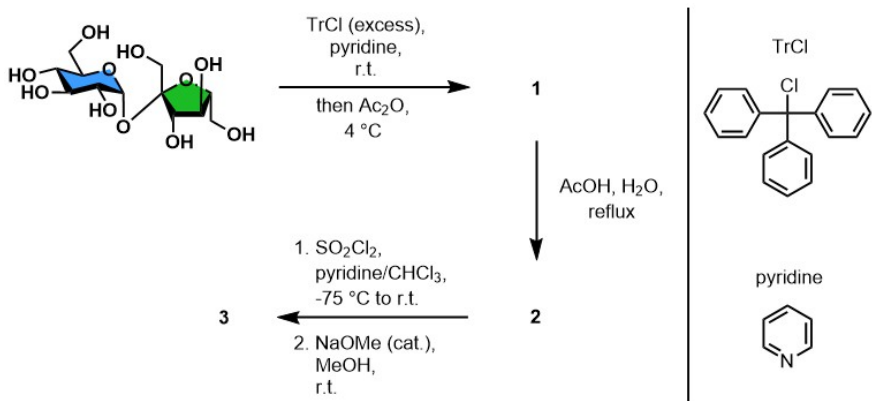
$$V'_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 20,99 \text{ cm}^3$$

Aufgabe L.5 (Jiří Ledvinka): Die süßeste Aufgabe

Einer der heute am häufigsten verwendeten künstlichen Süßstoffe wird aus Haushaltszucker (Saccharose) synthetisiert, ist jedoch unverdaulich und senkt somit die Kalorienaufnahme. Er ist außerdem so süß, dass das Kosten des reinen Süßstoffs die Geschmacksknospen für eine beträchtliche Zeit vollständig sättigt.

Die Synthese beginnt mit der Behandlung von Saccharose mit einem Überschuss an Tritylchlorid (TrCl) in Pyridin, gefolgt von der Zugabe eines Überschusses an Essigsäureanhydrid (Ac_2O), was zum geschützten Zwischenprodukt **1** führt. Dieses Zwischenprodukt wird anschließend in verdünnter Essigsäure gekocht, was zu einer selektiven partiellen Entschützung und anschließenden Schutzgruppenwanderung am Pyranose-Ring über einen 6-gliedrigen Übergangszustand führt. Das resultierende Zwischenprodukt **2** wird dann mit Sulfurylchlorid in einem Pyridin-Chloroform-Gemisch umgesetzt, gefolgt von einer Reaktion mit Methanol, katalysiert durch Natriummethoxid. Der Süßstoff **3** besitzt die gleiche Anzahl an Kohlenstoffatomen wie Saccharose.

Geben Sie die Strukturen der Zwischenprodukte **1** und **2** sowie des Süßstoffs **3** an, wobei Sie denselben Stil verwenden wie für die Saccharose.

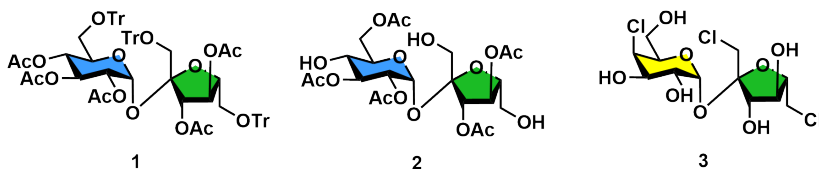


Lösung:

Das im ersten Schritt verwendete Tritylchlorid ist sperrig und reagiert daher nur mit allen primären Hydroxylgruppen, die weniger sterisch behindert sind. Das Essigsäureanhydrid kappt dann die verbleibenden Hydroxylgruppen mit Acetat und bildet Verbindung **1**.

Das Erhitzen von **1** in Essigsäure entschützt die Tritylgruppen selektiv, da das abgehende Trityl-Kation durch Konjugation mit den Phenylringen stabilisiert wird. Die Umlagerung am Pyranose-Ring erfolgt an O-4, das von dem nun freien O-6 angegriffen werden kann. Die resultierende Migration von Acetat von O-4 zu O-6 wird durch die Minimierung der sterischen Abstoßung begünstigt. Schließlich reagiert das Zwischenprodukt **2** mit Sulfurylchlorid, das zunächst Chlorosulfatester mit den drei freien Hydroxylgruppen bildet, die bei dem anschließenden Erwärmen des Reaktionsgemisches in einem S_N2 -Mechanismus durch Chlorid ersetzt werden. Der S_N2 -Mechanismus führt zur Inversion an Glucose O-4 und bildet ein formales Derivat von Galactose.

Im letzten Schritt werden die Acetatgruppen durch basenkatalysierte Umesterung unter Verwendung eines Überschusses an Methanol entfernt.

**Aufgabe L.6 (Martin Balouch): Die böse Seite der Analytik**

Lehrer Martin war bereits zutiefst von seinem übermotivierten Schüler Vašek angewidert, weshalb er sich dazu entschied, dessen Titrationsversuch unangenehm zu gestalten. Die Aufgabe war es, eine unbekannte Menge Zitronensäure mit 0,05 M NaOH Lösung zu titrieren mit Phenolphthalein als Indikator. Gerade als die Schüler mit der Titration beginnen wollten, bröselte Lehrer Martin heimlich 500 mg kristalline Zitronensäure (Dichte $1,7 \text{ g cm}^{-3}$) in Vašeks Titrationskolben, welcher bereits Zitronensäure, gelöst in 100 ml Wasser, enthielt – die eigentliche Menge, die die Schüler bestimmen sollten.

Vašek titrierte 10,3 ml, errechnete eifrig die Masse an Zitronensäure und war, Lehrer Martins Trickserie unbewusst, bereit seine Ergebnisse abzugeben. Dann stellte

er fest, dass sein Titrationskolben seine Farbe wieder verloren hatte. Davon verwirrt titrierte er weiter bis er 13,3 ml Gesamtvolumen titriert hat. Zufälligerweise erkannte er, dass er die erste Titration 6 min nach Titrationsstart (und nach der Zugabe der Kristalle) abgeschlossen hatte, und die zweite Titration nach 12 min Gesamtzeit. Nachdem er weiter seinen Aufbau beobachtete, verlor der Ansatz erneut seine Farbe und Vašek erkannte Lehrer Martins Betrug. Er wartete weitere 3 min und titrierte zu einem Gesamtvolumen von 14,8 ml. Er entschied sich, die feste Zitronensäure als perfekt monodisperse Würfel anzunehmen und reichte 2 Werte ein: Die Masse der Zitronensäure in der Ursprungslösung und die Kantenlänge der Würfel der zugegebenen Kristalle.

Nachdem er diese Ergebnisse sah, kochte Lehrer Martin vor Wut.

Bringen auch Sie Lehrer Martin zum Schäumen, indem Sie wie Vašek die korrekten Antworten einreichen. Nehmen Sie das Folgende an: Die Rate der Auflösung der Kristalle wird durch die Noyes–Whitney-Gleichung bestimmt:

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{AD}{h}(c_s - c(t))$$

wobei $c(t)$ der zeitabhängigen Konzentration entspricht, m der Masse an gelöster Substanz, A der Oberfläche von der die Substanz sich auflöst, D dem Diffusionskoeffizienten ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), h der Dicke der lokalen Diffusionsschicht an der Kristalloberfläche (1000 μm), c_s der Löslichkeit (60 g/100 ml) und $c(t)$ der tatsächlichen Konzentration der Zitronensäure in Lösung.

Tipp: Vernachlässigen Sie alles, was Sie können.

Lösung:

Fangen wir damit an, die Masse an im Kolben gelöster Zitronensäure zu bestimmen. Nachdem Sie über den ersten Schock des Lesens der Frage hinweg sind, bedenken Sie, dass die titrierten Volumina linear zeitabhängig sind. Die theoretische Menge, welche Vašek am Zeitpunkt 0 titriert hätte kann beispielsweise von den Zeiten und Volumina der zweiten und dritten Titration bestimmt werden:

$$\frac{V_3 - V_2}{t_3 - t_2} = \frac{V_3 - V_0}{t_3 - t_0}$$

wobei V_2 das Volumen der zweiten Titration (13,3 ml) und V_3 das Volumen der dritten Titration (14,8 ml) beschreibt. t_3 ist der Zeitpunkt der dritten Titration (20 min) und t_0 der Zeitpunkt, zu dem die Kristalle zugeführt wurden (0 min).

$$\frac{1,5 \text{ ml}}{3 \text{ min}} = \frac{14,8 - V_0}{15 \text{ min}}$$

$$V_0 = 14,8 \text{ mL} - 1,5 \text{ ml} \cdot \frac{15}{3} = 7,3 \text{ ml NaOH}$$

Aus diesem Ergebnis lässt sich die Masse der ursprünglichen Zitronensäure ableiten, da wir wissen, dass Zitronensäure zur dritten Stufe neutralisiert wird und wir die Molmasse kennen (192 g mol^{-1}).

$$\begin{aligned} m_{\text{citr}} &= n_{\text{citr}} \times M_{\text{citr}} = \frac{1}{3} \times n_{\text{NaOH}} \times M_{\text{citr}} = \\ &= \frac{1}{3} \times c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{citr}} = 23,4 \text{ mg} \end{aligned}$$

Nun können wir zum interessanten Teil vorstoßen: Die Größe der Würfel, welche in den Kolben geworfen wurden. Die viel größere Masse des zugegebenen im Vergleich zum bereits präsenten Material zeigt, dass der Auflösungsprozess gerade erst beginnt. Daher können wir das zeitabhängige Schrumpfen der Kristalle vernachlässigen. Eine weitere Vereinfachung folgt: die gesättigte Konzentration der Zitronensäure beträgt $60 \text{ g}/100 \text{ ml}$ und der Kolben enthält eine Menge zwischen 23 und $50 \text{ mg}/100 \text{ ml}$. Daher ist die aktuelle Zitronensäurekonzentration vernachlässigbar im Vergleich zur gesättigten Konzentration. Deshalb kann die Noyes-Whitney-Gleichung zur folgenden Form vereinfacht werden:

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{A \cdot D \cdot c_S}{h}$$

Da diese Gleichung keine zeitabhängige Konzentration mehr enthält, können wir einfach die Ableitung mit verschiedenen Massen und Zeitpunkten ersetzen und beispielsweise für das Intervall zwischen t_2 und t_3 erhalten wir:

$$\frac{m_{3,\text{citr}} - m_{2,\text{citr}}}{t_3 - t_2} = \frac{A \cdot D \cdot c_S}{h}$$

Der einzige, annähernd komplizierte Ausdruck hier ist $m_{3,\text{citr}} - m_{2,\text{citr}}$:

$$m_{3,\text{citr}} - m_{2,\text{citr}} = \Delta n_{2,3,\text{citr}} \cdot M_{\text{citr}} = \frac{1}{3} \Delta V_{2,3,\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{citr}}$$

Jetzt können wir in die vereinfachte Gleichung einsetzen und die Gesamtfläche A bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{\frac{1}{3} \Delta V_{2,3,\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{citr}}}{t_3 - t_2} &= \frac{A \cdot D \cdot c_S}{h} \\ A &= \frac{\frac{1}{3} \Delta V_{2,3,\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{citr}}}{t_3 - t_2} \cdot \frac{h}{D \cdot c_S} \end{aligned}$$

$$A = \frac{\frac{1}{3} \cdot 0,0015 \cdot 0,05 \cdot 192}{180} \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-10} \cdot 600\,000} = 4,44 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

Sollten Sie es so weit geschafft haben, sollte es nun leicht sein, das Gesamtvolumen der zugegebenen Kristalle zu errechnen:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,5}{1,7} = 0,294 \text{ ml} = 2,94 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

Das große Finale besteht nun aus der Beziehung des Volumens und der Fläche von N identischen Würfeln:

$$A = N \times 6a^2$$

$$V = N \times a^3$$

Indem wir diese Gleichungen dividieren, erhalten wir direkt die gewollten Kantenlänge der Kristalle und daher das finale Ergebnis:

$$\frac{V}{A} = \frac{a}{6}$$

$$a = \frac{6V}{A} = \frac{6 \cdot 2,94 \cdot 10^{-7}}{4,44 \cdot 10^{-4}} = 3,97 \text{ mm}$$

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

Adam Horák	Nathaniel Loh
Adam Jaroš	Neil Waterson
Adam Přádá	Ondřej Daněk
Adam Tywoniak	Ondřej Michal
Alexandr Zaykov	Patrik Lanz
Clare Rees-Zimmerman	Quyll Pavlakovic
Daniel Čičovský	Supatpong Juntarawatt
Ester Singerová	Tadeáš Grabic
Filip Hůlek	Tatiana Nemirovich
Jiří Ledvinka	Vadim Kablukov
Jiří Vestfál	Vojtěch Laitl
Kotchapun Saritsiri	Václav Verner
Matěj Pěnička	Yeha Lee
Martin Balouch	Yejoon Park
Miroslava Novoveská	Štěpán Novák

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

Erstellt in X_YL^AT_EX mit dem `natsci`-Package von Adam Přádá:
<https://github.com/adamprada/natsci>

Danksagung

Chemistry Race 2026 wurde organisiert von

- dem Institute of Science and Technology Austria
- der Chemisch-Technologischen Fakultät der Universität Pardubice,
- dem Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge,
- der Jesus College, Cambridge
- 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.

Österreich



<https://at.chemistryrace.org/>



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

Großbritannien



<http://chemistryrace.com/>



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



RUGBY SCHOOL

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



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

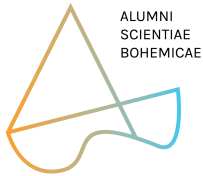
Tschechien



<http://chemiklani.cz/>



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



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



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



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



<https://explosia.cz/>

Bitte melden Sie eventuelle Fehler an at@chemistryrace.org.

Veröffentlicht unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung-Nicht kommerziell-Share Alike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0).

