

46. Österreichische Chemieolympiade

Ersatzwettbewerb

Stufe II

27. Juni 2020

	$r_{p_{\max}}$
1 Isomere zählen nach Alfred Werner und auf den Spuren des Cobalts	6
2 Chlor im Pool und im Gleichgewicht	6
3 Elektrochemie einiger Chlorverbindungen	3
4 Kinetik der Luftverschmutzung	5
5 Organische Synthesen	19
6 Strukturaufklärung orientalischer Gewürze	6
7 Einige B, P und N-Verbindungen - thermo- oder quantenchemisch betrachtet	9
8 Wasserstoff – atomar, exotisch und molekular	6
	60

Hinweise – zur Erinnerung

Sie haben die Hinweise bereits im Vorfeld des Wettbewerbs erhalten, hier nur einige Schlagworte zur Erinnerung:

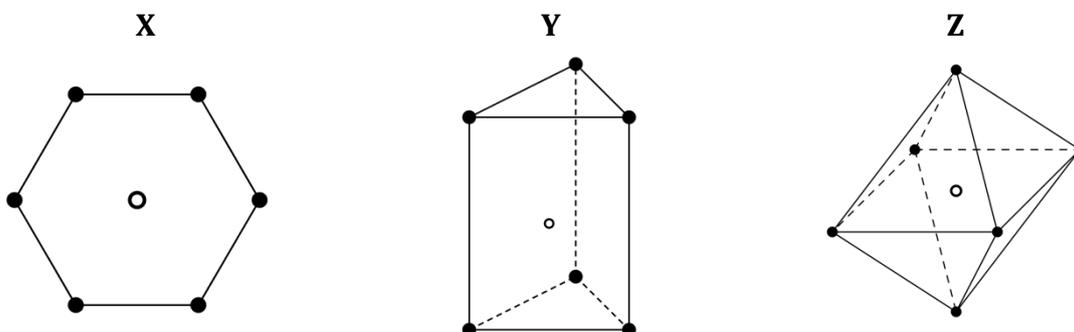
- Sie sind allein dafür verantwortlich, dass wir Ihre Antworten zuordnen und lesen können.
- Rechenwege zeigen, wenn verlangt.
- Einheiten nicht vergessen.
- alle Stellen der Molmassen und Konstanten verwenden!
- bei organischen Reaktionsschemata die Abkürzungen (z.B.: MsCl, tBu...) verwenden, die auch in der Angabe verwendet werden

Aufgabe 1 (N. Langer)

6 Punkte

Isomere zählen nach Alfred Werner und auf den Spuren des Cobalts

Um die Strukturen der Metallkomplexe mit der Koordinationszahl 6 herzuleiten, benutzte Alfred Werner die Methode des Zählens der Isomeren. Er zog dabei folgende drei Koordinationsmodelle in Betracht:



Dabei stehen die leeren Kreise für das zentrale Metallatom M und die gefüllten Kreise für die Positionen der Liganden. Die Struktur **X** ist hexagonal planar, **Y** ist trigonal prismatisch und **Z** oktaedrisch.

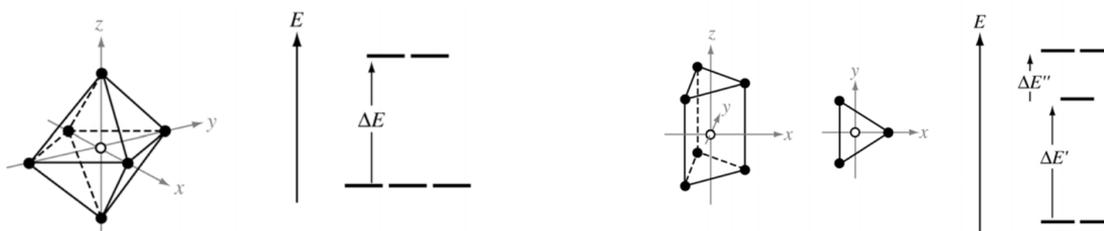
Wenn alle Liganden identisch sind, der Komplex also die allgemeine Formel MA_6 hat ($A = \text{Ligand}$), gibt es für jedes Koordinationsmodell jeweils nur eine mögliche Struktur. Wenn aber achirale Liganden A durch einen oder mehrere andere achirale Liganden ersetzt werden, kann es geometrische Isomere geben. Diese geometrischen Isomere können außerdem optisch aktiv sein und in Paaren von Enantiomeren auftreten.

Nun können einzähnige Liganden A durch einzähnige Liganden B oder symmetrische zweizähnige Liganden $C-C$ ersetzt werden. Dabei können zweizähnige Liganden $C-C$ nur benachbarte Ligandenpositionen verbinden, das heißt Positionen, welche in den Koordinationsmodellen **X**, **Y** und **Z** durch eine Linie verbunden sind.

1.1 Legen Sie im Antwortblatt die unten gezeigte Tabelle an. Geben Sie an, wie viele geometrische Isomere für jede der drei Strukturen **X**, **Y** und **Z** existieren. Schreiben Sie in jedes Kästchen die Zahl der möglichen geometrischen Isomere. Falls eines der Isomeren als Paar von Enantiomeren vorkommt, fügen Sie der Zahl ein Sternchen* bei.

	Anzahl vorhergesagter geometrischer Isomere		
	hexagonal planar X	trigonal prismatisch Y	oktaedrisch Z
MA_6	1	1	1
MA_4B_2			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			

Es gibt keine bekannten Komplexe, die die hexagonal planare Koordination **X** einnehmen, aber es existieren Strukturen mit trigonal prismatischer Koordination **Y** und oktaedrischer Koordination **Z**. Die d-Orbitale der Metallatome erfahren in beiden Ligandenfeldern eine unterschiedliche Aufspaltung. Die Geometrie und die zugehörige Ligandenfeldaufspaltung bei trigonal prismatischer und oktaedrischer Koordination ist gezeigt:



1.2 Skizzieren Sie im Antwortblatt nochmals die Energieniveaus für beide Koordinationen und ergänzen Sie die genauen Bezeichnungen der d-Orbitale.

Die Komplexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ sind beide oktaedrisch. Der erste hat ein berechnetes magnetisches Moment von $5,9 \mu_{\text{B}}$, der zweite eines von $3,9 \mu_{\text{B}}$.

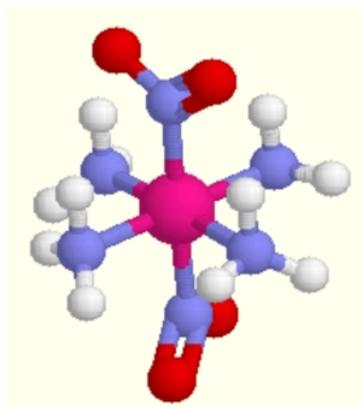
1.3 Zeichnen Sie für beide Komplexe je ein Besetzungsschema der d-Orbitale und schreiben Sie das passende μ_{ber} dazu.

Oktaedrische Komplexe sind sehr viel häufiger als trigonal prismatische. Alfred Werner konnte fünf oktaedrisch koordinierte Verbindungen **C**, **D**, **E**, **F**, **G** isolieren, die ausschließlich Co(III), Cl, und NH_3 enthalten. Werners Komplexe haben die angegebenen molaren Leitfähigkeiten, bei unendlicher Verdünnung. Verbindung **G** reagiert nicht mit wässriger AgNO_3 -Lösung. Die Verbindungen **C**, **D** und **E** reagieren in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen mit wässriger AgNO_3 -Lösung. **E** und **F** reagieren im gleichen stöchiometrischen Verhältnis mit wässriger AgNO_3 -Lösung.

	C	D	E	F	G
Molare Leitfähigkeit in $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	510	372	249	249	~ 0

1.4 Zeichnen Sie Konfigurationsformeln aller möglichen Strukturen für die Verbindungen **C**, **D**, **E**, **F**, **G**.

Hier ist ein weiteres, dreidimensionales Modell eines oktaedrischen Cobaltkomplexes gezeigt. Der Komplex enthält verschiedene Liganden (lila: N/ weiß: H/ rot: O)



1.5 Geben Sie den IUPAC Namen inklusive Stereodeskriptor des Cobalt(III)-komplexes an.

Viele Komplexe existieren als Isomere, wobei man zwischen Stereo- und Strukturisomeren unterscheidet.

1.6 Geben Sie die Formel für ein Ionisierungsisomer von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$ an.

Cobalt(III)-komplexe sind oktaedrisch gebaut und intensiv gefärbt. In der Tabelle sind drei Komplexverbindungen mit der Ligandenfeldaufspaltung aufgelistet. Die möglichen Farben sind gelb, orangegelb, blau und dunkelgrün.

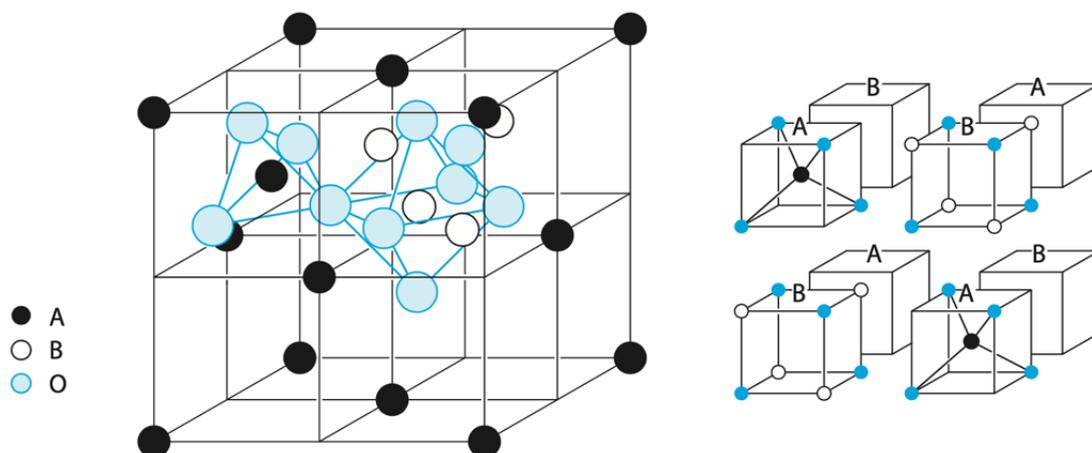
	Komplex	Ligandenfeld- aufspaltung in cm^{-1}
(i)	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{3-}$	18 000
(ii)	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18 200
(iii)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900
(iv)	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	33 500

1.7 Ordnen Sie jedem Komplex die richtige Farbe zu (Schreiben Sie z.B. (vii) grün).

Cobalt geht aber nicht nur Komplexverbindungen ein. Das olivgrüne Cobalt(II)-oxid entsteht aus den Elementen bei 1100°C . Der Ionenradius von Co^{2+} beträgt $0,82 \text{ \AA}$ und jener vom Oxid-Ion 140 pm .

1.8 In welchem Typ (CsCl, NaCl, ZnS) kristallisiert Cobalt(II)-oxid? Beweisen Sie Ihre Behauptung durch eine Rechnung.

Eine weitere Cobaltverbindung ist Thénards Blau. Diese auch Cobaltblau genannte Verbindung ($M = 176,89 \text{ g/mol}$) weist eine sogenannte Spinell-Struktur auf. Diese tritt bei etlichen Verbindungen auf und bedeutet folgenden Aufbau:



A und B sind zwei verschiedene Metallionen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen, die mit O^{2-} -Ionen tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordinieren. Tatsächlich nennt man häufig tetraedrisch koordinierte Plätze A-Plätze und oktaedrisch koordinierte Plätze B-Plätze. Die linke Abbildung stellt die Elementarzelle des Spinells vor. Die rechte zeigt gewissermaßen das Innenleben der 8 Würfelteile und gibt damit genau an, wo welche Atome sitzen. Dabei sind die vier hinteren Würfel zwecks Übersichtlichkeit nicht ausgefüllt aber natürlich ebenso besetzt wie die vorderen.

1.9 Bestimmen Sie Formel der Elementarzelle sowie die empirische Formel bei Verbindungen mit Spinell Struktur.

1.10 Bestimmen Sie die Summenformel von Thénards Blau.

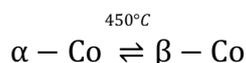
In der Medizin werden Cobalt Verbindungen zur Therapie von Cyanid - Vergiftungen verwendet. Die mit Cyanid vergiftete Person erhält eine Infusion mit der Lösung eines Chelatkomplexes, der aus Cobalt(II) und dem sechszähligen Liganden (EDTA)⁴⁻ besteht. Die im Blut vorhandenen Cyanid - Ionen bilden in einer Ligandenaustauschreaktion den sehr stabilen Hexacyanidocobalt(II)-Komplex, der gut wasserlöslich und ausscheidbar ist.

1.11 Geben Sie eine abgestimmte Ionengleichung der Ligandenaustauschreaktion an.

Eine weitere medizinische Anwendung findet das Nuklid Cobalt-60 als starke Gammastrahlenquelle zum Bestrahlen bösartiger Tumore, wenn andere Therapieformen versagen. Cobalt-60 wird ausschließlich künstlich durch Neutronenaktivierung aus dem einzigen stabilen Cobalt-59-Nuklid gewonnen und zeigt β^- -Zerfall.

1.12 Schreiben Sie die beiden Kernreaktionsgleichungen für die Entstehung und den Zerfall von Cobalt-60 an.

Elementares Cobalt ist stahlgrau, glänzend und härter als Eisen. Es kristallisiert in den Modifikationen:



Während α -Co eine hexagonal-dichteste Kristallstruktur aufweist, ist die Struktur von β -Co eine kubisch flächenzentrierte (fcc). Der Metallradius von Cobalt beträgt 1,25 Å.

1.13 Berechnen Sie die Dichte von β -Co in g/cm^3 .

Aufgabe 2 (W. Faber)

6 Punkte

Chlor im Pool und im Gleichgewicht

Günstige Aufstell-Pools werden in Österreich immer häufiger verkauft. Ein solcher Aufstellpool wurde angeschafft, um den Lehrern des BW-Teams einen Ausgleich zur harten Arbeit an den BW-Beispielen zu bieten. Dieser Pool hat ein Fassungsvermögen von $17,00 \text{ m}^3$. Er wurde vollständig mit Leitungswasser gefüllt und hat nun eine Temperatur von 25°C . Bei den weiteren Berechnungen ist davon auszugehen, dass das Leitungswasser zunächst keine gelösten Salze enthalten hat.

Dann wurden dem Wasser im Pool $50,00 \text{ kg NaCl}$ zugegeben und aufgelöst. Für die Desinfektion des Poolwassers sorgt eine sogenannte „Salzanlage“. Hier wird das Poolwasser einer Elektrolyse unterzogen. Bei einer Stromstärke von $3,79 \text{ A}$ entstehen an der Anode Chlorgas und an der Kathode Wasserstoff.

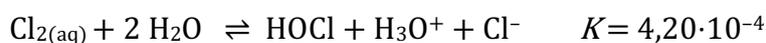
2.1 Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration an Chlorid-Ionen im Pool-Wasser vor Beginn der Elektrolyse.

2.2 Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion an der Kathode und Anode an.

2.3 Berechnen Sie die Masse des pro Stunde gebildeten Chlorgases, wenn man von einer vollständigen Stromausbeute ausgeht.

2.4 Berechnen Sie den pH-Wert des Pools, wenn die Elektrolyse 10 Stunden in Betrieb war und wenn man annimmt, dass zunächst nur die an der Kathode gebildeten Hydroxid-Ionen diesen pH-Wert beeinflussen.

Gehen Sie für die weiteren Berechnungen davon aus, dass sich im genannten Pool mit einem Volumen von 17,00 m³ nach einer Zugabe von 50,00 kg NaCl und mehreren Tagen Elektrolyse insgesamt 60,0 g Chlorgas im Wasser des Pools gelöst haben und dass der Poolinhalt einen stabilen pH-Wert von 9,50 hat und dass keine der stattfindenden Reaktionen einen nennenswerten Einfluss auf die Konzentration der gelösten Chlorid-Ionen oder auf den pH-Wert haben. Das Chlorgas hydrolysiert mit Wasser entsprechend folgender Gleichung:



Wie bei der Säurekonstante allgemein üblich, wird auch für diese Konstante die Wasserkonzentration als Lösungsmittel gleich 1 gesetzt. Die gebildete hypochlorige Säure HOCl ist eine schwache Säure mit einem pK_a-Wert von 7,54.

2.5 Um festzustellen, welches chlorhaltige Oxidationsmittel bei der Verhinderung einer Verunreinigung des Pools die größte Rolle spielt, berechnen Sie die Konzentrationen des gelösten Chlorgases, der hypochlorigen Säure und des Hypochlorit-Anions im Gleichgewicht bei den gegebenen Bedingungen.

Im vorigen Beispiel wurde davon ausgegangen, dass sich der pH-Wert bei den stattfindenden Reaktionen nicht ändert. Die tatsächliche Veränderung soll nun ermittelt werden. Zur Vereinfachung gehen wir nun davon aus, dass sich die gesamten 60,0 g Chlorgas zunächst in hypochlorige Säure umwandeln. Der pH-Wert vor der Einleitung des Chlor-Gases sei wieder 9,50.

2.6 Berechnen Sie den pH-Wert im Pool, der sich durch Berücksichtigung der bei der Hydrolyse des Chlor-Gases gebildeten H₃O⁺-Ionen ergibt. Vernachlässigen Sie die saure Wirkung der (schwachen) hypochlorigen Säure.

Aufgabe 3 (C. Hurban)

3 Punkte

Elektrochemie einiger Chlorverbindungen

Verschiedene Chlorverbindungen werden immer noch als Desinfektionsmittel eingesetzt. Unvollständige Latimer-Diagramme für Chlor sind bei $\text{pH} = 0$ und $\text{pH} = 14$ gegeben. Alle Potentiale sind in der Einheit Volt gegeben.



3.1 Berechnen Sie die Standardpotentiale des Chlorat/Chlor-Redoxpaares bei $\text{pH} = 0$ und $\text{pH} = 14$.

3.2 Stellen Sie die Halbgleichungen für die Redoxpaare Chlorat/Chlor und Chlor/Chlorid bei $\text{pH} = 0$ auf.

3.3 Geben Sie für beide Redoxpaare aus 3.2 mathematische Ausdrücke für das Potential an, die deutlich machen, warum sich die beiden Redoxpaare bei unterschiedlichen pH -Werten unterschiedlich verhalten..

3.4 Erstellen Sie ein Frostdiagramm für die Chlorverbindungen bei $\text{pH} = 0$ und $\text{pH} = 14$ im selben Achsenkreuz.

3.5 Geben Sie an, ob Cl_2 im Sauren ($\text{pH} = 0$) bzw. Basischen ($\text{pH} = 14$) zur Disproportionierung in ClO^- und Cl^- neigt. (ja/nein) Begründen Sie Ihre jeweilige Entscheidung mit Hilfe des Frostdiagramms und/oder Daten aus dem Latimerdiagramm.

3.6 Berechnen Sie das Potential der Halbzelle Chlorat / Chlor bei $T = 298 \text{ K}$, wenn man den pH auf 7,0 bringt und die anderen Konzentrationen nicht ändert.

Aufgabe 4 (C. Hurban)

5 Punkte

Kinetik der Luftverschmutzung

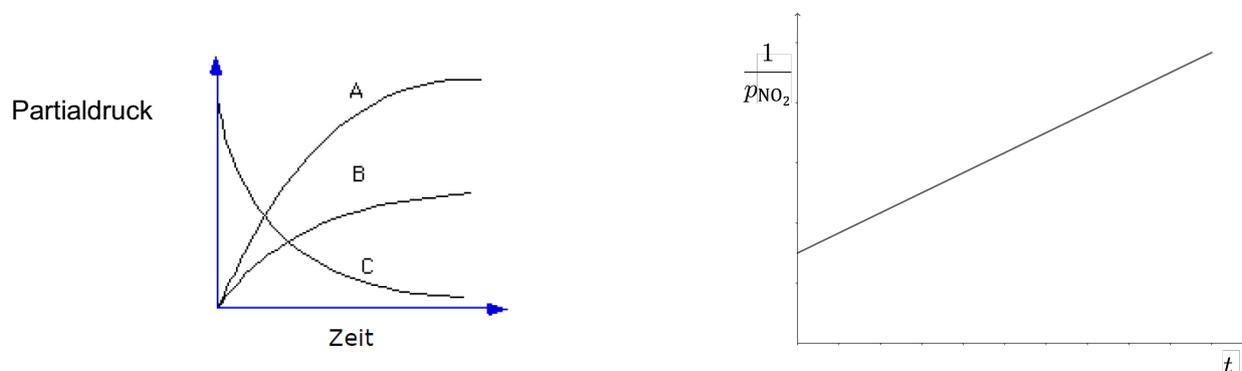
A. Bildung von NO

Die nach der folgenden Gleichung in einem Schritt ablaufende Reaktion spielt im Bereich der Luftverschmutzung eine große Rolle:



4.1 Geben Sie Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit der Partialdrücke aller drei Spezies an.

In der linken Abbildung sind die Partialdrücke der drei Spezies gegen die Zeit aufgetragen, die rechte Abbildung zeigt einen Verlauf für den Ausgangsstoff.



4.2 Welche der drei Kurven links zeigt den zeitlichen Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks?

4.3 Geben Sie die Reaktionsordnung an.

4.4 Geben Sie das differentielle und das integrale Geschwindigkeitsgesetz an.

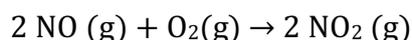
4.5 Leiten Sie aus 4.4 einen Ausdruck für die Halbwertszeit τ ab.

Füllt man in einen Behälter von 2,0 L NO_2 mit einem Anfangsdruck von 0,80 bar und 600°C ein, so haben sich 50% des NO_2 nach 3,0 Minuten umgesetzt.

4.6 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

B. Bildung von NO₂

Die Reaktion in die andere Richtung ist bei niedrigen Temperaturen die wichtigere:



Für sie wurde folgendes Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$v = k \cdot c(\text{NO})^2 c(\text{O}_2)$$

4.7 Geben Sie an, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändert, wenn die folgenden Änderungen der Konzentration vorgenommen werden.
(Schreiben sie z.B. „(vi): v vergrößert sich um den Faktor 4“)

- i) $c(\text{O}_2)$ wird vervierfacht,
- ii) $c(\text{NO})$ wird vervierfacht,
- iii) $c(\text{NO})$ wird halbiert,
- iv) $c(\text{O}_2)$ wird halbiert und $c(\text{NO})$ wird vervierfacht,
- v) $c(\text{NO})$ wird halbiert und $c(\text{O}_2)$ wird vervierfacht.

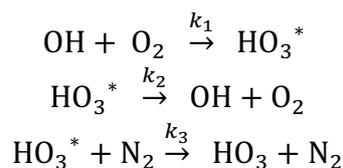
Die Anfangsgeschwindigkeit der betrachteten Reaktion bleibt gleich, wenn die Temperatur von 460 °C auf 600 °C erhöht wird und alle Anfangskonzentrationen halbiert werden.

4.8 Berechnen Sie die Aktivierungsenergie.

C. Radikale

Das OH-Radikal spielt eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie. Es ist sehr instabil und sehr kurzlebig. Da es mit vielen Luftschadstoffen (etwa auch Methan und Ozon) reagiert und dabei oft als die erste Stufe zu deren Entfernung agiert, wird es mitunter als „Reinigungsmittel der Troposphäre“ bezeichnet.

Es kann auch mit O₂ reagieren, wobei das HO₃ Radikal entsteht. Die Reaktion zwischen O₂ und OH wurde näher untersucht und der folgende Mechanismus für die Bildung von HO₃ wurde vorgeschlagen:



HO₃* stellt dabei einen angeregten Zustand von HO₃ dar. Für die folgenden Berechnungen betrachten Sie HO₃* und HO₃ als zwei verschiedene chemische Verbindungen.

4.9 Geben Sie für jede Elementarreaktion das Geschwindigkeitsgesetz an.

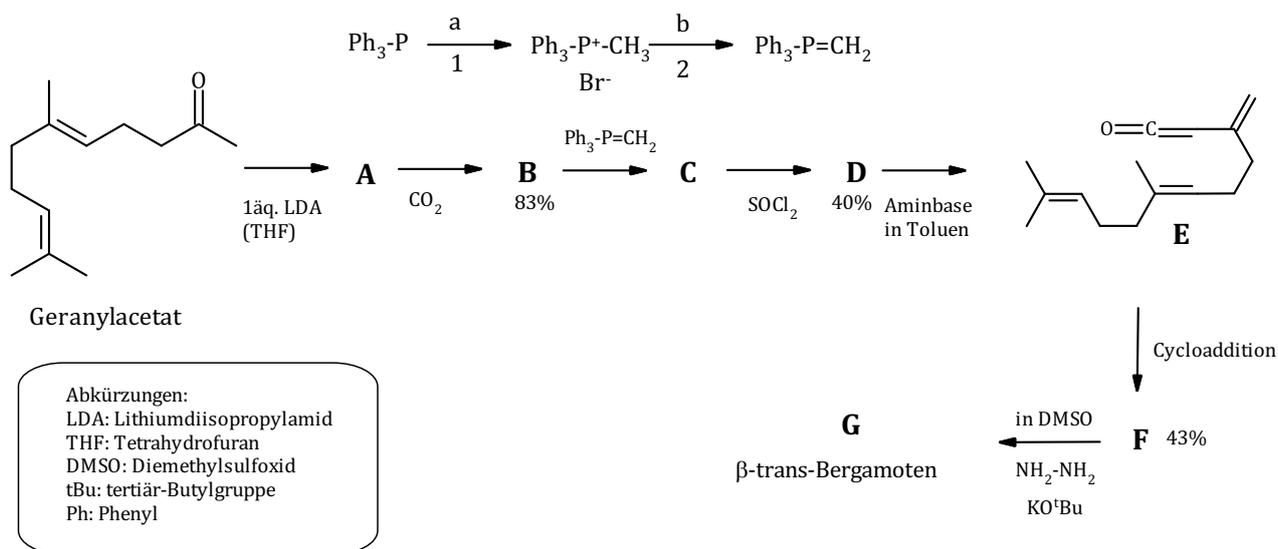
4.10 Leiten Sie eine Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von HO₃ ab. Verwenden Sie dabei für alle Zwischenprodukte die Näherung des quasistationären Zustandes (steady state approximation).

4.11 Der in 4.10 erhaltene Ausdruck wird einfacher, wenn wir annehmen, dass k_2 verschwindend klein ist. Wie lautet der vereinfachte Ausdruck?

B. Synthese von β -trans-Bergamoten

(Corey, E. J. Desai, M.C. Tet. Lett. 1985, 26, 3535.)

Bergamotene bilden eine Gruppe isomerer Verbindungen, welche in verschiedenen Pflanzen, im Speziellen in ätherischen Ölen, vorkommen. In dieser Aufgabe geht es um die Synthese von β -trans-Bergamoten. Als Pheromon wirkt es verteidigend gegen den Angriff herbivorer Insekten, indem es natürliche Feinde dieser Insekten anlockt.



Hinweise:

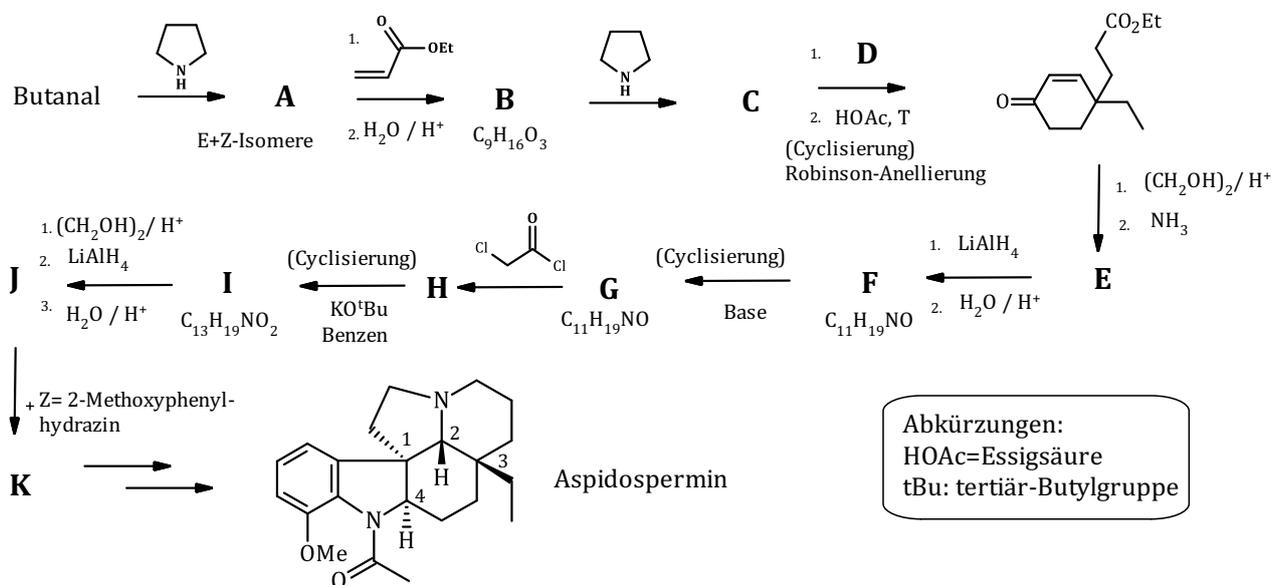
Im Schritt **E** nach **F** findet eine [2+2]-Cycloaddition mit den π -Elektronen des Ketens und einer C=C-Doppelbindung statt. Dabei entsteht ein Derivat des Bicyclus „Bicyclo[3.1.1]heptan“. Substanz **F** zeigt eine intensive IR-Absorption bei 1710 cm^{-1} , Substanz **G** nicht.

- | | |
|------|---|
| 5.6 | Schlagen Sie ein Reagenz a und ein Reagenz b für Reaktion 1 bzw. 2 im oberen Reaktionsschema vor. |
| 5.7 | Geben Sie an, nach welchem Reaktionsmechanismus Reaktion 1 im oberen Reaktionsschema verläuft. |
| 5.8 | Zeichnen Sie die mesomere Grenzstruktur des Produktes von Reaktion 2 im oberen Reaktionsschema, die das Ylid darstellt. |
| 5.9 | Schlagen Sie ein geeignetes und ein nicht geeignetes Lösungsmittel für Reaktion 2 im oberen Reaktionsschema vor |
| 5.10 | Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Substanzen A , B , C , D und die Strukturformeln von F und G in der richtigen Konformation (keine planaren Ringe!). |

C. Synthese von Aspidospermin

(Stork, G.; Dolfini, J.E. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2872-2873.)

In dieser Aufgabe geht es um die Synthese von Aspidospermin, einem monoterpenoiden Indolalkaloid. Aspidospermin ist eines von über 100 bekannten Aspidosperma-Alkaloiden und wurde erstmalig von dem in Chile beheimateten Quebrachobaum isoliert.



5.11 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **Butanal**, **A-K** und **Z** (11 Stück) unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

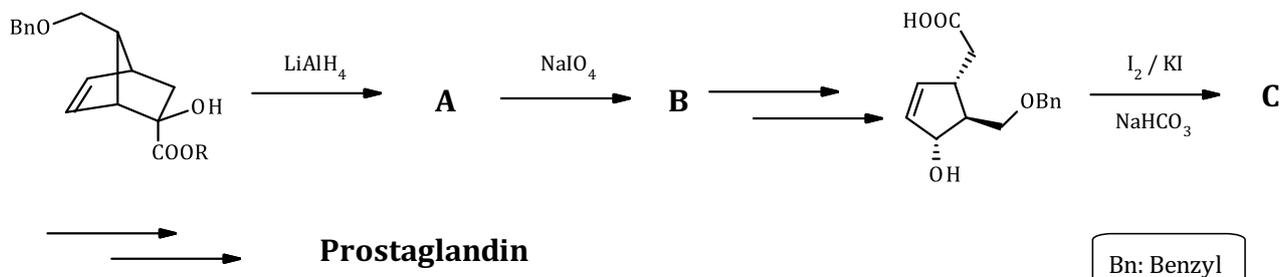
5.12 Benennen Sie den Mechanismus nach dem die Bildung von **K** aus **J** erfolgt.

5.13 Bestimmen Sie die absoluten Konfigurationen der stereogenen Zentren 2-4 im Produkt **Aspidospermin**. Schreiben Sie nur 2 = ...; 3 = ... usw, zeichnen Sie die Struktur von **Aspidospermin** nicht ab!

D. Synthese eines Prostaglandin-Fragments

(Corey, E. J.; Ensley, H.E. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6908.)

Prostaglandine sind Derivate des Eicosans und wirken im tierischen und menschlichen Organismus als Gewebshormone. Sie spielen etwa bei einer Entzündungsreaktion, einer Form der unspezifischen Immunabwehr, eine bedeutsame Rolle. In dieser Aufgabe geht es um die Synthese eines speziellen Prostaglandin-Fragments.



5.14 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B** und **C** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

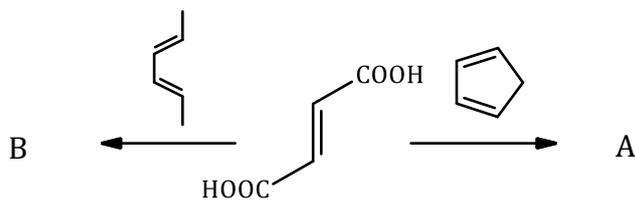
5.15 Nennen Sie die Funktion von NaHCO_3 in der Reaktion, die zur Bildung von **C** führt.

5.16 Schreiben Sie das cyclische Zwischenprodukt, das zur Bildung von **C** führt, auf, und zeichnen Sie „Pfeile“, welche die Öffnung des Cyclus unter Bildung von **C** plausibel machen.

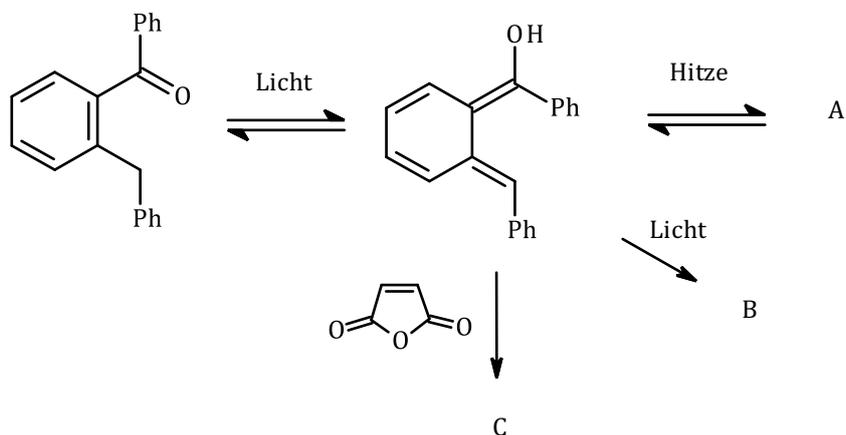
5.17 Benennen Sie den Mechanismus, nach dem die Reaktion zu Substanz **A** verläuft, und nennen Sie die Funktion, die LiAlH_4 hier hat.

E. Zum organischen Abschluss wird es rein pericyclisch

Denken Sie bei den folgenden Aufgaben an die Woodward-Hoffmann-Regeln und die Begriffe kon- und disrotatorisch.



5.18 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A** und **B** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.



5.19 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B** und **C** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

Aufgabe 6 (St. Seywald)

6 Punkte

Strukturaufklärung orientalischer Gewürze

Die Geschichte der Kräuter und Gewürze reicht fast in die Anfänge der Menschheit zurück. In den Resten der jungsteinzeitlichen (3.000 v. Chr.) Seeufersiedlungen in der Schweiz wurde u.a. Kümmel gefunden. 2300 v. Chr. wird auf einer ägyptischen Tafel die Verwendung von Cassia und Thymian bei der Bierherstellung gezeigt. Um 700 v. Chr. werden in einer Keilschriftbibliothek des assyrischen Herrschers Assurbanipal Dill, Fenchel, Kardamom, Safran, Sesam und Thymian beschrieben. So reihen sich die folgenden Seiten des Wettbewerbs in die uralte Kulturgeschichte der Beschreibung von Gewürzen ein. Sie verwenden dafür freilich keine Hieroglyphen oder Keilschrift, sondern viel leichter zu entschlüsselnde (?) Informationen.

A. Kümmel

Die Hauptbestandteile von Kümmel sind: *D*-(+)-Carvon (über 50%), *D*-(+)-Limonen (über 30%), Myrcen und α -Phellandren. *D*-(+)-Carvon ist (*S*)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-cyclohex-2-enon.

6.1 Zeichnen Sie die Strukturformel von *D*-(+)-Carvon und markieren Sie das stereogene Zentrum mit einem *.

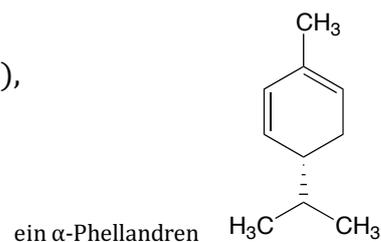
Die Tabelle gibt einige Eigenschaften an, die an Substanzen gemessen werden können

	Eigenschaft
<i>A</i>	Siedepunkt
<i>B</i>	UV-Spektrum
<i>C</i>	Brechungsindex
<i>D</i>	Schmelzpunkt
<i>E</i>	Optische Drehung
<i>F</i>	Dipolmoment
<i>G</i>	NMR-Spektrum in einer achiralen Umgebung
<i>H</i>	IR-Spektrum

6.2 Geben Sie die Buchstaben aller Eigenschaften an, die benutzt werden können, um zwischen *D*-(+)-Carvon und *L*-(-)-Carvon zu unterscheiden.

α -Phellandren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) = 6.14 (d, $J = 10.4, 1.0$ Hz, 1H), 5.78 – 5.91 (m, 2H),

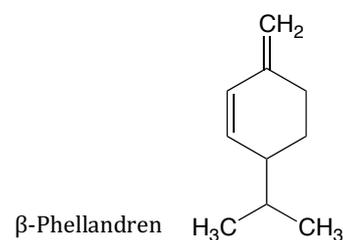
1.95 – 2.10 (m, 2H), 1.80 – 1.91 (m, 1H), 1.63 – 1.76 (m, 4H),

0.84 (dd, $J = 6.2, 1.5$ Hz, 6H).

6.3 Benennen Sie das gezeigte α -Phellandren nach IUPAC (Stereodeskriptor nicht vergessen!).

6.4 Zeichnen Sie die Struktur von α -Phellandren in Ihr Antwortblatt und ordnen Sie die oben angegebenen Verschiebungen aus dem $^1\text{H-NMR}$ den jeweiligen Protonen zu, indem Sie die δ -Werte dazuschreiben.

Neben dem α -Phellandren existiert das isomere β -Phellandren.



6.5 Geben Sie die **Gesamtanzahl** der Stereoisomere von beiden genannten Phellandrenen an.

B. Thymian

Hauptbestandteile des ätherischen Öls von Thymian sind: Thymol (25–50 %), Carvacrol (ein Konstitutionsisomer von Thymol, 3–10 %) und *p*-Cymen. Hier werden zwei weitere Bestandteile des Thymian-Öls, nennen wir sie **A** und **B**, genauer betrachtet. **A** und **B** sind isomer zueinander und haben die Summenformel $C_{10}H_{18}O$.

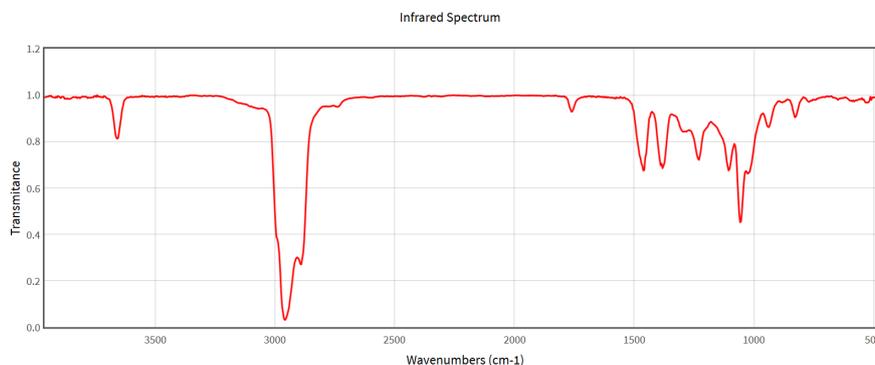
Substanz A ist bicyclisch, es handelt sich um 1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol. Bei der Bicyclen-Nomenklatur erhält das Brückenkopf-C Nummer 1, dann folgen die Brücken beginnend mit der längsten und endend mit der kürzesten.

6.6 Zeichnen Sie die **vier** konfigurationsisomeren Strukturen von **A**, geben Sie bei jeder Struktur für alle stereogenen Zentren die absolute Konfiguration an (z.B. 12*R*, 14*S* ...).

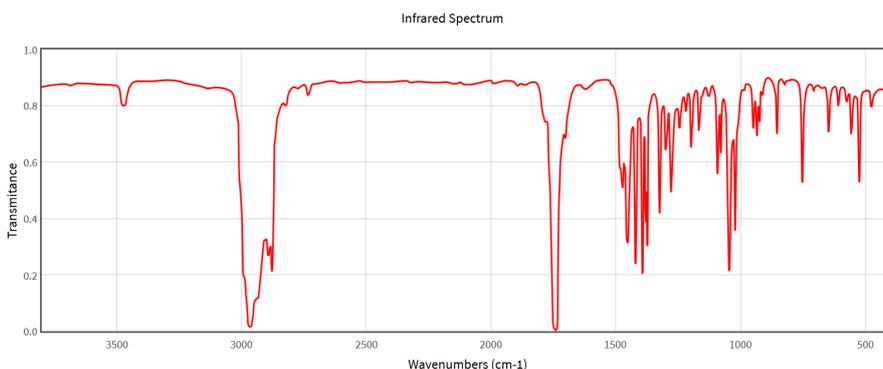
Folgend sind drei IR-Spektren von bicyclischen Verbindungen angeführt.

6.7 Welches der drei angeführten IR-Spektren gehört zur Substanz **A**? Geben Sie die angeführte Bezeichnung (IR-1, IR-2 oder IR-3) an.

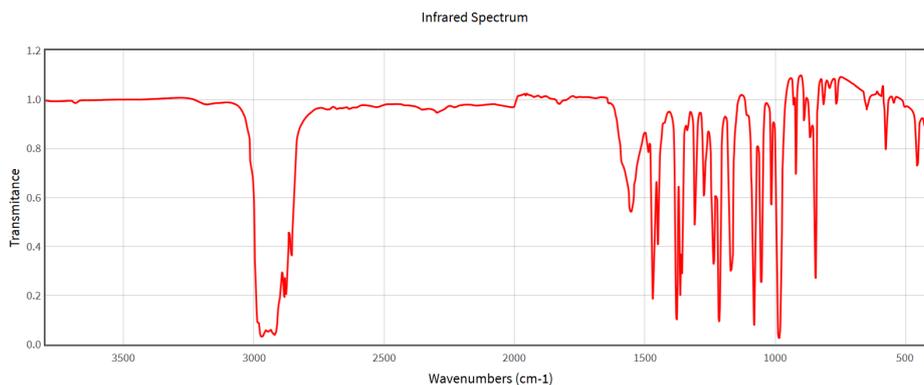
IR-1



IR-2

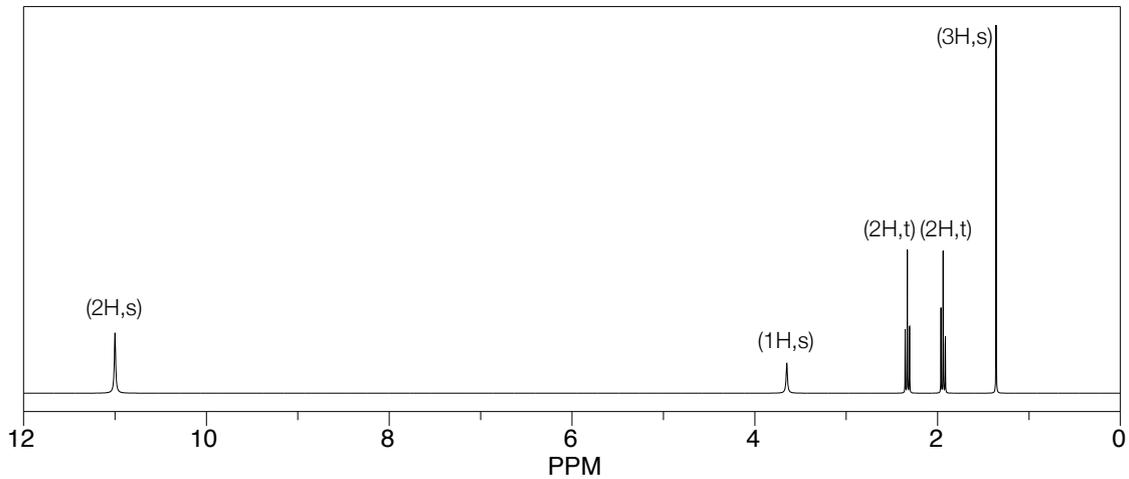


IR-3



Von **Substanz B** sind ^1H - und ^{13}C -NMR und IR-Spektren gegeben (s. Folgeseite). Führt man von **B** eine Ozonolyse mit oxidativer Aufarbeitung durch, so erhält man drei Produkte: Aceton (Propanon), **X** und **Y**.

Die Elementaranalyse von **Y** liefert 44,44% C, 6,23% H und 49,33% O (*m/m*). Von **Y** wurde außerdem folgendes ^1H -NMR-Spektrum (in DMSO- d_6 als Lösungsmittel) aufgenommen:



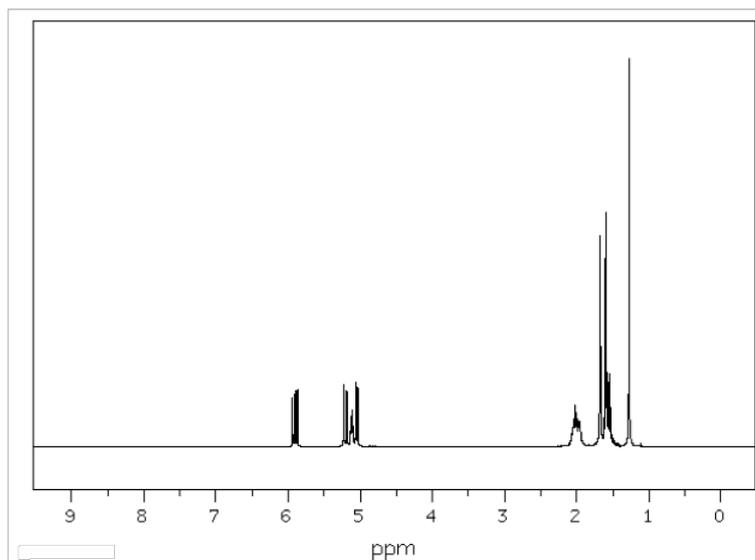
6.8 Geben Sie die Summenformeln von **X** und **Y** an.

6.9 Zeichnen Sie eine Konstitutionsformel von **Y**.

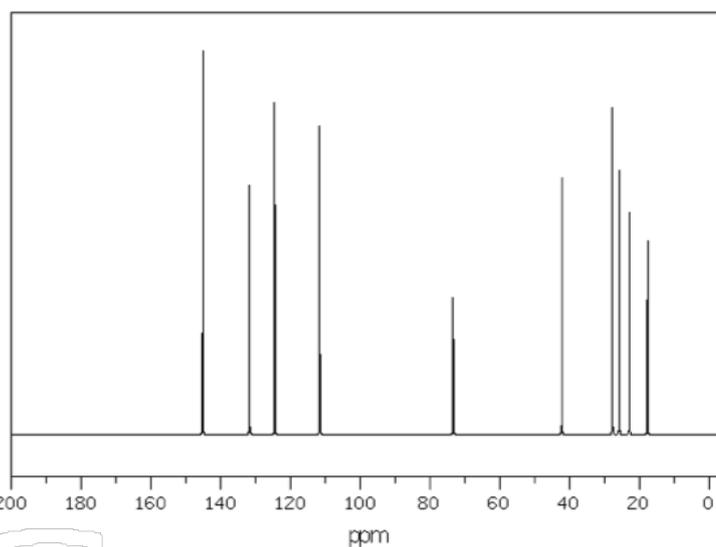
6.10 Zeichnen Sie eine Konstitutionsformel der Substanz **B**.

Spektrn von Substanz B: **^1H -NMR-Spektrum**(400 MHz, CDCl_3):

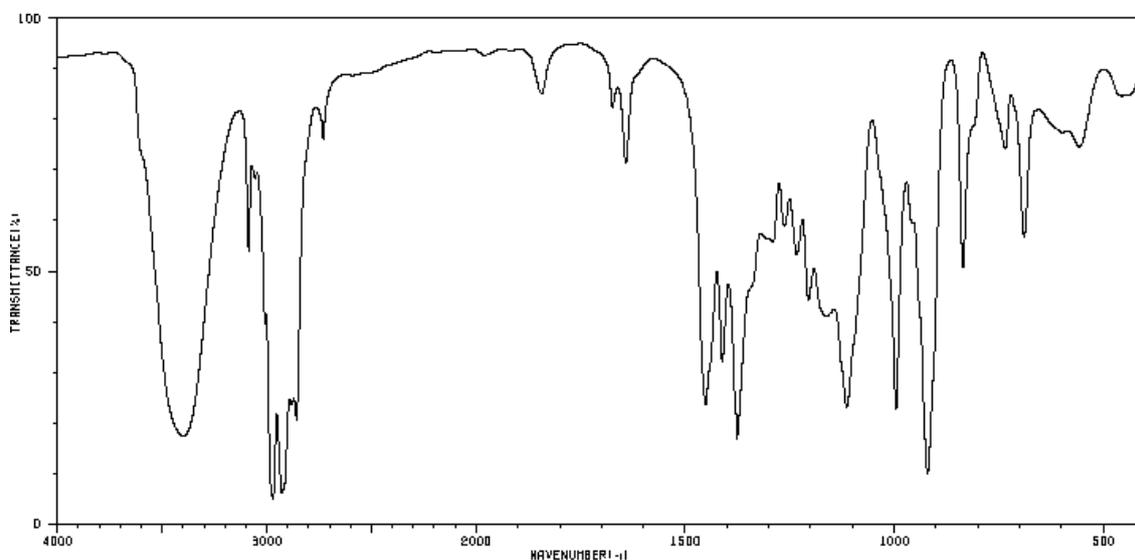
$\delta = 1.27$ (3H), 1.54 (1H), 1.58 (1H), 1.60 (3H), 1.68 (3H, $J = 0.9$ Hz), 1.96 (2H, $J = 0.9$ Hz), 2.02 (1H), 5.05 (1H, $J = 10.7$ Hz, -1.3 Hz), 5.12 (1H), 5.21 (1H, $J = 17.3$ Hz, -1.3 Hz), 5.90 (1H, $J = 17.3$ Hz, 10.7 Hz)

 **^{13}C -NMR-Spektrum**(25.16 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.66, 22.85, 25.71, 27.80, 42.19, 73.40, 111.66, 124.48, 131.73, 145.15$

**Ausgewählte ^1H - ^{13}C -Kopplungen:**

H	C (H-C gebunden)
5.90	145.15
5.12	124.48

IR-Spektrum:

Aufgabe 7 (G. Schellander)

9 Punkte

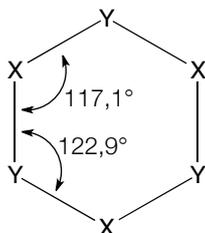
Einige B, P und N-Verbindungen – thermo- oder quantenchemisch betrachtet

Borazin

Die Lewis-Säure BH_3 reagiert mit der Lewis-Base NH_3 zum Aminoboran $\text{H}_3\text{B-NH}_3$. Organikorientierte Leute denken natürlich sofort an das isoelektronische Ethan $\text{H}_3\text{C-CH}_3$. In der Hoffnung auf weitere Parallelen zur Kohlenstoffchemie werden sie nicht enttäuscht. So wird etwa Borazin $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ mit seinem hexagonalen Grundgerüst auch als anorganisches Benzen bezeichnet.

7.1 Zeichnen Sie für Borazin drei mesomere Grenzformeln mit allen nichtbindenden Elektronenpaaren und allfälligen Formalladungen. Verwenden Sie dabei auch mesomere Grenzformeln, die die Aromatizität der Struktur nahelegen.

Tatsächlich sind die Innenwinkel im Borazin nicht ganz gleich, wie die folgende Skizze zeigt und wie auch die richtige Lewisformel nahelegt:



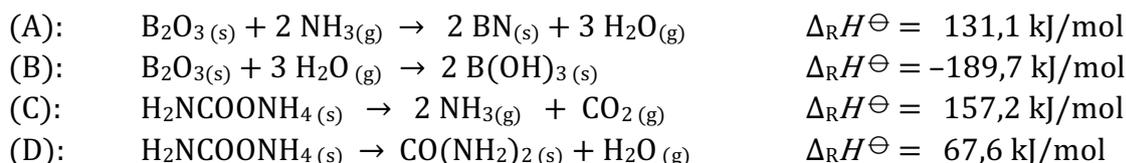
7.2 Schreiben Sie für X und Y die richtigen Elementsymbole (N bzw. B).

Bornitrid

Eine weitere interessante Verbindung ist das Bornitrid BN . Es existiert – wie Kohlenstoff selbst – in mehreren Modifikationen. Das graphitanaloge hexagonale BN (h-BN) entsteht unter anderem in einer Reaktion aus Borsäure H_3BO_3 (oder B(OH)_3) und Harnstoff $\text{CO(NH}_2)_2$:



Gegeben sind vier Reaktionen (ausgehend von Bortrioxid bzw. Ammoniumcarbamat) und ihre Reaktionsenthalpien bei 298 K:



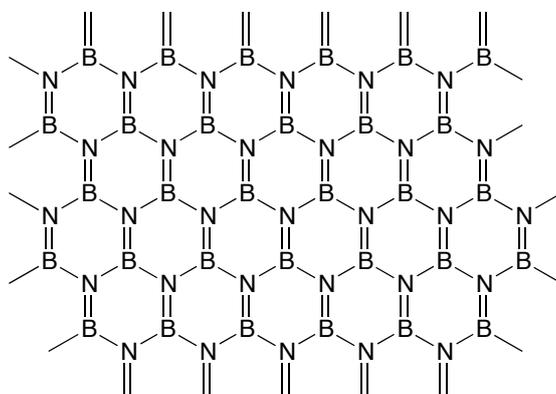
7.3 Berechnen Sie die $\Delta_{\text{R}}H_{298}^\ominus$ für Reaktion 1 aus den gegebenen Reaktionsenthalpien. Machen Sie in Ihrem Antwortblatt klar, wie Sie die Reaktionen (A) bis (D) einbeziehen.

In Wirklichkeit läuft Reaktion 1 bei deutlich höheren Temperaturen als 25°C ab. Hier die isobaren Wärmekapazitäten aus einem Tabellenwerk in der dort typischen Formelschreibweise:

Verbindung	$C_p/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{BH}_3\text{O}_3 (\text{s})$	86,1
$\text{BN}(\text{s})$	19,7
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} (\text{s})$	94,0
$\text{CO}_2 (\text{g})$	37,1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	33,6

7.4 Berechnen Sie $\Delta_R H^\ominus$ für Reaktion 1 bei 900°C.

Graphen als „einzelne Graphitschicht“ ist bestens bekannt. Auch einzelne BN-Schichten werden untersucht. Es gibt Gemeinsamkeiten, aber doch auch Unterschiede. Die Abb. zeigt die Struktur so einer Schicht. Der B-N-Bindungsabstand beträgt 1,45Å.



Wir betrachten im Folgenden die π -Elektronen in einem quadratischen Ausschnitt aus einer unendlich groß gedachten Schicht. Dadurch müssen wir keine Randphänomene berücksichtigen.

7.5 Berechnen Sie die Anzahl der π -Elektronen in einem quadratischen Ausschnitt mit Seitenlänge $L = 300 \text{ \AA}$ und daraus die Anzahl N der erforderlichen Zustände. Runden Sie N auf eine ganze Zahl.
Wenn Sie hier kein Ergebnis erhalten, rechnen Sie in der Folge mit $N = 2500$ Zuständen.

Nähern wir uns der Beschreibung dieser π -Elektronen im Modell des freien Elektronengases (d.h. die gegenseitige Abstoßung wird vernachlässigt), wobei wir sie als unabhängige Teilchen in einem quadratischen zweidimensionalen Kastenpotential beschreiben.

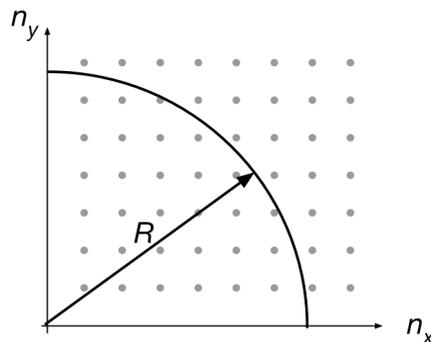
Für diese Elektronen liefert die Schrödingergleichung folgende Energieniveaus:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad (1)$$

7.6 Ordnen Sie die ersten 11 Energieniveaus $E_{n_x n_y}$ eines quadratischen Kastenpotentials nach steigender Energie. Beginnen Sie bei E_{11} , enden Sie bei E_{33} . Wenn zwei Energieniveaus entartet sind, setzen Sie ein = dazwischen (z.B. $E_{51} = E_{78}$)

Nun haben wir es beim betrachteten Ausschnitt mit einer sehr, sehr großen Zahl von Zuständen zu tun, die eng aneinander liegen. Die Zustände sind bis zur sogenannten Fermi-Energie E_F besetzt, darüber liegende Zustände sind leer. Die Nullpunktenergie wollen wir hier vernachlässigen, also $E_{11} \approx 0$ setzen.

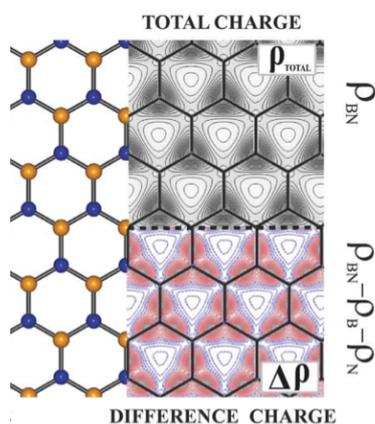
Für die Zustände verwenden wir eine graphische Repräsentation in einer abstrakten Zustandsebene. Deren Punkte liefern alle Kombinationen der Quantenzahlen und stellen damit alle möglichen Zustände dar:



Alle Zustände innerhalb des Radius R sind besetzt. Die Zahl der besetzten Zustände entspricht also der Fläche des gezeigten Viertelkreises. Außerdem gilt die Kreisgleichung: $R^2 = n_x^2 + n_y^2$

7.7 Drücken Sie R^2 mit Hilfe der Gleichung (1) als Funktion der Fermienergie aus.

Während im Graphen die Elektronen ganz gleichmäßig verteilt sind, sind sie das im BN nicht, wie ein Blick auf die Dichteverteilung der negativen Ladung zeigt.



aus:

M. Topsakal, E. Aktürk, and S. Ciraci,
First-principles study of two- and one-dimensional
honeycomb structures of boron nitride
Phys. Rev. B 79 (2009) 115442

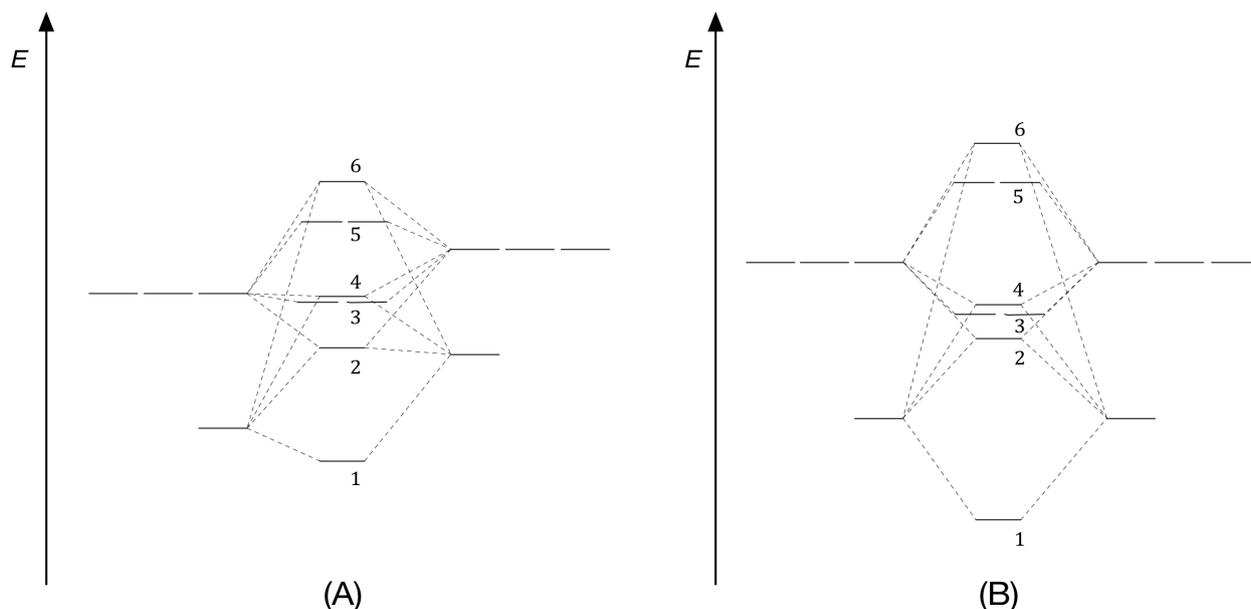
7.9 Welche Kugeln (gelb, blau) stehen für welches Element (B oder N)?

Phosphornitride

Phosphor und Stickstoff gehen verschiedene Verbindungen ein. Die einfachste binäre Verbindung ist das Phosphormononitrid PN, manchmal auch Nitridophosphan genannt – gewissermaßen ein Analoges zum N_2 .

7.10 Zeichnen Sie die Lewisformel von PN. Ist es mit N_2 isoelektronisch? (ja/nein)

Abgebildet sind zwei MO-Schemata, eines davon gehört zum PN. Für die unten folgenden Fragen sind die MO einfach vom niedrigsten gezeichneten – das nicht das niedrigste des Moleküls sein muss – durchnummeriert.



7.11 Geben Sie an, welches MO-Schema zum PN gehört, indem Sie den richtigen Buchstaben hinschreiben.

Tipp: Zeichnen Sie für die folgenden Fragen das richtige MO-Schema ab und besetzen Sie es mit der richtigen Anzahl von Valenzelektronen.

7.12 Geben Sie die Nummer(n) des/der entarteten MO in Schema (B) an.

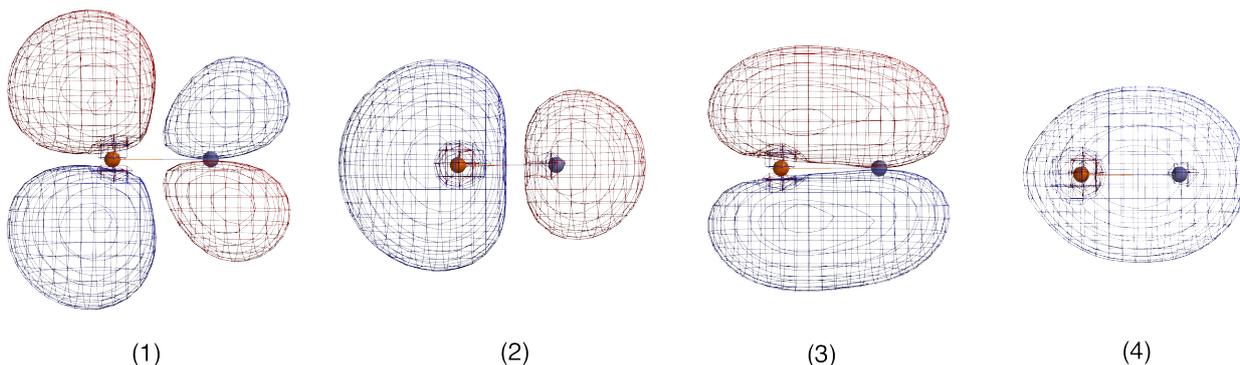
7.13 Welches MO von PN stellt ein antibindendes π -MO dar?

7.14 Geben Sie das Magnetverhalten von PN an (diamagnetisch/paramagnetisch)

7.15 Geben Sie die Nummer des HOMO von PN an.

7.16 Geben Sie die Bindungsordnung von PN an.

Die folgenden Orbitalbilder zeigen berechnete MO von PN.



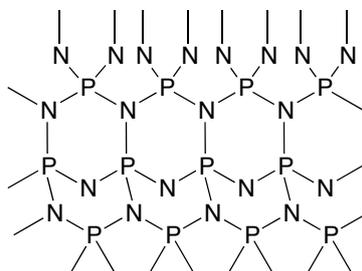
7.17 Geben Sie für jedes abgebildete MO an, ob es sich um ein σ oder π -MO handelt und ob es bindend oder antibindend ist. Schreiben Sie z.B. „(5) σ , antibindend“.

7.18 Ordnen Sie die Orbitale nach steigender Energie, indem Sie die Ziffern (1), (2) usw. in richtiger Reihenfolge anschreiben.

Für die Streckschwingung im PN wurde eine Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1390 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.

7.19 Berechnen Sie die Kraftkonstante k für die PN-Bindung. Verwenden Sie die rel. Atommassen von P und N aus dem PSE.

Eine weitere PN-Verbindung kommt ebenfalls in mehreren Modifikationen vor. Ein Ausschnitt ihres Gitters kann so dargestellt werden:



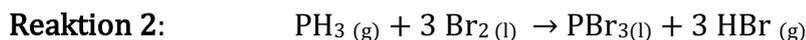
7.20 Geben Sie die empirische Formel dieser Verbindung (mit den kleinsten ganzzahligen Koeffizienten) an.

Die Van't Hoff-Gleichung ermöglicht es, aus Gleichgewichtskonstanten bei verschiedener Temperatur $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R S^\ominus$ zu bestimmen, indem $-\ln K$ gegen $1/T$ aufgetragen wird.

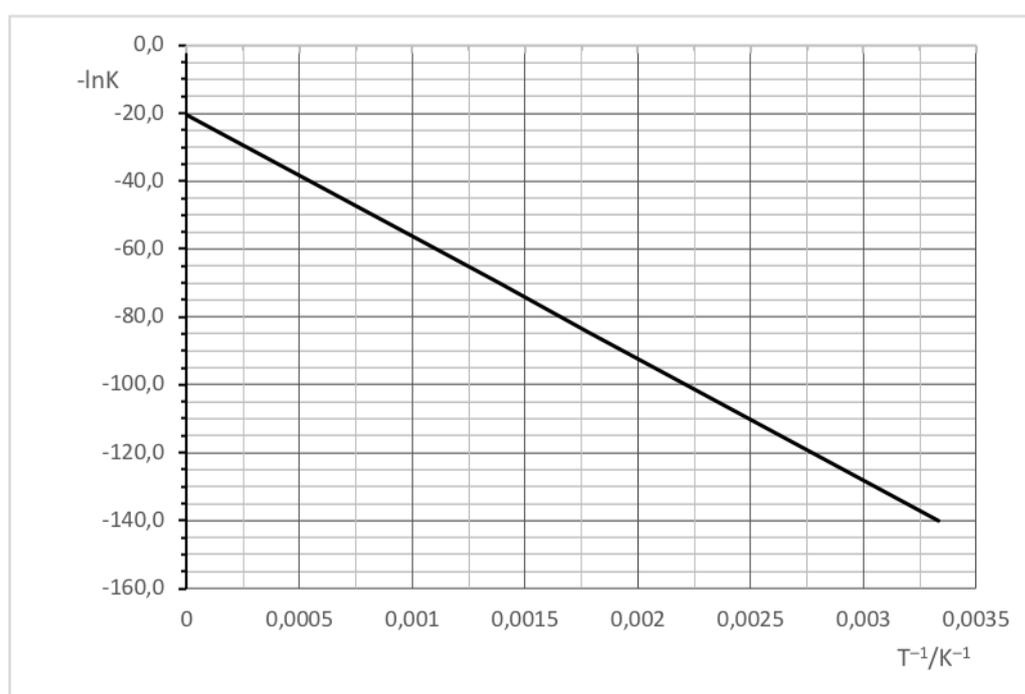
7.21 Geben Sie aus der Van't Hoff Gleichung den Ausdruck für die Steigung dieser Kurve und dessen SI-Einheit an.

7.22 Geben Sie aus der Van't Hoff Gleichung den Ausdruck für den Ordinatenabschnitt dieser Kurve und dessen SI-Einheit an.

Für die Reaktion



ist ein so ein „Van't-Hoff-Plot“ gegeben:



7.23 Geben Sie die Werte von Anstieg und Ordinatenabschnitt aus dem Diagramm an.

7.24 Geben Sie $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R S^\ominus$ für Reaktion 2 an.

Bekannt sind ferner Bindungsdissoziationsenthalpien D_{298}^\ominus in kJ/mol:

Br-Br: 193

Br-H: 366

H - P: 297

und Verdampfungsenthalpien $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^\ominus$ in kJ/mol:

Br₂: 30,9

PH₃: 14,6

PBr₃: 12,9

7.25 Berechnen Sie die Bindungsdissoziationsenthalpie $D_{298}^\ominus(\text{P-Br})$

Aufgabe 8 (G. Schellander)

6 Punkte

Wasserstoff – atomar, exotisch und molekular

Atomarer Wasserstoff

1888 stellte der schwedische Physiker Johannes Rydberg die heute nach ihm benannte Formel für die Wellenzahlen der Spektrallinien im Wasserstoffspektrum vor:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1)$$

Für den Wasserstoff beträgt der Wert der Rydbergkonstante $R_H = 109678 \text{ cm}^{-1}$. Man erhält mit der Formel die Ionisierungsenergie des H-Atoms im Grundzustand richtig (13,6 eV), ebenso die Wellenzahlen bzw. Wellenlängen der Spektrallinien diverser Serien.

Eine Spektralserie des H-Atoms beginnt bei 7459,9 nm und hat ihre kürzestwellige Linie bei 2279,4 nm.

<i>8.1 Finden Sie die Quantenzahl n_1 dieser Serie. Beweisen Sie durch Rechnung.</i>
<i>8.2 Geben Sie die Wellenlängen der ersten drei Linien dieser Serie an, also für (1) $n_2 = n_1 + 1$, (2) $n_2 = n_1 + 2$ und (3) $n_2 = n_1 + 3$</i>
<i>8.3 Geben Sie an, in welchem Bereich des elektromagnetischen Spektrums diese Linien liegen (γ, Rö, UV, VIS, IR)</i>

Die Rydbergkonstante lässt sich in zwei Teile aufteilen und dadurch verallgemeinern. Es ist

$$R_H = \frac{\mu_H}{m_e} R_\infty \quad \text{mit} \quad R_\infty = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 10973732 \text{ m}^{-1} \quad (2)$$

Darin ist μ_H die reduzierte Masse des Wasserstoffatoms (ein Proton und ein Elektron), m_e ist die Elektronenmasse und alle anderen Naturkonstanten haben ihre übliche Bedeutung.

Auch die Schrödingergleichung liefert bekanntlich Energieniveaus für Elektronen im Wasserstoffatom, ja ganz allgemein in wasserstoffähnlichen Ionen mit der Kernladungszahl Z und der reduzierten Masse μ .

$$E_n = - \frac{Z^2 \mu e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (3)$$

<i>8.4 Zeigen Sie zunächst, dass die Rydbergformel (1) aus der Beziehung (3) erhalten werden kann, indem Sie aus (3) die Wellenzahl für einen Übergang zwischen den Niveaus n_1 und n_2 beim Wasserstoff ($Z = 1$) herleiten.</i>
<i>8.5 Berechnen Sie die Rydbergkonstante R_{Li} für das Li^{2+}-Ion in cm^{-1}. Verwenden Sie für die Masse des Li-Atomkerns 6,941 u</i>

Exotischer Wasserstoff

In sogenannten „exotischen Atomen“ werden einzelne Elementarteilchen durch andere ersetzt. So nimmt etwa im myonischen Wasserstoff das Myon μ ($m_\mu = 206,8 m_e$) den Platz des Elektrons ein. Beide Teilchen sind Leptonen mit gleicher Ladung und wir wollen für dieses Beispiel von der Kurzlebigkeit der μ -Teilchen (ca. 2,2 μ s) absehen.

8.6 Berechnen Sie die Ionisierungsenergie des myonischen H-Atoms in kJ/mol

Die Wellenfunktion $\Psi_{(1,0,0)}$, also das 1s-Orbital, zeigt ein Maximum der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit beim Radius der ersten Bohrschen Bahn a_0 . Dieser Bohrsche Radius wird meist gegeben als

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (4)$$

Dabei wird der Atomkern vernachlässigt, sonst müsste statt der Elektronenmasse die reduzierte Masse des Systems Kern – Elektron stehen.

8.7 Welcher der folgenden Ausdrücke gibt den Wert, der dem Bohrschen Radius entspricht, für den myonischen Wasserstoff richtig wieder? Schreiben Sie den Buchstaben auf.

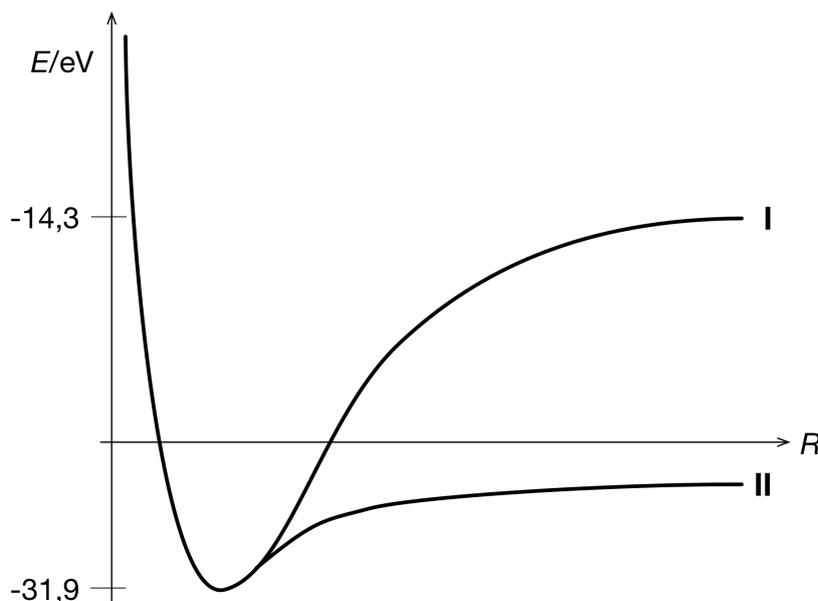
(A) $\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\mu e^2}$ (B) $\frac{4\pi\epsilon_0 m_p \hbar^2}{m_\mu m_p e^2} + \frac{4\pi\epsilon_0 m_\mu \hbar^2}{m_p m_\mu e^2}$ (C) $\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu_e e^2} + \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu_p e^2}$

Molekularer Wasserstoff

Das Wasserstoffmolekül H_2 ist bekanntlich eine stabile Verbindung, stabil gegenüber der Dissoziation. Diese kann bekanntlich auf zwei Arten von Statten gehen:



Das Diagramm zeigt schematisch die Gesamtenergie des Systems aus zwei H-Atomen gegen den Kernabstand R . Der Nullpunkt der Energieskala entspricht ungebundenen Protonen und Elektronen, sodass Atome und Moleküle dieselbe Energieskala haben. Die beiden Kurvenäste I und II stellen die Verläufe für die oben genannten Dissoziationen dar.



8.8 Welcher Kurvenast steht für welche Bindungsspaltung? Ordnen Sie (a) und (b) den Kurvenästen (I) und (II) richtig zu.

8.9 Geben Sie die für die Spaltungen (a) und (b) nötigen Energien in eV an. Vernachlässigen Sie dafür die Nullpunktenergie des H_2 -Moleküls im gebundenen Zustand.

Die homolytische Spaltung (a) könnte auch photolytisch erfolgen, dabei müsste das Photon die Dissoziationsenergie als Mindestenergie mitbringen.

8.10 Entspricht dieser Mindestenergie eine minimale Wellenlänge λ_{min} oder eine maximale Wellenlänge λ_{max} ?

8.11 Berechnen Sie dieses λ für die Photolyse von H_2 in nm.

8.12 Berechnen Sie aus den vorhandenen Daten die Elektronenaffinität des H-Atoms in kJ/mol. Schreiben Sie eine positive Zahl, wenn der Vorgang $H + e^- \rightarrow H^-$ exotherm ist.