

48. Österreichische Chemieolympiade Bundeswettbewerb

Theoretischer Teil 26. Mai 2022

.....
Name

| | $r_{p_{\max}}$ |
|--|----------------|
| 1 Moleküle mit Mehrfachbindungen | 8,5 |
| 2 Organische Chemie bei den alten Römern | 17,5 |
| 3 Thermodynamisches beim Solvayverfahren | 6 |
| 4 Lysergsäure stereochemisch | 5 |
| 5 Cs und Co | 8 |
| 6 Bildung und Zerfall von Iodwasserstoff | 4,5 |
| 7 Quecksilbergleichgewichte | 10,5 |
| | 60 |

Moleküle mit Mehrfachbindungen

A. Drei kleine Moleküle

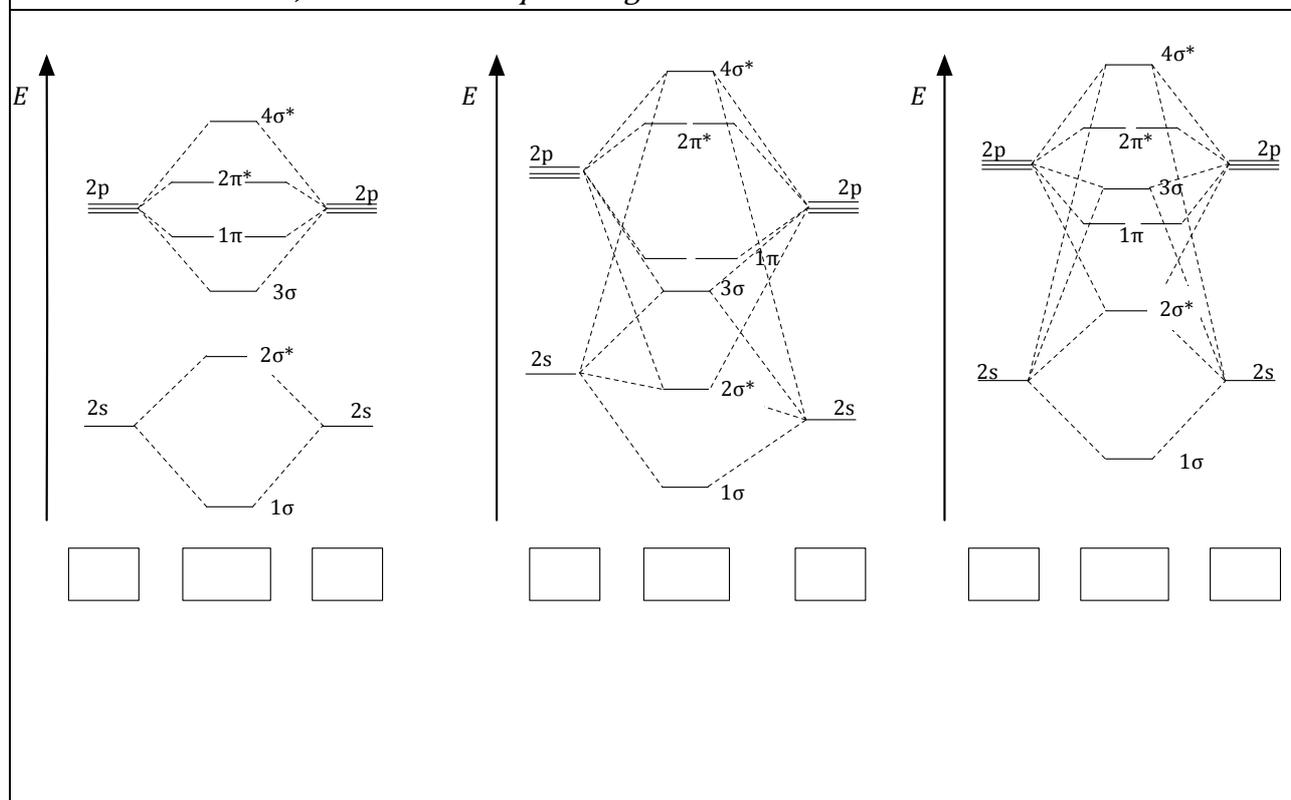
Aus O- und N-Atomen lassen sich drei zweiatomige Moleküle zusammensetzen, bei denen man eine Menge über Bindungsmodelle und Modellbildung im Allgemeinen lernen kann.

Die vermutlich einfachste Art Bindungen mit Hilfe von Elektronen zu erklären, sind Valenzstrichformeln nach Lewis. Leider ist die einfachste Art nicht immer die richtige. Denn die Lewis-Formeln sagen nur für eines der drei Moleküle ein ungepaartes Elektron voraus und auch dort nur, weil sich's so gar nicht anders ausgeht.

1.1 Zeichnen Sie vollständige Lewisformeln für N_2 , O_2 und NO , aus denen hervorgeht, dass nur eines der Moleküle ein ungepaartes Elektron haben sollte.

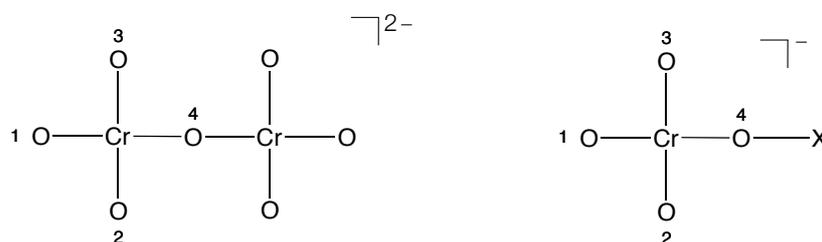
Die Anzahl der gepaarten oder ungepaarten Elektronen bestimmt, ob ein Molekül diamagnetisch oder paramagnetisch ist. Da das Experiment zwei der genannten Moleküle als paramagnetisch ausweist, muss man einen Gang höher schalten und Molekülorbitale betrachten.

1.2 Die folgende Graphik zeigt unbesetzte MO-Schemata. Beschriften Sie diese, besetzen sie die MO richtig mit Elektronen, geben Sie für jedes Molekül die Bindungsordnung an und stellen Sie fest, ob es dia- oder paramagnetisch sein sollte.



B. Ein mittelgroßes Molekülion

Das Dichromat-Anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ist aus der Analytik bestens bekannt. Das kovalente Gerüst ist symmetrisch, weshalb wir in der Folge nur den linken Teil (mit einer negativen Ladung) berücksichtigen wollen und den rechten mit X abkürzen.



1.3 Geben Sie an, welche Konfiguration (Molekülgeometrie) Sie nach VSEPR erwarten für (a) das Cr-Atom (b) das O-Atom Nummer 4.

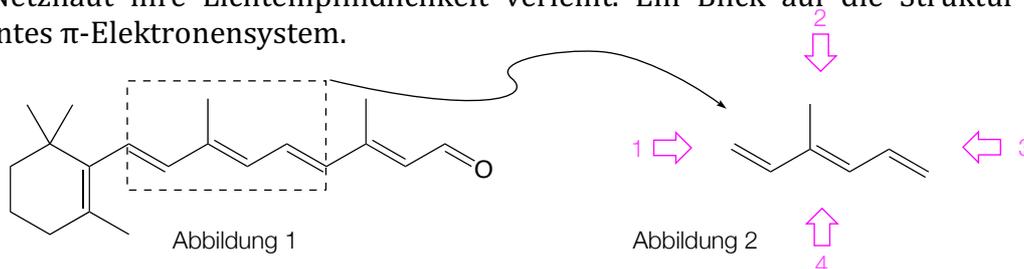
1.4 Zeichnen Sie drei mesomere Grenzformeln des linken Teils, aus denen hervorgeht, dass drei der Cr-O-Bindungen äquivalent sind. Verwenden Sie die Abkürzung X. Zeichnen Sie das „Umklappen“ der Elektronenpaare durch geeignete Pfeile.

1.5 Man misst im Dichromat zwei verschiedene Cr-O-Bindungsabstände, nämlich 179 pm und 163 pm. Welchen der Bindungsabstände erwarten Sie für (a) die Bindung Cr-O⁴ und (b) die Bindung Cr-O³?

1.6 Geben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration an für (a) Chrom (6 ungepaarte Spins) (b) Chrom(III).

C. Ein größeres Molekülchen und ein Ausschnitt daraus

Retinal ist der Chromophor in lichtempfindlichen Proteinen, speziell im Rhodopsin, das auch unserer Netzhaut ihre Lichtempfindlichkeit verleiht. Ein Blick auf die Struktur zeigt ein ausgedehntes π -Elektronensystem.



Betrachten wir zuerst den in Abb. 2 noch einmal herausgezeichneten Ausschnitt.

1.7 Benennen Sie Molekül (Abb. 2) nach IUPAC – einschließlich aller erforderlichen Stereodeskriptoren.

Unten sehen Sie 6 berechnete Molekülorbitale dieses Ausschnittmoleküls. Das Molekül ist stets in derselben Position wie oben gezeichnet.

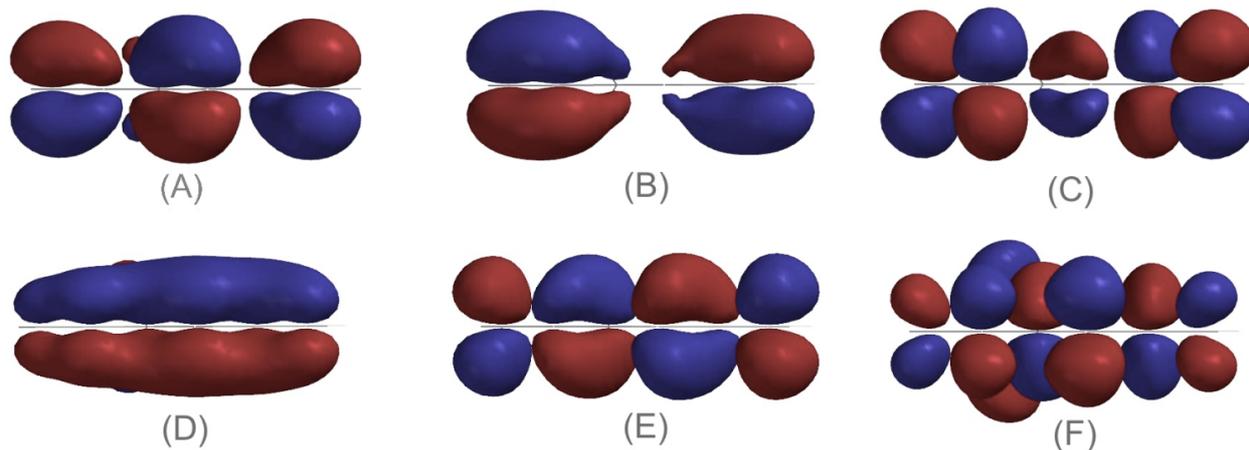


Abbildung 3 - Molekülorbitale

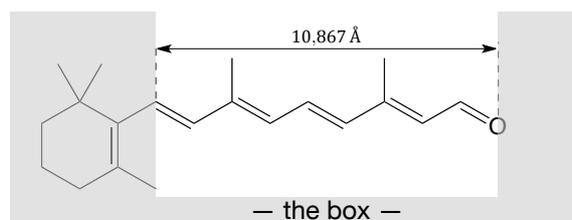
1.8 Aus welcher der vier in Abbildung 2 eingezeichneten Richtungen wird das Molekül betrachtet? Geben Sie die Ziffer an.

1.9 Ordnen Sie Molekülorbitale aus Abbildung 3 nach steigender Energie.

1.10 Geben Sie für (A) und für (F) an, ob es sich um σ - oder π - Molekülorbitale handelt.

1.11 Eines der abgebildeten MO ist tatsächlich das HOMO, eines das LUMO. Geben Sie die entsprechenden Buchstaben an.

In der in Lehrbüchern üblichen Darstellung des all-*trans*-Retinals könnte man auf die Idee verfallen, fast alle π -Elektronen als Teilchen im Potentialkasten aufzufassen. Ein Molekülmodell-Programm liefert freundlicherweise auch die in dieser Zeichnung angegebene Länge des betrachteten Potentialkastens.

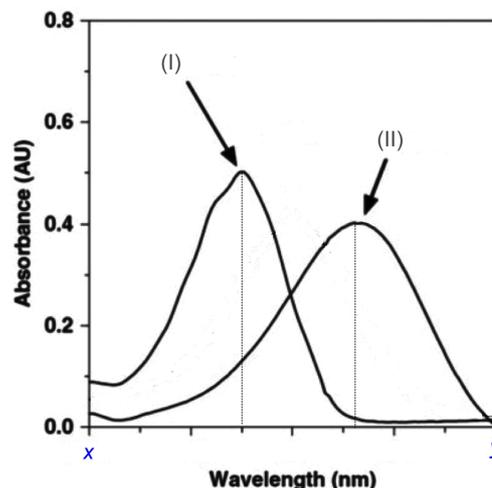


1.12 Geben Sie die Anzahl der π -Elektronen in diesem Kasten an.

1.13 Berechnen Sie die Wellenlänge des HOMO-LUMO-Übergangs im Modell des Teilchens im Kasten in nm.

1.14 Tatsächlich zeigt all-*trans*-Retinal in Hexan gelöst ein Extinktionsmaximum bei 380nm. Man könnte meinen, der hier betrachtete Potentialkasten sei (a) zu kurz oder (b) zu lang. Geben Sie den richtigen Buchstaben an.

All-*trans*-Retinol wird durch Reduktion der Carbonylgruppe erhalten, was zu einer Veränderung des π -Elektronensystems führt. Sein Absorptionsmaximum ist gegenüber dem von all-*trans*-Retinal ($\lambda_{\max} = 380\text{nm}$) um etwa 55 nm in eine Richtung verschoben. Eine der rechts gezeigten Kurven gehört zum Retinal, die andere zum Retinol.



1.15 Geben Sie die Nummer der Kurve (I) oder (II) an, die zum all-*trans*-Retinol gehört.

1.16 Welcher Wellenlänge entspricht der Abstand zwischen zwei benachbarten Strichen auf der Abszisse (x-Achse)? (a) 5 nm (b) 10 nm (c) 15 nm (d) 20 nm (e) 25 nm. Geben Sie den richtigen Buchstaben an.

1.17 Welche Werte müssten bei x und y stehen? Geben Sie sie in nm an.

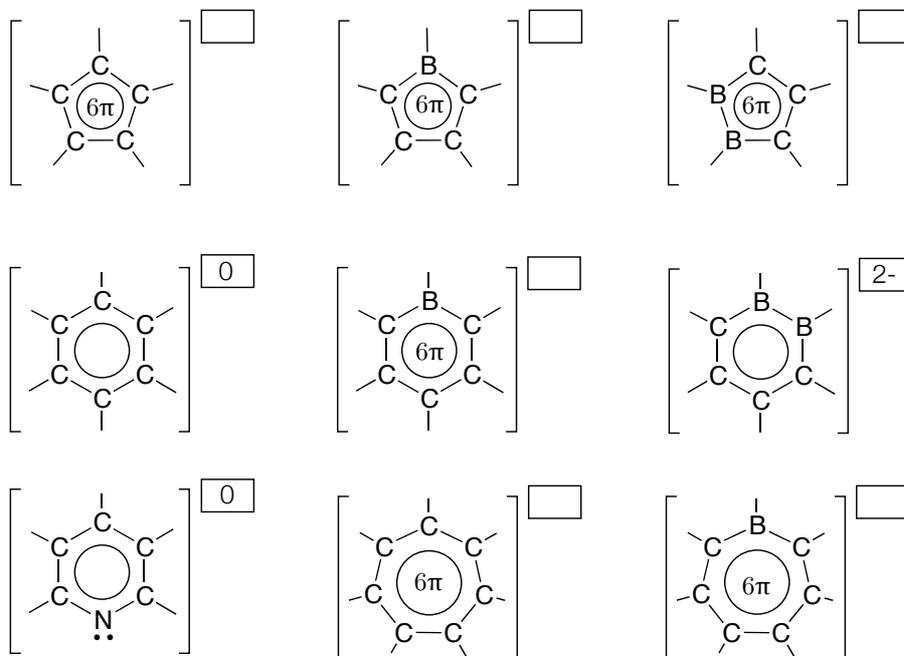
Der molare dekadische Absorptionskoeffizient von all-*trans*-Retinol beim Absorptionsmaximum wurde zu $\varepsilon = 52700 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bestimmt.

1.18 Berechnen Sie die Konzentration einer Probe, deren Extinktion in einer 1-cm-Küvette $A = 0,445$ beträgt.

D. Aromatische ?!

Benzen gehorcht bekanntlich der Hückel-Regel, nach der die Anzahl der π -Elektronen 2, 6, 10,... betragen soll. Auch andere ringförmige Molekül(ionen) können gemäß dieser Regel aromatische Stabilität aufweisen. Gezeigt sind neun aromatische Strukturen, bei jeder ist entweder die Zahl der π -Elektronen oder die Ladung angegeben.

1.19 Vervollständigen Sie die Formeln, indem Sie in einen leeren Kreis die Anzahl der π -Elektronen **oder** in ein leeres Kästchen die Ladung schreiben. Schreiben Sie auch 0 (null) explizit an.

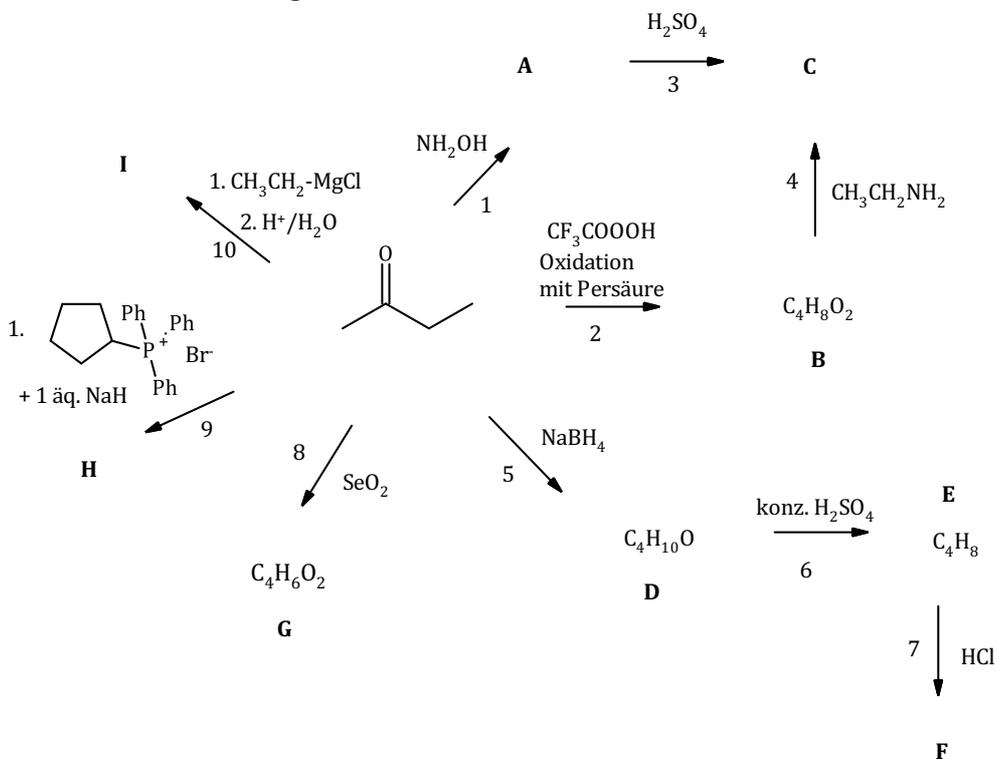


Als "anorganisches Benzol" ist Borazin $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ mitunter bezeichnet worden, hat es doch auch eine sehr schöne sechseckige Gestalt (allerdings nur mit dreizähliger Drehachse).

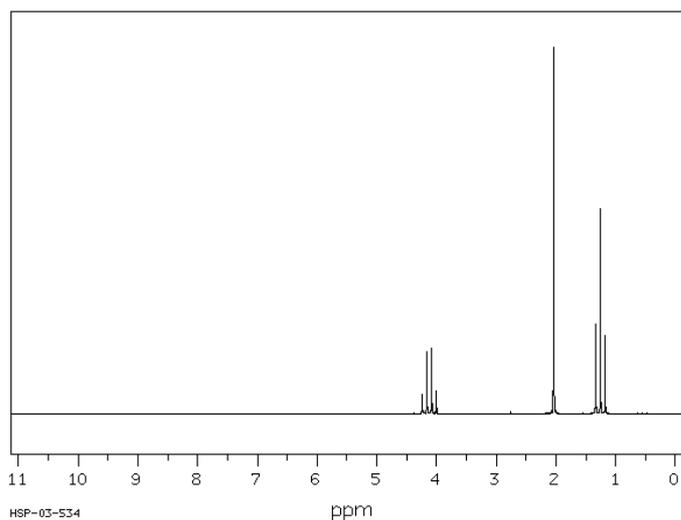
1.20 Zeichnen Sie drei mesomere Grenzformeln vom Borazin (mit allem Drum und Dran, also formalen Ladungen, nichtbindenden Paaren), die zeigen, dass die B-N-Bindungen gleichberechtigt sind. Eine der Grenzformeln kommt ohne Mehrfachbindungen aus.

Organische Chemie bei den alten Römern

A. Einige Reaktionen aus der organischen Chemie

*Hinweise:*

- Von **B**, **I**, **G** sind die 1H -NMR-Daten (gemessen in $CDCl_3$) gegeben.
- In Reaktion 1 entsteht als Nebenprodukt Wasser
- Substanz **E**: *E*-Isomer
- 1H -NMR-Spektrum von Substanz **B**:



- 1H -NMR-Daten von Substanz **I**: 1,53 ppm (s, breit, 1H); 1,49 ppm (m, 4H); 1,13 ppm (s, 3H); 0,90 ppm (t, 6H)
- Das 1H -NMR-Spektrum von Substanz **G** zeigt nur ein Singulett mit Integral 6 bei 2,34 ppm.

2.1 Schreiben Sie den IUPAC-Namen des Eduktes auf.

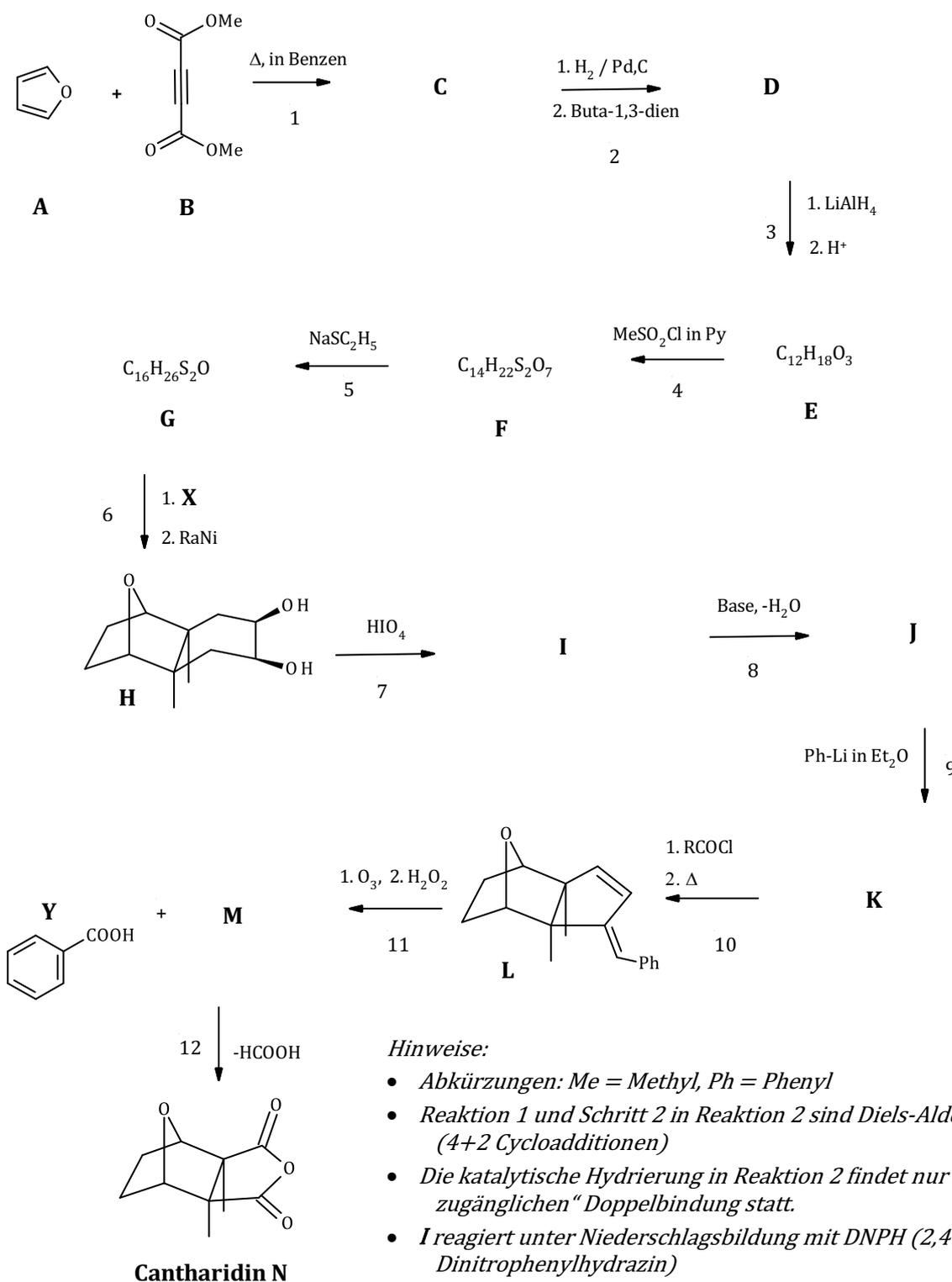
2.2 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Substanzen **A, B, C, D, F, G, H**, und **I** sowie die Konfigurationsformel von **E**.

2.3 Schreiben Sie für Reaktion 1 die ersten beiden Schritte des Mechanismus (ohne etwaige Katalyse) auf. Verwenden Sie Pfeile, welche „die Wanderung“ von Elektronenpaaren zeigen. Schreiben Sie in den Strukturen alle vorhandenen freien Elektronenpaare dazu. Benennen Sie den vorliegenden Reaktionsmechanismus.

B. Synthese von Cantharidin

Stork, G.; van Tamelen, E. E.; Friedman, L. J.; Burgstahler, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 4501.

Cantharidin ist ein Terpenoid, das Käfer je nach Spezies als Wehrsekret oder Sexuallockpheromon absondern. Heute weiß man, dass es ein starkes Gift ist, auch wenn ihm eine Wirkung als Aphrodisiakum nachgesagt wird. Dies soll Kriegsberichten zufolge schon Napoleons Truppen in Ägypten zum Verhängnis geworden sein. Die Soldaten ernährten sich von Fröschen, welche wiederum Käfer gefressen hatten, womit eine Bioakkumulation des Giftes in der Nahrungskette stattgefunden haben könnte. In diesem Beispiel wird die von dem Belgier J. Stork 1951 veröffentlichte Synthese von Cantharidin genauer betrachtet.

*Hinweise:*

- Abkürzungen: Me = Methyl, Ph = Phenyl
- Reaktion 1 und Schritt 2 in Reaktion 2 sind Diels-Alder-Reaktionen (4+2 Cycloadditionen)
- Die katalytische Hydrierung in Reaktion 2 findet nur an der „leichter zugänglichen“ Doppelbindung statt.
- I reagiert unter Niederschlagsbildung mit DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin)
- In Reaktion 8 findet eine Aldol-Addition statt, die zu einem Ringschluss führt, der in Struktur L sichtbar ist.

2.5 Geben Sie die Bezeichnungen folgender funktioneller Gruppen an:

von Edukt **B**:

von Produkt **N**, welche in Schritt 12 entsteht:

2.6 Zeichnen Sie die Konfigurationsformeln der Substanzen **C, D, E, F, G, X, I, J, K** und **M**. Zeichnen Sie keine planaren Ringe, sondern orientieren Sie sich an denen im Reaktionsschema gegebenen Strukturdarstellungen.

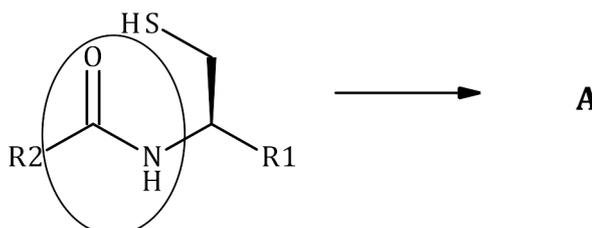
2.7 Geben Sie die Abkürzungen (z.B. S_R , A_E , ...) für die Reaktionsmechanismen von 4, 8 und 9 an.

| |
|--|
| 2.8 Geben Sie an, ob es sich bei der Spezies „ NaSC_2H_5 “ in Reaktion 5 um ein Nucleophil, Radikal oder Elektrophil handelt, und kennzeichnen Sie die reaktive Stelle so genau wie möglich. |
| |
| 2.9 Reihem Sie die möglichen Abgangsgruppen CF_3SO_3^- , OH^- und CH_3SO_3^- beginnend mit der schlechtesten bis zur besten. |
| |
| 2.10 Zeichnen Sie die erste reaktive Spezies, die aus I in Reaktion 8 hervorgeht. Zeichnen Sie Pfeile in dieser Struktur, die den weiteren Verlauf des Mechanismus andeuten. |
| |

C. Self-Splicing bei Proteinen

Verdanken wir unsere Existenz den proteinreichen Bohnen, die hauptverantwortlich waren, dass unsere Vorfahren in Europa nicht verhungerten? Wie wichtig Bohnen für die alten Römer:innen waren, zeigt sich daran, dass vier der bedeutendsten römischen Familien nach Hülsenfrüchten (sog. *Fabaceae*) benannt sind: Fabius (nach der Fava-Bohne), Lentulus (nach der Linse), Piso (nach der Erbse) und Cicero (nach der Kichererbse). Leider verschwand mit dem Untergang des Römischen Reiches das Wissen und die Wichtigkeit dieser Hülsenfrüchte. Erst später nahm die Bohne wieder einen wichtigen Stellenwert ein und sicherte die Ernährungssituation meinen Historiker:innen.

Protein „self-splicing“ wurde 1990 erstmalig entdeckt. Dabei werden Thioester-Intermediate **A** gebildet. Es wird heutzutage auch in der Peptidsynthese verwendet.



2.13 Schreiben Sie die Struktur von **A** auf. Zeichnen Sie in die Struktur des Eduktes Pfeile, die den Verlauf des Mechanismus andeuten.

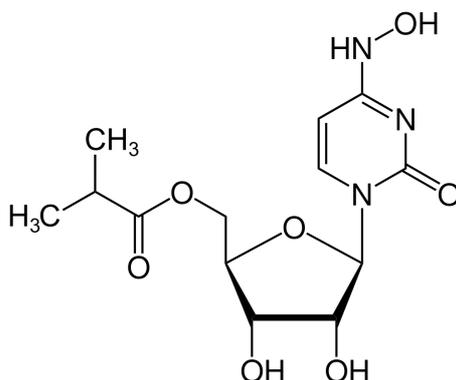
2.14 Benennen Sie die im obigen Schema eingekreiste funktionelle Gruppe.

D. Molnupiravir

Molnupiravir ist ein antiviraler Arzneistoff zur oralen, ambulanten Behandlung von milden bis mäßigen Verläufen von COVID-19. Seit 4.11. 2021 ist dieser in Großbritannien bei Personen mit Risikofaktoren sowie älteren Personen bedingt zugelassen. In der EU hat Molnupiravir keine Zulassung (Stand April 2022). Die EMA unterstützt bereits den Einsatz bei Notfällen, d.h. bei nicht beatmungspflichtigen COVID-19-Patienten, die ein erhöhtes Risiko für eine schwere Erkrankung haben.

www.gov.uk/government/news/first-oral-antiviral-for-covid-19-lagevrio-molnupiravir-approved-by-mhra; 4. November 2021, abgerufen am 30.4.2022.

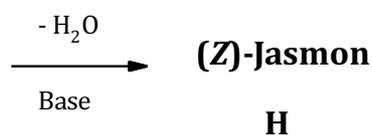
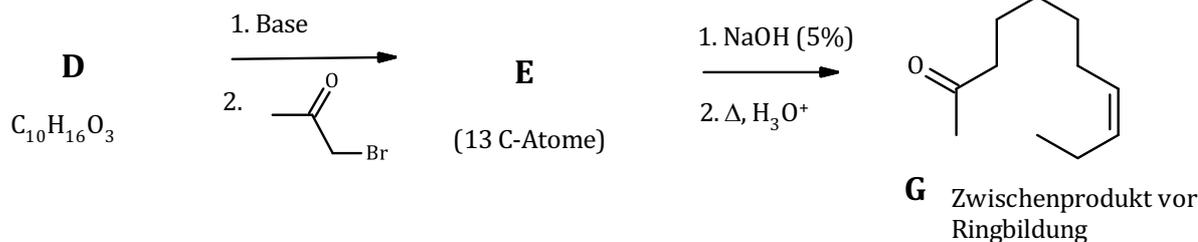
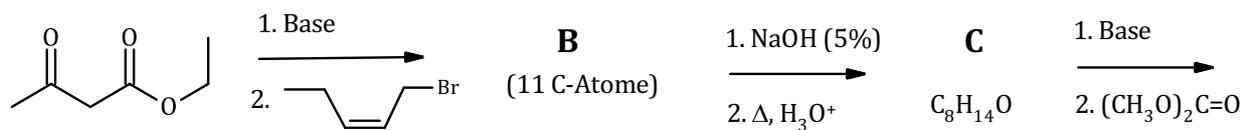
Europäische Arzneimittel-Agentur EMA: www.ema.europa.eu/en/news/ema-issues-advice-use-lagevrio-molnupiravir-treatment-covid-19; 19. November 2021, abgerufen am 30.4.2022.



2.4 Geben Sie die Konstitutionsformel und den IUPAC-Namen der Säure an, aus der dieses Medikament durch Veresterung gebildet werden könnte.

E. Synthese von (Z)-Jasmon

Jasmon könnte chemisch betrachtet zu Cyclopentenonen gezählt werden. Als Duftstoff in Jasminblüten verwendeten bereits die Römer den Duft zur Parfümherstellung.



Hinweise:

- Bedenken Sie, dass β -Carbonyl-Carbonsäuren im Basischen und Sauren leicht decarboxylieren.
- Im Schritt **C** \rightarrow **D** wird am primären C deprotoniert.
- Im letzten Schritt des Syntheseschemas findet eine Aldol-Addition unter Bildung eines Cyclopentenon-Ringes statt. Das $^1\text{H NMR}$ von **H** weist zahlreiche Signale auf, aber nur zwei, deren Integration 3 beträgt, nämlich ein Singulett (2,2 ppm) und ein Triplett (1,1 ppm).

2.11 Zeichnen Sie Edukt **A** und kreisen Sie das Proton mit dem kleinsten pK_A -Wert ein.

2.12 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Substanzen **B**, **C**, **D**, **E** und **H** ((*Z*)-Jasmon). Beachten Sie wo notwendig und möglich, die Stereochemie.

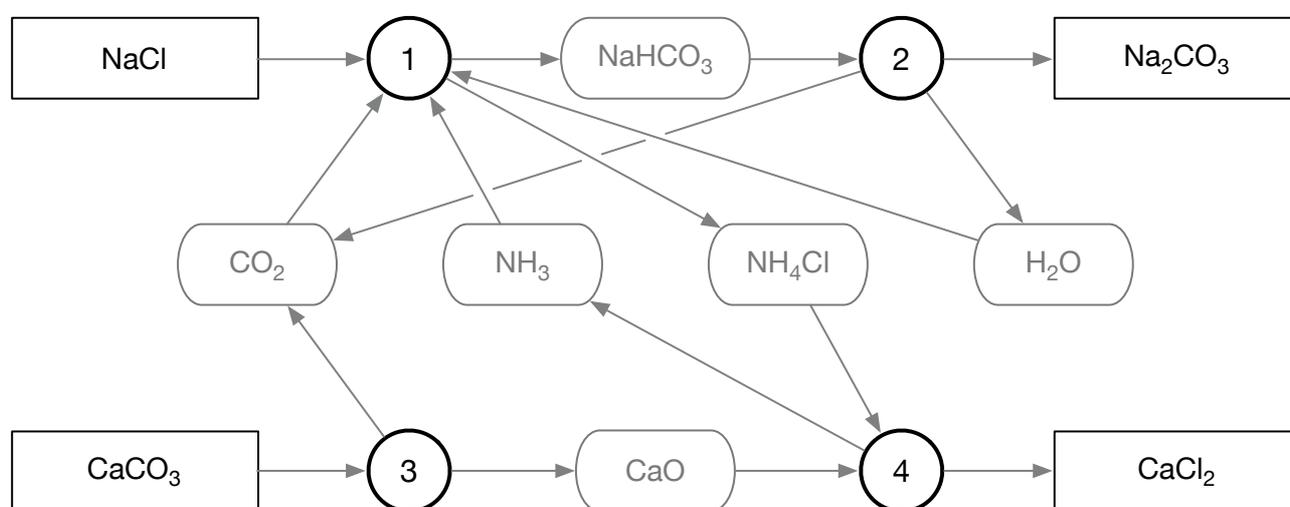
Thermodynamisches beim Solvayverfahren

A. Solvay-Verfahren

Ausgangsstoffe für die Synthese von Soda (Natriumcarbonat) sind Natriumchlorid und Calciumcarbonat. Unglücklicherweise erfolgt die Reaktion in wässriger Lösung gerade in die falsche Richtung, nämlich so:



Ausweg bietet eine mehrstufige Umsetzung, die in folgendem Schema dargestellt ist. Sie wurde von Earnest SOLVAY entwickelt. Die Kreise stellen Reaktionen dar, die Stoffe sind durch ihre Formeln in Kästchen repräsentiert.



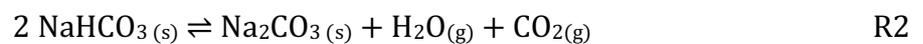
3.1 Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktionen 1, 2, 3 und 4 an und zeigen Sie durch geeignete Addition derselben, dass die Bruttoreaktion des Solvay-Verfahrens der gewünschten Reaktion (Umkehrung von R1) entspricht.

3.2 Sie werden festgestellt haben, dass im Schema ein Pfeil fehlt. Von wo nach wo müsste er eingezeichnet werden? („Von... zu ...“)

| | $\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$ | $\Delta_f G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$ | $S^\circ / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | $C_p / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|------------------------------------|--|--|---|---------------------------------------|
| $\text{H}_2(\text{g})$ | 0,0 | | 130,7 | 28,80 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -241,8 | (A) | 188,8 | 33,60 |
| $\text{O}_2(\text{g})$ | 0,0 | | 205,2 | 29,40 |
| $\text{CHNaO}_3(\text{s})$ | -950,8 | (B) | 101,7 | 87,60 |
| $\text{CNa}_2\text{O}_3(\text{s})$ | -1131 | -1045 | 138,9 | 112,3 |
| $\text{CO}_2(\text{g})$ | -393,5 | -394,4 | 213,8 | 37,10 |

Thermodynamische Daten aus dem CRC-Handbook

Ein entscheidender Schritt im Verfahren ist die thermische Zersetzung des Natriumhydrogencarbonats:



Bei 298 K ist für diese Reaktion R2 $K_p = 1,016 \cdot 10^{-6}$

3.3 Geben Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_p an.

3.4 Berechnen Sie $\Delta_R G^\circ_{298}$.

3.5 Berechnen Sie die beiden in der Tabelle fehlenden Größen **(A)** und **(B)**.

Im industriellen Verfahren wird die Reaktion bei 180°C (453 K) durchgeführt. Bei dieser Temperatur beträgt der Sättigungsdampfdruck von Wasser bereits 1001,9 kPa, das bedeutet, dass Kondensation beginnt, sobald der Partialdruck von Wasser diesen Druck überschreitet.

3.6 Berechnen Sie K_p bei 453 K, nehmen Sie $\Delta_R H^\circ$ als konstant an.

3.7 Berechnen Sie den Gleichgewichtspartialdruck p_{CO_2} über dem gerade noch trockenen Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur, wenn also der Wasserdampf seinen Sättigungsdruck erreicht hat.

Widmen wir uns noch künftigen Unternehmungen der Menschheit auf anderen Planeten. Wie wäre es zum Beispiel mit einer Solvay-Anlage auf der Venus? Die Arbeitsbedingungen wären spannend: Die Atmosphäre enthält nur 20 ppm H_2O dafür gleich 96,5% (V/V) CO_2 und das Ganze bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 92$ bar. Außerdem hat es von Haus aus 737 K als mittlere Temperatur.

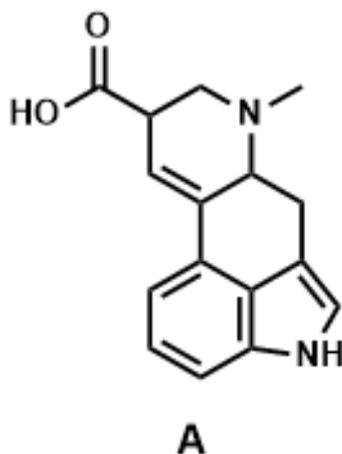
3.8 Berechnen Sie $\Delta_R H^\circ$ und $\Delta_R S^\circ$ von Reaktion R2 auf der Venus, sehen Sie C_p als temperaturunabhängig an.

3.9 Stellen Sie durch Rechnung fest, ob sich NaHCO_3 auf der Venus nach Gleichung R2 spontan zersetzt oder nicht.

Lysergsäure stereochemisch

A. Stereochemie der Lysergsäure

Lysergsäure **A** ist die Vorstufe einer Vielzahl von Mutterkornalkaloiden und wurde unter anderem zum Auslösen von Wehen eingesetzt. Bekannt ist aber vor allem das Lysergsäurediethylamid, kurz LSD genannt.



4.1 Markieren Sie alle Stereozentren der Lysergsäure in obiger Formel mit einem Stern und geben Sie an, wie viele unterschiedliche Stereoisomere der Lysergsäure existieren.

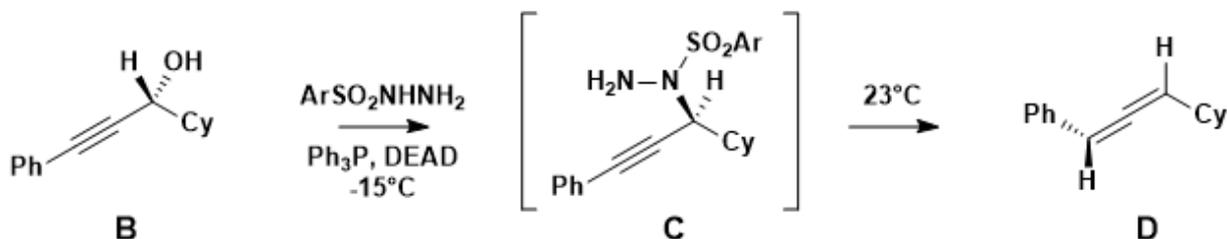
4.2 Alle Stereozentren der Lysergsäure haben R-Konfiguration. Zeichnen Sie hier die Lysergsäure mit der richtigen Stereochemie.

B. Synthese der Lysergsäure

Die erste Totalsynthese (racemischer) Lysergsäure gelang *Woodward* bereits 1956. 2011 veröffentlichten *Fujii* und *Ohno* eine enantioselektive Synthese mit einer Palladium-katalysierten Domino-Cyclisierung als Schlüsselschritt. Ausgangsmaterial dieses Schlüsselschritts ist das chirale Allen **G**.

Allen **G** kann mithilfe der 1996 von *Myers* entwickelten Methode aus dem Propargylalkohol **E** hergestellt werden. Hier sehen Sie das Prinzip dieser Methode.

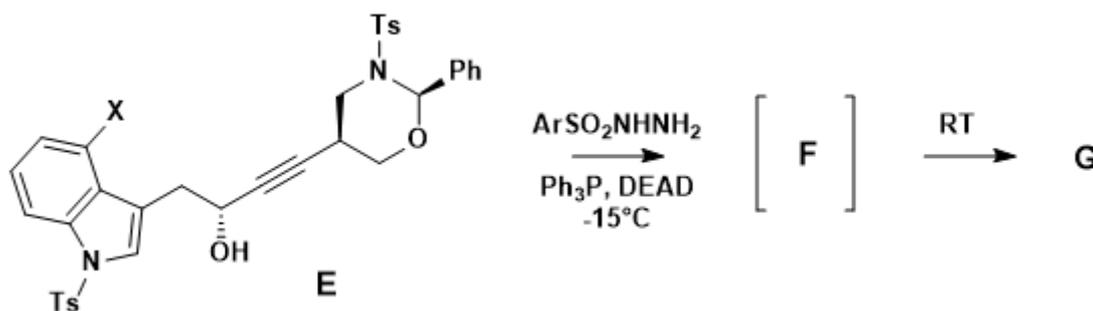
Myers Methode:



4.3 Geben Sie den Stereodeskriptor von **D** an.

Synthese des chiralen Allens **G**

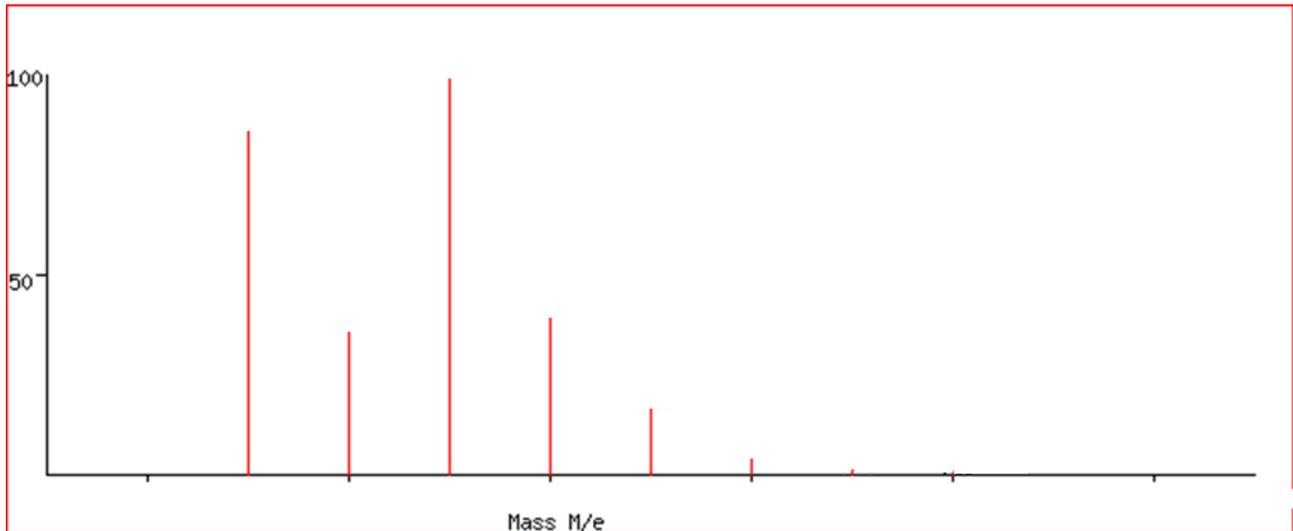
(X = Halogen, TsOH = Me-Ph-SO₃H, DEAD-Diethylazodicarboxylat (EtOCO)₂N₂):



4.4 Zeichnen Sie das Intermediat **F** mit der richtigen Stereochemie.

4.5 Zeichnen Sie das chirale Allen **G** mit der richtigen Stereochemie.

Im folgenden Massenspektrum sehen Sie die Isotopenverteilung des Propargylalkohols **E**. Der Abstand zwischen den einzelnen Signalen beträgt jeweils 1.



4.6 Bestimmen Sie nur anhand der Isotopenverteilung, welches Halogen X in **E** enthalten ist, und geben Sie seinen Namen an.

*Cs und Co***A. Caesiumchlorid**

Die Reaktion von Caesium mit Chlor-Gas ist stark exotherm. Die Standardbildungsenthalpie von Caesiumchlorid beträgt -443 kJ/mol. Hier sind weitere physikalische Daten rund um Caesium und Chlor:

| | | |
|--|-------|----------------------------------|
| Sublimationsenthalpie von Cs: | +78,0 | kJ/mol |
| 1. Ionisierungsenergie von Cs: | 3,89 | eV |
| 2. Ionisierungsenergie von Cs: | 23,16 | eV |
| Dissoziationsenergie von Cl ₂ : | 243 | kJ/mol |
| Elektronenaffinität von Cl: | 3,62 | eV (Achtung „blödes Vorzeichen“) |

5.1 Berechnen Sie die Gitterenergie von CsCl.
(Tipp: Zeichnen Sie sich den Born-Haber-Kreisprozess auf)

5.2 Mit welchem Faktor muss man die Gitterenergie von CsCl multiplizieren um eine Abschätzung für die Gitterenergie für BaO zu erhalten?

Unter anderem wird Caesiumchlorid in der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) als Ionisationspuffer verwendet, der der Ionisation von leicht ionisierbaren Metallen entgegenwirken soll. Caesiumchlorid ist hier besser geeignet als Kaliumchlorid.

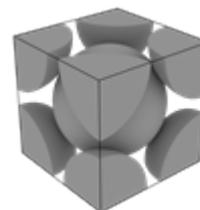
5.3 Welche der hier folgenden Aussagen treffen **nicht** zu? Geben Sie die Nummern an.

- Der Ionenradius von K⁺ ist kleiner als der von Cs⁺.
- Der Radius des hydratisierten Cs⁺ ist kleiner als des hydratisierten K⁺ Ions.
- Cs⁺ Ionen erhöhen den pH-Wert einer wässrigen Lösung.
- Durch den kovalenten Charakter der Bindung zwischen den Cs⁺ und Cl⁻ Ionen ist CsCl eher als Ionisationspuffer für die AAS geeignet als Kaliumchlorid.

Der Schüler L. hat große Freude an stark exothermen Reaktionen. Um Caesiumchlorid herzustellen, wirft er eine kleine Menge elementares Caesium unter Einhaltung aller Sicherheitsmaßnahmen in ein Becherglas mit Wasser (1). Es kommt zu einer kleinen Explosion (2). Im Anschluss neutralisiert er die entstandene Lösung mit einer geeigneten Säure (3).

5.4 Formulieren Sie für die Reaktionen (1), (2) und (3), die bei diesem eher fragwürdigen Experiment ablaufen, abgestimmte Gleichungen mit Indices (*s, l, g, aq*).

Wird die Lösung eingedampft, kristallisiert der entstandene Feststoff in einer kubischen Struktur mit einem Cl^- an jeder Ecke und einem Cs^+ in der Mitte der Einheitszelle. (Ionenradien: $r_+ = 169 \text{ pm}$; $r_- = 181 \text{ pm}$).



5.5 Zu welchem Bravaisgitter gehört diese Einheitszelle? Kreuzen Sie richtig an.

kubisch primitiv

kubisch innenzentriert

kubisch flächenzentriert

5.6 Berechnen Sie die Gitterkonstante *a*.

Bei Verwendung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge von $71,0 \text{ pm}$ wurden bei der Röntgenbeugung an einem Caesiumchlorid Einkristall der Glanzwinkel 2θ der (100)-Reflexion mit $10,00^\circ$ gemessen.

5.7 Überprüfen Sie Ihre vorhergehende Berechnung der Gitterkonstante durch eine nochmalige Berechnung über das Braggsche Gesetz.

Die Tanco-Mine ist ein Caesium-Lithium-Tantal-Bergwerk in der kanadischen Provinz Manitoba am Ufer des Bernic Lake. Das Erzvorkommen besteht aus einem granitischen Pegmatit-Erzkörper. Abgebaut werden Spodumen, ein Lithiumerz, Wodginit, ein Tantalerz und seit 1992 vor allem Pollucit, ein Caesiumerz.

Pollucit ist ein Mineral aus der Mineralklasse der Aluminosilikate. Es kristallisiert im kubischen Kristallsystem mit der Zusammensetzung $(\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Strukturen der bekannten Silikatfamilien sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

B. Komplexe des Cobalts

Aus einer Lösung aus Hexaaquacobalt(II)-chlorid fällt bei Zugabe von Ammoniaklösung zunächst ein Niederschlag von Cobalt(II)-hydroxid aus (1), der sich im Überschuss von Ammoniak und Ammoniumchlorid in Gegenwart von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel unter Bildung von unterschiedlichen Ammincobalt(III)-komplexen auflöst. Hierbei entstehen insbesondere das orangefarbene Hexaammincobalt(III)-chlorid (2) aber auch Tetraammin-dichloridocobalt(III)-chlorid.

5.13 Geben Sie für die Reaktionen (1) und (2) abgestimmte (Ionen)gleichungen an.

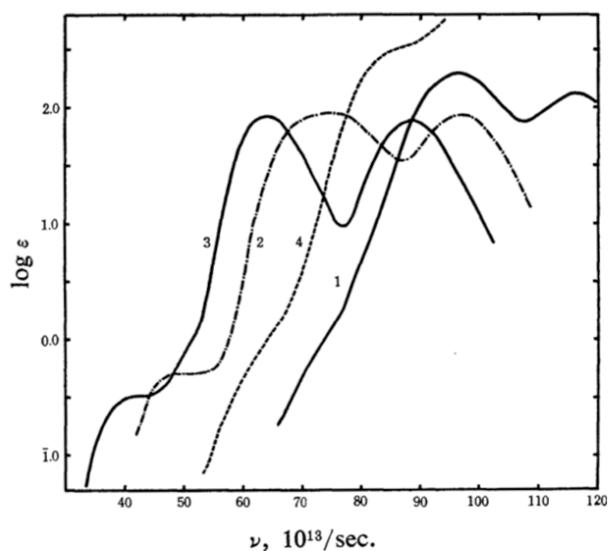
5.14 Zeichnen Sie 2 Diastereomere zu Tetraammin-dichloridocobalt(III).

5.15 Schreiben Sie für Tetraammin-dichloridocobalt(III) das Schema nach Pauling an und geben Sie an, welche Hybridisierung des Co-Zentralions vorliegt.

5.16 Zeichnen Sie nun auch zwei d-Orbital-Schemata gemäß Ligandenfeldtheorie samt Besetzung für den high-spin- und den low-spin-Komplex.

5.17 Berechnen Sie für den Tetraammindichloridocobalt(III)-Komplex die magnetischen Momente (spin-only) in Bohr'schen Magnetonen für den high spin und den low spin Fall.

Junnosuke FUJITA and Yoichi SHIMURA publizierten 1963 Absorptionsspektren von *cis*-[Co(CN)₂en₂]⁺ (A), [Co(CN)₆]³⁻ (B), [Coen₃]³⁺ (C) und [Co(CN)₅SO₃]⁴⁻ (D).



(Abb.: The Absorption Spectra of Cobalt(III) Complexes. III. The Spin-forbidden Bands; Fujita Junnosuke and Shimura Yoichi; Bulletin of the Chemical Society of Japan 1963 36:10, 1281-1285)

5.18 Ordnen Sie die vier Komplexe A-D den vier Spektren 1-4 zu.

Spektrum 1:

Spektrum 2:

Spektrum 3:

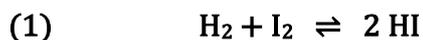
Spektrum 4:

Aufgabe 6 (J. Novacek)

4,5 Punkte

Bildung und Zerfall von Iodwasserstoff

Bodenstein führte Ende des 19. Jahrhunderts Kinetikmessungen bei Iodwasserstoff durch. Er kam zu dem Schluss, dass sowohl die Bildung als auch der Zerfall eine bimolekulare Reaktion darstellen und konnte auch die Aktivierungsenergien für die Bildung und den Zerfall von Iodwasserstoff bestimmen.



$$E_{\text{A,Bildung}} = 167 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, E_{\text{A,Zerfall}} = 184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6.1 Der Zerfall von Iodwasserstoff entspricht einer Reaktion: (Kreuzen Sie richtig an!)

 0. Ordnung

 1. Ordnung

 2. Ordnung

Folgende Messwerte wurden bei 556 K gemacht:

| | | | | |
|-------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| t / h | 0 | 1 | 2 | 5 |
| $[\text{HI}] / \text{mol/mL}$ | 1,000 | 0,441 | 0,283 | 0,136 |
| $\ln[\text{HI}]$ | 0,000 | -0,817 | -1,261 | -1,991 |
| $1/[\text{HI}]$ | 1,000 | 2,265 | 3,531 | 7,328 |

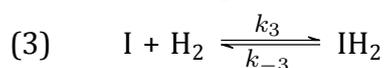
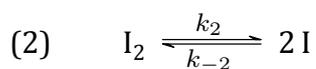
6.2 Zeigen Sie mit Hilfe eines Graphen, dass die Annahme einer bimolekularen Reaktion den gegebenen Messwerten nicht widerspricht. Achten Sie auf eine korrekte Beschriftung der Achsen.

6.3 Geben Sie (mit Vorzeichen) an, um wie viel Prozent die Anfangskonzentration verändert werden muss, um eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen.

6.4 Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (auf 3 signifikante Stellen genau) und geben Sie diese samt Einheit an.

6.5 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall bei 720 K.

Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung von Iodwasserstoff nicht ganz so einfach ist, wie ursprünglich angenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die folgenden Elementarreaktionen bei der Bildung von Iodwasserstoff eine Rolle spielen.



6.6 Stellen Sie die differentiellen Geschwindigkeitsgesetze für $[\text{HI}]$ und $[\text{IH}_2]$ auf.

Bei den Reaktionen (2) und (3) handelt es sich um sehr schnelle vorgelagerte Gleichgewichte, das heißt, es gilt $k_4 \ll k_{-2}, k_{-3}$ und die in den Gleichgewichten vorkommenden Konzentrationen können mittels der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden.

6.7 Drücken Sie $[\text{IH}_2]$ mithilfe der Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_3 sowie der Konzentrationen von $[\text{H}_2]$ und $[\text{I}_2]$ aus.

Unter der Bedingung der vorgelagerten Gleichgewichte kann die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von Iodwasserstoff (1) folgendermaßen beschrieben werden:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_{\text{ges}} \cdot [\text{H}_2]^a \cdot [\text{I}_2]^b$$

6.8 Bestimmen Sie die Reaktionsordnungen a und b und geben Sie den Zusammenhang zwischen k_{ges} und den Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte an.

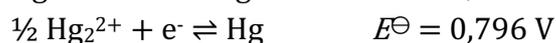
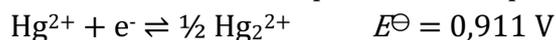
Quecksilbergleichgewichte

Es werden 0,0500 g Quecksilber(II)-oxid in 1,00 Liter Wasser vollständig gelöst.

7.1 Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Quecksilber(II)-oxid mit Wasser an und berechnen Sie den pH-Wert der entstehenden Lösung.

In Verbindungen tritt Quecksilber zweiwertig (als Hg^{2+} -Ion) und einwertig auf. Das einwertige Quecksilber liegt immer als Dimetallatom-Cluster vor, daher schreibt man das Ion in der Form Hg_2^{2+} an. Die Salze haben dementsprechend Formeln wie zB Hg_2Cl_2 und Hg_2I_2 .

Gegeben sind die Reduktionspotentiale bei $\text{pH} = 0$:



7.2 Berechnen Sie das Reduktionspotential für die Reaktion $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$.

Das Quecksilber(I)-ion kann auch disproportionieren: $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$.

7.3 Berechnen Sie mit Hilfe der angegebenen Reduktionspotentiale die Gleichgewichtskonstante für diese Disproportionierungs-Reaktion.

Eine Quecksilber(II)-nitrat-Lösung (0,0100 mol/L) reagiert mit einem Überschuss an elementarem Quecksilber.

7.4 Berechnen Sie mit Hilfe des Ergebnisses des vorigen Beispiels die Konzentrationen an Hg^{2+} und Hg_2^{2+} in dieser Lösung. Sollten Sie kein Ergebnis für die Gleichgewichtskonstante erhalten haben, so verwenden Sie den Wert $K = 0,012$.

Das Löslichkeitsprodukt von Hg_2F_2 beträgt $3,10 \cdot 10^{-6}$.

7.5 Berechnen Sie das Standardpotential für die Reaktion $\text{Hg}_2\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{F}^-$.

Zu 1,00 Liter einer Quecksilber(II)-nitrat-Lösung (0,0100 mol/L) werden 1,00 g festes NaOH hinzugefügt. Es bilden sich dabei zwei verschiedene Komplexe, deren Komplexbildungskonstanten gegeben sind:



Gehen Sie für die folgenden Berechnungen davon aus, dass sich kein Niederschlag bildet und dass sich an der Oxidationsstufe von Quecksilber nichts ändert.

7.6 Berechnen Sie den pH-Wert der entstehenden Lösung sowie die Konzentrationen aller in der Lösung vorhandenen Quecksilber-Spezies. Sollten vereinfachende Annahmen getroffen werden müssen, dann sind diese mit den Ergebnissen auf ihre Sinnhaftigkeit hin zu überprüfen.

