

52. Österreichische Chemieolympiade Bundeswettbewerb

Theoretischer Teil 1. Juni 2026

.....
Name

	rp	rp _{max}
1 Komplexe, Bindung und CO	/	5
2 Ein paar Forschungsergebnisse aus 2025	/	10
3 Thermo- und Photochemisches	/	11
4 Von (bio)organischen Synthesen	/	16
5 Komplexbildungskonstante photometrisch bestimmt	/	4,5
6 Tschernobyl und Blei	/	5,5
7 Kinetik MCB	/	4
8 Elektrochemisches über Brom und seine Spezi(e)s	/	4
	/	60

Aufgabe 1 (A. Korneichuk)

5 Punkte

Komplexe, Bindung und CO

Carbonylkomplexe von Übergangsmetallen und ihre Derivate sind aus Sicht der organischen Katalyse von großem Interesse. Einer dieser Komplexe – $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ – wurde aus Molybdänhexacarbonyl durch mehrere aufeinanderfolgende Substitutionsreaktionen synthetisiert.

1.1 Geben Sie die chemische Formel von Molybdänhexacarbonyl an.

Der Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ enthält nur zwei Arten von Liganden – CO und PR_3 , wobei R ein Alkylrest ist. Der Massenanteil von Molybdän in diesem Komplex beträgt 21,59 %.

1.2 Berechnen Sie die molare Masse des betrachteten Komplexes und bestimmen Sie anschließend die Summenformel von R. Geben Sie die Oxidationszahl, Koordinationszahl und die Anzahl der Valenzelektronen des Molybdäns im Komplex an.

Oxidationszahl: ____ Anzahl Valenzelektronen : ____ Koordinationszahl: ____

Vom Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ gibt es zwei Stereoisomere.

1.3 Zeichnen Sie Keilstrichformeln dieser beiden Isomere und schreiben Sie jeweils den Stereodeskriptor dazu. Wenn eines der Isomere stabiler ist, schreiben Sie dort „stabiler“ dazu, sonst schreiben Sie „beide gleich stabil“.

Die Isomerisierungsreaktion dieser beiden Isomere wurde untersucht. Die mittleren Bildungsdissoziationsenthalpien (BDE) betragen:

$$BDE(\text{Mo-CO}) = 150 \text{ kJ/mol}$$

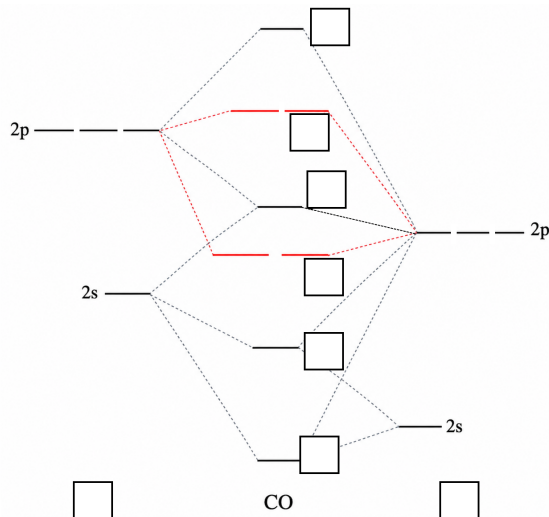
$$BDE(\text{Mo-PR}_3) = 100 \text{ kJ/mol}$$

1.4 Schätzen Sie mit den BDE die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\ominus$ der Isomerisierung ab:

$$\Delta_R H^\ominus = \text{_____ kJ/mol}$$

Unten ist das MO-Diagramm des CO-Moleküls dargestellt.

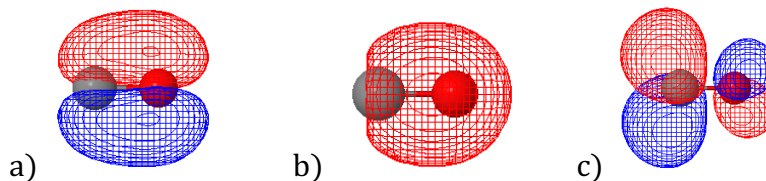
1.5 Besetzen Sie die AO **und** die MO mit Elektronen, ergänzen Sie die fehlenden Bezeichnungen im Diagramm, bestimmen Sie die Bindungsordnung und kreuzen Sie an, ob das CO-Molekül paramagnetisch oder diamagnetisch ist.



Bindungsordnung: _____

CO ist diamagnetisch paramagnetisch

Unten sind die Elektronendichteverteilungen einiger Molekülorbitale dargestellt.



1.6 Geben Sie zu jedem Bild die Bezeichnung des jeweiligen MO an.

a) _____ b) _____ c) _____

Höhere Carbonyle – heute: Mangan

Höhere Carbonyle sind Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen mit Kohlenstoffmonoxid, die die maximale Anzahl an CO-Liganden enthalten, wobei sich das Metall in der Oxidationsstufe Null befindet.

Die Synthese höherer Carbonyle erfolgt meist aus wasserfreien Metallhalogeniden in einem aprotischen Donorlösungsmittel (gewöhnlich in einem Ethermedium wie Diethylether – $C_2H_5OC_2H_5$, Tetrahydrofuran (THF) – C_4H_8O).

In der ersten Stufe wird das Metallhalogenid in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid durch Reduktion (z.B. Natriumlösung in THF unter Zusatz von Naphthalin als Elektronenakzeptor) umgesetzt. Es entstehen zunächst ionische Carbonylteilchen: Kationen und Anionen, deren Ladung in der Regel ± 2 nicht überschreitet.

Die zweite Stufe der Synthese besteht in der Komproportionierung dieser ionischen Carbonyle unter Bildung eines neutralen, höheren Carbonyls.

1.7 Stellen Sie drei abgestimmte Reaktionsgleichungen auf: Zwei für die Bildung der ionischen Teilchen in der ersten Stufe und eine Gleichung zur Synthese des höheren Mn-Carbonyls (hält die 18-Elektronen-Regel ein) in der zweiten Stufe.

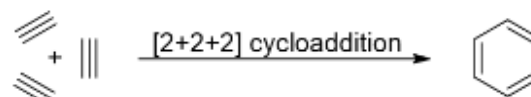
Aufgabe 2 (J. Novacek)

10 Punkte

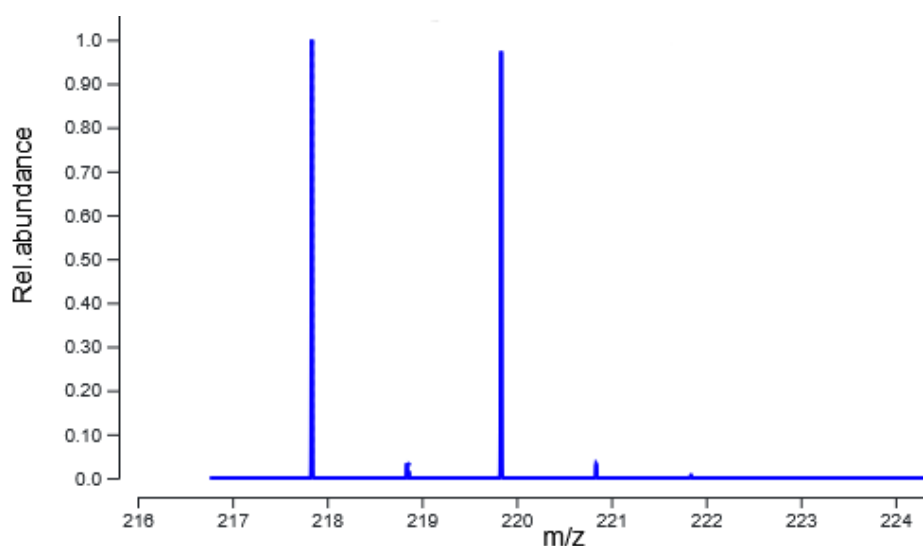
Ein paar Forschungsergebnisse aus 2025

A. Eine photokatalytische [2+2+2] Cycloaddition¹

Um eine solche Addition (Schema 1) durchzuführen, wird Katalysator **K** benötigt. Bei der katalytisch aktiven Spezies handelt es sich um einen tetraedrischen Metallkomplex (mit Metall **M**). Dieser besitzt zwei unterschiedliche Liganden: Halogenid **X** sowie CO (in unbekanntem Verhältnis zueinander).



Schema 1: [2+2+2] Cycloaddition.

Spektrum 1: MS von Katalysator **K**

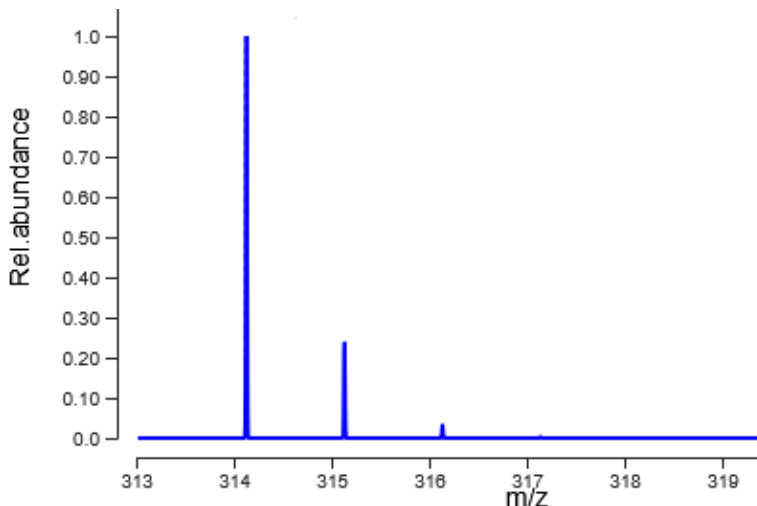
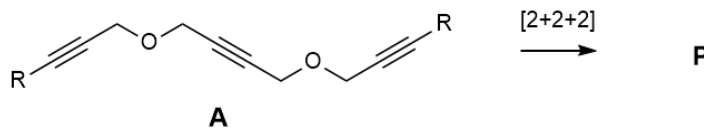
2.1 Bestimmen Sie das Halogenid **X**, das stöchiometrische Verhältnis der Liganden **X** und CO zueinander sowie das Metall **M**.

X: _____ **X** : CO = _____ **M:** _____

2.2 Zeichnen Sie die Struktur des Katalysators **K**.

¹ Brückner, Jiao, Hapke

Mittels Katalysator **K** wird Verbindung **A** in einer intramolekularen [2+2+2] Cycloaddition zu Produkt **P** umgesetzt. Von Produkt **P** wurde ein MS aufgenommen.



Spektrum 2: MS von Produkt **P**.

2.3 Zeichnen Sie die Struktur von Produkt **P**.

2.4 Bestimmen Sie die Gruppe **R**. Geben Sie eine Begründung an.

B. Ein elektrisch leitfähiger MOF-Dünnsfilm²

MOFs (Metal-Organic Frameworks) gibt es inzwischen seit über 25 Jahren und sie zeigen ihr Potential in verschiedensten Anwendungsbereichen (z.B. der Wasserstoffspeicherung). Anwendungen in der Elektronik sind bisher an der geringen elektrischen Leitfähigkeit dieser Verbindungen (insbesondere als Dünnsfilm) gescheitert. 2025 wurde ein solcher elektrisch leitfähiger MOF aus Kupfer(II)-Ionen und dem Linker **HHTP** synthetisiert.

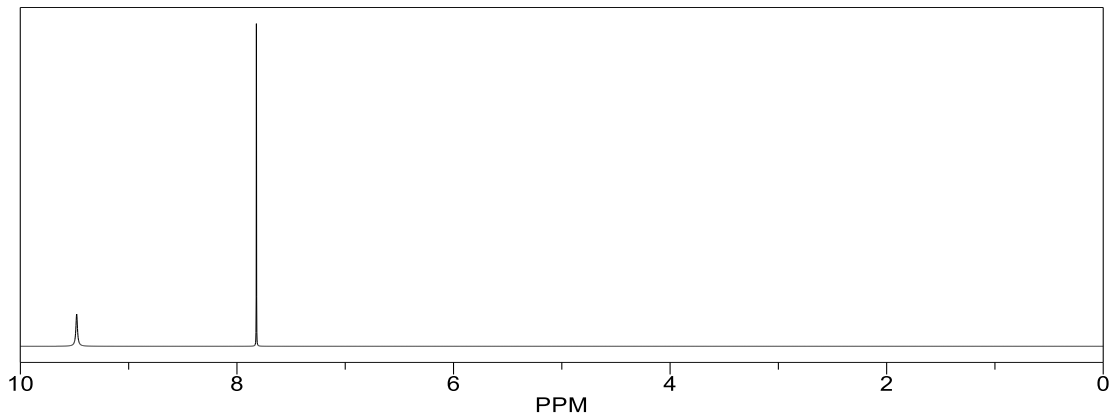
² Wenzel, Wöll

Ein Kupfer(II)-Salz **S** ist ein Trihydrat. Durch Erhitzen auf etwa 250 °C reduziert sich die Masse des Salzes um 25,3 %. Bei starkem Erhitzen auf über 350 °C entsteht das nicht flüchtige Zersetzungsprodukt **Z**. Eine MS Analyse während des Erhitzens von Raumtemperatur auf 350 °C zeigt 2 Signale bei $m/z = 18$ und 80.

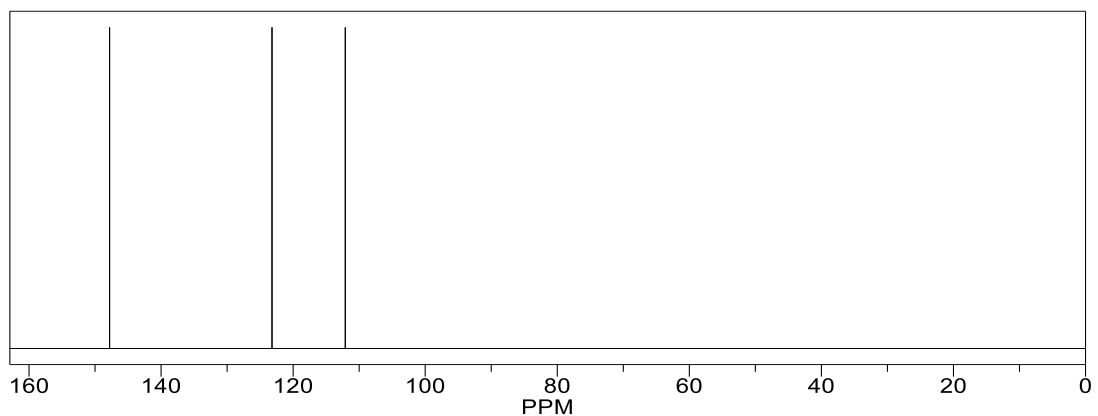
2.5 Schreiben Sie die Summenformel für das Salz **S** auf und zeigen Sie Ihren Lösungsweg.

2.6 Bestimmen Sie das Zersetzungsprodukt **Z** und schreiben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Zersetzung von **S** an.

Der Linker **HHTP** besteht aus 66,67 % Kohlenstoff, 3,73 % Wasserstoff und 29,60 % Sauerstoff und besitzt eine dreizählige Symmetrieachse sowie eine planare Struktur. Vom Linker **HHTP** liegen außerdem die folgenden beiden NMR-Spektren vor. Für die Synthese des MOF muss der Linker mit 6 Äquivalenten Base umgesetzt werden.



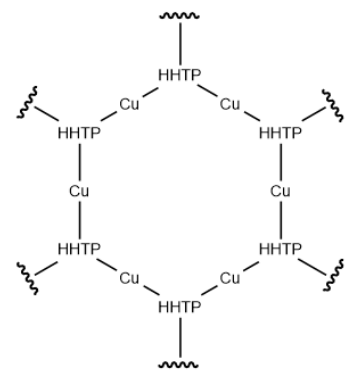
Spektrum 3: ^1H -NMR Spektrum von **HHTP**.



Spektrum 4: ^{13}C -NMR Spektrum von **HHTP**. (Verschiebungen siehe Ende dieser Aufgabe.)

2.7 Bestimmen Sie die Summenformel des Linkers **HHTP** und schlagen Sie eine Struktur vor. Zeigen Sie Ihren Lösungsweg.

Die Struktur des MOF ist hier angedeutet.



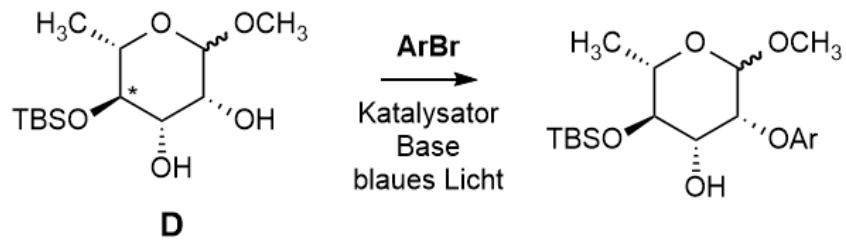
Schema 2: Struktur des elektrisch leitfähigen MOF.

2.8 Bestimmen Sie die Summenformel für die sich wiederholende Einheit im MOF. Kürzen Sie den Linker mit **HHTP** ab.

2.9 Schreiben Sie vor jedem Satz über die Struktur des MOF R (für richtig) oder F (für falsch).

- Der MOF bildet eine dreidimensionale Gitterstruktur.
- Der MOF bildet eine zweidimensionale Struktur.
- Der MOF ist völlig amorph.
- Die sich wiederholenden Einheiten sind alle gleich groß.
- Die sich wiederholenden Einheiten haben zwei unterschiedliche Größen, alternieren aber regelmäßig.
- Es ist keine sich regelmäßig wiederholende Struktur möglich.

2.10 Zu welcher anderen ebenfalls elektrisch leitfähigen (und bekannten) Struktur weist dieser MOF starke strukturelle Parallelen auf?

C. Selektive O-Arylierung von Kohlenhydraten³

TBS: *tert*-Butyldimethylsilyl-

Kohlenhydratbasierte Arylether kommen häufig in biologisch aktiven Naturstoffen vor und sind sowohl für die Kohlenhydratchemie als auch für mechanistische Studien von großer Bedeutung. Mittels Nickel-Photoredox-Katalyse können sekundäre OH-Gruppen in Zuckerderivaten (wie z.B. **D**) selektiv mit Arylbromiden zu Arylethern umgesetzt werden. Dabei wird selektiv der am wenigsten sterisch gehinderte Alkohol aryliert.

2.11 Von Verbindung **D** existieren zwei Isomere (nicht definiertes Stereozentrum). Dabei handelt es sich um.... (Kreuzen Sie richtig an.)

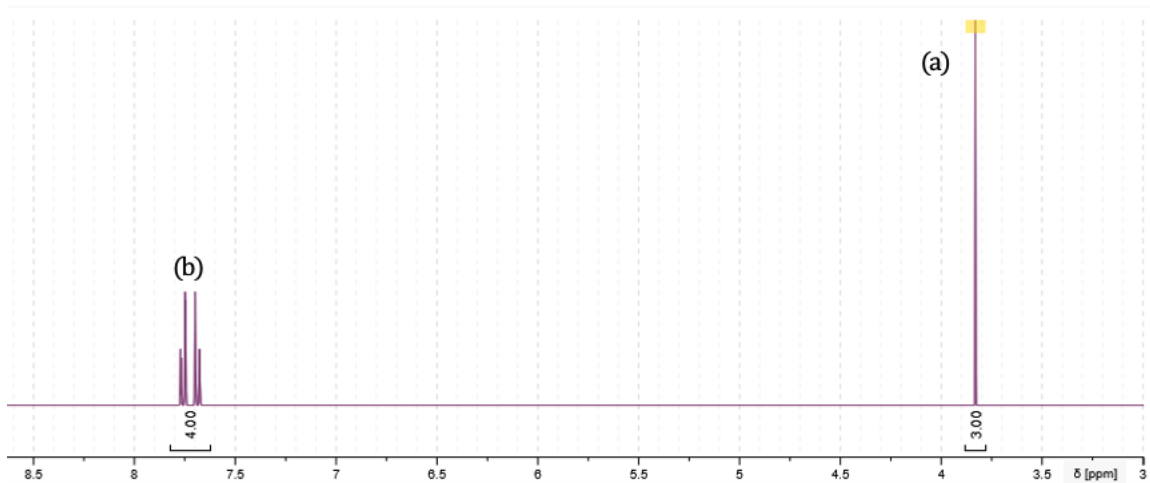
Enantiomere Mesomere Diastereomere Konformere

2.12 Zeichnen Sie das Kohlenhydratderivat **D** in der stabilsten Sesselkonformation. Nennen Sie den Effekt, der dafür verantwortlich ist, dass die Methoxygruppe die axiale Position einnimmt.

2.13 Bestimmen Sie den Stereodeskriptor (R/S) des mit einem * markierten Stereozentrums in der Struktur von **D**.

³ Taylor

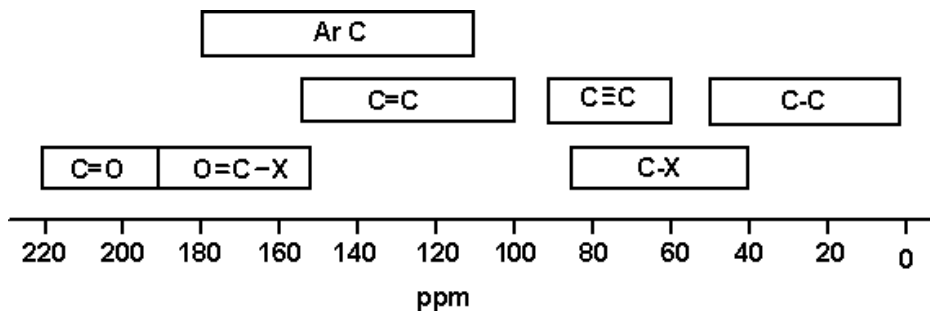
Als Arylierungsreagenz wird ein Arylbromid **B** mit der Summenformel $C_8H_7BrO_2$, eingesetzt. Von dieser Verbindung wurde ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen.



Spektrum 5: 1H -NMR von **B**.

2.14 Zeichnen Sie die Struktur des Bromids **B** und schreiben Sie die Buchstaben (a) und (b) aus dem 1H -NMR zu den Protonen, die diese Signale verursachen.

^{13}C -NMR Verschiebungen



<https://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/useful/nmr.html>

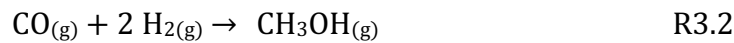
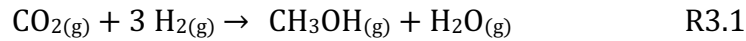
Aufgabe 3 (G. Schellander)

11 Punkte

Thermo- und Photochemisches

A. Methanol

Methanol gehört zu den wichtigsten Industriechemikalien. Vereinfacht wird es nach zwei Reaktionen hergestellt, die nebeneinander ablaufen:



Als Ausgangsstoff dient Synthesegas, eine Mischung aus H_2 , CO , CO_2 und verschiedenen Beimengungen, die wir in dieser Aufgabe aber vernachlässigen wollen. Für die Methanolsynthese wird das Synthesegas durch die sogenannte Stöchiometriezahl S charakterisiert:

$$S = \frac{\phi_{\text{H}_2} - \phi_{\text{CO}_2}}{\phi_{\text{CO}} + \phi_{\text{CO}_2}}$$

Dabei sind $\phi_i = \frac{V_i}{V_{\text{ges}}}$ die jeweiligen Volumsanteile.

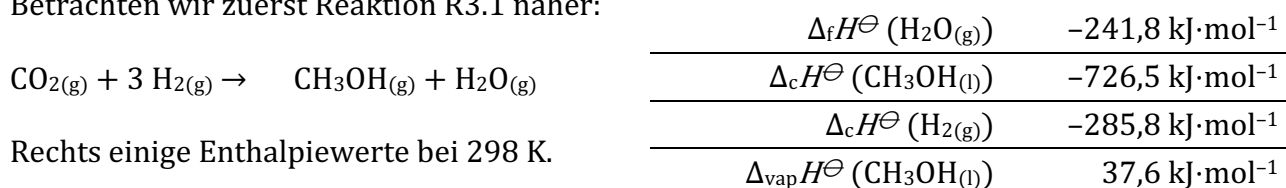
3.1 Geben Sie S für ein Gasgemisch an, das je ein Drittel H_2 , CO und CO_2 enthält.

3.2 Geben Sie den kleinsten Wert von S an, bei dem Methanolsynthese nach einer der beiden Gleichungen noch möglich ist, ohne dass H_2 im stöchiometrischen Unterschuss vorliegt.

Ein Testgemisch mit H_2 -Überschuss ($S = 4,5$) und einem Verhältnis von $\phi_{\text{CO}_2} : \phi_{\text{CO}} = 3:4$ wurde bereitet und isobar umgesetzt, wobei wir annehmen wollen, dass beide Reaktionen zu 100 % verliefen.

3.3 Berechnen Sie den Volumenanteil von Methanol im Produktgas.

Betrachten wir zuerst Reaktion R3.1 näher:



3.4 Stellen Sie einen Kreisprozess auf und berechnen Sie $\Delta_R H^\ominus$ für R3.1. Achten Sie darauf, dass klar erkennbar ist, welche Prozesse Sie verwenden.

Wenden wir uns nun der Reaktion R3.2 zu, die hier nochmals angegeben ist samt einiger thermodynamischer Angaben bei 298 K.



	$S^\ominus / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$C_p / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{CO}_{(g)}$	197,7	29,1
$\text{H}_{2(g)}$	130,7	28,8
$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	239,9	

3.5 Berechnen Sie den fehlenden C_p -Wert von $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$.

Im Interesse der Reaktionsgeschwindigkeit wird – wie so oft – bei höheren Temperaturen gearbeitet, außerdem werden höhere Drücke und ein Katalysator verwendet.

3.6 Kreuzen Sie jeweils so an, dass die Aussage auf Gleichgewicht R3.2 zutrifft.

Höhere Temperaturen...

... erhöhen K_p . verringern K_p . beeinflussen K_p nicht.

... erhöhen die Methanol-Ausbeute. senken die Methanol-Ausbeute.

Höhere Drücke...

... erhöhen K_p . verringern K_p . beeinflussen K_p nicht.

... erhöhen die Methanol-Ausbeute. senken die Methanol-Ausbeute.

3.7 Kreuzen Sie in folgendem Vergleich richtig an....

Höhere Drücke wirken sich ...

... stärker auf R3.1 aus. stärker auf R3.2 aus. auf R3.1 und 3.2 gleich aus.

Oft ist es interessant, die Temperatur T zu kennen, bei der $K_p = 1$ wird.

3.8 Geben Sie diese Temperatur für R3.2 unter der grob vereinfachenden Annahme an, dass die Werte von $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R S^\ominus$ nicht temperaturabhängig seien.

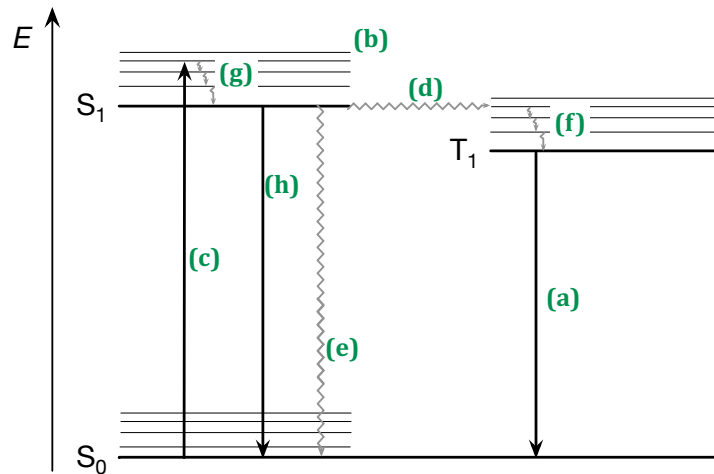
Gehen Sie in der Folge davon aus, dass ausschließlich die C_p – Werte sich nicht mit der Temperatur ändern.

3.9 Berechnen Sie für R3.2 $\Delta_R H^\ominus$, $\Delta_R S^\ominus$ und $\Delta_R G^\ominus$ bei der in Frage (3.8) oben errechneten Temperatur und kreuzen Sie unten richtig an.

Um $\Delta_R G^\ominus$ noch näher an Null zu bringen, muss man die Temperatur gegenüber dem Wert aus Frage (3.8) erhöhen verringern.

B. Photochemisches

Von Farbstoff **A**, einem organischen Molekül, das wir im Interesse der guten Laune hier nicht zeichnen, ist ein vereinfachtes Jablonski-Diagramm gegeben:



3.10 Man erkennt im Diagramm, dass es sich um Energien eines Moleküls und nicht eines einzelnen Atoms handelt... (kreuzen Sie richtig an)

- ... weil die Energieniveaus nicht diskret sind
- ... weil Atome keine Schwingungszustände aufweisen
- ... weil die Abstände zwischen den Energieniveaus zu groß für Atome sind

3.11 Ordnen Sie den folgenden Begriffen die Beschriftungen aus dem Diagramm (a) bis (h), S_0 , S_1 , T_1 zu.

- | | |
|--|----------------------------------|
| Absorption _____ | Triplet-Zustand _____ |
| Fluoreszenz _____ | Singulett-Grundzustand _____ |
| Phosphoreszenz _____ | Intersystem Crossing (ISC) _____ |
| vibronische Relaxation nach ISC _____ | |
| Innere Umwandlung (Konkurrenz zur Fluoreszenz) _____ | |

A zeigt im Absorptionsspektrum ein Maximum bei $\lambda_{\text{abs}} = 350 \text{ nm}$, im Fluoreszenzspektrum ein Maximum bei $\lambda_{\text{F}} = 450 \text{ nm}$.

3.12 Welche der folgenden Wellenlängen könnten von der Phosphoreszenz stammen?

- 300 nm 370 nm 440 nm 510 nm 580 nm

Die Energiedifferenz zwischen λ_{abs} und λ_{F} bezeichnet man als Stokes-Verschiebung.

3.13 Berechnen Sie die Energie, die dieser Stokes-Verschiebung entspricht, in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Gelangt das Molekül **A** in den Zustand S_1 , so bleibt es dort nicht lange. Der Zustand wird verlassen, wobei wir hier nur drei mögliche Ereignisse betrachten wollen, die alle erster Ordnung in Bezug auf $[S_1]$ sind:

- Fluoreszenz (F) mit einer Quantenausbeute $\varphi_0 = 0,60$
- Intersystem Crossing (ISC) mit der Geschwindigkeitskonstante $k_{ISC} = 6,0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
- Innere Umwandlung (IC)

Alles in allem beträgt die mittlere Lebensdauer des Zustandes S_1 $\tau = 5,0 \text{ ns}$.

Hinweis: Verwechseln Sie nicht die Halbwertszeit mit der Lebensdauer.

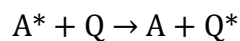
3.14 Berechnen Sie die Gesamt-Geschwindigkeitskonstante k_{obs} für das Verschwinden des angeregten Zustands S_1 .

3.15 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten für die Fluoreszenz und die Innere Umwandlung.

$$k_F = \underline{\hspace{10em}}$$

$$k_{IC} = \underline{\hspace{10em}}$$

Zum Löschen der Fluoreszenz gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beim dynamischen Quenchen überträgt der angeregte Farbstoff **A** seine Energie auf ein Quencher-Molekül **Q**, welches die Energie dann strahlungslos abgibt.



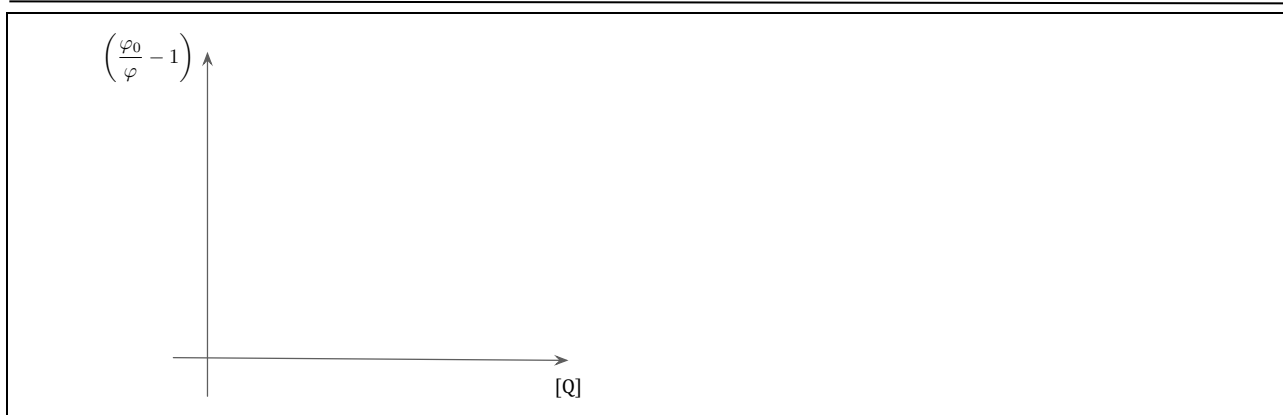
Die Stern-Vollmer-Gleichung gibt das Verhältnis von der Fluoreszenz-Quantenausbeute ohne Quencher (φ_0) und mit Quencher (φ) an:

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = 1 + K_{SV}[Q]$$

3.16 Geben Sie die Einheiten an, die folgende Ausdrücke aus der Stern-Vollmer-Gleichung haben müssen.

$$\left(\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1\right): \underline{\hspace{10em}} \quad K_{SV}: \underline{\hspace{10em}}$$

3.17 Skizzieren Sie im gegebenen Diagramm den Kurvenverlauf, den Sie nach der Stern-Vollmer-Gleichung erwarten. Wenn im Diagramm die Konstante K_{SV} abzulesen ist, zeichnen Sie sie ein.



In unserem Fall sinkt bei $[Q] = 1,5 \text{ mM}$ die Lebensdauer des S_1 -Zustandes auf $\tau = 2,0 \text{ ns}$.

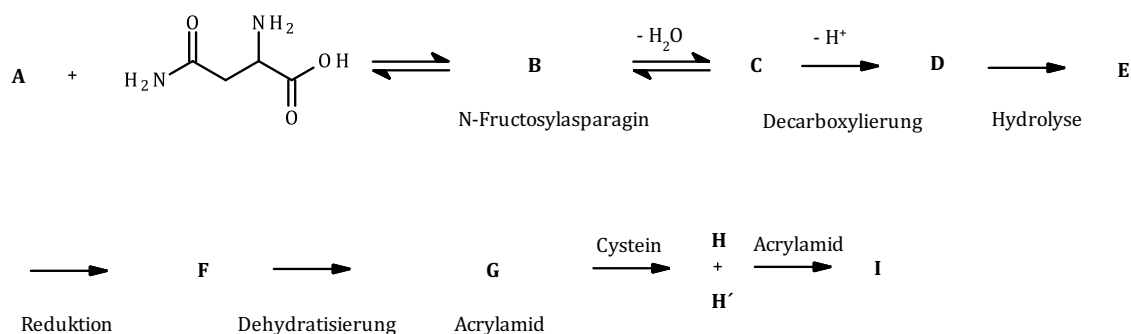
3.18 Berechnen Sie den Wert der Konstanten K_{SV} , der aus dieser Messung hervorgeht.

Aufgabe 4 (M. Scherl)

16 Punkte

Von (bio)organischen Synthesen

A. Rund um die Maillardreaktion



Hinweise:

- Verbindung **A** trägt den IUPAC-Namen (*3S, 4R, 5R*) 1,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanon und stellt die wohl bekannteste Ketose dar.
- **E** hat die Summenformel $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$ und zeigt einen positiven Tollens-Test.
- **Cystein** trägt den IUPAC-Namen (*R*)-2-Amino-3-sulfanylpropansäure
- **H + H'** sind Isomere.
- **B** enthält zwei sp^2 -hybridisierte C-Atome.

4.1 Zeichnen Sie die Fischerprojektionen von **A** und **Cystein** und die Konstitutionsformeln von **B, C, D, E, F, G, H, H'** und **I**.

B. Ein kleines Zuckerrätsel

- Die Elementaranalyse des Monosaccharids **X** ergibt die Summenformel $C_6H_{12}O_6$.
- **X** kann 2,3- und/oder 5,6-Acetonide bilden.
- Bei der Behandlung von **X** mit Aceton im Überschuss und katalytischen Mengen *p*-Toluensulfonsäure entsteht ausschließlich ein Produkt **A**. Die massenspektrometrische Analyse von **A** zeigte: $M(A) = M(X) + 80$
- Bei Behandlung von **X** mit Bromwasser kann eine rasche Entfärbung beobachtet werden.
- **X** reagiert mit Periodat unter der Bildung von Methanal und Ameisensäure.
- In der cyclischen Form soll der Zucker als β -*D*-Furanose betrachtet werden.

4.2 Kreuzen Sie die richtige Aussage an.

Es handelt sich bei **X** um eine/n

Aldose

Ketose

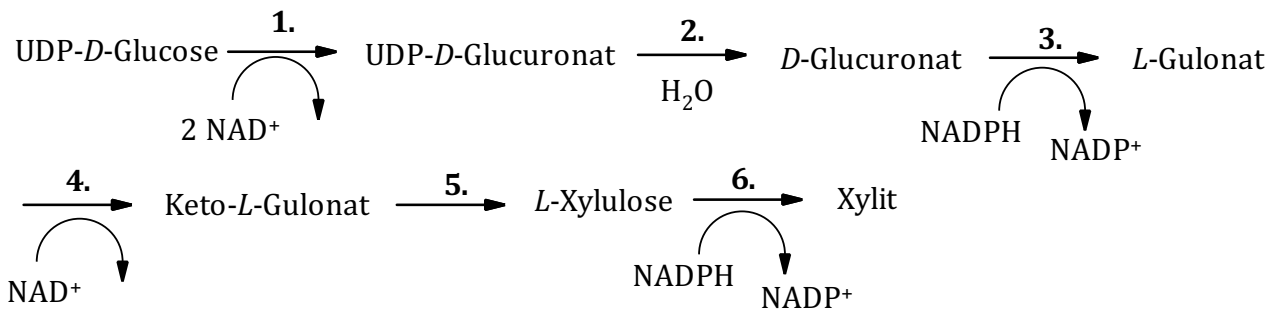
Zuckeralkohol

4.3 Zeichnen Sie die Strukturen von **X** und von **A** in der Haworthprojektion.

C. Xylit

Monosaccharide spielen im Stoffwechsel eine bedeutsame Rolle, ob in der Photosynthese (eigentlich die beste „Carbon Capture-Reaktion“), in der Glycolyse, bei der Gluconeogenese oder bei der Speicherung als osmotisch inaktives Glykogen, womit die Leber den Blutzucker regulieren kann.

Pflanzen (und auch die süßen Meerschweinchen) nutzen Teile des vorliegenden Stoffwechselweges für die Ascorbinsäure-Biosynthese oder zur Produktion von Xylit.



Hinweise:

- Glucose trägt den IUPAC-Namen (*2R, 3S, 4R, 5R*) 2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal und stellt das bekannteste Monosaccharid dar.
- UDP steht für „Uridindiphosphat“.
- In **UDP-Glucose** ist die Hexose am anomeren C-Atom mit UDP über eine α -Verknüpfung verestert.
- Reaktion **1.** benötigt 2 Äquivalente NAD^+ .
- **L-Gulonat** reagiert negativ auf den Tollens-Test, **D-Glucuronat** hingegen positiv.
- Keto-**L-Gulonat** lässt sich besonders leicht decarboxylieren (Reaktion **5.**)
- **Xylit** ist eine achirale Verbindung

4.4 Formulieren Sie die abgestimmte Bruttogleichung für die Photosynthese.

Enzyme können nach katalysiertem Reaktionstyp in folgende sechs Klassen eingeteilt werden, I: Oxidoreduktasen, II: Transferasen, III: Hydrolasen, IV: Lyasen, V: Isomerasen, VI: Ligasen

4.5 Ordnen Sie jeder der obigen Reaktionen die korrekte Enzymklasse zu.

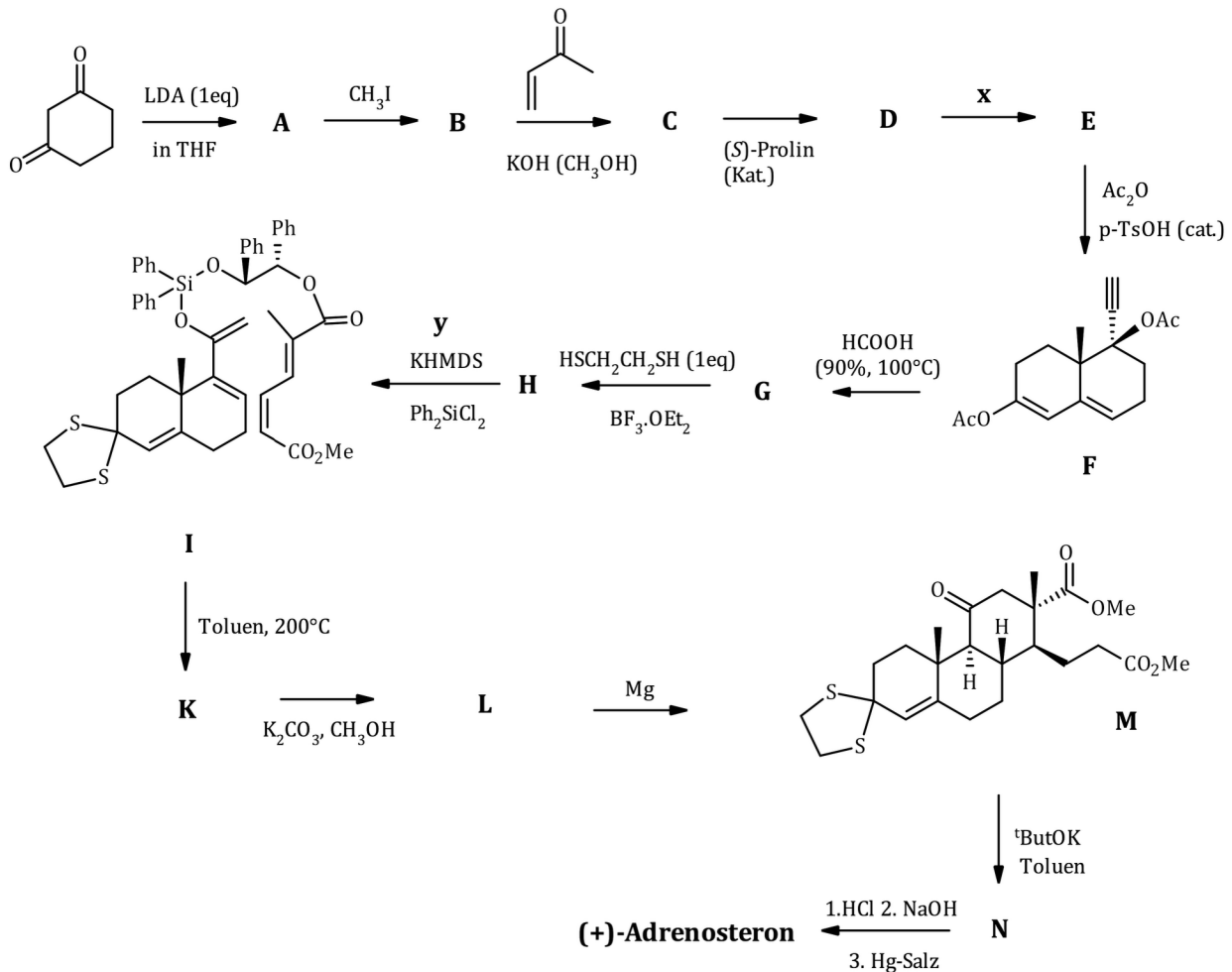
Reaktion	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Enzymklasse (I – VI)						

4.6 Zeichnen Sie *D*-Glucose in der Fischerprojektion und in der Sesselkonformation niedrigster Energie (α -Pyranose).

4.7 Zeichnen Sie Haworthprojektionen von UDP-*D*-Glucose und UDP-*D*-Glucuronat. Zeichnen Sie von UDP nur die „Diphosphat-Einheit“ und kürzen Sie den Rest mit U für Uridin ab.

4.8 Zeichnen Sie *D*-Glucuronat in Haworthprojektion und folgende Substanzen in Fischerprojektion: *L*-Gulonat, Keto-*L*-Gulonat, *L*-Xylulose und Xylit.

4.9 Wie viele Stereoisomere gibt es zu Xylit?

D. Totalsynthese von (+)-Adrenosteron⁴

Hinweise:

- **LDA** – $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{NLi}$; **KHMDS** – $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NK}$; **p-TsOH** – *p*-Toluensulfonsäure
- Verbindung **C** zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum 3 Signale im Bereich von 160 ppm und ist ein Zwischenprodukt, das im Eintopfverfahren direkt zu **D** weiterreagiert (^{13}C -NMR-Verschiebungen siehe Ende Aufgabe 2).
- Verbindung **D** besitzt nur ein Stereozentrum.
- In der Totalsynthese kommt eine Cycloaddition vor.

4.10 Nennen Sie den Reaktionsmechanismus von **A**→**B** aus der Sichtweise von Methyljodid in der üblichen Abkürzung.

⁴ Info: Adrenosteron isch so ein Hormonzeugschl.

4.11 Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Strukturformeln von **A, B, C, D, E, G, H, K, L, N** und **(+)-Adrenosteron**. Schlagen Sie Reagenzien für **x** und **y** vor.

4.12 Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für die Reaktionssequenz $B \rightarrow D$

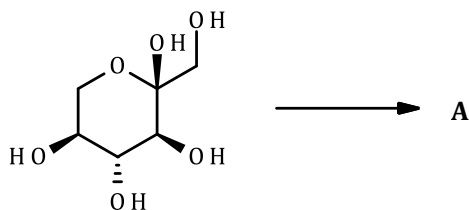
4.13 Schreiben Sie vor jedem Satz *R* (für richtig) oder *F* (für falsch).

- ___ Das + in „(+)-Adrenosteron“ steht für die Konfiguration *R*.
- ___ Dieses „+“ kann mit einem Polarimeter bestimmt werden.
- ___ (+)- und (-)-Adrenosteron sind Diastereomere.
- ___ Eine äquimolare Mischung von (+)- und (-)-Adrenosteron ist ein Racemat.
- ___ (+)- und (-)-Adrenosteron haben unterschiedlichen Siedepunkte.
- ___ (+)- und (-)-Adrenosteron haben als Steroidhormone die gleiche Wirkung bei der Rückresorption von Wasser aus dem Primärharn.
- ___ (+) bedeutet eine positive Wirkung auf den menschlichen Körper.

E. Synthese von Thymol in Kümmel

Benzaldehyd wird mit Nitriersäure zu **A** umgesetzt, anschließend erfolgt eine Reduktion der Carbonylgruppe mit Hydrazin/KOH, wobei **B** gebildet wird. **B** zeigt im NMR u.a. ein Singulett mit dem Integral 3 bei 1,5 ppm. **B** wird mit NaNO_2/HCl umgesetzt, die wässrige Aufarbeitung liefert **C**. **C** liefert mit 2-Chlorpropan und Aluminiumchlorid das Produkt Thymol (**D**, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$).

4.14 Schreiben Sie die Strukturen von **A** bis **D** auf.

F. Derivatisierung eines Zuckers

Der vorliegende Zucker wird in 3 Schritten mit verschiedenen Reagenzien behandelt:

1. mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ in saurer Lösung (1 eq.)
2. mit Tosylchlorid / Pyridin (*p*-Toluensulfonsäurechlorid) (1 eq.)
3. mit Essigsäureanhydrid / Pyridin (im Überschuss)

4.15 Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Struktur von A.

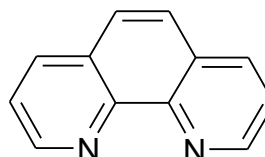
Aufgabe 5 (W. Faber)

4,5 Punkte

Komplexbildungskonstante photometrisch bestimmt

1,10-Phenanthrolin ist ein ungeladener, zweizähniger Ligand, der mit Fe^{2+} -Ionen einen stark gefärbten Komplex bildet. Zur Untersuchung dieses Komplexes werden zu einer konstanten Menge an Fe^{2+} unterschiedliche Mengen von 1,10-Phenanthrolin gegeben und die Absorption der entstehenden Lösung gemessen.

Strukturformel von 1,10-Phenanthrolin:



Zunächst werden je 2,00 mL einer Fe^{3+} -Lösung ($c = 2,50 \text{ mmol/L}$) in 8 Maßkolben (Volumen 20,00 mL) pipettiert. Dann werden in jedem Maßkolben 5,00 mL Hydroxylamin-Lösung (NH_2OH , 5%) zur Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} sowie 3,00 mL Pufferlösung hinzugefügt. Dann werden in die Kolben 0,00, 2,00, 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 9,00 bzw. 10,00 mL der 1,10-Phenanthrolin-Lösung ($c = 2,50 \text{ mmol/L}$) gegeben. Alle Lösungen werden mit Deionat auf 20,00 mL aufgefüllt und homogenisiert. Eisen hat in diesem Komplex die Koordinationszahl 6.

Die Absorption der entstehenden acht Lösungen wird bei 500 nm und einer Schichtdicke von 1,00 cm gemessen:

Maßkolben Nr	Phenanthrolin-Lösung /mL	Absorption
1	0,00	0
2	2,00	0,814
3	4,00	1,665
4	5,00	2,097
5	6,00	2,487
6	7,00	2,598
7	9,00	2,636
8	10,00	2,639

5.1 Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} mit Hydroxylamin an. Diese Reaktion findet im sauren Milieu statt und es entsteht Distickstoffmonoxid.

5.2 Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung des Komplexes an. Verwenden Sie dabei für 1,10-Phenanthrolin die Abkürzung „Phen“.

5.3 Zeichnen Sie einen Graphen, in dem Sie die Absorptionswerte gegen das Volumen an zugegebener Phenanthrolin-Lösung auftragen.

5.4 Zeigen Sie, dass der molare Absorptionskoeffizient dieses Komplexes in den richtigen Einheiten den Wert 10556 hat, indem Sie ihn unter Verwendung des Ihnen am besten dafür geeignet erscheinenden Absorptionswertes berechnen und die Einheit angeben.

5.5 Berechnen Sie die Komplexbildungskonstante der Bildung dieses Komplexes. Verwenden Sie dazu die Absorption nach der Zugabe von 6,00 mL Phenanthrolin.

Aufgabe 6 (I. Stadler-Ulitsch)

5,5 Punkte

Tschernobyl und Blei

A. Blei

Blei dient häufig der Abschirmung von Strahlung. Es wird aus natürlich vorkommendem Bleiglanz (Blei(II)-sulfid) gewonnen. Beim Röstreduktionsverfahren wird das Blei(II)-sulfid durch Rösten vollständig in Blei(II)-oxid überführt (R6.1), welches dann im Schachtofen mit einem Gas, von dem in Aufgabe 1 schon die Rede war, zum Blei reduziert wird (R6.2).

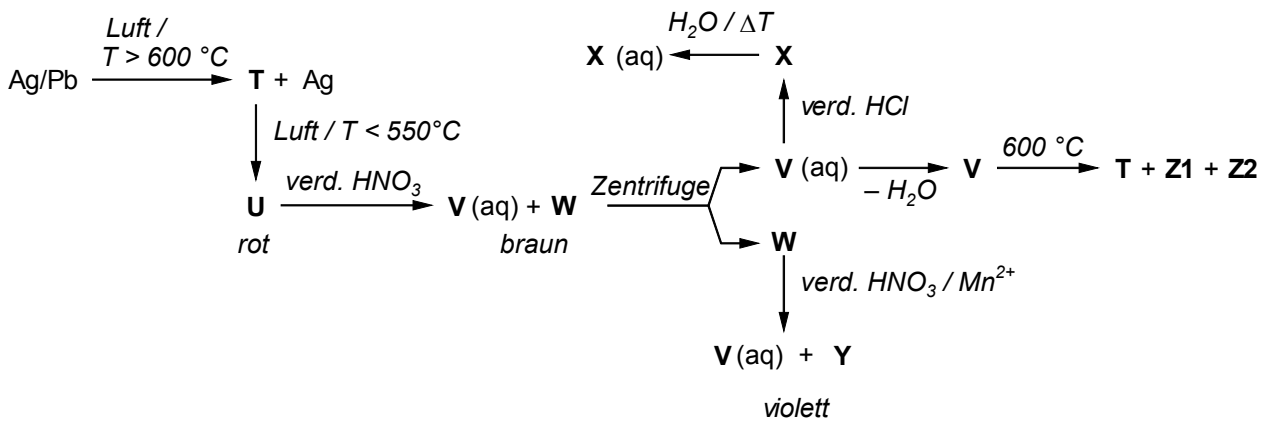
Beim Röstreaktionsverfahren wird Bleiglanz unvollständig in der Weise geröstet, dass nur zwei Drittel des Sulfids in Oxid (R6.3) (oder Sulfat, R6.4) übergehen. Das entstehende Produkt wird dann weiter erhitzt, wobei sich das Sulfid mit dem Oxid (R6.5) (oder Sulfat, R6.6) zu metallischem Blei umsetzt. Alternativ kann Blei(II)-sulfat auch mit Koks direkt reduziert werden (R6.7)

<i>6.1 Formulieren Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen.</i>
R6.1
R6.2
R6.3
R6.4
R6.5
R6.6
R6.7



Bleiglanz aus der Mineralsammlung des NHM Wien

Zumeist enthält das gewonnene Werkblei auch etwas Silber, welches in Form des Silber(I)-sulfids in den Bleierzen enthalten ist. Zur Gewinnung des Silbers wird das Werkblei in sogenanntes Reichblei (Silbergehalte von 2,5 bis 12 %) überführt. Dieses wird geschmolzen und in die Schmelze wird Luft eingeblasen, wobei **T** entsteht. Wird **T** in feinverteilter Form bei Temperaturen unterhalb von 550 °C an der Luft erhitzt, so entsteht ein rotes Produkt **U** (wird als Mennige bezeichnet, $w_0 = 9,33 \% \text{ m/m}$). Wird **U** in verdünnter Salpetersäure erwärmt, so erhält man eine braune Suspension. Das Zentrifugieren derselben liefert eine Lösung von **V** und den Feststoff **W**. Wird die Lösung von **V** mit verdünnter HCl-Lösung versetzt, bildet sich ein weißer Niederschlag **X**, der sich in heißem Wasser löst. Wird **W** in saurer Lösung in Gegenwart von Mangan(II)-Ionen gekocht, färbt sich die Lösung durch Bildung von **Y**-Ionen dunkelviolett. Wird **V** auf 600 °C erhitzt, zerfällt es zu **T**, **Z1** und **Z2**.



6.2 Schreiben Sie die Formeln der Verbindungen **T** bis **Z2** aus dem Schema auf.

T	U	V
W	X	Y
Z1	Z2	

B. Wo Blei auch nicht geholfen hat - Tschernobyl

2026 jährte sich das Reaktorunglück von Tschernobyl zum 40. Mal. Am 26. April 1986 wurden neben anderen radioaktiven Isotopen 89 g ^{140}Ba freigesetzt, das hauptsächlich als Spaltprodukt bei der Kernspaltung von Uran oder Plutonium in Reaktoren entsteht und ein β^- -Strahler mit einer Halbwertszeit von 12,75 Tagen ist.

$$m(^{140}\text{Ba}) = 139,9106 \text{ u} \quad m(\text{Zerfallsnuklid}) = 139,9095 \text{ u.}$$

6.3 Geben Sie das Tochternuklid von ^{140}Ba an, das hier entsteht.

--

6.4 Berechnen Sie die Gesamtenergie, die durch den Zerfall der gesamten Menge an ^{140}Ba freigesetzt wurde, in MeV und in Joule.

--

--

1986 wurde einem breiteren Bevölkerungskreis auch der Name „Cäsium“ bekannt. ^{137}Cs ($M = 137 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist ein radioaktives Nuklid mit langen Verweilzeiten in der Umwelt und hoher biologischer Verfügbarkeit, wodurch es sich in der Nahrungskette anreichert. Es kann bei Aufnahme schwere Gewebeschäden sowie langfristig Krebs verursachen. Eine Schätzung beziffert die in Tschernobyl freigesetzte Masse von ^{137}Cs auf 50,0 kg, wovon heute, 40,0 Jahre danach, noch 19,9 kg vorhanden sind.

6.5 Berechnen Sie die Halbwertszeit von ^{137}Cs .

--

6.6 Berechnen Sie die Gesamtaktivität des heute noch vorhandenen ^{137}Cs in Bq.

--

6.7 Welches Jahr werden wir schreiben, wenn endlich 99 % des freigesetzten ^{137}Cs zerfallen sind?

Wir schreiben das Jahr:

Aus ^{238}U entsteht in Kernreaktoren ^{241}Pu , das durch β^- zu **A** zerfällt. **A** wiederum ist ein langlebiger Alphastrahler, wodurch **B** entsteht. Erst nach weiteren 7 Alpha- und 4 Beta-Minus-Zerfällen entsteht ein stabiles Nuklid **C**.

*6.8 Geben Sie die Nuklide **A**, **B** und **C** an.*

--

Aufgabe 7 (I. Stadler-Ulitsch)

4 Punkte

Kinetik MCB

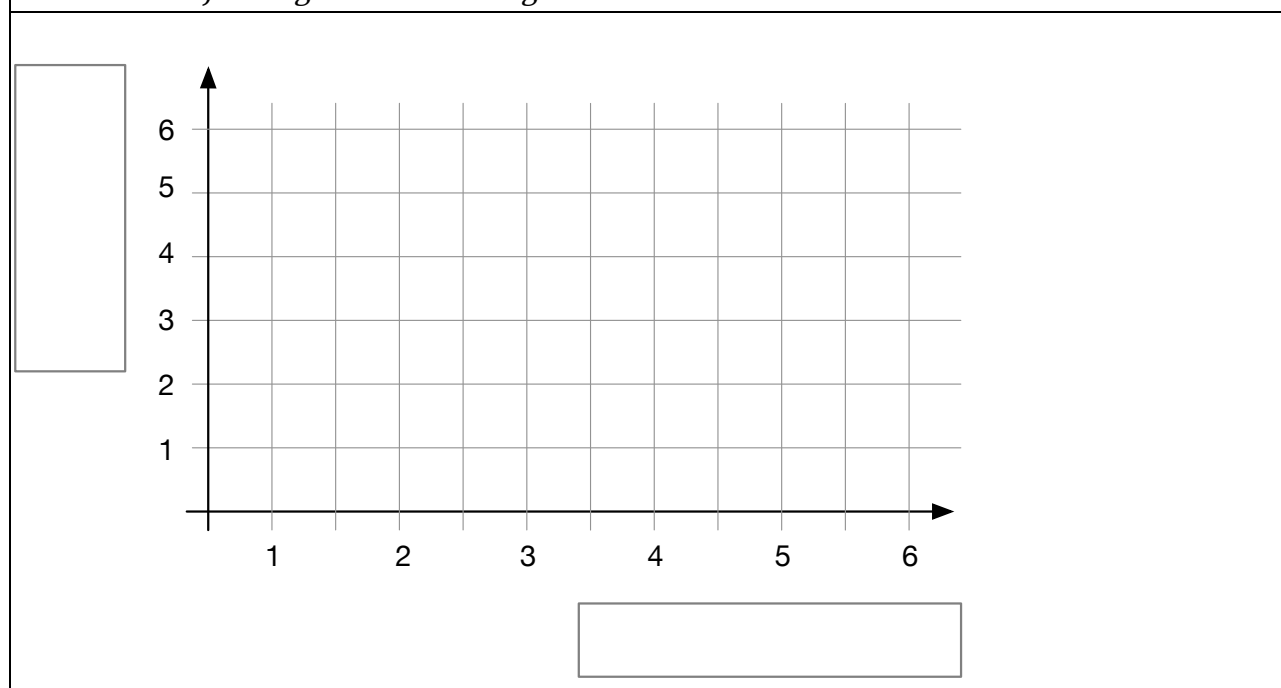
3-Methylcyclobuten (3-MCB) lagert sich intramolekular um.

7.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung samt Strukturformeln von Edukt und Produkt. Welche zwei Faktoren bestimmen die Triebkraft dieser Reaktion?

In der folgenden Tabelle ist die bei 123,5 °C gemessene Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Anfangspartialdruck an 3-Methylcyclobuten angegeben.

Partialdruck von 3-MCB in kPa	0,931	2,38	2,86	3,64	5,99
Reaktionsgeschwindigkeit in $10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,389	1,00	1,21	1,55	2,52

7.2 Zeichnen Sie in das vorgegebene Koordinatensystem einen Graphen, der zeigt, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Schreiben Sie in die Kästchen genau, was Sie auf der jeweiligen Achse auftragen und in welcher Einheit.



7.3 Bestimmen Sie die im Geschwindigkeitsgesetz $v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot f(c)$ auftretende Konstante k .

Reaktionen des Typs $A \rightarrow B$ zeigen im Gegensatz zur intuitiven Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung oft eine ausgeprägte Druckabhängigkeit der Reaktionsordnung. Zur Erklärung dieses Phänomens schlug Frederik Lindemann 1921 einen Mechanismus mit drei Elementarreaktionen vor.

Im ersten Stoßprozess treffen zwei A-Moleküle aufeinander, wobei eines kinetische Energie vom anderen übernimmt (d.h. aktiviert wird). Dieses aktivierte Molekül verfügt in diesem Modell über die notwendige Aktivierungsenergie und kann sich zu B umlagern. Die dritte Reaktion ist die Umkehrreaktion der Aktivierung.

7.4 Formulieren Sie Reaktionsgleichungen für diese drei Elementarreaktionen. Kennzeichnen Sie die aktivierte Spezies durch einen Stern (*). Der andere Stoßpartner muss nicht besonders gekennzeichnet werden. Verwenden Sie für die Geschwindigkeitskonstanten die Bezeichnungen k_1 , k_2 und k_3 .

Um das Geschwindigkeitsgesetz komplizierter Reaktionssysteme zu entwickeln, wird häufig auf die „steady state“-Annahme zurückgegriffen.

7.5 Geben Sie die Spezies an, deren Konzentration im Rahmen der Steady-state-Annahme als konstant betrachtet wird.

7.6 *Leiten Sie unter der Steady-state-Annahme einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit von B ab, der nur $[A] = c(A)$ und die Konstanten k_1 , k_2 und k_3 enthält.*

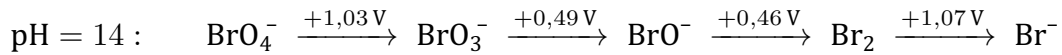
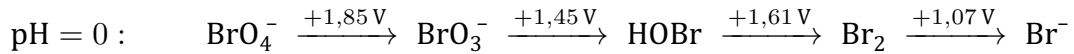
7.7 *Welche Reaktionsordnung lässt sich im Grenzfall für sehr hohe Ausgangsdrücke von A annehmen? Leiten Sie das für diesen Fall gültige Geschwindigkeitsgesetz ab.*

7.8 *Welche Reaktionsordnung erwarten Sie, wenn die Reaktion bei sehr niedrigem Druck stattfindet? Leiten Sie das für diesen Fall gültige Geschwindigkeitsgesetz ab.*

Aufgabe 8 (I. Stadler-Ulitsch)

4 Punkte

Elektrochemisches über Brom und seine Spezi(e)s



8.1 Bestimmen Sie in allen vorkommenden Teilchen die Oxidationszahl des Broms.

BrO₄⁻: BrO₃⁻: HOBr: Br₂: Br⁻:

8.2 Berechnen Sie die Potentiale des Bromat/Brom-Redoxpaares in saurer und basischer Lösung.

Ob ein Potential pH-abhängig ist, sieht man in der Reduktions-Halbgleichung.

8.3 Schreiben Sie ganz allgemein die Formeln der Teilchen an, deren Auftauchen in einer Halbgleichung das zugehörige Potential pH-abhängig macht.

8.4 Schreiben Sie abgestimmte Halbgleichungen für die folgenden Reduktionen auf.

Bromat - Brom (pH = 0)

Bromat - Brom (pH = 14)

eine pH-unabhängige Reduktion
aus der Brom-Familie

8.5 Geben Sie hier in der Tabelle die Koordinaten der Punkte für ein Frost-Diagramm der Bromverbindungen bei pH = 0 und pH = 14 an. Sie müssen kein Diagramm zeichnen.

	Koordinate auf der waagrechten Achse	Koordinate auf der senkrechten Achse	
		für pH = 0	für pH = 14
Br ⁻			
Br ₂			
HBrO/BrO ⁻			
BrO ₃ ⁻			
BrO ₄ ⁻			