

43. Österreichische Chemieolympiade

Bundeswettbewerb

Praktischer Teil

26. Mai 2017

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Name |  | Platz Nr. |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | bp | / | rp | / | rpmax |
| 8 | Eine Synthese |  | / |  | / | 16 |
| 9 | Eine qualitative Analyse |  | / |  | / | 8 |
| 10 | Eine quantitative Analyse |  | / |  | / | 16 |
| Gesamtpunkte: | | | |  | / | 40 |

Hinweise

* Sie haben für das Lösen der Aufgaben 5 Stunden Zeit und dürfen dabei folgende Hilfsmittel verwenden:
  + einen nicht programmierbaren Taschenrechner
  + Konzeptpapier
  + Schreibzeug (Bleistift, Schreiber blau oder schwarz, Lineal oder Geodreieck, Radiergummi)
* Nur die **Antworten in den Kästchen** bzw. am Auswerteblatt für Aufgabe 3 werden bewertet.
* Wo **Berechnungen** verlangt sind, sind diese **in nachvollziehbarer Weise** in die Kästchen zu schreiben.
* Sollten Sie keinen Platz mehr in einem Antwortkästchen haben, schreiben Sie die Antwort auf Konzeptpapier, das Sie mit Ihrem **Namen** versehen. Kennzeichnen Sie die Antwort unmissverständlich mit der Aufgabennummer x.xx.

****

**Achten Sie bei der Verwendung offener Flammen darauf, brennbare Lösungsmittel (Ethylethanoat) geschlossen und in sicherer Entfernung zu halten.**

Materialliste

in mehreren Beispielen zu verwenden

1 Markierstift

1 Küchenrolle

1 Flasche H2O dest.

1 Magnetrührer (heizbar) mit Rührstäbchen

20 PPP in einem Becherglas (für Aufgabe 8 und 9)

1 Doppelspatel klein

1 Pinzette

2 Cryoständer

1 Eprouvettengestell

1 Trichter klein (für Aufgabe 9 und 10)

Aufgabe 8 – Synthese (rote Markierungen)

1 100 mL Erlenmeyerkolben mit 3,00 g Vanillin

1 Plastikschale als Wasser- bzw. Eisbad

1 Fläschchen mit 20 mL 5%iger NaOH

1 RG mit 1g NaBH4 -Pille

1 Fläschchen mit ca. 30 mL 3M HCl

1 Fläschchen mit ca. 20 mL Essigester (Ethylethanoat)

1 Thermometer

1 Glasstab

1 Eppi mit wenig Vanillin (Beschriftung „E“)

2 Eppis leer (Beschriftungen „RP“ und „P“)

1 Chromatographietrog (Marmeladeglas)

3 2µL Kapillaren in einem Eppi

1 Streifen pH-Papier

1 Glasfritte

1 400 mL Becherglas für siedendes Wasserbad für Umkristallisation

2 Uhrgläser, davon eines mit Platznummer

1 Geodreieck

bei Saalaufsicht zu beziehen

1 DC-Platte (bei Bedarf eine weitere)

pro Praxisraum

2 Saugflaschen mit Gummikonus

2 Wasserstrahlpumpen + Vakuumschlauch

2 Flaschen Waschaceton

2 Waagen

2-3 Vorratsbehälter mit Eis

1-2 Kofler-Heizbänke

1-2 UV-Lampen

1 Trockenschrank (vorgeheizt auf 70°C) (im 2. Stock: am Gang)

Aufgabe 9 – Qualtitative Analyse (gelbe Markierungen)

1 Brenner

1 Paket Streichhölzer

1 MgO-Stäbchen

1 Tüpfelraster

10 Eprouvetten 12x100, davon eine mit Stoppel

4 Blatt Filterpapier

1 Eprouvettenklammer

1 Tropfflasche mit ca. 20 mL Salpetersäure (2 M)

1 PPP mit ca. 2 mL Natriumsulfid-Lösung (0,5 M)

1 PPP mit ca. 2 mL Silbernitrat-Lösung (0,1 M)

1 Eprouvette mit ca. 7 mL Natronlauge (2 M)

Aufgabe 10 – Bestimmung einer Komplexbildungskonstante (blaue Markierungen)

1 Bürette auf Stativ

1 Peleusball

1 Vollpipette 25 mL

1 Messpipette 10 mL

6 verschließbare Eprouvetten

1 Eprouvette (RG) 16x160mm mit Markierungen 5mL und 10mL

1 Erlenmeyerkolben 200 mL

1 Uhrglas passend als Abdeckung für den Erlenmeyer

1 Becherglas als Abfallglas

6 Photometerküvetten, Kunststoff, in einem Spezialgestell

1 Fläschchen Braunglas mit KMnO4-Lösung (

1 Fläschchen mit 5 M H2SO4

1 Fläschchen mit 100mL FeCl3-Stammlösung

3 Eppis mit je 1 g Zinkpulver

1 Fläschchen mit 10 mL KSCN Lösung (

1 Fläschchen mit 45 mL 0,2 M HNO3 Lösung

1 Fläschchen mit Natriumoxalatlösung (genaue *c* ist angegeben)

pro Praxisraum

1-2 Photometer

Aufgabe 8 16 Punkte

Synthese eines weißen Feststoffes aus der naturidenten Substanz „Vanillin“

Prinzip:

Bei dieser Reaktion wird Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzencarbaldehyd, *M* = 152,15 g/mol) mit Natriumborhydrid (NaBH4) umgesetzt, wobei ein Produkt mit einer molaren Masse von *M* = 154,17 g/mol gebildet wird.

Synthese des Rohproduktes:

* 3,00 g Vanillin befinden sich in einem 100 mL Erlenmeyerkolben.
* Man fügt ca. 20 mL 5%ige NaOH hinzu und rührt bis sich das gesamte Edukt aufgelöst hat.
* Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird während der Synthese auf 20-25°C gehalten. Dazu wird die Plastikschale mit Wasser zur Kühlung verwendet. Je nach Bedarf können dafür auch Eiswürfel verwendet werden.
* Während der Synthese wird neben der ständigen Temperaturkontrolle der Magnetrührer zum Rühren verwendet. **Bedenken Sie bei der Versuchsplanung, dass Sie eine kalte Heizplatte benötigen!**
* Im Anschluss wird die NaBH4-Tablette hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für ca. 25 min gerührt.
* Besonders beim Auflösen des NaBH4 ist permanente Temperaturkontrolle wichtig. Der Lösevorgang dauert ca. 5 min.
* Zum Reaktionsgemisch wird **tropfenweise** HCl (3M) zugegeben (Erlenmeyer bleibt im Wasserbad). Man wartet mit der Zugabe des nächsten Tropfens, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Nachdem die Gasentwicklung vollständig beendet ist, überprüft man mit pH-Papier, ob das Reaktionsgemisch sauer ist (notwendige Menge HCl ca. 22 mL)
* Man lässt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur stehen, bis sich Kristalle bilden, dann wird im Eis/Wasserbad gekühlt (wenn die Kristallisation nicht beginnt, ev. mit dem Glasstab am Glasboden kratzen).
* Das Produkt wird über die Glasfritte abgesaugt. Waschen mit ganz wenig Eiswasser.
* Von diesem Rohprodukt wird nun eine Probe für die DC in ein Eppendorfreaktionsgefäß („RP“) gegeben.

|  |
| --- |
| 8.1 Zeigen Sie das Rohprodukt der Saalaufsicht, die dies bestätigt. |
| Rohprodukt war vorhanden: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ (Paraphe) |

**Aufarbeitung und Reinigung:**

* Das Rohprodukt wird aus Essigester (Ethylethanoat) umkristallisiert. Dazu wird es in den inzwischen gesäuberten Erlenmeyerkolben überführt. Man gibt 4 mL Essigester zu und erhitzt im siedenden Wasserbad, bis sich alles gelöst hat.
* Die heiße Lösung wird von der Heizplatte genommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich ins Eis-Wasser-Bad gestellt (10-15 Minuten).
* Sollte trotz Kratzens am Glasboden des Kolbens keine Kristallisation einsetzen, muss etwas Lösungsmittel entfernt werden.
* Das Produkt wird über die inzwischen gereinigte Glasfritte abgesaugt und durch das Durchsaugen von Luft (3 min) „vorgetrocknet“.
* Das Produkt wird auf das tarierte Uhrglas mit der Platznummer gegeben und der Saalaufsicht zum Trocknen gegeben (70°C ca. 30 Minuten).
* Vor der Abgabe des Produktes wird noch so viel davon in ein Eppendorfreaktionsgefäß (**„P“**) gegeben, wie Edukt im Eppendorf-Reaktionsgefäß („**E**“) ist.
* Holen Sie das getrocknete Produkt bei der Saalaufsicht nach 30 Minuten ab.

Auswertung und Reinheitskontrolle:

* Bestimmen Sie **Ausbeute** und **Schmelzpunkt**.
* Analytik:

Das Edukt, das Rohprodukt und das gereinigte Produkt werden jeweils in den Eppendorf-Reaktionsgefäßen in 10 Tropfen Ethylethanoat gelöst. Es wird in üblicher Weise eine DC-Platte bereitet und entwickelt. Als Laufmittel wird Essigester (=Ethylethanoat) verwendet.

**Geben Sie die entwickelte und in bekannter Weise ausgewertete DC der Saalaufsicht ab, beschriften Sie dazu die DC-Platte am oberen, rechten Rand mit Ihrer Platznummer.**

Sollte die DC nicht in der gewünschten Form gelingen, kann (ohne Punkteabzug) eine (!) weitere DC-Platte von der Saalaufsicht angefordert werden.

|  |
| --- |
| 8.2 Schreiben Sie die Reaktionsgleichung für die Synthese auf. Verwenden Sie dabei Konstitutionsformeln. |
|  |

|  |
| --- |
| 8.3 Berechnen Sie Ihre Ausbeute in g und % der Theorie. |
| *Masse Tara:\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Masse Produkt: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_* |

|  |
| --- |
| 8.4 Geben Sie den Schmelzpunkt Ihres Produkts an. |
|  |
| 8.5 Geben Sie die Rf-Werte an.... |
| Rf-Wert des Edukts: Rf-Wert des Produkts: |
| 8.6 Begründen Sie kurz verbal und mit einer Reaktionsgleichung, warum im 1. Schritt 5%ige NaOH verwendet wurde. |
|  |

|  |
| --- |
| 8.7 Erläutern Sie kurz die Ursache für die unterschiedlichen Rf-Werte von Edukt und Produkt. |
|  |

Aufgabe 9 8 Punkte

Eine qualitative Analyse

Sie haben 6 Proben erhalten, wobei es sich bei allen Proben um Salze handelt. Eine Probe ist eine Mischung aus zwei Salzen, die sich durch unterschiedliches Löslichkeitsverhalten trennen lassen.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 9.1 Füllen Sie die Tabelle gemäß Ihren Analyseergebnissen aus. | | |
| Probe-Nr. | Formel | Begründung |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

Aufgabe 10 16 Punkte

Quantitative Analyse: Bestimmung einer Komplexbildungskonstante

In dieser Aufgabe sollen Sie die Komplexbildungskonstante sowie den molaren Extinktionskoeffizienten *ε* des Komplexes [Fe(SCN)]2+ photometrisch bestimmen.

Zuvor müssen Sie die Konzentration der Eisen(III)-chlorid-Stammlösung durch manganometrische Titration ermitteln. Dazu wird das Eisen(III) mit Hilfe von Zink in saurer Lösung zum Eisen(II) reduziert.

Die genaue Konzentration der Permanganatlösung bestimmen Sie durch eine Titration von Natriumoxalat mit bekannter Konzentration. Die Reaktion von Oxalat mit Permanganat verläuft in der Kälte langsam und wird von Mangan(II)-Ionen katalysiert. Man titriert daher die heiße Lösung und wartet nach Zusatz der ersten mL von Permanganat ein wenig, bis die Reaktion in Gang kommt.

Denken Sie daran, **volumetrische Glasgefäße bei Bedarf zu spülen und zu konditionieren**.

**Entsorgung**: Permanganathaltige Lösungen (deutlich erkennbar an der Rosafärbung) werden gesammelt, alle anderen Lösungen können in den Ausguss entsorgt werden.

Bestimmen der genauen Permanganat-Konzentration

Pipettieren Sie 25,0 mL der Natriumoxalatlösung in den 200mL-Erlenmeyerkolben, verdünnen Sie mit Deionat auf etwa das doppelte Volumen und geben Sie 5 mL 5M H2SO4 zu (markiertes RG verwenden). Erwärmen Sie die Lösung auf ca. 70°C und titrieren Sie sie noch heiß mit der Kaliumpermanganat-Lösung bis zum Erreichen einer zarten aber beständigen Rosafärbung. Wiederholen Sie die Titration bei Bedarf.

|  |
| --- |
| 10.1 Geben Sie Ihr Titrationsvolumen (Mittelwert) an. |
| V = |
| 10.2 Berechnen Sie die Konzentration Ihrer Kaliumpermanganat-Lösung. |
|  |

Bestimmung der Eisen(III)-Konzentration:

Pipettieren Sie 25,0 mL der Eisen(III)-chlorid Stammlösung in den ausgewaschenen Erlenmeyerkolben. Geben Sie 10 mL 5M H2SO4 zu (markiertes RG verwenden) und dann 1 g Zinkpulver (dh. den Inhalt eines Eppendorf-Reaktionsgefäßes) **in zwei Portionen** zu. Schwenken Sie gut um und bedecken Sie den Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas. Wenn die Gasentwicklung nachlässt, stellen Sie den Kolben auf die Heizplatte, bis alles Zink gelöst ist. Lassen Sie die Lösung abkühlen.

Titrieren Sie mit der Permanganatlösung bis eine zarte aber beständige Rosafärbung erreicht ist. Wiederholen Sie die Titration bei Bedarf im ausgewaschenen Erlenmeyerkolben.

|  |
| --- |
| 10.3 Geben Sie Ihr Titrationsvolumen (Mittelwert) an. |
| V = |
| 10.4 Berechnen Sie die Konzentration Ihrer Eisen(III)-chlorid-Lösung. |
|  |

Hintergrund zur Auswertung der photometrischen Messungen

Für die Komplexbildung gilt:

Die Komplexbildungskonstante ist

Dabei wurde das Lambert-Beersche-Gesetz verwendet (). Wie sich zeigt, kann diese Gleichung so umgeformt werden[[1]](#footnote-1):

Die Gleichung enthält also zwei Unbekannte () und liefert nur ein Ergebnis, wenn man mehrere Messungen durchführt und für diese jeweils gegen aufträgt. Man erhält dann eine Gerade mit **Anstieg** und **Ordinatenabschnitt**  .

Da die Küvettendicke *d* bekannt ist (1cm), kann man so *ε* und *Kβ* bestimmen.

Der Anstieg und der Ordinatenabschnitt werden für Sie mit dem Computer berechnet.

Vorbereiten der Lösungen und photometrische Messung sowie Auswertung derselben

Beschriften Sie die verschließbaren Eprouvetten mit den in der Tabelle angegebenen Nummern. Pipettieren Sie mit der Messpipette die angegebenen Volumina der FeCl3-Stammlösung, der 0,2M HNO3 und der KSCN-Lösung in die Eprouvetten, verschließen Sie dieselben und homogenisieren Sie durch Umschwenken.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Volumina in mL | | | |
| Epr No | *V*(FeCl3) | *V*(KSCN) | *V*(HNO3) | V(ges) |
| **B** | 3 | 0 | 7 | 10 |
| **1** | 1 | 1 | 8 | 10 |
| **2** | 2 | 1 | 7 | 10 |
| **3** | 3 | 1 | 6 | 10 |
| **4** | 4 | 1 | 5 | 10 |
| **5** | 5 | 1 | 4 | 10 |

Füllen Sie die Inhalte in Photomterküvetten und messen Sie bei *λ* = 457nm die Absorptionen (*A*) der einzelnen Lösungen, wobei die Lösung der Eprouvette **B** („blank“) als **Leerwert** dient.

|  |
| --- |
| 10.5 Tragen Sie die gemessenen Absorptionswerte sowie die von Ihnen berechnete FeCl3-Konzentration in das Auswerteblatt ein und geben Sie dieses der Saalaufsicht ab. |

Sie erhalten nach einiger Zeit das Auswerteblatt samt Computerausdruck zurück. Auf diesem Ausdruck finden Sie die Grafik sowie die Zahlenwerte für den **Anstieg** und den **Ordinatenabschnitt**  .

|  |
| --- |
| 10.6 Berechnen Sie und mit Hilfe dieser Werte. |
|  |

1. Frank, H. S.; Oswalt, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69,* 1321 [↑](#footnote-ref-1)