**42. Österreichische Chemieolympiade**

**Bundeswettbewerb**



**Aufgabenheft für den praktischen Teil – 3. Juni 2016**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **bp** | **rp** |
| **9: Qualitative Analyse** |  |  |
| **10: Die Bestimmung eines Analgetikums** |  |  |
| **11: Synthese einer gelben kristallinen Substanz** |  |  |

 **Summe: .........../40**

**Name:........................................ Nummer:............**

## Hinweise

* Sie haben für die Lösung der Wettbewerbsaufgaben 5 Stunden Zeit.
* Zur Lösung der Aufgaben verwenden Sie Angaben, Konzeptpapier, einen nicht programmierbaren Taschenrechner sowie einen blauen oder schwarzen Schreiber, sonst keinerlei Hilfsmittel.
* Schreiben Sie Ihre Antworten in die dafür vorgesehenen Kästchen. Nur diese werden bewertet. Wenn Sie mit dem Platz nicht auskommen, schreiben Sie auf beigelegtem Konzeptpapier mit dem Hinweis „gehört zu Aufgabe xx“ . Das übrige Konzeptpapier können Sie mitnehmen.
* Dieses Aufgabenheft hat 11 Seiten ohne Deckblatt.
* Tragen Sie während der gesamten Arbeitszeit Schutzkleidung und eine Schutzbrille (oder die eigene optische Brille).
* Alle Teilnehmer/innen mit einer ungeraden Platznummer können in der Zeit von 8.45-10.45 Uhr die Reflux-Stationen benutzen, alle Teilnehmer/innen mit einer geraden Platznummer in der Zeit von 10.45-12.45 Uhr.

**Daten und Formeln**

*M* (H) = 1,0 g∙mol-1

*M* (C) = 12 g∙mol-1

*M* (N) = 14 g∙mol-1

*M* (O) = 16 g∙mol-1

|  |  |
| --- | --- |
| Stoffmenge | $n=\frac{m}{M}$  |
| Stoffmengenkonzentration | $c=\frac{n}{V}$  |

**Platzausstattung**

|  |
| --- |
| **Auf einem Platz befindet sich (für alle drei Aufgaben)** |
| 1 | Plastikflasche für Deionat (250 mL, mit Platznummer beschriftet) |
| ½ | Küchenrolle |

|  |
| --- |
| **Auf einem Platz befindet sich (für Aufgabe 9)** |
| 1 | Testplatte mit schwarzer Platznummer und |
| 10 | PPP1 schwarz nummeriert 1-10 mit je 2 mL Probenlösung |
| 1 | Tüpfelblatt foliert |
| 2 | „Kaffeerührer“-Stäbchen |
| 1 | Rolle pH-Papier (gemeinsam mit Aufgabe 11) |
| 1 | Flachbatterie 4,5 V |
| 2 | Kabel mit Krokoklemmen |
| 1 | Pinzette (gemeinsam mit Aufgabe 11) |
| 2 | Zirkelminen  |

|  |
| --- |
| **Auf einem Platz befindet sich (für Aufgabe 10)** |
| 1 | Bürette 50 mL mit Glashahn auf einem Stativ |
| 1 | Bürette 50 mL mit Teflonhahn auf einem Stativ |
| 1 | Abfallglas |
| 1 | Fläschchen mit Spritzverschluss mit 60 mL „Na2S2O3 0,05 M“ |
| 1 | Fläschchen mit Spritzverschluss mit 80 mL „Ce(IV) 0,05 M“ |
| 1 | Braunglasflasche mit 80 mL „KI 10%“ |
| 1 | Plastikflasche 70 mL „H2SO4 2M“ |
| 1 | Plastikflasche mit 50 mL „HCl 2M“ |
| 1 | RG3 kurz mit 10 mL „Stärke“-Lösung (Parafilm) |
| 1 | Leere PPP1 |
| 1 | RG3 lang mit 10 mL- und 20 mL-Marke |
| 1 | Titrierkolben |
| 1 | Rundkolben 100 mL mit blauer Platznummer und 500 mg Paracetamol+NS4-Stopfen |
| 1 | Korkring passend zum Rundkolben |
| 1 | Plastikschale als Kaltwasserbad (auch für das Eisbad von Aufgabe 11) |
| 1 | 100 mL Maßkolben |
| 1 | 10 mL Vollpipette |
| 1 | Peleusball |
| 1 | PPP1 mit dünnem Hals und tiefroter Ferroinlösung (kein Etikett!) |
| 1 | Testplatte für diverse Dinge (gemeinsam mit Aufgabe 11) |

1PPP = Plastik-Pasteurpipette

2EPPI = Reaktionsgefäß nach Eppendorf

3RG = Reagenzglas

4GPP = Glas-Pasteurpipette

|  |
| --- |
| **Auf einem Platz befindet sich (für Aufgabe 11)** |
| 1 | 50 mL-Erlenmeyerkolben mit 3,50 g Veratrol (1,2-Dimethoxybenzen); (Parafilm) |
| 1 | RG3 lang mit 8,5 mL 40%-iger Salpetersäure „HNO3“ (Parafilm) |
| 1 | Testplatte für diverse Dinge (gemeinsam mit Aufgabe 10) |
| 1 | EPPI2 mit 1 Tropfen Veratrol „**E**“ |
| 1 | EPPI2 mit leer „**P**“ |
| 1 | EPPI2 mit Aceton „**Ac**“ |
| 2 | PPP1 leer |
| 1 | EPPI1 mit Siedesteinchen |
| 1 | GPP4 lang mit Sauger |
| 1 | Plastikschale als Eisbad (auch für das Kaltwasserbad von Aufgabe 10) |
| 1 | Magnetrührer mit Heizung |
| 1 | Rührstäbchen 1 cm |
| 1 | Glasstab |
| 1 | Plastiklöffel |
| 1 | Feine Spatel (Schmelzpunktsbestimmung) |
| 1 | Pinzette (gemeinsam mit Aufgabe 9) |
| 1 | 150 mL Becherglas |
| 1 | Rolle pH-Papier (gemeinsam mit Aufgabe 9) |
| 1 | Glasfritte |
| 1 | Plastikflasche mit Spritzverschluss mit 20 mL Ethanol „EtOH“ |
| 1 | 5 mL Messpipette |
| 1 | Uhrglas mit roter Platznummer |
| 1 | „Trennkammer“ für die DC mit dem Laufmittel Heptan: Essigester = 4:1 |
| 2 | DC-Kapillaren |
| 1 | DC-Platte (nicht gleich auf dem Platz, von der Saalaufsicht holen!) |

|  |
| --- |
| **Für alle (mehrere) Plätze ist zu verwenden** |
|  | Deionat zum Nachfüllen |
|  | Eis aus Leitungswasser für Aufgabe 11 (Styroporbox 1) |
|  | Eis aus Deionat für Aufgabe 10 (Styroporbox 2) |
|  | Zusätzliche Reagenzien auf Anfrage (siehe Text Aufgabe 9) |
| 6 | Reflux-Stationen für Aufgabe 10 (Zeiteinteilung beachten!) |
| 3 | Saugflaschen mit Guko und Schlauch (je eine für 4 Teilnehmer/innen) |
| 3 | Flaschen mit Aceton zum Nachfüllen (je eine für 4 Teilnehmer/innen) |
| 1 | UV-Lampe |
| 1 | Schmelzpunktbank nach Kofler |
| 1 | Waage |
| 1 | Trockenschrank (nur von der Saalaufsicht zu öffnen!) |

# Aufgabe 9 13 Punkte

**Qualitative Analyse**

10 PPP enthalten je eine Substanz in wässriger Lösung. Dabei kann die wässrige Lösung über die Produkte der Autoprotolyse des Wassers hinaus noch mehr als zwei Ionensorten enthalten.

Folgende Ionen können vorkommen:

H3O+,K+, Na+, NH4+, Ag+, Zn2+, Ca2+, Ba2+, Pb2+, Cu2+, Co2+, Ni2+, Mn2+, Fe2+, Fe3+

OH–, NO3–, Cl–, Br–, I–, SO42–, HSO4–, CH3COO–, C2O42–, ClO4–, CO32–, PO43–, H2PO4–, CrO42-, Cr2O72-

Zur Analyse stehen zur Verfügung:

|  |  |
| --- | --- |
| * pH-Papier
* die Proben selbst
* Pinzette
* Küchenrolle
 | * Tüpfelblatt
* Elektrolyseapparatur
* Deionat
* Kafferührstäbchen
 |

Die folgenden Reagenzien können bei der Saalaufsicht gegen „Bezahlung“ von je 3 bluepoints (bp) bezogen werden. Zur Information: die gesamte Aufgabe bringt maximal 39 bp.

|  |  |
| --- | --- |
| * NaClO4 gesättigte Lösung
* BaCl2 0,1 M
 | * KMnO4 0,02 M
* FeCl3 0,5 M
 |

Eine Probe zeigt orange-gelbe Flammenfärbung, zwei Proben violette Flammenfärbung.

*Tragen Sie korrekte Formeln für die gefundenen Ionen in die folgende Tabelle ein.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Probe** | **Kation** | **Anion** |
| **1** |  |  |
|  |  |
| **2** |  |  |
|  |  |
| **3** |  |  |
|  |  |
| **4** |  |  |
|  |  |
| **5** |  |  |
|  |  |
| **6** |  |  |
|  |  |
| **7** |  |  |
|  |  |
| **8** |  |  |
|  |  |
| **9** |  |  |
|  |  |
| **10** |  |  |
|  |  |

# Aufgabe 10 14 Punkte

**Die Bestimmung eines Analgetikums**

**Allgemeines - Aufgabe**

Paracetamol (4-(N-Acetyl)aminobenzenol, M = 151,16 g·mol-1) ist eines der am meisten verwendeten Analgetika. Seine quantitative Bestimmung kann in verschiedener Weiser erfolgen, eine davon ist in dieser Aufgabe durchzuführen.

Dabei wird zunächst die Amidgruppe in saurer Katalyse hydrolysiert und das dabei entstehende p-Aminophenol durch Oxidation mit Ce(IV) zum Iminochinon quantitativ bestimmt (siehe Reaktionsschema). Die Paracetamolprobe ist nicht rein, Sie sollen den Gehalt an Analgetikum bestimmen.



Da die Ce(IV)-Lösung aus Ammoniumhexanitrocerat(IV) ((NH4)2[Ce(NO3)6]), welches keine Urtitersubstanz ist, hergestellt wird, muss die genaue Konzentration des Titers (*c* ≈ 0,05 M) auch bestimmt werden.

**Lesen Sie vor dem Arbeitsbeginn die Arbeitsvorschriften genau durch und überlegen Sie sich ein vernünftiges Zeitmanagement.**

**Arbeitsvorschriften**

**a) Bestimmung der Ce(IV)-Konzentration**

 Es stehen 2 Büretten zur Verfügung, eine für die Ce(IV)-Lösung, die andere für eine Na2S2O3-Lösung (0,05 M, genaue Konzentration wird bekannt gegeben). Wählen Sie die Bürette mit dem Glashahn für die Na2S2O3-Lösung, die mit dem Teflonhahn für die Ce(IV)-Lösung.

 10,00 mL der Ce(IV)-Lösung werden im Titrierkolben mit 10 mL H2SO4 (2 M), 20 mL KI (10%) und 20 mL Deionat versetzt (RG lang zum Abmessen). Das ausgeschiedene Iod wird mit der Na2S2O3-Lösung (0,05 M) titriert, wobei in der üblichen Weise kurz vor dem Endpunkt 2 mL Stärkelösung zugesetzt werden (*V1).*

**b) Bestimmung von Paracetamol:**

 500 mg Paracetamol-Probe (80-90%) wurden in einen 100 mL-Rundkolben mit Stopfen eingewogen. Man versetzt mit 25 ml Wasser (volles RG) und 20 ml Schwefelsäure 2 M. Danach geht man mit dem Kolben zur Reflux-Station und setzt Heizhaube, Kolben und Rückflusskühler zusammen. Dann wird die Mischung auf Stufe 3 zum Sieden erhitzt, am Beginn des Kochens auf Stufe 1 gestellt und dort 20 Minuten gehalten.

 Danach senkt man die Heizhaube ab, lässt den Kolben kurz abkühlen und nimmt ihn dann ab (heiß!). Der verschlossene Kolben wird durch Eintauchen in kaltes Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt (Kaltwasserbad). Eventuell ist ein Wechsel des Wassers zum Kühlen vorzunehmen. Danach überführt man den Kolbeninhalt quantitativ in einen 100 ml-Maßkolben.

 Nach dem Auffüllen und Homogenisieren werden 10,00 ml entnommen und im Titrierkolben mit 20 mL Deionat, 10 ml 2 M Salzsäure, 2 Deionat-Eiswürfel und
2 Tropfen Ferroinlösung (Fe(II)-Phenanthrolin-Komplex)versetzt.

 Dann titriert man möglichst rasch mit 0,05 M Cer(IV)-Lösung. Am Äquivalenzpunkt schlägt die Lösung von Orange-Rot auf Gelbgrün um (= *V2*).

Alle austitrierten Lösungen können in den Ausguss entsorgt werden.

*Füllen Sie das* ***Protokoll*** *aus:*

|  |
| --- |
| Kreuzen Sie die richtige Ungleichung an: |
|  | $E^{O}\left((Aminophenol\right)>E^{O}\left(Ce(III\right)>E^{O}\left((Fe(II)Phe\right)$  |
|  | $E^{O}\left((Fe(II)Phe\right)>E^{O}\left(Ce(III\right)>E^{O}\left((Aminophenol\right)$  |
|  | $E^{O}\left(Ce(III\right)>E^{O}\left((Fe(II)Phe\right)>E^{O}\left((Aminophenol\right)$  |
|  | $E^{O}\left((Aminophenol\right)>E^{O}\left((Fe(II)Phe\right)>E^{O}\left(Ce(III\right)$  |

|  |
| --- |
| Das Zusetzen der Eiswürfel zur Titrationslösung geschieht, weil (richtige Behauptung ankreuzen), |
|  | die Ce(IV)-Lösung bei tiefen Temperaturen schneller reagiert. |
|  | der beim Titrieren in die Lösung eingeschüttelte Luftsauerstoff das p-Aminophenol oxidieren würde. |
|  | die Ce(IV)-Lösung bei tiefen Temperaturen langsamer reagiert. |
|  | Durch das Eis der Indikator (Fe(II)-Phenanthrolin-Komplex) besser umschlägt. |

|  |  |
| --- | --- |
| Gewähltes *V1*: | Gewähltes *V2*: |
| Abgestimmte Gleichung Ce(IV) - Iodid: |
| Abgestimmte Gleichung I2 - Thiosulfat: |
| Stoffmengenverhältnis Ce(IV) - Thiosulfat: |
| Berechnung der Konzentration der Ce(IV)-Lösung: |
| Berechnung der Menge Paracetamol im Maßkolben: |
| Berechnung des Gehalts an Paracetamol in der Probe in Massenprozent: |

# Aufgabe 11 13 Punkte

**Synthese eines gelben, kristallinen Feststoffes**

**1. Prinzip**

Bei dieser Reaktion wird Veratrol (1,2-Dimethoxybenzen) mit Salpetersäure (40%) umgesetzt, wobei ein Produkt mit einer molaren Masse von *M* = 183,16 g/mol gebildet wird.

**2. Arbeitsvorschrift:**

a) Synthese des Rohproduktes:

* Bereiten Sie ein Eis-Wasser-Bad vor, indem Sie 5 Eiswürfel und so viel Wasser in die Plastikschale geben, bis sie halb voll ist.
* Im 50 mL Erlenmeyerkolben befinden sich 3,45 g Veratrol (1,2-Dimethoxybenzen, *M* = 138,17 g/mol). Für die DC-Analytik wurde in ein Eppendorf-Reaktionsgefäß **„E“** mit dem Edukt Veratrol eingefüllt.
* Kühlen Sie das Reagenzglas mit der 40%igen Salpetersäure („HNO3“) und den Erlenmeyerkolben mit dem Veratrol im Eis-Wasserbad 5 Minuten ab.
* Geben Sie anschließend 8,5 mL Salpetersäure unter Rühren (Magnetrührer) zu. Kühlen Sie das Reaktionsgefäß im Eisbad weiter. Um ein Erwärmen der Reaktionsmischung zu vermeiden, geben Sie die Salpetersäure tropfenweise mit einer GPP (**1 Tropfen in zwei Sekunden**) zu.
* Rühren Sie nach der Zugabe weitere 30 Minuten. Lassen Sie dabei die Reaktionsmischung im Eis-Wasserbad.
* Kühlen Sie im 150 mL Becherglas Wasser indem Sie Eis dazu geben und entfernen Sie vor der Verwendung des abgekühlten Wassers die Eiswürfel mit dem Löffel.
* Gießen Sie die Reaktionsmischung anschließend unter Rühren mit dem Glasstab in das 150 mL Becherglas mit dem gekühlten Wasser.
* Saugen Sie das ausgefallene Rohprodukt durch die Glasfritte ab und waschen Sie reichlich mit eisgekühltem Wasser aus dem Eisbad, bis das Filtrat neutral reagiert. Nehmen Sie dazu mit dem Glasstab jeweils einen Tropfen von der Unterseite der Glasfritte und geben Sie den Tropfen auf ein Stück Indikatorpapier.

b) Aufarbeitung und Reinigung

* Füllen Sie das Rohprodukt in den gesäuberten 50 mL Erlenmeyerkolben und kristallisieren Sie mit EtOH um, indem Sie ein Siedesteinchen und 4 mL Ethanol zugeben und die Suspension erhitzen. Sollte sich Ihr Produkt in der Hitze nicht vollständige lösen geben sie noch etwas Ethanol zu.
* Kühlen Sie im Anschluss die Lösung auf Raumtemperatur ab und stellen Sie den Erlenmeyerkolben abschließend noch 10 Minuten ins Eis-Wasserbad.
* Filtrieren Sie das Produkt mit der Glasfritte ab und saugen sie dann noch drei Minuten Luft durch.
* Transferieren Sie das Produkt auf das tarierte Uhrglas mit der Platznummer und **geben es der Saalaufsicht zum Trocknen (20 Minuten bei 60°C) ab**.
* Geben Sie vor der Abgabe des Produktes noch eine vergleichbare Menge wie Edukt in „E“ des Produktes in das Eppendorf-Reaktionsgefäß (**„P“**).
* Holen Sie das getrocknete Produkt bei der Saalaufsicht nach 20 Minuten ab.

c) Auswertung und Reinheitskontrolle

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

Fordern Sie für Ihre Analyse eine DC-Platte von der Saalaufsicht an.

Das Edukt und das Produkt werden jeweils in den Eppendorf-Reaktionsgefäßen in Aceton (aus Eppi „*Ac*“) gelöst, so dass das Eppi auf ein ¼ der Höhe des Eppi mit Lösung gefüllt ist. Bereiten und entwickeln Sie ein DC in üblicher Weise. Tragen Sie dazu jeweils die Proben mit verschiedenen Konzentrationen (zwischen 1µL-3µL) auf. Probieren Sie die richtige Substanzmenge für das DC aus, Sie können mehrere Substanzflecken auf der DC-Platte auftragen. Das Laufmittel (Heptan : Essigsäureethylester = 4:1 (v/v) befindet sich bereits in der DC-Kammer (**„Trennkammer“**). Vergessen Sie dabei auch nicht auf die Beschriftung der Substanzflecken.

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

|  |
| --- |
| *3.1. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung (mit Konstitutionsformeln) für die Synthese auf.* |
|  |

|  |
| --- |
| *3.2. Kreuzen Sie die richtige Antwort zu folgender Frage an. Warum wurde das Edukt 1,2-Dimethoxybenzen nicht mit Nitriersäure, einer Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure, zur Reaktion gebracht?* |
|  *…um Mehrfachnitrierungen zu bewirken, da Nitriersäure weniger reaktiv als* *Salpetersäure ist.* *… um Mehrfachnitrierungen zu vermeiden, da Methoxygruppen Aktivatoren darstellen.* *… um Mehrfachnitrierungen zu vermeiden, da Methoxygruppen einen (-M)-Effekt* *ausüben.* *… um Mehrfachnitrierungen zu vermeiden, da Nitriersäure weniger reaktiv als* *Salpetersäure ist.*  |

|  |
| --- |
| *3.3. Berechnen Sie Ihre Ausbeute in g und % der Theorie.* |
| *Masse Tara:\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**Masse Produkt:\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**Berechnung:*  |

|  |
| --- |
| *3.4. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt Ihres Produktes:* |

|  |
| --- |
| *3.5. Berechnen Sie die Rf-Werte.* |
| *Rf-Wert des Edukts:* *Rf-Wert des Produktes:*  |