

44. Österreichische Chemieolympiade

Bundeswettbewerb

Praktischer Teil

1. Juni 2018

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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | bp | / | rp | / | rpmax |
| 6 | Eine Synthese |  | / |  | / | 16 |
| 7 | Eine qualitative Analyse |  | / |  | / | 8 |
| 8 | 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)
* Sie dürfen dieses Aufgabenheft nicht auseinander nehmen.
* Nur die **Antworten in den Kästchen** werden bewertet.
* Wo **Berechnungen** verlangt sind („Berechnen Sie…“), 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.

**Planen Sie Ihre Arbeiten umsichtig.**

**Denken Sie insbesondere bei der Verwendung des Magnetrührers / der Heizplatte an die erforderlichen Temperaturen und in welcher Abfolge diese zu erreichen sind.**

Materialliste

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | vorgesehen für Aufgabe |
| 1 |  | Flasche mit Deionat | 6, 7, 8 |
| 1 |  | Küchenrolle | 6, 7, 8 |
| 1 |  | Edding | 6, 7, 8 |
| 1 |  | Pinzette | 6, 7, 8 |
| 1 |  | pH-Papier in Eprouvette | 7, 8 |
| 1 |  | Farbskala | 7, 8 |
| 1 |  | Abfallbecherglas 400mL | 7, 8 |
| 1 |  | Spatel klein | 7, 8 |
| 1 |  | Magnetrührer + Heizplatte | 7, 8 |
| 1 |  | Rührknochen | 7, 8 |
| 1 |  | Cryoständer | 6, 8 |
|  |  |  |  |
| 1 |  | Glasstab | 6 |
| 1 |  | Glasfritte | 6 |
| 1 |  | Eprouvette mit 5mL-Marke | 6 |
| 1 |  | Schale für Eisbad | 6 |
| 3 |  | Leere PPP | 6 |
| 2 |  | Eppi leer | 6 |
| 1 |  | DC-Platte Kieselgel | 6 |
| 1 |  | Marmeladenglas mit Laufmittel (10mL Ethylacetat) | 6 |
| 1 |  | Uhrglas mittelgroß | 6 |
| 1 |  | Petrischale mit Platznummer versehen | 6 |
| 3 |  | Kapillaren für DC in Baby-Schnappdeckelgläschen | 6 |
| 1 |  | 25mL Messkolben | 6 |
| 1 |  | Bleistift | 6 |
| 1 |  | Geodreieck | 6 |
| 1 | ⚫ | 100mL Erlenmeyerkolben mit 1,70 g Phenetidin | 6 |
| 1 | ⚫ | PE-Flasche mit 20mL Isopropanol | 6 |
| 1 | ⚫ | Schnappdeckelgläschen mit 1,4 g KOCN | 6 |
| 1 | ⚫ | 100mL PE-Flasche mit 50 mL Essigsäure 10% | 6 |
| 1 | ⚫ | Eppi mit Aceton „Ac“ (für DC) | 6 |
| 1 | ⚫ | Eppi mit Edukt „E“ (für DC in Aceton gelöst) | 6 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | vorgesehen für Aufgabe |
| 1 |  | Tüpfelraster | 7 |
| 5 |  | Zahnstocher | 7 |
| 1 |  | Eprouvette 12x100 + Stoppel | 7 |
| 1 |  | PPP „S“ Natriumsulfidlösung | 7 |
| 1 |  | PPP „Na“ Natronlauge | 7 |
| 1 |  | PPP „Ag“ Silbernitrat | 7 |
| 1 |  | PPP „Ba“ Bariumnitrat | 7 |
| 8 |  | Proben | 7 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 1 |  | Spatellöffel | 8 |
| 2 |  | Uhrgläser klein | 8 |
| 1 |  | 10mL Vollpipette | 8 |
| 1 | ⚫ | Eppi mit 3-5 Siedesteinchen „S“ | 8 |
| 1 |  | Peleusball | 8 |
| 3 |  | Erlenmeyerkolben 250mL | 8 |
| 1 |  | Stativ + Bürette | 8 |
| 1 |  | Eprouvette 16x160 | 8 |
| 1 |  | PPP leer „HNO3“ | 8 |
| 1 | ⚫ | 100mL Messkolben + Probe (Platznummer) | 8 |
| 1 | ⚫ | Plastikflasche mit Tropfverschluss mit 150mL ZnSO4 | 8 |
| 1 | ⚫ | Plastikflasche mit Tropfverschluss mit 200mL EDTA | 8 |
| 1 | ⚫ | Tropfflasche mit 10mL Sulfosalicylsäure | 8 |
| 1 | ⚫ | Schraubdeckelglas mit 20mL 1M HNO3 | 8 |
| 1 | ⚫ | Eppi mit Xylenolorangeindikator „X“ | 8 |
| 1 | ⚫ | Pulvergefäß mit 20g Natriumacetat „NaAc“ | 8 |
|  |  |
| **Zur gemeinsamen Verwendung im Saal** |
|  |  | Behälter mit Waschaceton |  |
|  |  | Saugflaschen |  |
|  |  | Wasserstrahlpumpen |  |
|  |  | Kanister mit entionisiertem Wasser -- Deionat |  |
|  |  | Eisvorrat |  |
|  |  | Waagen |  |
|  |  | Kofler-Heizbank |  |
|  |  | Fön |  |
|  |  | UV-LampeTrockenschrank |  |

Aufgabe 6 16 Punkte

Synthese eines Süßstoffs

Hintergrund:

Unter den Derivaten des Harnstoffs finden wir viele physiologisch und pharmazeutisch bedeutsame Substanzen. *p*-Phenetidin-Harnstoff („Dulcin“) hat die 200-fache Süßkraft von Saccharose und wurde daher oft in Kombination mit Saccharin zum Süßen verwendet. Wegen seiner gesundheitsschädlichen Eigenschaften ist es aber seit einigen Jahren in Europa und den USA nicht mehr zugelassen. Ziel dieser Aufgabe ist es, diesen Süßstoff durch die Umsetzung von *p*‑Phenetidin in essigsaurer Lösung mit Kaliumcyanat herzustellen.



Synthese des Rohproduktes:

* 1,70 g *p*-Phenetidin (4-Ethoxyanilin) befinden sich in einem 100 mL Erlenmeyerkolben.
* 50 mL Essigsäure (10% (*w*/*w*)) werden zum *p*-Phenetidin gegeben und mit dem Magnetrührer kurz und kräftig gerührt.
* 1,40 g Kaliumcyanat („K“) werden in 5 mL Wasser gelöst.
* Innerhalb von 7-10 min tropft man die Kaliumcyanat-Lösung zu. Dabei wird die Lösung mit dem Magnetrührer kräftig gerührt.
* Man rührt 15 min bei Raumtemperatur weiter.
* Im Anschluss stellt man den Kolben mit dem Synthesegemisch für 45 min in ein Eis-Wasser-Bad, wobei man gelegentlich mit dem Glasstab kräftig umrührt.
* Abschließend wird das feste Rohprodukt mit einer Glasfritte abgesaugt und portionsweise mit ca. 40 mL kaltem Wasser gewaschen.
* Eine kleine Menge des Rohproduktes wird für die DC-Analytik in ein leeres Eppi transferiert.

|  |
| --- |
| 6.1 Zeigen Sie das Rohprodukt der Saalaufsicht, die dies bestätigt. |
|  Rohprodukt war vorhanden: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ (Paraphe) |

**Aufarbeitung und Reinigung:**

* Das Rohprodukt wird aus Propan-2-ol umkristallisiert. Dafür wird der gereinigte Erlenmeyerkolben verwendet.
* Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und dann für 10 min in ein Eis-Wasser-Bad gestellt.
* Abschließend wird das Produkt mit der gereinigten Glasfritte abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen.
* Eine kleine Menge des Produktes wird für die DC-Analytik in ein leeres Eppi transferiert.
* Das Produkt wird auf die tarierte **Petrischale mit der Platznummer** gegeben und der Saalaufsicht zum Trocknen gegeben (80°C, ca. 20 Minuten).
* Holen Sie das getrocknete Produkt bei der Saalaufsicht nach 20 Minuten ab.

Auswertung und Reinheitskontrolle:

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

 Während der Trocknungszeit kann eine DC-Analyse durchgeführt werden.

 Das Rohprodukt (RP) und das gereinigte Produkt (P) werden jeweils in den Eppendorf-Reaktionsgefäßen mit Aceton (aus Eppi „Ac“) gelöst. Das Edukt (E) wurde bereits in Aceton 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 bezogen werden.

|  |
| --- |
| 6.2 Berechnen Sie Ihre Ausbeute in g und % der Theorie. |
|  *Masse Tara:\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Masse Produkt: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_* |

|  |
| --- |
| 6.3 Geben Sie den Schmelzpunkt Ihres Produktes an. |
|  |
| 6.4 Geben Sie die Rf-Werte an. |
| Rf-Wert Edukt: Rf-Wert Rohprodukt: Rf-Wert Produkt: |
| 6.5 Erläutern Sie kurz die Ursache für die unterschiedlichen Rf-Werte von Edukt und Produkt. |
|  |

|  |
| --- |
| 6.6 Kreuzen Sie alle zutreffenden Interpretationen des Dünnschichtchromatogramms an. Für falsches Ankreuzen werden Punkte abgezogen, es gibt für 6.6 in Summe jedoch keine Minuspunkte. |
|

|  |  |
| --- | --- |
|  | Zwei Substanzflecken beim RP bedeuten, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist. |
|  | Zwei Substanzflecken beim RP lassen auf eine gute Ausbeute schließen. |
|  | Zwei Substanzflecken beim RP könnten auf eine Verunreinigung durch ein Nebenprodukt hindeuten. |
|  | Zwei Substanzflecken beim RP könnten auf eine Verunreinigung durch ein Edukt hindeuten. |
|  | Zwei Substanzflecken beim RP und ein Substanzfleck beim P deuten darauf hin, dass ein weiterer Reaktionsumsatz während der Aufarbeitung stattgefunden hat. |
|  | Zwei Substanzflecken beim RP und ein Substanzfleck beim P deuten darauf hin, dass die Verunreinigung während der Aufarbeitung eliminiert wurde. |

 |

Aufgabe 7 8 Punkte

Eine qualitative Analyse

Sie haben 8 flüssige Proben erhalten. Dabei kann es sich um wässrige Lösungen von Salzen oder Säuren oder um Reinstoffe handeln. Vier Proben sind die Lösung eines Salzes mit Natrium als Kation.

**Zur Verfügung stehen:**

|  |  |
| --- | --- |
| * Natriumsulfid-Lösung (0,1 M) - „**S**“
* Natronlauge (2M) - „**Na**“
* Silbernitratlösung (0,1 M) – „**Ag**“
* Bariumnitratlösung (0,1 M) – „**Ba**“
 | * pH-Papier
* 1 leere Eprouvette 12x100 m. Stoppel
* Zahnstocher
* Tüpfelraster
 |

|  |
| --- |
| Füllen Sie die Tabelle gemäß Ihren Analyseergebnissen aus. |
|  | Formel | Begründung |
| 1 |  |  |
| 2 |  |  |
| 3 |  |  |
| 4 |  |  |
| 5 |  |  |
| 6 |  |  |
| 7 |  |  |
| 8 |  |  |

Aufgabe 8 16 Punkte

Quantitative Analyse:
Bestimmung von Eisen und Aluminium in einer Probe

Es ist durch komplexometrische Titration möglich, Fe3+ und Al3+ nebeneinander in einer Probe zu bestimmen. Dabei wird Fe3+ bei *pH* = 2 - 3 direkt mit EDTA titriert. Dann wird das Al3+ mit EDTA im Überschuss komplexiert und dieser Überschuss wird bei *pH* = 5 - 6 mit Zn2+ zurücktitriert. Die genaue Zn2+ - Konzentration ist zuvor zu ermitteln.

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

Sollte das ausgegebene Natriumacetat „NaAc“ zu wenig sein, so kann pro Arbeitsplatz ohne Punkteabzug **eine** Nachfüllung bezogen werden.

**Entsorgung**: Alle Lösungen können in den Ausguss entsorgt werden.

A. Bestimmung der genauen Zinksulfat-Konzentration

10,00 mL ZnSO4-Lösung werden mit 40 mL (2 RG voll) Deionat und 1 mL (PPP) 1M Salpetersäure versetzt. Durch Zugabe eines Löffels NaAc wird ein *pH* von 5 – 6 eingestellt und nach Zugabe einer Spatelspitze Xylenolorange – Indikatorverreibung („X“) wird mit EDTA - Lösung (*c* = 0,0500 mol/L) von Violettrot nach Gelb titriert („*V*Zn“).

B. Bestimmung der Fe3+-Konzentration

Nach dem Auffüllen der Probe werden 10,00 mL Lösung entnommen und im Titrierkolben mit ca. 20 mL (RG voll) Deionat versetzt. Der *pH* ist mit 1 M Salpetersäure (PPP) tropfenweise auf einen Wert von 2 bis 3 einzustellen. Dann versetzt man mit einigen Tropfen Sulfosalicylsäure - Indikator und titriert mit EDTA (*c* = 0,0500 mol/L) von Tiefviolett nach Hellgelb. Kurz vor dem Endpunkt („*V*Fe“) muss **sehr langsam** titriert werden! Es darf im Hinblick auf den nächsten Schritt (C) **nicht übertitriert** werden!

C. Bestimmung der Al3+-Konzentration

Die austitrierte Probe von (B) wird mit 30,00 ml EDTA (aus der Bürette – auf **Nachlauf** aufpassen) sowie 3 mL (PPP) 1 M Salpetersäure und 1-2 Siedesteinchen versetzt und für 30 Minuten zum Sieden gebracht, dabei wird der Kolben mit einem Uhrglas abgedeckt. Es ist für **zwei Kolben** Platz auf der Heizplatte! Zur heißen Lösung gibt man portionsweise festes Natriumacetat, bis der *pH* zwischen 5 und 6 liegt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Xylenolorange‑Indikatorverreibung („X“) wird die noch warme Lösung mit der Zinksulfat-Lösung von Gelb nach Orangerot titriert („*V*Al“).

Tipp: Den Farbumschlag sieht man **von der Seite** besser.

|  |
| --- |
| 8.1 Geben Sie Ihre Titrationsvolumina an. |
| „VZn“ =  | „VFe“ =  | „VAl“ =  |
| 8.2 Berechnen Sie die Konzentrationen. |
| c(Zn2+) =  | c(Fe3+) =  | c(Al3+) =  |
|  |