

48. Österreichische Chemieolympiade Bundeswettbewerb

Praktischer Teil 27. Mai 2022

.....
Name

.....
Platz Nr.

	$r_{p_{\max}}$
8 Qualitative Analyse	8
9 Synthese von Paracetamol	16
10 Quantitative Analyse und Photometrie mit Kupfer	16
	40

Stücklisten – Auf Ihrem Arbeitsplatz finden Sie

für Aufgabe 8

- 1 Ammoniaklösung (2 M) – „Am“
- 1 Cryo-Ständer
- 6 leere Eprouvetten 12 x 120, davon eine mit Stoppel
- 6 leere Plastikpasteurpipetten
- 1 Natriumsulfidlösung (0,1 M) - „S“
- 8 PPP mit Proben
- 1 Silbernitratlösung (0,1 M) – „Ag“
- 1 Streifen pH-Papier mit Farbskala
- 1 Tüpfelraster
- 5 Zahnstocher

für Aufgabe 9

- 2,73 g 4-Aminophenol „AP“ im Schraubdeckelglas
- wenig 4-Aminophenol „E“ in Eppi
- 1 Bleistift
- 1 Cryo-Ständer
- 1 DC-Kammer (Olivenglas)
- 1 DC-Platte (auf Anfrage eine zweite)
- 1 Eisen(III)-nitrat - Lösung (0,1 M) in PPP „Fe“
- 2 Eppi leer, eines davon Ersatz
- 1 Erlenmeyerkolben 100 mL
- 1 Ethanol („Et“) aus PPP
- 3,8 g Ethansäureanhydrid „EA“ im Reagenzglas
- 1 Geodreieck
- 1 Glasfritte
- 1 Glasstab
- 1 Ivalal („I“) aus Eppi (*2 Tabletten zu je 10 mg Wirkstoff gelöst in 30 mL EtOH*)
- 4 Kapillaren in einem RG
- 1 leere Epruvette 12 x 120
- 2 leere PPP
- 1 Magnetrührer heizbar
- 1 Magnetrührstäbchen + Magnetfischfänger
- 1 Mexalen („M“) aus Eppi (*1 Tablette, 500 mg Wirkstoff gelöst in 0,5 L EtOH*)
- 1 Plastikschaale für Eis-Wasser-Bad (klein)
- 1 Spatel groß
- 1 Spatel klein
- 1 Thermometer

für Aufgabe 10

- 1 Ammoniak 25% 10 mL
- 1 Becherglas 100 mL
- 1 Bürette eingespannt auf Stativ
- 1 KI Lösung 10%, ca 70 mL in Braunglasfl.
- 1 KIO₃-Lösung (c = 1/60 mol/L), Fläschchen mit ca. 50 mL
- 1 Küvette Kunststoff d = 1cm
- 1 Maßkolben 100 mL mit Probe und Platznummer
- 3 Natriumhydrogencarbonat, Eppi mit je 1g „NA“
- 1 Natriumthiosulfat 100 mL mit Platznummer „NAS“
- 1 Peleusball
- 1 Plastikpasteurpipette leer
- 1 Schwefelsäure, 1 M Fläschchen mit ca. 70 mL
- 1 Stärkelösung 10 mL „St“ in Fläschchen mit Tropfer
- 1 Titrierkolben (250 mL Erlenmeyer Weithals)
- 1 Vollpitte 10,00 mL

ebenfalls am Platz, für mehrere Aufgaben:

- 1 Abfallglas
- 1 Küchenrolle
- 1 Markierstift
- 1 Messzylinder 10 mL (Kunststoff)
- 1 Pinzette
- 2 Uhrgläser, eines davon mit Platznummer
- 1 Wasser entionisiert, Spritzflasche

im Saal:

Aceton (Waschaceton) - Behälter
Eisvorrat
Kanister mit entionisiertem Wasser – Deionat
Laufmittelgemisch, zwei Behälter á 100mL
Sammelgefäß für Schwermetallabfälle
einige Saugflaschen an Wasserstrahlpumpen mit Gukos

am Gang vor dem Saal

- 2 Kofler-Heizbänke
- 2 Photometer + je 1 Küvette mit Deionat (Blank)
- 2 Trockenschränke
- 2 UV-Lampen
- 2 Waagen

Qualitative Analyse

Sie haben 8 Proben erhalten. Dabei kann es sich um wässrige Lösungen von Salzen oder Säuren oder um Reinstoffe handeln. Drei Proben enthalten Kalium als Kation, eine Probe enthält das Element Barium. Sollte bei einer festen Probe eine vollständige Lösung in Wasser nicht möglich sein, dann wartet man nach dem Lösungsversuch, bis sich der Feststoff in der Epruvette abgesetzt hat, und verwendet für die Analytik nur die überstehende Lösung.

Zur Verfügung stehen:

- Natriumsulfid-Lösung (0,1 M) - „S“
- Silbernitratlösung (0,1 M) - „Ag“
- Ammoniaklösung (2 M) - „Am“
- 6 leere Plastikpasteurpipetten
- pH-Papier
- 6 leere Epruvetten
- Stoppel
- Tüpfelraster

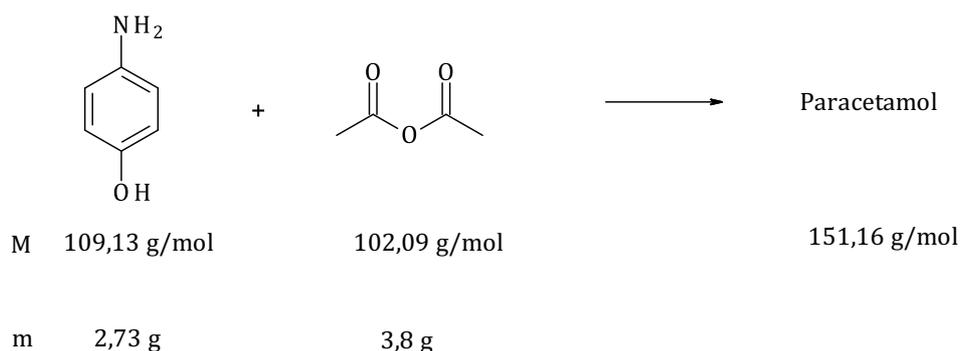
Geben Sie hier Ihre Analysenergebnisse bekannt:

Proben-Nr.	Kation	Anion
1	H_3O^+ 2 bp	NO_3^- 2 bp
2	K^+ 1 bp	I^- 2 bp
3	Pb^{2+} 2 bp	NO_3^- 2 bp
4	Fe^{3+} 2 bp	SO_4^{2-} 3 bp
5	Zn^{2+} 2 bp	Cl^- 2 bp
6	K^+ 1 bp	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 2 bp
7	K^+ 1 bp	CO_3^{2-} 2 bp
8	Ba^{2+} 2 bp	OH^- 2 bp

Synthese von Paracetamol

Hintergrund:

Paracetamol ist ein gebräuchlicher analgetischer und antipyretischer Wirkstoff und wird bei leichten bis mäßig starken Schmerzen und Fieber verabreicht. Die durchzuführende Synthese geht von 4-Aminophenol aus, das mit Ethansäureanhydrid zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Nach der Synthese wird die Reinheit dieses Produktes dünnschichtchromatographisch (DC) untersucht. Gleichzeitig wird überprüft, ob die Medikamente „Ivadal“ und „Mexalen“ den Wirkstoff Paracetamol enthalten.



Synthese des Rohproduktes:

Für die DC befinden sich bereits einige Kristalle des Edukts 4-Aminophenol im Eppi („E“).

2,73 g 4-Aminophenol aus dem Schraubdeckelglas („AP“) werden quantitativ in den 100 mL-Erlenmeyerkolben überführt. 8 mL Wasser und ein Magnetrührstäbchen werden zugegeben. Die Suspension wird gerührt und mit einer PPP werden langsam 3,8 g Ethansäureanhydrid zugetropft. Das Rg „EA“ enthält genau diese Masse; gießen Sie das Ethansäureanhydrid zuvor in das mittlerweile leere Schraubdeckelglas „AP“.

Der Inhalt des Erlenmeyerkolbens wird auf dem Magnetrührer unter Rühren auf 80°C erhitzt – Kontrolle mit dem Thermometer, Rückflusskühlung! Die Lösung wird klar. Wenn die Temperatur erreicht ist, verbleibt der Erlenmeyer noch ca. 10 Minuten bei dieser Temperatur, wobei weiter gerührt wird.

Dann kühlt man den Erlenmeyerkolben auf Raumtemperatur ab und stellt ihn anschließend 10 Minuten ins Eis-Wasser-Bad. Das Rohprodukt wird über die Glasfritte abgesaugt und mit 5-6 mL kaltem Wasser nachgewaschen. (Hinweis: Löslichkeit von Paracetamol 14 g/L bei 20°C)

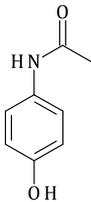
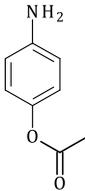
Aufarbeitung und Reinigung:

Das Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert. Dafür wird der inzwischen wieder gereinigte und getrocknete (Wasser, Aceton, Küchenrolle) 100 mL Erlenmeyerkolben verwendet. Zum Umkristallisieren auf dem Magnetrührer werden ca. 15–20 mL Wasser verwendet.

Die in der Hitze farblose Lösung wird auf Raumtemperatur gekühlt, bis die Kristallisation beginnt. Sollte diese nicht einsetzen, kann mit dem Glasstab an der Wand des Erlenmeyerkolbens gekratzt werden. Anschließend wird im Eisbad ca. 10 min gekühlt und schließlich das Produkt über die gereinigte und mit Küchenrolle getrocknete Glasfritte abgesaugt.

Transferieren Sie das Produkt auf das tarierte Uhrglas (Masse angeben!) und geben Sie es der Laboraufsicht, die es in den Trockenschrank (105°C) stellt. Verlangen Sie nach 30 min Ihr Produkt zurück.

Entnehmen Sie zum gegebenen Zeitpunkt zwei Proben Ihres Produktes: eine winzige für die DC (leeres Eppi) und eine etwas größere für eine Reaktion mit Eisen(III)-nitrat (leere Epruvette). Lösen Sie letztere in der Epruvette mit Wasser und versetzen Sie sie mit Eisen(III)-nitrat.

<i>9.1 Zeigen Sie das Produkt und dessen Masse bei der Waage der Laboraufsicht zur Bestätigung.</i>			
Masse Tara + Produkt:	24,01 g	bestätigt _____ (Laboraufsicht)	2 bp
Masse Tara:	21,04 g		
Masse Endprodukt:	2,97 g		0-27 bp
Wenn $2,84 \text{ g} \leq m_p \leq 3,78 \text{ g} \rightarrow 27 \text{ bp}$		sonst: $\text{bp} = 27 \cdot \left(\frac{m_p}{2,84}\right)$;	
Aussehen des Produktes			0-3 bp
<i>9.2 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von Paracetamol sowie die eines möglichen Nebenproduktes.</i>			
Paracetamol		Nebenprodukt	
			2 bp
<i>9.3 Ihre Beobachtung bei der Reaktion mit Eisen(III)-nitrat...</i>			
	Blaufärbung		2 bp
<i>9.4 Ihre Interpretation dieser Beobachtung hinsichtlich der oben gezeichneten Konstitutionsformeln... (... zeigt ..., ... bestätigt ..., ...)</i>			
	bestätigt, dass Paracetamol N-acetyliert ist, da noch ein Phenol vorliegt		2 bp

Schmelzpunkte und Ausbeute:

Bestimmen Sie die Ausbeute und den Schmelzpunkt.

9.5 Geben Sie die theoretische Ausbeute sowie Ihre Ausbeute in g und % der Theorie an.			
$\text{theor. Ausb.: } m = 2,73 \cdot \frac{151,16}{109,13} = 3,78 \text{ g (Acetanhydrid ist im Überschuss)}$			
$\text{Eigene Ausbeute in \%} = \frac{m_p}{3,78} \cdot 100 = \dots \%$			2 bp
9.6 Geben Sie den Schmelzpunkt Ihres Produkts an. Zeigen Sie die Bestimmung des Schmelzpunktes direkt auf der Kofler-Heizbank der Laborsaufsicht.			
Schmelzpunkt	170°C	bestätigt _____ (Laborsaufsicht)	0-3 bp

DC-Analytik:

Die DC-Analyse kann während der Trocknungszeit durchgeführt werden. Lösen Sie das Edukt (Eppi „E“) vorerst in 0,25 mL EtOH. Lösen Sie auch das gereinigte Produkt in EtOH (PPP „Et“). Die Medikamente – Ivaldal (Eppi „I“) und Mexalen (Eppi „M“) wurden bereits in Ethanol gelöst. Es werden vier Substanzflecken auf der DC-Platte aufgetragen. Die Kapillaren fassen ein Volumen von 5 µL.

Es wird in üblicher Weise eine DC-Platte bereitet und entwickelt. Als Laufmittel wird Heptan : Ethylethanoat : Ethanol = 10:45:6 (V/V) verwendet. Von den beiden Lösungen der Medikamente werden 1-3 µL auf der DC-Platte aufgetragen. Geben Sie die entwickelte und in bekannter Weise ausgewertete DC der Laborsaufsicht ab, beschriften Sie dazu die DC-Platte am oberen, rechten Rand mit Ihrer Platznummer.

Betrachten Sie die erste DC eher als Versuch; Sie können ohne Punkteabzug eine (!) weitere DC-Platte von der Laborsaufsicht anfordern und eine zweite DC durchführen.

9.7 Geben Sie folgende R _F -Werte an:			
R _F -Wert des Edukts:	0,59	R _F -Wert des Produkts:	0,56
DC-Beurteilung:			3 bp
2 Linien, Beschriftung			2 bp
Fleckengröße, Qualität & Kennzeichnung der Flecken			5 bp
9.8 Wählen Sie die korrekten Aussagen zur Analytik der untersuchten Medikamente, basierend auf Ihrer DC-Analytik.			
Mexalen enthält Paracetamol:	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	(ja)
Ivaldal enthält Paracetamol:	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	(nein) 2 bp

Quantitative Analyse und Photometrie mit Kupfer

Messing ist eine Kupferlegierung mit bis zu 40 % Zink. Es wurden 0,500 g eines Messingblechs in Säure aufgelöst. Die Oxidationsprodukte befinden sich nun als Ihre Probe im Messkolben – unter anderem als Cu^{2+} .

In Teil 1 ist Ihre Aufgabe die Bestimmung der Kupferkonzentration und damit des Massenanteils von Kupfer in der aufgelösten Messingprobe.

In Teil 2 ist Ihre Aufgabe mit Hilfe der Cu-Konzentration aus Teil 1 den Extinktionskoeffizienten eines Komplexes photometrisch zu ermitteln.

Zur Volumsmessung stehen Ihnen zur Verfügung: Bürette, Messkolben (in welchem die Probe ist), Messzylinder. **Überlegen Sie für die gesamte Aufgabe 10, ob Reinigungs- und/oder Konditionierungsschritte erforderlich sind!**

Teil 1: Analyse einer Messing-Legierung

Erklärungen zur Titration

Kupfer(II)-Ionen reagieren in saurer Lösung mit Iodid-Ionen unter Ausscheidung von Iod, wobei das Kupfer gleichzeitig zu Kupfer(I) reduziert wird (**Glg. 1**). Da Kupfer(I)-iodid in Wasser schwer löslich ist, fällt es als schmutzigweißer Niederschlag aus, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion nach rechts verschoben wird.

Das ausgeschiedene Iod wird mit einer gestellten Thiosulfatlösung titriert. Da hierbei Iod verbraucht und Iodid gebildet wird, verlagert sich das Gleichgewicht weiter nach rechts (**Glg. 2**). Wegen der Titration mit Thiosulfat muss zwar in deutlich saurer Lösung gearbeitet werden, die Säurekonzentration sollte aber doch eher gering sein. Die Säure löst nämlich Anteile des Kupfer(I)-iodids und die Kupfer(I)-Ionen katalysieren die Oxidation des in der Lösung vorhandenen Iodwasserstoffs durch den Luftsauerstoff (**Glg. 3**). Das entstehende Kupfer(I)-sulfat reagiert auch noch unter Disproportionierung zu Kupfer und Kupfer(II)-sulfat (**Glg. 4**). Als Folge von Glg. 3 werden während und am Ende der Titration laufend Iodspuren ausgeschieden. Die fertig titrierte Probenlösung wird dadurch immer wieder blau verfärbt, was einen zu hohen Verbrauch ergibt. Unterdrücken lässt sich diese Erscheinung, indem man unter einer Schutzgasatmosphäre aus CO_2 arbeitet und so den Sauerstoffeinfluss unterdrückt. Das CO_2 -Gas erzeugt man durch Zersetzung von Natriumhydrogencarbonat in überschüssiger Schwefelsäure (**Glg. 5**).

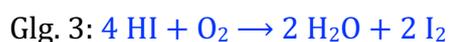
10.1 Stellen Sie abgestimmte (Ionen)gleichungen für die im Text beschriebenen Reaktionen auf (Glg. 1 – Glg.5).



1 bp



1 bp



1 bp

Glg. 4: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{CuSO}_4$	1 bp
Glg. 5: $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $2 \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$	1 bp

Arbeitsvorschrift – Bestimmung der Thiosulfat-Konzentration („Stellen des Titers“)

Pipettieren Sie 10,00 mL der Kaliumiodat-Lösung ($c = 1/60 \text{ mol/L}$) in den Titrierkolben. Verdünnen Sie mit dest. Wasser, setzen Sie 10 mL 1 M Schwefelsäure sowie 10 mL 10% Kaliumiodid-Lösung zu. Titrieren Sie mit der Thiosulfatlösung („NAS“) bis die Lösung hellgelb erscheint. Geben Sie dann einige Tropfen Stärkelösung dazu und titrieren Sie bis zum völligen Verschwinden der Farbe. Es ist sinnvoll, die Titration zwei- bis dreimal durchzuführen.

<i>10.2 Geben Sie Ihr Titrationsvolumen (Natriumthiosulfat Lösung) an.</i>	
$V = 11,0 \text{ mL}$	0 - 16 bp
$\Delta V \leq 0,2 \text{ mL} \rightarrow 16 \text{ bp}, \Delta V > 0,6 \text{ mL} \rightarrow 0 \text{ bp}, \text{sonst bp} = 16 \cdot \left(1 - \frac{ \Delta V - 0,2}{0,4}\right)$	
<i>10.3 Wie lautet die Ionengleichung von Kaliumiodat mit Kaliumiodid in Gegenwart von Schwefelsäure?</i>	
$6 \text{H}^+ + \text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	1 bp
<i>10.4 Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration Ihrer Thiosulfatlösung.</i>	
$n(\text{IO}_3^-) = 1/60 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ mL} = 1/6 \text{ mmol}$ $6 \cdot n(\text{IO}_3^-) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1,00 \text{ mmol}$ $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1,00 \text{ mmol}/11,0 \text{ mL} = 0,0909 \text{ mol/L}$	2 bp

Arbeitsvorschrift

Füllen Sie die Probe im Maßkolben in der üblichen Weise mit Deionat auf, entnehmen Sie voll Zuversicht und frohen Mutes ein 20,00 mL Aliquot und überführen Sie es in den Titrierkolben. Verdünnen Sie mit Deionat auf ca. 100 mL, setzen Sie dann 10 mL 1 M Schwefelsäure und **danach** langsam 1 g Natriumhydrogencarbonat (Eppi) zu.

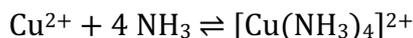
Nach Zusatz von 10 mL 10% Kaliumiodid-Lösung lässt man ca. 5 Minuten zur vollständigen Iodausscheidung stehen, wobei man den Kolben mit einem Uhrglas (das ohne Platznummer) bedeckt. Danach titriert man mit der Natriumthiosulfat-Lösung unter dauerndem Umschwenken, bis die Lösung hellgelb erscheint. Nach Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung wird – wegen der Gleichgewichtseinstellung langsam – weitertitriert, bis die blaue Lösung farblos (plus schmutzig-weißer Niederschlag) erscheint. Es ist sinnvoll, die Titration zwei- bis dreimal durchzuführen.

Cu-haltige Lösungen sind in ein Sammelgefäß zu entsorgen.

<i>10.5 Geben Sie Ihr Titrationsvolumen (Natriumthiosulfat Lösung) an.</i>	
$V = 12,0 \text{ mL}$	0 - 20 bp
$\Delta V \leq 0,2 \text{ mL} \rightarrow 20 \text{ bp}, \Delta V > 0,6 \text{ mL} \rightarrow 0 \text{ bp}, \text{sonst bp} = 20 \cdot \left(1 - \frac{ \Delta V - 0,2}{0,4}\right)$	
<i>10.6 Berechnen Sie die Stoffmenge an Cu^{2+} in dem 20 mL Aliquot.</i>	
$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0909 \text{ mol/L} \cdot 12,0 \text{ mL} = 1,091 \text{ mmol}$	
$2 \cdot n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{I}_2) = 2 \cdot (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	
$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1,091 \text{ mmol}$	2 bp
<i>10.7 Berechnen Sie den Massenanteil von Kupfer ($M_R = 63,55$) in der Legierung.</i>	
$n(\text{Cu}^{2+}) \text{ im Messkolben: } 5 \cdot 1,091 \text{ mmol} = 5,46 \text{ mmol}$	
$m(\text{Cu}^{2+}) = 347 \text{ mg}$	
$w(\text{Cu}) = 69,4\%$	2 bp
<i>10.8 Geben Sie die Stoffmengenkonzentration von Cu(II) in der aufgefüllten Probelösung an.</i>	
$c(\text{Cu}^{2+}) = 0,0546 \text{ mol/L}$	1 bp

Teil 2: Bestimmung des Extinktionskoeffizienten eines Komplexes

Ziel der Aufgabe ist es, den Extinktionskoeffizienten ε von Tetraamminkupfer(II) zu bestimmen. Der Komplex wird aus Cu^{2+} und Ammoniak hergestellt:



Ausgegangen wird von der Probelösung aus Teil 1, deren Stoffmengenkonzentration durch die Titration schon bekannt sein sollte. Sollten in Teil 1 kein Ergebnis erhalten haben, rechnen Sie mit $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,0600 \text{ mol/L}$ weiter.

Arbeitsvorschrift

Transferieren Sie den Rest Ihrer Probelösung aus dem Maßkolben in ein trockenes Becherglas. Reinigen Sie den Maßkolben und pipettieren Sie wieder 20,00 mL ihrer Probe hinein. Setzen Sie ca. 5 mL 25% Ammoniak zu, füllen Sie mit Deionat auf 100 mL auf und homogenisieren Sie. Füllen Sie etwas von der Probe in eine Küvette ($d = 1 \text{ cm}$) und messen Sie die Extinktion bei $\lambda = 622 \text{ nm}$. Als Leerwert (Blank) verwenden Sie eine Küvette mit Deionat, die beim Photometer steht und dort verbleibt.

Sollten Sie länger als 7 min beim Photometer arbeiten, kann die Laboraufsicht Sie vom Photometerplatz verweisen.

<i>10.9 Geben Sie die Stoffmengenkonzentrationen Ihrer Verdünnung an.</i>	
$c(\text{Cu}^{2+}) = 0,0109 \text{ mol/L}$	1 bp
<i>10.10 Geben Sie Ihre gemessene Extinktion an.</i>	
$A = 0,5123$	0 - 5 bp
<i>10.11 Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten ε.</i>	
$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$ $\varepsilon = \frac{0,5123}{0,0109 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,1 \text{ dm}} = 470 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^2} \cdot \frac{100 \text{ dm}^2}{1 \text{ m}^2} = 47000 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$	1 bp

