



Leibniz-Institut für die Pädagogik der
Naturwissenschaften
an der Universität Kiel
PD Dr. Sabine Nick



Didaktik der Chemie
Olshausenstraße 62
D-24098 Kiel
Telefon +431-880-3168
Fax: +431-880-5468
Tel. S. Nick: +431-880-3116
email: nick@ipn.uni-kiel.de
email: barfknecht@ipn.uni-kiel.de

September 2008/bf

Auswahlverfahren zur ChemieOlympiade 2009

Aufgaben 2. Runde

Abgabe über die Schule beim Länderbeauftragten. Abgabetermine und Liste der Länderbeauftragten unter www.icho.de

Die Auswahl der Mannschaft für die ChemieOlympiade, die vom 18. bis 27. Juli 2009 in Cambridge (Großbritannien) stattfinden wird, erfolgt in vier Runden. In der ersten und zweiten Runde werden Aufgaben zu Hause gelöst, zur dritten Runde treffen sich Schülerinnen und Schüler im Frühjahr 2009 zu einem Auswahlseminar. Hier stehen Vorträge und Übungen im Vordergrund. Sie lernen dabei Schülerinnen und Schüler aus anderen Bundesländern kennen, daneben informieren ehemalige Teilnehmer/innen über die ChemieOlympiade und das Chemiestudium. Es werden zwei theoretische Klausuren von jeweils 5 Stunden Dauer geschrieben. Die Teilnehmer/innen der dritten Runde haben die Möglichkeit an Praktika in Industrie und Universitäten teilzunehmen.

Die besten Fünfzehn der dritten Runde kommen später für eine Woche nach Kiel ins IPN zur vierten Runde. Hier steht ein Labor zur Verfügung, in dem experimentiert wird. Es werden eine theoretische und eine praktische Klausur geschrieben. Für die dritte und vierte Runde werden die Reisekosten ersetzt, Verpflegung und Unterkunft gestellt.

Aus den 6 Besten der vierten Runde werden die vier Teilnehmer/innen der Olympiade ausgewählt. Letztere nehmen durch ihre Qualifikation am Auswahlverfahren zur Aufnahme in die Studienstiftung des Deutschen Volkes teil. Die Teilnahmebedingungen sind die gleichen wie in der ersten Runde (Geburtsdatum später als 1. Juli 1989) mit dem Zusatz, dass Schüler/innen, die im Sommersemester 2009 ein Studium aufnehmen, nicht an der IChO und damit auch nicht mehr an der dritten Runde teilnehmen können. Wehr- bzw. Ersatzdienst fallen nicht unter diese Regelung.

In allen Runden werden keine korrigierten Lösungen zurückgegeben!

Als beste Vorbereitung für die dritte Runde sollte man sich Sicherheit im Umgang mit Stöchiometrie, der Nernstschen Gleichung, Säure/Base-, (pH)- und Gleichgewichtsberechnungen aneignen. Die Aufgaben der vergangenen Auswahlrunden sind unter www.icho.de erhältlich.

Die Aufgaben der zweiten Runde sind so abgefasst, dass Sie auch dann weiterkommen können, wenn Sie nicht alle Aufgaben vollständig gelöst haben.

Es werden jedoch nur solche Lösungen korrigiert, die die folgenden Angaben enthalten:

1. Name, Adresse, Telefonnummer, Geburtsdatum, Klasse (Schuljahrgang) und wenn vorhanden Email der Teilnehmerin/ des Teilnehmers.
2. Name der Schule (mit Telefonnummer) und der Fachlehrerin/ des Fachlehrers mit Adresse.

Bitte benutzen Sie hierfür den Vordruck auf unserer Webseite (www.icho.de) unter „Landesbeauftragte“.

Die Benachrichtigung über die Teilnahme an der dritten Runde erfolgt Ende Januar 2009. Weitere Informationen finden sich auch im Internet auf den Seiten des Fördervereins Chemie-Olympiade (www.fcho.de), in dem sich ehemalige Teilnehmer/innen zusammengeschlossen haben.

Aufgabe 2–1 Verteilungen einer organischen Säure

Viele organische Säuren lösen sich teilweise in aromatischen Lösungsmitteln. Dabei bilden sich Dimere und höhere Aggregate, wobei letztere im Folgenden außer Acht gelassen werden sollen. Die Dimerisierungskonstante einer Säure HA beträgt in Toluol $K_{\text{Dim}} = 16,4$.

a) *Zeigen Sie am Beispiel von Essigsäure an Hand einer Zeichnung, wie Sie sich die Dimeren vorstellen. Geben Sie den Grund für die Bildung von Dimeren an!*

Es werden drei Lösungen von je 5,5 mg der Säure HA in 500 mL Toluol für die weiter unten beschriebenen Versuche hergestellt.

b) *Berechnen Sie den Dimerisierungsgrad $\beta = \frac{c((\text{HA})_2)}{c_0(\text{HA})}$ in diesen Lösungen.*

Geben Sie an, welche Folgerungen Sie für die weiteren Rechnungen aus der Größe von β ziehen.

Je eine der drei Lösungen wird mit

- i) 250 mL Salzsäure ($c = 1,000 \text{ mol/L}$)
- ii) 250 mL Natronlauge ($c = 1,000 \text{ mol/L}$)
- iii) 250 mL demineralisiertem Wasser

ausgeschüttelt.

c) *Berechnen Sie den Massenanteil der gesamten Säure HA (in %), der durch das Ausschütteln aus der organischen Phase entfernt wurde.*

Verwenden Sie bei i) und ii) sinnvolle Vereinfachungen und begründen Sie sie.

Der zugehörige Verteilungskoeffizient der Säure HA zwischen Toluol und Wasser beträgt ($K_{\text{Verteilung}} = \frac{c(\text{HA})_{\text{Tol}}}{c(\text{HA})_{\text{Was}}} = 2$)

- d) Wie oft muss die toluolische Lösung mit 250 mL Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) ausschüttelt werden, um insgesamt mehr Säure HA aus der organischen Phase zu extrahieren als mit einem Mal Ausschütteln mit demineralisiertem Wasser?

(Gehen Sie hier unabhängig von Ihren Ergebnissen in b)i) und b)iii) davon aus, dass mit einem Mal Ausschütteln mit Salzsäure 21 %, mit einem Mal Ausschütteln mit demineralisiertem Wasser 76 % der Säure HA aus der organischen Phase entfernt werden.)

$$pK_s(\text{HA}) = 2,97, M(\text{HA}) = 152,15 \text{ g/mol}$$

Aufgabe 2-2 Verbindung gesucht!

Eine wässrige Lösung eines Salzes der Zusammensetzung A wird zu einer wässrigen Lösung eines Salzes der Zusammensetzung B gegeben. Dabei fällt ein weißes Produkt C aus, welches abfiltriert und bei 100°C getrocknet wird. Produkt C löst sich nicht in verdünnter Essigsäure. Die Lösungen A und B zeigen folgende Reaktionen:

- i) Lösung A ergibt mit Schwefelsäure einen weißen Niederschlag.
- ii) Wird dieser Niederschlag (i) abfiltriert und das Filtrat mit gesättigter Strontiumchlorid-Lösung versetzt, entsteht wiederum ein weißer Niederschlag.
- iii) Lösung A ergibt einen positiven Nachweis mit Zink/Lunges Reagenz.
- iv) Wird Lösung A mit Natronlauge und Zink versetzt und etwas erwärmt, färbt sich ein über der Lösung befindliches angefeuchtetes pH-Papier blau.
- v) Wird Lösung A mit gesättigter Eisen(II)sulfat-Lösung versetzt und diese Lösung anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so entsteht an der Grenzfläche ein braun gefärbter Ring.
- vi) Lösung B ergibt mit Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag.
- vii) Lösung B entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung.
- viii) Bei der Reaktion (vii) wird ein Gas freigesetzt, welches mit Bariumhydroxid-Lösung einen weißen Niederschlag ergibt.
- ix) Bei der Reaktion von Lösung B mit konzentrierter Natronlauge entsteht ein Gas mit einem stechenden Geruch, dessen Lösung in Wasser mit Phenolphthalein eine rosa Färbung ergibt.

Der Niederschlag, der bei der Reaktion von A mit B entstanden ist, wird einer Elementaranalyse unterzogen, bei der nur der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt wird. Ergebnis: C: 16,41 %, H: 1,39 %, N: 0,11%.

- a) Welches Produkt ist bei der Reaktion von A mit B entstanden? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von A mit B unter Bildung von C!
- b) Überprüfen Sie das Ergebnis der Elementaranalyse, indem Sie den theoretischen Massenanteil von C, H und N berechnen. Geben Sie alle Rechenschritte an!
- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen i – ix!

Das Produkt C wird einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen, bei der die Masse von C als Funktion der Temperatur gemessen wird. Beim Aufheizen bis 750 °C werden 3 Massestufen beobachtet (Abb. 1).

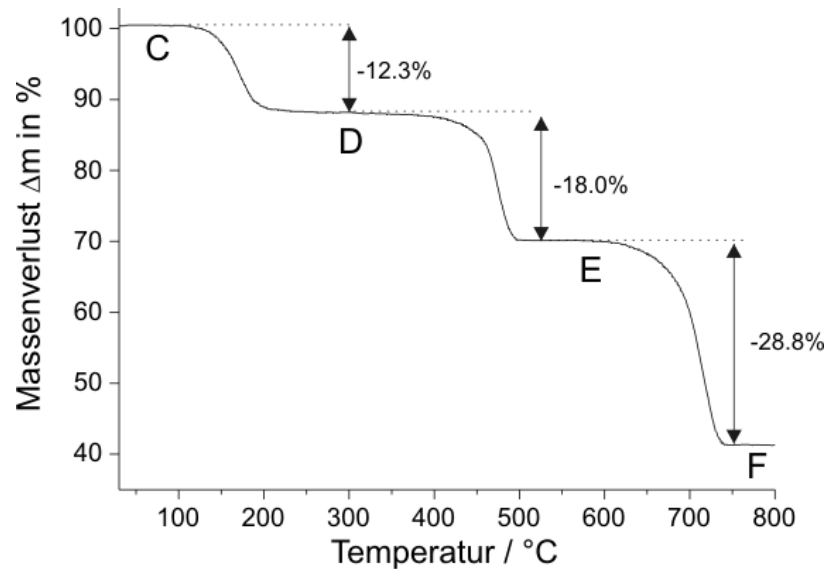


Abb. 1 Thermogravimetrie-Kurve von C

- d) Welche Produkte entstehen nach der 1. (Produkt D), der 2. (Produkt E) sowie der 3. Massestufe (Produkt F)? Argumentieren Sie mit Hilfe der experimentellen und berechneten Massenverluste. Welche Gase werden bei der 1., 2. und 3. Massestufe freigesetzt. Geben Sie die Reaktionsgleichungen der thermischen Abbaureaktion von C zu D, E und F an.

Das Produkt E kommt in drei verschiedenen polymorphen Modifikationen vor.

- e) Benennen Sie diese drei Modifikationen!
- f) Welche der drei Modifikationen ist die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Form?
- g) Wie wird die Eigenschaft genannt, wenn chemische Elemente in verschiedenen Modifikationen vorkommen.

Zur eindeutigen Identifizierung von E wird ein Röntgenpulverdiffraktogramm angefertigt. Die Indizierung der Beugungsreflexe ergibt eine trigonale (rhomboedrische) Elementarzelle mit $a = b = 4.984$ (1) Å, $c = 17.121$ (2), $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$.

- h) Welche der drei polymorphen Modifikationen von Produkt E ist bei der thermischen Abbaureaktion nach der zweiten Massestufe entstanden?
- i) Berechnen Sie das Volumen der Elementarzelle!

j) Berechnen Sie die Dichte von Produkt D, wenn Sie davon ausgehen, dass die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z = 6$ beträgt!

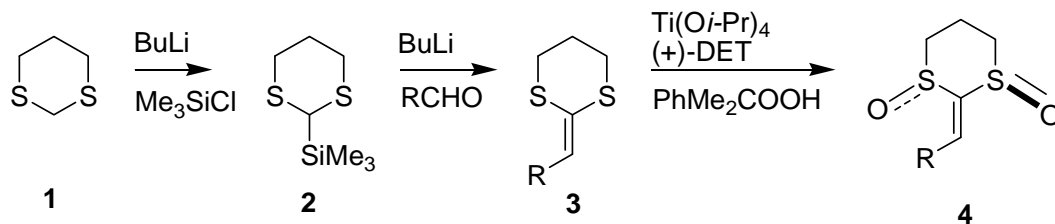
Das Produkt F wird mit Wasser versetzt und in diese Lösung wird Kohlenstoffdioxid eingeleitet. Dabei entsteht zunächst ein weißer Niederschlag, der bei weiterem Einleiten wieder in Lösung geht.

k) Welcher Niederschlag entsteht beim Einleiten von Kohlenstoffdioxid? Warum löst sich dieser bei weiterem Einleiten auf? Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen!

Aufgabe 2–3 Synthese einer 1,4-Dicarbonylverbindung

Im Folgenden wird eine enantioselektive Synthese einer 1,4-Dicarbonylverbindung **11** beschrieben. Die chirale Information wird im Laufe der Synthese durch eine asymmetrische Sharpless-artige Oxidation von Verbindung **3** eingeführt. Zum Aufbau der C=C-Doppelbindung in Verbindung **3** wird eine sogenannte Peterson-Olefinierung verwendet, die Synthese startet wie folgt:

Schema 1



==== Doppelbindung die vor die Zeichenebene zeigt

==== Doppelbindung die hinter die Zeichenebene zeigt

DET = Diethyltartrat = Weinsäurediethylester

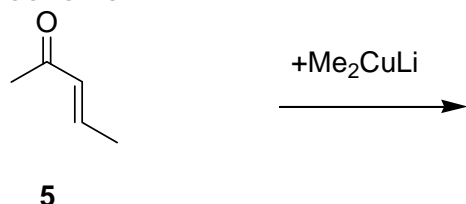
- Benennen Sie die Verbindungen **1** und **2** mit der IUPAC-Nomenklatur.
- Markieren Sie alle Stereozentren in Verbindung **4** und zeichnen Sie die Verbindung **4** in der tatsächlich vorliegenden Sesselkonformation. Zeichnen Sie beide möglichen Sessel-Konformationen. Welche sollte bevorzugt gebildet werden? Begründen Sie Ihre Antwort!
- Welche Änderung muss in der Syntheseroute in **Schema 1** vorgenommen werden um das andere Enantiomer von Verbindung **4** zu erhalten?
- Erklären Sie, warum man Verbindungen vom Typ **3** auch als Ketendithioacetale bezeichnet.

Es gibt viele Namensreaktionen in der organischen Chemie, die eine Doppelbindungsbildung zur Folge haben.

- Schreiben Sie mögliche Edukte sowie die abgestimmte Reaktionsgleichung mit allen benötigten Reagenzien auf, um Verbindung **3** durch eine Wittig-Reaktion herzustellen.

- f) Was versteht man unter einem Michael-System in der organischen Chemie? An welchen Positionen im Molekül sind Angriffe von Nucleophilen möglich?
- g) Führen Sie eine 1,4-Addition an einem Michael-System mit der Verbindung E-3-Penten-2-on (**5**) mit Me_2CuLi (**Schema 2**) durch. Was entsteht bei dieser Reaktion als Produkt?

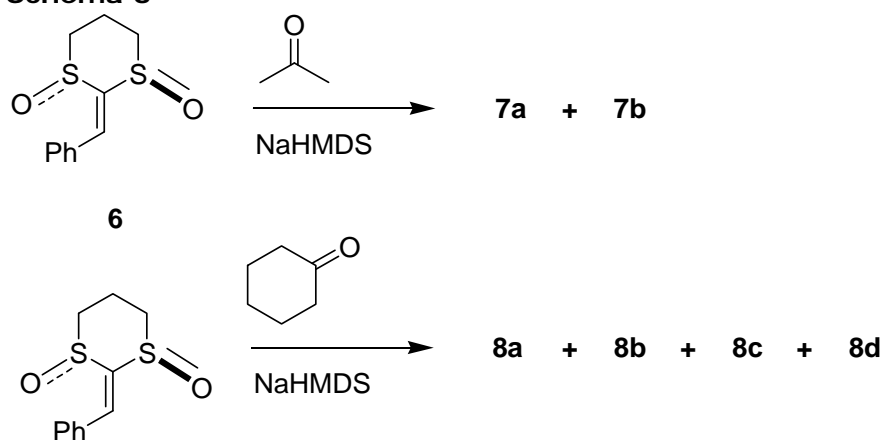
Schema 2



Die C=C-Doppelbindung in Verbindung **4** steht in Konjugation mit den S=O-Doppelbindungen, es liegt eine dem Michael-System analoge Reaktivität vor.

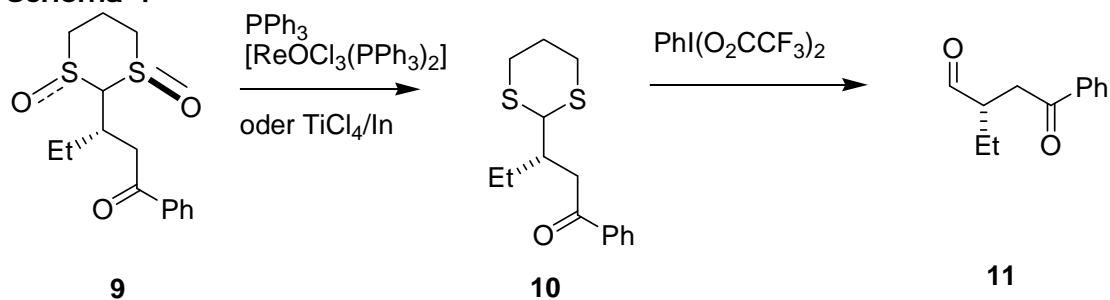
- h) Welche möglichen Produkte **7a**, **7b**, **8a**, **8b**, **8c** und **8d** entstehen jeweils bei der Addition des Enolats von Aceton bzw. Cyclohexanon an Verbindung **6** (**Schema 3**, jeweils nach wässriger Aufarbeitung)? In welcher stereochemischen Beziehung stehen die Produkte jeweils zueinander?

Schema 3



Aus den Additionsprodukten kann durch Reduktion (z. B. Re-katalysiert mit PPh_3) und Umsetzung mit einer hypervalenten Iodverbindung ($\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$) die entsprechende 1,4-Dicarbonylverbindung **11** freigesetzt werden. Diese Sequenz ist für ein beispielhaftes Additionsprodukt in **Schema 4** dargestellt.

Schema 4



i) Welche funktionellen Gruppen sind in Verbindung **10** enthalten?

j) Bissulfide vom Typ **4** (mit $R=H$) können mit der $C=C$ -Doppelbindung gut Diels-Alder-Reaktionen eingehen. Welche möglichen Produkte erwarten Sie bei der Reaktion von **4** (mit $R=H$) mit

- 1) Cyclopentadien
- 2) Butadien?