

## 42. Internationale ChemieOlympiade in Japan 2010 – 1. Runde

### Informationen zur 1. Runde

Dies ist die erste von vier Auswahlrunden zur Internationalen ChemieOlympiade. Erfolgreiche Teilnehmerinnen und Teilnehmer erhalten Sachpreise, Teilnehmerurkunden und haben die Option auf Praktikumsplätze in Forschungseinrichtungen im In- und Ausland sowie in der chemischen Industrie. Die Mitglieder der deutschen Mannschaft werden in die Studienstiftung des deutschen Volkes aufgenommen.

**Bitte beachten: Die ChemieOlympiade ist ein Einzelwettbewerb!** Eingereichte Gruppenarbeiten oder offensichtlich identische Lösungsbeiträge werden nicht berücksichtigt und sind von der Bewertung ausgeschlossen. **Eingereichte Lösungen werden nicht zurückgegeben!**

### Ablauf der 1. Runde

Die Fachlehrer erhalten über die Ministerien bzw. Senate Aufgaben und verteilen sie an interessierte Schülerinnen und Schüler. Diese Aufgaben sollen anregen, erworbene Kenntnisse anzuwenden und zu erweitern. Die Aufgaben der früheren ChemieOlympiaden mit Lösungen sind unter der URL: [www.icho.de](http://www.icho.de) verfügbar.

### Abgabe der Aufgaben bei den Länderbeauftragten

Die Adressen der Landesbeauftragten, die jeweiligen Abgabetermine sowie das Deckblatt für die Einreichung der Lösungen findet man im Internet unter der URL: [www.icho.de](http://www.icho.de). Die Korrekturen der Aufgaben der 1. und 2. Runde werden landesintern geregelt!

### Wer kann mitmachen?

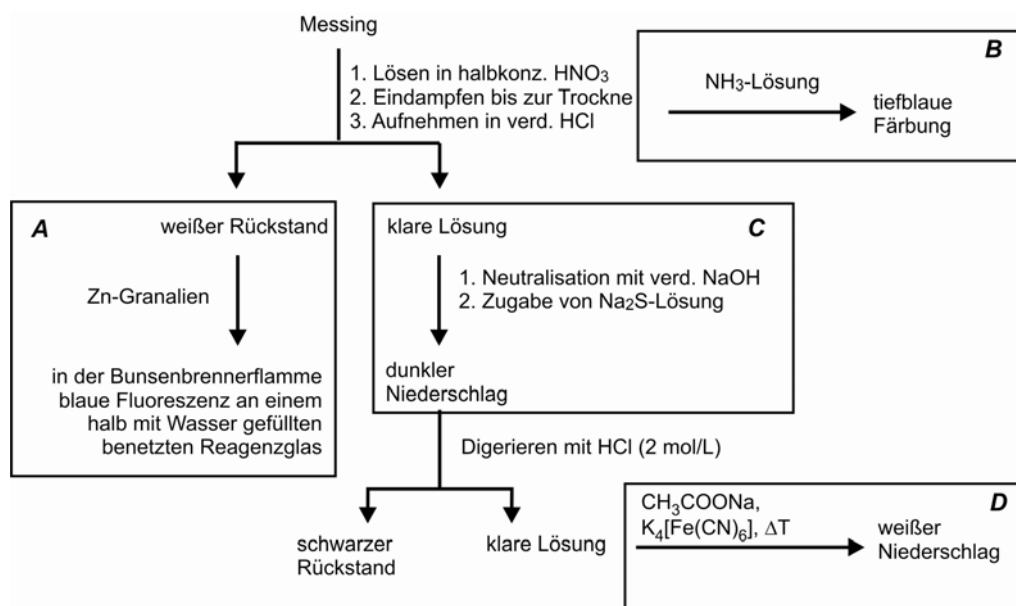
Alle, die sich gerne mit Chemie beschäftigen, am 01.07.1990 oder später geboren sind und im Frühjahr 2010 eine allgemeinbildende Schule besuchen. Allerdings sollte man nicht planen, im Jahr der Olympiade im Sommersemester ein Studium aufzunehmen. Studierende dürfen nach den internationalen Regeln nämlich nicht am Wettbewerb teilnehmen. Wehr- bzw. Ersatzdienst fallen nicht unter diese Regelung.

### Kontakt:

PD Dr. Sabine Nick, IPN an der Universität Kiel, Olshausenstr. 62, 24098 Kiel;  
Sekretariat: Monika Barfknecht; Tel.: 0431-880-3168; Fax: 0431-880-5468; Email: [icho@ipn.uni-kiel.de](mailto:icho@ipn.uni-kiel.de)  
IPN an der Universität Kiel: [www.ipn.uni-kiel.de](http://www.ipn.uni-kiel.de); Förderverein Chemie-Olympiade e.V.: [www.fcho.de](http://www.fcho.de)

### Es ist nicht alles Gold was glänzt!

Die qualitative Untersuchung eines Stücks Messing nach dem unteren Schema liefert Zink, Zinn und Kupfer als Bestandteile.



GEFÖRDERT VOM

Für das Auftreten der unter **A** beschriebenen Fluoreszenzerscheinung existieren verschiedene Theorien und es wurden weitere Experimente in wässriger Lösung durchgeführt:

Edukte	Fluoreszenz beobachtbar
Sn(II)-chlorid, verd. HCl	ja
Sn(II)-sulfat, verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	nein
Sn(IV)-chlorid, verd. HCl	ja
Sn(II)-sulfat, verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Zn	nein
Sn(II)-chlorid, verd. HCl, Zn	ja

- Kasten A: Woraus besteht der weiße Rückstand? Welche Substanz/en ist/sind für die blaue Fluoreszenz verantwortlich? Aus welchem Grund werden beim Nachweis A die Zink-Granalien zugesetzt?*
- Kasten B: Was verursacht die tiefblaue Färbung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!*
- Kasten C: Woraus besteht der dunkel gefärbte Niederschlag?*
- Kasten D: Woraus besteht der weiße Niederschlag? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!*

Für eine quantitative Untersuchung wird eine Probe von 3,954 g Messing genau eingewogen, gelöst und in einen 500-mL-Messkolben überführt. Nach Auffüllen bis zur Eichmarke werden Proben von 50 mL analysiert. Kupfer wird elektrolytisch abgeschieden, Zink wird mit einer Lösung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> als Zinkammoniumphosphat gefällt.

Folgende Ergebnisse werden erhalten:

gefunden Cu /mg	gefunden Zn(NH <sub>4</sub> )PO <sub>4</sub> /mg
294,3	263,9
295,8	265,6

- Ermitteln Sie die vollständige Zusammensetzung des Messings in prozentualen Massenanteilen.*
- Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung die zur Bildung von Zinkammoniumphosphat führt. Was entsteht, wenn dieses Fällungsprodukt im Ofen geglüht werden würde? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!*

Bei der Fällung von Zinkammoniumphosphat muss sehr genau auf den pH-Wert geachtet werden. Der optimale pH-Wert zur Fällung wird beispielsweise mit Methylrot (Umschlag nach gelb!) eingestellt.

- Geben Sie den pH-Umschlagsbereich von Methylrot an! Nennen Sie störende Nebenreaktionen, die bei pH-Werten von deutlich unter und über dem optimalen pH auftreten und das Analyseergebnis verfälschen könnten.*

In eine Kaliumhydroxid-Lösung (*w* = 10 %) wird Zinkpulver gegeben und eine 1-Cent-Münze hinein getaucht. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden überzieht sich die Münze mit einem silbrigen Metallspiegel. Sie wird mit Wasser abgespült und in die Bunsenbrennerflamme gehalten. Nach kurzer Zeit ist die Münze „vergoldet“. Das gleiche Experiment lässt sich auch mit einer Lösung von Zink(II)-chlorid (*w* = 10 %) in Gegenwart von Zink-Granalien durchführen. Es funktioniert auch mit einem Kupferblech und ebenso, wenn das Kupfer keinen direkten Kontakt zum metallischen Zink hat. Wollte man diese ungewöhnliche Reaktion mit Hilfe der Nernstschen Gleichung erklären, müsste man von einer geringen Kupfer(II)-Konzentration in den Lösungen beider Experimente ausgehen.

- Berechnen Sie die Grenzkonzentrationen an Kupfer(II)-Ionen, ab welcher die Reaktion theoretisch ablaufen sollte:*

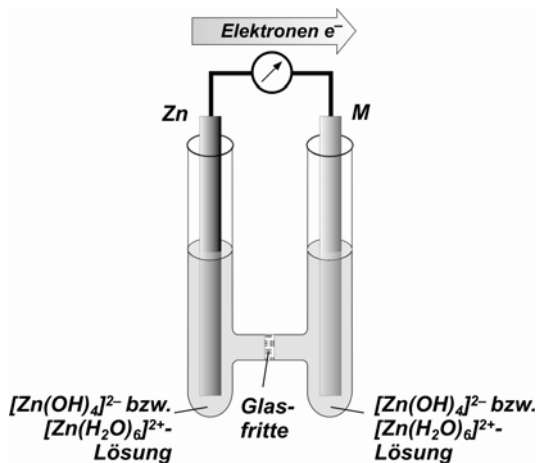
- für die Reaktion in Kaliumhydroxid-Lösung (pH = 14)

- für die Reaktion in Zinkchlorid-Lösung (pH ≤ 7)

Wie viele Cu<sup>2+</sup>-Ionen würden sich dann jeweils in 1 Liter Lösung befinden? Halten Sie es im Hinblick auf Ihr Ergebnis für möglich, dass Kupfer das Reduktionsmittel darstellt? Geben Sie eine kurze Begründung!

Gegeben sind: E°(Zn/Zn<sup>2+</sup>) = -0,763 V; E°(Zn/[Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>) = -1,285 V, bei pH = 14; E°(Cu/Cu<sup>2+</sup>) = +0,340 V.

(Hinweis: Eine mögliche Temperaturabhängigkeit der angegebenen Standardpotenziale E° soll nicht berücksichtigt werden, für pH = 7 sind die gegebenen Potenzialwerte für Zn/Zn<sup>2+</sup> einzusetzen, für die Dichte der ZnCl<sub>2</sub>-Lösung wird näherungsweise d = 1 kg/L angenommen)



Die Kombination von Halbzellen nach dem dargestellten Aufbau (links) ergibt elektrochemische Zellen mit den folgenden Potenzialen:

Elektrode	Elektrode M	Elektrolyt 1* Potenzial E /V	Elektrolyt 2* Potenzial E /V
Zn	Zn	0	0
Zn	Cu	1,1	0,7
Zn	Ag	1,6	1,0
Zn	Fe	0,75	0,8
Zn	Cd	0,3	0,2

\* *Elektrolyt 1*: Lösung von  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  (1 mol/L), *Elektrolyt 2*: Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  (1 mol/L, leicht sauer)

- Formulieren Sie exemplarisch für das galvanische System Zn/Ag in alkalischer Lösung die beiden Halbzellenreaktionen. Was wird reduziert, was wird oxidiert?
- Was könnte die treibende Kraft für den Redoxvorgang sein?
- Aus welchem Grund lässt sich bei der Kombination Zn/Cd nahezu keine Spannung messen?

Neben metallischen Legierungen, die auf Grund der unbegrenzten Mischbarkeit vieler Metalle oftmals beliebig zusammengesetzt sind, existieren intermetallische Systeme mit definierten Stöchiometrien. Ein bekanntes Beispiel für derartige Systeme sind „Hume-Rothery-Phasen“. Es handelt sich um binäre Systeme eines Metalls der Gruppen 12 (IIb), 13 (IIIa) oder 14 (IVa) und eines Metalls der Gruppen 3 – 11 (Ib, IIIb – VIIIb).

Hierbei werden Systeme (Phasen) bestimmter Zusammensetzungen bevorzugt gebildet, wobei das Verhältnis der Summe der Valenzelektronen zu der Summe der Atome bestimmte Zahlenwerte annimmt. Systeme gleicher Zusammensetzungsverhältnisse bilden auch gleiche Strukturen im Festkörper aus. Zum Beispiel existiert im Bronze-System eine  $\beta$ -Phase in einer kubisch-raumzentrierten Struktur mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ . Das oben genannte Verhältnis der Summe von Valenzelektronen zu der Summe der Atome beträgt in diesem Fall  $(5 \cdot 1 + 1 \cdot 4) : (5 + 1) = 3 : 2$ .

- Beschreiben Sie, nach welchen Kriterien die Hume-Rothery-Phasen in die drei wichtigsten  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Phasen eingeteilt sind. Geben Sie für jede Phase ein Beispiel aus dem Kupfer-Zink-System an und bestimmen Sie das Verhältnis der Summen der Valenzelektronen zu den Summen der Atome. Nennen Sie den entsprechenden Strukturtyp!

Ein metallurgisches Labor soll die Eigenschaften einer Messing-Probe (Cu / Zn) mit einem Massenanteil von 24,45% Kupfer mit einer Bronze-Probe (Cu / Sn) gleichen Strukturtyps vergleichen.

- Welcher Hume-Rothery-Phase und welchem Strukturtyp gehört die oben genannte Messing-Probe an? Geben sie das Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen an.
- Welchen prozentualen Massenanteil an Kupfer muss eine Bronze-Probe gleicher Struktur und Phase aufweisen? Geben sie das Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen an. (Sollten Sie Aufgabe m) nicht gelöst haben, so gehen Sie von einer  $\gamma$ -Phase  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  der Messing-Probe aus).

Die Metalle Kupfer und Zink als Hauptbestandteile von Messing werden, wie beispielsweise Magnesium in der Grignard-Reaktion, häufig auch in spezifischen organischen Reaktionen eingesetzt. Jedes Metall hat dabei seine spezifischen Reaktionsmöglichkeiten. Wirksam sind beispielsweise kupferorganische Verbindungen, die neue C-C-Verknüpfungen bilden.

Ausgangspunkt für viele derartige Reaktionen ist Lithiumdimethylcuprat:  $\text{Li}[\text{Cu}(\text{CH}_3)_2]$ . Dies entsteht in Ether aus Methylolithium und Kupfer(I)-iodid, wobei sich zuerst Methylkupfer als unlösliches Polymer bildet, das dann mit weiterem Methylolithium zum Lithiumdimethylcuprat reagiert.

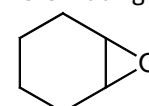
- o) Formulieren Sie die entsprechende Reaktionssequenz zur Bildung von Lithiumdimethylcuprat aus Methylolithium und Kupfer(I)-iodid.

Lithiumdimethylcuprat reagiert in einer Substitutionsreaktion in guter Ausbeute mit Alkyl- oder Arylhalogeniden. So entsteht z.B. bei der Reaktion von Brombutan mit Lithiumdimethylcuprat Pentan.

- p) Formulieren Sie das Reaktionsschema von Iodbenzol mit Lithiumdimethylcuprat. Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen und den Namen des Reaktionsproduktes an.

Neben dieser allgemein nutzbaren Reaktion gibt es weitere interessante Reaktionen mit Lithiumdimethylcuprat. So reagiert das Cuprat mit Verbindung 1 in einer stereoselektiven Reaktion unter Zugabe von Wasser zu zwei stereoisomeren Alkoholen.

Verbindung 1:



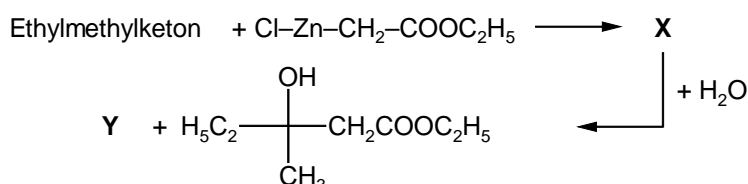
ein Oxiran

- q) Formulieren Sie das Reaktionsschema der Umsetzung von Verbindung 1 mit Lithiumdimethylcuprat und Wasser zu diesen Alkoholen. Geben Sie die (vollständigen) Namen der Alkohole an.

Noch häufiger genutzt und schon sehr lange bekannt sind zinkorganische Verbindungen. Diese Verbindungen mit dem Element Zink werden zur Synthese von Alkoholen – genauer, zur Synthese von  $\beta$ -Hydroxyestern eingesetzt. Über diesen Weg erhält man  $\beta$ -Hydroxysäuren und in weiteren Reaktionen ungesättigte oder gesättigte neue Carbonsäuren.

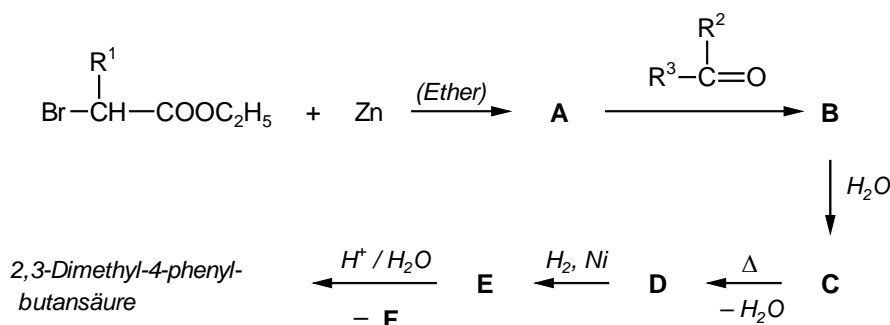
Versetzt man metallisches Zink mit Chloressigsäureethylester entsteht ein organisches Zinkchlorid ( $\text{Cl-Zn-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ ), das meist nicht isoliert, sondern weiter eingesetzt wird.

Reagiert diese zinkorganische Verbindung zunächst mit Ethylmethylketon und dann mit Wasser ergibt sich folgende Reaktionssequenz:



- r) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindung X und Verbindung Y an.

Nachfolgend wird ein Ablauf für die Synthese von 2,3-Dimethyl-4-phenylbutansäure vorgestellt. Ausgangspunkt ist die Reaktion einer zinkorganischen Verbindung mit einem Keton.



- s) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis F an. Definieren Sie hierbei auch die Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^3$ . Stereoisomere müssen nicht berücksichtigt werden.