



43. Internationale ChemieOlympiade 2011 *Türkei*



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 die 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 verfügbar; Abgabe der Aufgaben bei den Landesbeauftragten.

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. Die Korrekturen der Aufgaben der 1. und 2. Runde werden landesintern geregelt!

Wer kann mitmachen?

Alle, die sich gerne mit Chemie beschäftigen, am 01.07.1991 oder später geboren sind und im Frühjahr 2011 eine weiterführende 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
IPN an der Universität Kiel: www.ipn.uni-kiel.de; Förderverein Chemie-Olympiade e.V.: www.fcho.de

1.1 Wasser

Wasser ist ein ganz besonderer Stoff und besitzt viele ungewöhnliche Eigenschaften.

a) Zeichnen Sie die Strukturformel von Wasser, geben Sie die Strukturparameter (Bindungswinkel, Bindungsabstand) an und kennzeichnen Sie positive und negative Partialladungen des Moleküls mit δ^+ und δ^- .

Die Molekülgeometrie des Wassers leitet sich formal von einem Tetraeder ab. Jedoch ist der Bindungswinkel H-O-H erheblich kleiner als ein idealer Tetraederwinkel. Vereinfacht kann dies mit dem Valenzelektronen-Abstoßungs-Modell (VSEPR) erklärt werden.

b) Welche Annahmen macht dieses Modell? Erklären Sie anhand der für Wasser zutreffenden Annahmen den verringerten Bindungswinkel im Wassermolekül.

In der Reihe der Chalkogenwasserstoffverbindungen unterscheiden sich Schmelz- und Siedepunkt des Wassers erheblich von den Wasserstoffverbindungen der anderen Elemente der Gruppe 16, da Wasser Wasserstoffbrückenbindungen O-H...O ausbildet.

c) Geben Sie die bevorzugte räumliche Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen O-H...O an. Skizzieren Sie dazu ein Wasser-Dimer.

d) Wie lauten die Summenformeln und Namen der Chalkogenwasserstoffe?

e) Welchen Schmelz- und Siedepunkt in °C müsste Wasser in der Reihe der Chalkogenwasserstoffe eigentlich aufweisen, wenn die molare Masse der Chalkogenwasserstoffe alleiniger bestimmender Faktor wäre? Ermitteln Sie den hypothetischen Schmelz- und Siedepunkt des Wassers grafisch mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden!

| Element | S | Se | Te | Po |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Schmelzpunkt der Wasserstoffverbindung in °C | -85,6 | -65,7 | -51,0 | -36,1 |
| Siedepunkt der Wasserstoffverbindung in °C | -60,3 | -41,3 | -2,3 | 35,3 |

Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht ausschließlich an das Element Sauerstoff geknüpft.

f) Welche anderen Arten von Wasserstoffbrücken gibt es neben reinen O-H...O-Wasserstoffbrücken? Nennen Sie drei Beispiele!

Wasser zeigt eine sogenannte Dichteanomalie.

g) Was ist darunter zu verstehen? Welche Konsequenzen ergeben sich daraus in Alltag und Umwelt? Nennen Sie zwei Beispiele!

1.2 Wasserhaltige Substanzen

Viele Metallsalze bilden Hydrate. Dabei können die Wassermoleküle völlig unterschiedlich gebunden sein und mehr oder weniger leicht abgegeben werden. In wässriger Lösung liegen Metall-Kationen zumeist in Form von Aquo-Komplexen vor.

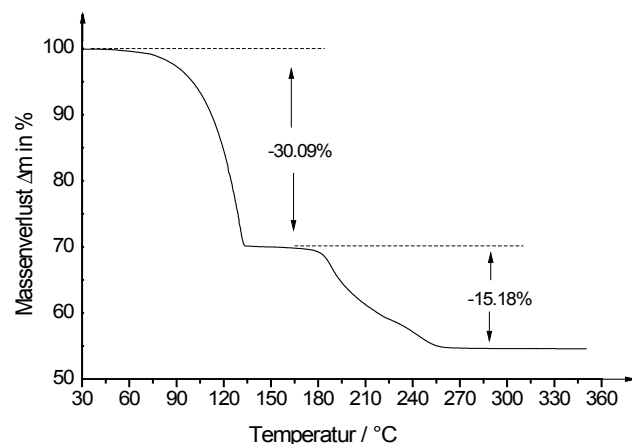
a) Skizzieren Sie für die Aquo-Komplexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ die bevorzugten Koordinationspolyeder.

Eine wässrige Lösung von Fe(III)-chlorid reagiert sauer.

b) Geben Sie eine einfache Begründung!

Die Abgabe der Wassermoleküle (Dehydratisierung) von Hydraten lässt sich beispielsweise mit Hilfe einer thermogravimetrischen Messung untersuchen. Bei dieser Methode wird die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen.

Nickelchlorid wird aus Wasser umkristallisiert, der Feststoff abfiltriert und an der Luft getrocknet. Die Thermogravimetriemessung dieses Feststoffes ergibt die folgende TG-Kurve (angegeben sind die experimentellen Masseverluste):



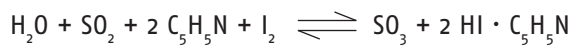
c) Schließen Sie aus der TG-Kurve, welche Formel die Verbindung hat, die bei der Umkristallisation entstanden ist. Welche Verbindungen sind vermutlich nach der 1. und 2. TG-Stufe entstanden? Berechnen Sie den theoretischen Masseverlust jeder Stufe und vergleichen Sie diesen mit den experimentell bestimmten Masseverlusten.

Wasser kann die Eigenschaften von Materialien stark beeinflussen. Bei der Herstellung von Tabletten beispielsweise beeinflusst der Wassergehalt des verarbeiteten Pulvers, ob die Tabletten bröckelig sind oder zusammenkleben. Die Bestimmung des Wassergehaltes spielt daher in der analytischen Chemie eine große Rolle. Ein sehr altes Verfahren ist die Umsetzung einer wasserhaltigen Probe mit Calciumcarbid. Das bei der Reaktion entstehende Gas wird durch eine ammoniakalische Kupfer(I)-Lösung geleitet. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, bei maximal 100 °C getrocknet und seine Masse bestimmt.

d) Welches Gas entsteht bei dieser Umsetzung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

e) Welche Verbindung entsteht, wenn das Gas in die kupferhaltige Lösung geleitet wird? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Warum sollten bei dieser Methode aus Sicherheitsaspekten nur geringe Wassermengen bestimmt werden?

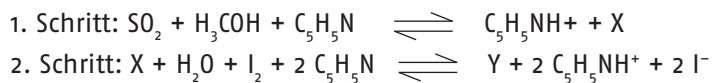
1935 veröffentlichte Karl Fischer eine neue Methode zur Wasserbestimmung, die variiert auch heute noch praktiziert wird. Bei dieser Methode setzte Fischer die zu untersuchende, wasserhaltige Probe mit Methanol, Pyridin, Schwefeldioxid und Iod formal nach folgender Gleichung um:



Der Endpunkt der Titration wurde durch eine bleibende Braunfärbung indiziert.

f) Ordnen Sie bei der obigen Reaktion den schwefel- und iodhaltigen Stoffen Oxidationszahlen zu! Woher kommt die Braunfärbung am Endpunkt der Titration?

Es hat sich herausgestellt, dass die obige Reaktion in Wirklichkeit in zwei Stufen verläuft: Im ersten Schritt entsteht aus Schwefeldioxid und Methanol ein Ester, dieser reagiert im zweiten Schritt mit Wasser und Iod.



g) Ergänzen Sie X und Y in den beiden Teilgleichungen! Welche Funktion hat das Pyridin bei dieser Reaktion?

Zur Bestimmung des Wassergehaltes werden Pyridin, Schwefeldioxid und Methanol vorgelegt (Solvens), die Probe zugesetzt und dann mit einer Lösung von Iod in Alkohol (Titrator) titriert.

Da die visuelle Bestimmung des Endpunktes schwierig ist, wird die Karl-Fischer-Bestimmung heutzutage meist elektrochemisch durchgeführt. Der Titer wird als Wasseräquivalent in mg/mL angegeben.

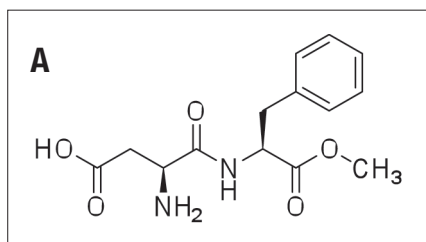
| | A | B |
|---------|---------|---------|
| Probe 1 | 1,65 mL | 1,45 mL |
| Probe 2 | 1,62 mL | 1,43 mL |
| Probe 3 | 1,41 mL | 1,44 mL |
| Probe 4 | 1,62 mL | 1,44 mL |

Der Titer einer Karl-Fischer-Lösung beträgt 4,8 mg/mL. In einer speziellen Apparatur werden Proben à 10 g von zwei Speiseölen A und B untersucht. Die Titrationen liefern die linksstehenden Verbräuche.

h) Wie hoch ist der prozentuale Massenanteil an Wasser in den beiden Speiseölen?

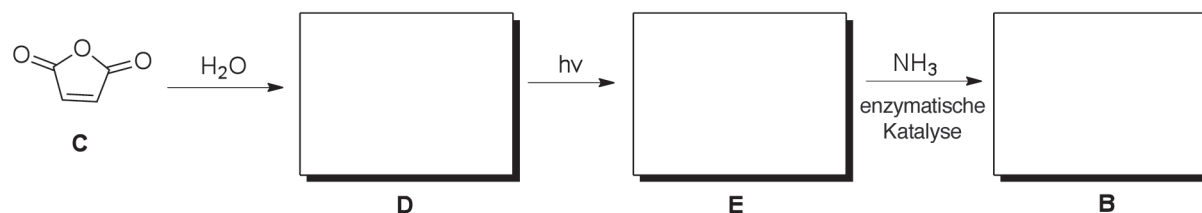
1.3 Aminosäuren: Chemische Tausendsassas der Natur

Im Jahr 1965 kam dem amerikanischen Chemiker J. S. der Zufall zur Hilfe: Auf der Suche nach einem Medikament gegen Magengeschwüre verschüttete er unachtsamerweise etwas Reaktionsprodukt über seine Hand. Als er später seine Finger befeuchtete, um ein Blatt Papier umzudrehen, bemerkte er einen intensiven, süßen Geschmack. Das war die Geburtsstunde eines der bekanntesten Süßstoffe, der die folgende Struktur aufweist (Verbindung **A**).



a) Kennzeichnen und benennen Sie alle in A vorkommenden funktionellen Gruppen! Recherchieren Sie, unter welchem Namen Verbindung A bekannt ist.

A leitet sich von einem Dipeptid ab, das aus zwei natürlich vorkommenden Aminosäuren gebildet wird: Aus Phenylalanin und der Aminosäure **B**. Aminosäure **B** wird großtechnisch über die folgende Reaktionsfolge hergestellt:



Dabei wird das Anhydrid **C** zu **D** hydrolysiert, woraufhin **D** unter UV-Bestrahlung zu **E** umlagert. Durch Addition von Ammoniak an **E** erhält man bei enzymatischer Katalyse die gesuchte Aminosäure **B**.

- b) Welche Strukturformeln haben **B**, **D** und **E**? Wie lauten die Trivialnamen dieser Verbindungen?
 c) In welcher stereochemischen Beziehung stehen **D** und **E** zueinander?
 d) Welchen Zweck erfüllt die enzymatische Katalyse der Umsetzung von **E** zu **B**?

Eiweiße (Proteine) werden von der Natur aus 23 proteinogenen Aminosäuren aufgebaut und spielen eine wichtige Rolle in der Biochemie. Die große Vielfalt an Proteinen ergibt sich auch aus den vielen unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Aminosäuren.

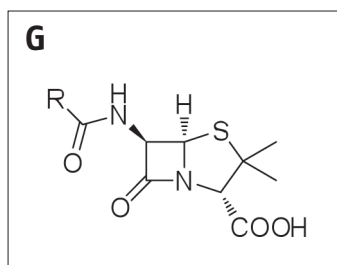
e) Ordnen Sie jeder der nachfolgenden Aminosäuren eine passende Aussage zu:

| | |
|---------------|---|
| Glutaminsäure | enthält ein Säureamid. |
| Cystein | kann Disulfidbrücken bilden. |
| Glycin | enthält zwei Stereozentren. |
| Arginin | enthält ein Indolgerüst. |
| Tryptophan | wird als Geschmacksverstärker verwendet. |
| Alanin | enthält einen gesättigten Fünfring. |
| Methionin | enthält vier Stickstoffatome pro Molekül. |
| Prolin | ist achiral. |
| Threonin | entsteht durch Decarboxylierung aus Verbindung B . |
| Asparagin | spielt im Film „Jurassic Park“ eine besondere Rolle. |
| Lysin | enthält einen Thioether. |

Die zweite Aminosäure, aus der sich **A** aufbauen lässt, Phenylalanin, gehört zu den für Menschen essentiellen Aminosäuren, also denjenigen Aminosäuren, die der Mensch nicht selbst herstellen kann und daher über seine Nahrung aufnehmen muss. Phenylalanin dient dem menschlichen Körper als Ausgangsprodukt für eine ganze Reihe weiterer, wichtiger Verbindungen, darunter das Hormon Adrenalin sowie die Aminosäure **F**. Eine Elementaranalyse von 100 mg **F** ergab die folgenden Verbrennungsprodukte: 219 mg CO_2 , 54,8 mg H_2O und 7,73 mg N_2 .

f) Bestimmen Sie die kleinste mögliche Summenformel von **F**! Um welche proteinogene Aminosäure handelt es sich? Geben Sie die Strukturformel und den Namen an!

Auch viele andere Lebewesen nutzen Aminosäuren als Ausgangsverbindung für bisweilen hochkomplizierte Naturstoffe. Ein Beispiel für einen solchen Stoff stellt das Antibiotikum **G** dar, das von Pilzen hergestellt wird und dessen medizinische Wirkung ebenfalls durch Zufall entdeckt wurde.



g) Aus welchen zwei proteinogenen Aminosäuren wird **G** aufgebaut? Kennzeichnen Sie die entsprechenden Fragmente durch Einkreisen!

h) Wie heißt Verbindung **G**? Zu welcher Strukturklasse gehört diese Verbindung?

Das Antibiotikum **G** hemmt das Wachstum von Bakterien, indem es ein wichtiges bakterielles Enzym inhibiert, das nur bei Bakterien, nicht aber beim Menschen vorkommt. Dieses Enzym wirkt am Aufbau der bakteriellen Zellwand mit. Ist es gehemmt, können keine Querverbindungen in der Zellwand aufgebaut werden und die Bakterien platzen. Die bakterielle Zellwand ist einer der wenigen Orte in der Natur, in der nicht nur L-Aminosäuren vorkommen, sondern Alanin auch in der D-Konfiguration. Diese Querverbindungen entstehen zwischen Ketten aus D-Alanin.

i) Zeichnen Sie L-Alanin und D-Alanin in der Fischer-Projektion und bestimmen Sie die stereochemische Konfiguration nach CIP-Nomenklatur (R/S)!

Hinweise: Benutzen Sie zur Lösung dieser Aufgabe auch Ihr Chemie- oder Biologiebuch, in dem eine Tabelle mit allen proteinogenen Aminosäuren vorkommen sollte. Bei den Verbindungsabkürzungen **A** bis **G** handelt es sich **nicht** um den Aminosäure-Einbuchstaben-Code. Um die Namen der Verbindungen zu recherchieren oder weitere Informationen zu erhalten, können Sie auch Ihren Lehrer um ein ausführlicheres Fachbuch bitten.