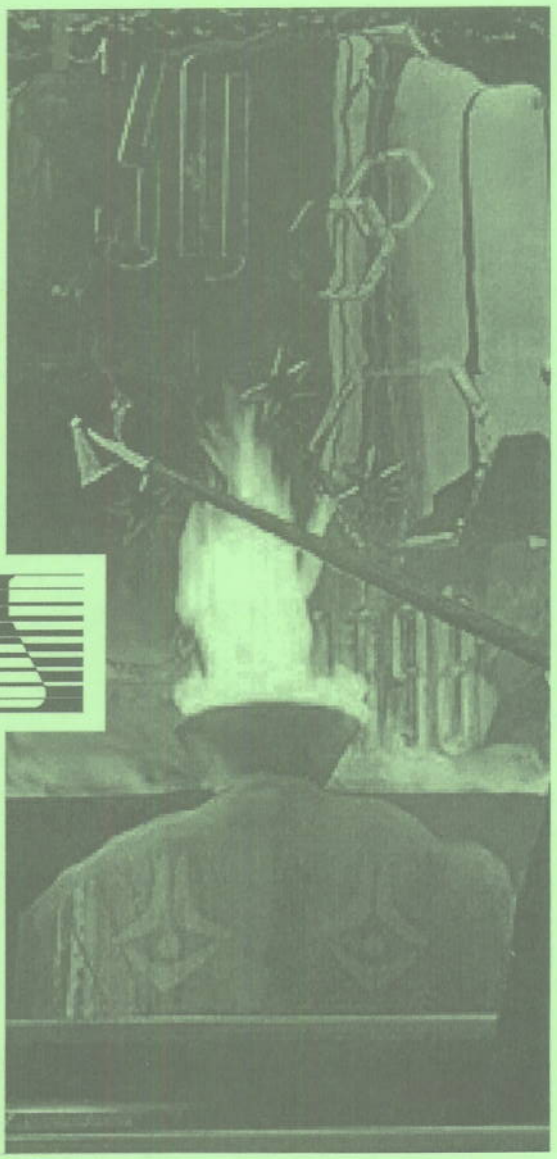
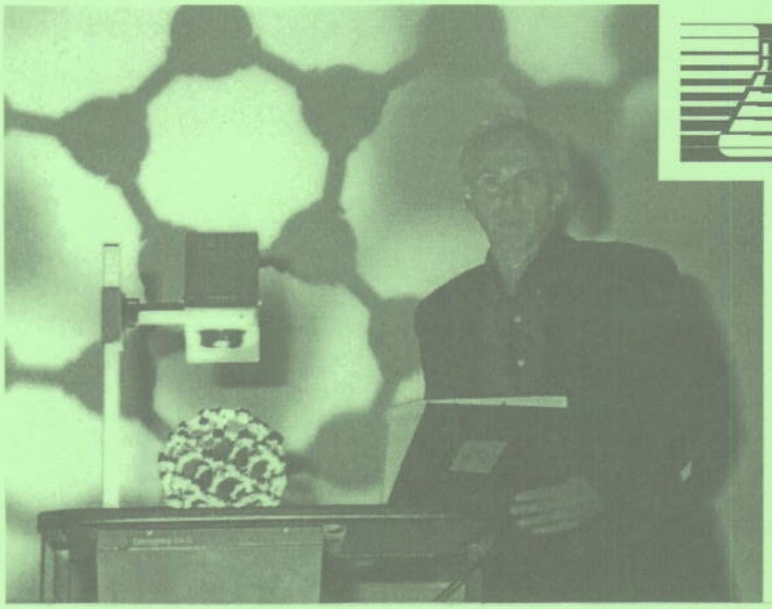
Ausgabe 2/98
(4. Jahrgang)

Faszination Chemie





Zeitschrift für die Chemie-Olympiade
in Deutschland und in der Schweiz

CH

Titelfotos

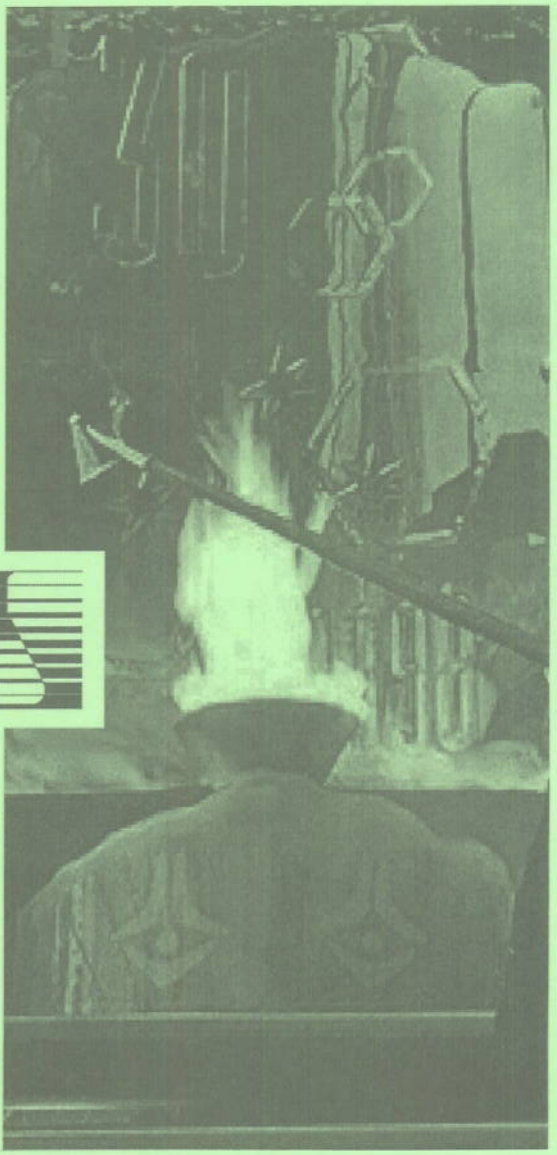
links oben: Die XXX. Internationale Chemie-Olympiade fand vom 5. bis 14. Juli 1998 in Melbourne, Australien statt. Anschließend stand für manche Teams ein Besuch von Sydney auf dem Programm. Hier ist das weltbekannte Opernhaus zu sehen

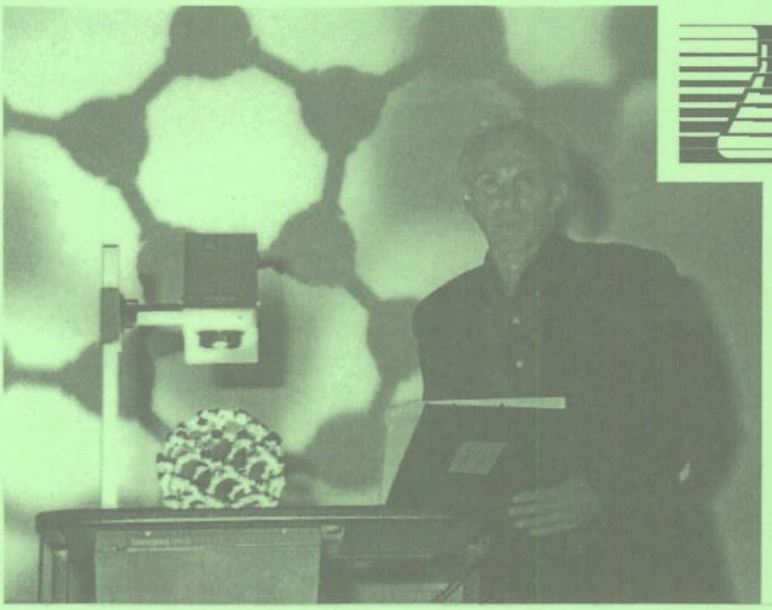
links unten: Sir Harold Kroto, Chemie-Nobelpreisträger von 1996, spricht über „C60-Buckminsterfulleren: Nicht nur ein schönes Molekül" bei der Nobelpreisträgertagung vom 29. Juni bis 3. Juli 1998 in Lindau im Bodensee, und fasziniert alle durch seinen lebendigen Vortrag

rechts: Das „olympische Feuer" der XXX. Internationalen Chemie-Olympiade

Ausgabe 2/98
(4. Jahrgang)

Faszination Chemie





Zeitschrift für die Chemie-Olympiade
in Deutschland und in der Schweiz

CH

Titelfotos

links oben: Die XXX. Internationale Chemie-Olympiade fand vom 5. bis 14. Juli 1998 in Melbourne, Australien statt. Anschließend stand für manche Teams ein Besuch von Sydney auf dem Programm. Hier ist das weltbekannte Opernhaus zu sehen

links unten: Sir Harold Kroto, Chemie-Nobelpreisträger von 1996, spricht über „C60-Buckminsterfulleren: Nicht nur ein schönes Molekül" bei der Nobelpreisträgertagung vom 29. Juni bis 3. Juli 1998 in Lindau im Bodensee, und fasziniert alle durch seinen lebendigen Vortrag

rechts: Das „olympische Feuer" der XXX. Internationalen Chemie-Olympiade

Editorial *4*

Chemie-Olympiade

30 Jahre Chemie-Olympiade – Ein Rückblick *5*

XXX. Internationale Chemie-Olympiade Melbourne 1998 ..... *8*

Eindrücke aus Australien 8

Die Schweizer Delegation an die IChO 1998 in Melbourne 10

Die 30. IChO aus der Sicht Österreichs 11

Hätten Sie's gewußt? Aufgaben der 30. Internationalen Chemie-Olympiade 12

Die Chemie-Olympiade in Österreich *18*

Beispielaufgabe aus dem österreichichschen Auswahlverfahren 19

Chemische Evolution *20*

Nobelpreisträgertagung

Chemie-Nobelpreisträgertagung in Lindau 1998 ..... *24*

Schnupperpraktika in Forschung und Industrie *26*

Bericht über ein Schnupperpraktikum bei Roche in Mannheim 27

Bericht über ein Schnupperpraktikum am Fritz-Haber-Institut in Berlin 28

Laser

Anwendungen des Lasers in der Chemie *29*

Neue Entwicklungen in der Massenspektrometrie 29

Anwendungen in der Molekülspektroskopie 31

Versuch fürs Schullabor: *Säure-Base-Indikatoren aus Pflanzen extrahiert* *34*

Knobelseite 37

Aufnahmeantrag 38

Impressum 39

Vorwort

Mitglieder des Fördervereins Chemie-Olympiade e.V. versammeln sich vor der Inselhalle Lindau aus Anlaß der Tagung der Chemie-Nobelpreisträger

Liebe Leserin, lieber Leser,

nicht nur die Chemie-Olympiade selbst ist ein länderübergreifender Wettbewerb, wie im Rückblick auf die vergangenen 30 Jahre deutlich wird (S. 5-7), sondern der Förderverein wird auch zunehmend internationaler. Von Anfang an stand die Zusammenarbeit zwischen Deutschland und der Schweiz im Vordergrund. Diese Zeitschrift ist ein deutlicher Ausdruck dafür, da sie vom Förderverein zusammen mit der Kommission "Chemieolympiade" der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft erstellt und ein Teil der Auflage auch in der Schweiz verteilt wird.

Erstmals haben wir in diesem Jahr neben Berichten über die Chemie-Olympiade aus deutscher (S. 8-9) und Schweizer Sicht (S. 10) auch einen Artikel aus dem gemeinsamen Nachbarland Österreich (S. 11). Das dortige, sehr effektive Auswahlverfahren beleuchtet Johannes Zipfel auf Seite 18-19. Inzwischen leben Mitglieder des Fördervereins in mehr als sieben europäischen Ländern sowie den USA und Japan, so daß wir in Zukunft sicher noch mehr Berichte "aus aller Welt" zu lesen bekommen werden!

Dank der finanziellen Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/M.) konnten wir einigen Schülern die Teilnahme an der Chemie-Nobelpreisträgertagung in Lindau durch Reisekostenzuschüsse ermöglichen, sowie erstmals auch Beihilfen zu den Fahrt- und Übenachtungskosten bei Schnupperpraktika zahlen. Dafür herzlichen Dank! Auf den Seiten 24-25 bzw. 26-28 berichten Teilnehmer "aus erster Hand" über diese beiden vom Förderverein betreuten Projekte. Die großzügige Förderung durch die Chemie-Verbände Baden-Württemberg (Baden-Baden) ermöglicht es uns außerdem, eine Teilauflage dieser Zeitschrift bei dem regionalen Lehrerkongreß in Karlsruhe im November 1998 zu verteilen. Auch dafür danken wir,und werden darüber in der nächsten Ausgabe der "Faszination" berichten!

Chemie ist nicht nur interessant, sondern auch vielseitig. Sie spielt zum Beispiel eine entscheidende Rolle in den Überlegungen, wie sich das Leben auf der Erde entwickelt haben könnte ("Chemische Evolution", S. 20-23). Möchte man die Eigenschaften der kleinsten Bausteine der Materie, der Atome und Moleküle, und ihre Wechselbeziehung zueinander studieren, so nimmt man dafür zunehmend Laser als analytisches Hilfsmittel. Nachdem im letzten Heft gezeigt wurde, warum Laser ganz besondere Lichtquellen sind, werden in dieser Ausgabe exemplarisch zwei Anwendungen in der Chemie gezeigt (S. 29-33).

Lassen Sie sich also von der Vielfalt der Chemie faszinieren!

Frank Sobott

Frank Sobott, Chefredakteur

30 Jahre Chemie-Olympiade

Ein Rückblick

Anläßlich des runden Geburtstages der Internationalen Chemie-Olympiade (IChO) fand dieses Jahr in Melbourne das „IChO-Celebration Dinner" statt. Zu dieser Feierstunde wurde von Anton Širota, dem Betreuer des slowakischen Teams und Geschäftsführer des „International Information Center of the International Chemistry Olympiad" in Bratislava, eine Broschüre zur Geschichte der Chemie-Olympiade herausgegeben, welche unter Mitarbeit von Wout Davids (Niederlande) und Heiner Zechmann (Österreich) erstellt wurde. Die folgenden Informationen wurden größtenteils dieser Publikation entnommen.

Geschichtlicher Rückblick

Die Idee der Chemie-Olympiade entstand in der Tschechoslowakei während des Prager Frühlings 1968. In dieser bewegten Zeit entsprach die „International Chemical Olympiad" – so hieß die Chemie-Olympiade zunächst – dem allgemeinem Wunsch nach mehr internationalen Kontakten und Austausch. Zu diesem Zeitpunkt waren in den sozialistischen Ländern bereits nationale Wettbewerbe nach sowjetischem Vorbild etabliert.

So wurden vom Tschechischen Nationalen Komitee für die Chemie-Olympiade Einladungen an alle sozialistischen Länder (mit Ausnahme von Rumänien) ausgesprochen. Im Mai 1968 wurden jedoch die Beziehungen zwischen der Tschechoslowakei und der Sowjetunion so heikel, daß letztendlich nur Polen und Ungarn an diesem ersten internationalen Wettbewerb teilnahmen. Die Sowjetunion, Bulgarien und die DDR antworteten nicht auf das Einladungsschreiben.

Die erste Internationale Chemie-Olympiade fand also vom 18. bis 21. Juni 1968 in Prag statt. Jedes der drei teilnehmenden Länder entsandte ein Team aus sechs Schülern, und insgesamt waren vier theoretische Aufgaben zu lösen. Es wurden damals bereits Richtlinien für die Wettbewerbe vorgeschlagen (siehe nebenstehenden Kasten).

Die zweite Chemie-Olympiade fand 1969 in Polen statt, nun auch unter Teilnahme von Bulgarien. Jede Mannschaft bestand aus fünf Schülern, und zum ersten Mal gab es auch einen experimentellen Wettbewerb. Es wurde die Entscheidung getroffen, mehr (sozialistische) Länder einzuladen und die Zahl der Schüler auf je vier zu beschränken. Die dritte Olympiade wurde 1970 in Ungarn veranstaltet – mit der DDR, Rumänien und der Sowjetunion als neuen Teilnehmerländern. Zum ersten Mal wurden auch mehr als nur drei Preise an die Schüler verteilt.

Da zum Ende der Veranstaltung kein neuer Ort vereinbart wurde, fiel die Chemie-Olympiade 1971 aus. Auf diplomatische Ebene wurden die drei nächsten Organisatoren vereinbart: die Sowjetunion (1972), Bulgarien (1973) und Rumänien (1974). 1972 wurden zum ersten Mal Vorbereitungsaufgaben für die Chemie-Olympiade erstellt. Auf einer Jury-Sitzung wurde vorgeschlagen, weitere sozialistische Länder einzuladen (Vietnam, Mongolei, Kuba, aber nicht China). Dies geschah jedoch zunächst nicht, so daß 1973 wiederum sieben Mannschaften am Start waren.

Rumänien besaß den Mut, Schweden und Jugoslawien zur Olympiade nach Bukarest (1974) einzuladen, Deutschland und Österreich entsandten Beobachter. Die Bundesrepublik Deutschland was damit als erstes NATO-Land mit einem Beobachter vertreten, ein Umstand, der durch die Ostverträge der Brandtschen Regierung ermöglicht wurde. Seit 1975 nahmen dann neben Westdeutschland und Österreich auch Schweden, Jugoslawien und Belgien an der Olympiade teil. Dr. Wolfgang Bünder (IPN Kiel) betreut seit dieser Zeit das deutsche Team!

Richtlinien für die erste Internationale Chemie-Olympiade (1968)

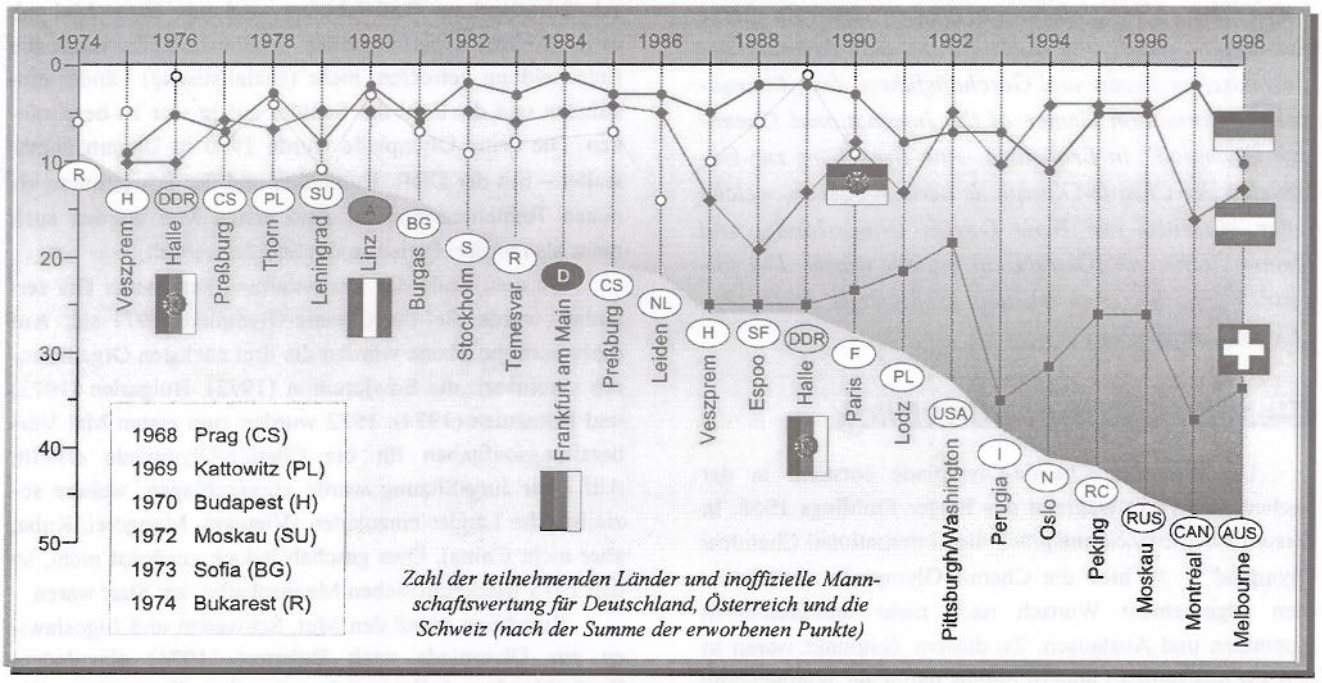
1. Das Ziel des Wettbewerbs besteht darin, Freundschaft und Zusammenarbeit zwischen Schülern zu fördern, engere Kontakte zwischen jungen Forschern zu schaffen sowie einen pädagogischen und wissenschaftlichen Austausch zu ermöglichen.
2. Organisator ist das Bildungsministerium des jeweiligen Ausrichterlandes.
3. Der Wettbewerb soll am Ende des Schuljahrs stattfinden.
4. Teilnahmeberechtigt sind Schüler von Sekundarschulen.
5. Nationale Teams bestehen aus Schülern und Begleitpersonen (Mentoren).
6. Die IChO besteht aus einem theoretischen und einem experimentellem Teil.
7. Die IChO ist ein Einzelwettbewerb, kein Mannschaftswettbewerb.

Seit 1977 werden die Olympiaden auch durch die UNESCO gefördert und finanziell unterstützt. Die erste Olympiade in einem nicht-sozialistischen Land fand 1980 in Linz in Österreich statt, allerdings ohne die Sowjetunion. Seitdem nahm die Zahl der teilnehmenden Länder kontinuierlich zu, ein Anstieg, der sich bis heute ungebrochen fortgesetzt hat (siehe Abb.). Waren es 1980 noch 13 Nationen, so nahmen 1984 in Frankfurt am Main bereits 21 Delegationen teil. Seit 1983 ist Wolfgang Hampe für Deutschland als Mentor und im Auswahlverfahren engagiert. Die Olympiade 1984 in Frankfurt am Main ist vielen Teilnehmern noch wegen ihres gelungenen Rahmenprogramms in Erinnerung. Für die Schweiz waren 1986 zum ersten Mal bei der Olympiade in Leiden (Niederlande) Beobachter anwesend, und seit 1987 ist auch die Schweizer Mannschaft regelmäßig bei den Olympiaden am Start.

Mit dem Fall des eisernen Vorhangs und dem Auseinanderbrechen der Sowjetunion zu Beginn der neunziger Jahre in unabhängige Staaten schnellte die Teilnehmerzahl noch einmal in die Höhe. Aber auch das sehr erfreuliche, zunehmende Interesse der lateinamerikanischen Länder machte sich nun bei den Teilnehmerzahlen bemerkbar. Jetzt fehlt nur noch ein Teilnehmerland aus Afrika, damit Schüler aus allen fünf Kontinenten am Start sind. Vielleicht ist es ja bald soweit, denn bei der letzen Olympiade in Australien war bereits ein Beobachter aus Kenia dabei.

Insgesamt nahmen in diesem Jahr 47 Delegationen teil. So wünschens- und erstrebenswert diese starke Zunahme der Teilnehmerzahlen auch auf den ersten Blick sein mag, stellt sie die Organisatoren doch z.T. vor erhebliche Probleme. Dennoch sollte auch dieses Problem mit der Einführung von moderaten Startgebühren für die Teams in den Griff zu bekommen sein. Mittlerweile stehen auch schon die Orte für die nächsten Olympiaden fest: 1999 Thailand, 2000 Dänemark, 2001 Tschechische Republik. Mögliche Kandidaten für die darauffolgenden Jahre sind: 2002 Niederlande, 2003 England, und 2004 Schweiz.

Für die zukünftigen Olympiaden bleibt zu wünschen, daß sie auch weiterhin zur Völkerverständigung und Freundschaft unter Schülern beitragen und so zum einmaligen Erlebnis werden.



Zahl der teilnehmenden Länder und inoffizielle Mannschaftswertung für Deutschland, Österreich und die Schweiz (nach der Summe der erworbenen Punkte)

Die Aufgaben

Der eigentliche Wettbewerb ist zweigeteilt in eine theoretische und experimentelle Klausur, die beide je fünf Stunden dauern. Insgesamt werden 100 Punkte vergeben, wobei im theoretischen Teil 60 Punkte und im experimentellen Teil 40 Punkte zu erreichen sind. Die Aufgaben schlägt eine wissenschaftliche Jury vor, die von dem ausrichtenden Land eingesetzt wird. Die internationale Jury, die aus jeweils 2 Mentoren der teilnehmenden Ländern besteht, diskutiert und billigt die Wettbewerbsaufgaben und übersetzt sie in die jeweilige Landessprache. Die Aufgaben werden dann von dieser Jury getrennt korrigiert und anschließend die Wertung verglichen.

Art und Umfang der Aufgaben haben sich im Lauf der Jahre stark gewandelt. Einerseits hängt das damit zusammen, daß sich die Lehrpläne an den Sekundarschulen stark ändern, andererseits sind auch viele moderne Entwicklungen in der Chemie in die Aufgaben eingeflossen. Als Beispiel soll eine Aufgabe aus der ersten Internationalen Chemie-Olympiade dienen: „Schreiben Sie die Reakti-

onsgleichung von Chrom(III)-chlorid mit Brom in alkalischer Lösung auf!" Bei der zweiten Chemie-Olympiade stellte es schon eine komplette Aufgabe dar, die Formeln von Kaliumnitrat und Kaliumnitrit aus Elementaranalysen zu berechnen und die Gleichung der Pyrolyse von Kaliumnitrat aufzuschreiben. Vergleicht man diese Aufgaben von den Ursprüngen der Chemie-Olympiade mit Aufgaben von aktuellen Olympiaden (wie sie u.a. auch in dieser Ausgabe der Faszination abgedruckt sind), so erkennt man sofort, daß sowohl der Schwierigkeitsgrad als auch der Umfang der Aufgaben deutlich gesteigert wurden. Die Aufgaben der ersten Chemie-Olympiade fanden noch auf 2 Seiten Platz, wohingegen allein der Umfang der theoretischen Klausur in Melbourne 18 Seiten (ohne Antwortblätter) benötigte. Allein zum Lesen der Aufgaben verbringen die Teilnehmer viel Zeit!

Neben dem Umfang hat allerdings auch die didaktische Qualität der Aufgaben stark zugenommen. Die Herausforderung bei der Aufgabenstellung besteht darin, ein Mittelweg zwischen einer zu leichten Aufgabe, bei der typischerweise die meisten Teilnehmer volle Punktzahl erreichen, und einer zu schweren, aufeinander aufbauenden Aufgabe, bei der kaum jemand über wenige Punkte hinauskommt, zu finden. Im Idealfall sollte die Resultate annähern durch eine Gaußsche Verteilung um eine bestimmte Punktzahl herum beschrieben werden. Weiterhin soll auch kein pures Faktenwissen abgefragt werden, sondern es wird viel Wert auf Kreativität und chemisches Verständnis gelegt. Manchen Aufgabenstellern ist dies ganz vorzüglich gelungen. So kann man z.B. auf der australischen Homepage der Olympiade (http://www.ch.adfa.oz.au/ASO/IcHo/Best10tasks/best10.html) Einblick in die 10 besten Aufgaben nehmen.

Viele Teilnehmerländer versuchen auch, spezifische Besonderheiten in der Chemieforschung des Landes mit in die Aufgaben einfließen zu lassen. So sind viele neue Bereiche der Chemie in die Aufgaben aufgenommen worden, wie z.B. organische Stereochemie, Enzymchemie, technische Chemie und Atmosphärenchemie. Mittlerweile existiert ein Themenkatalog, der die Aufgaben in verschiedene Schwierigkeitsgrade von 1 bis 3 gliedert. Sämtliche Aufgaben im Schwierigkeitsbereich 3 müssen in den Vorbereitungsaufgaben, die vom Organisator vor der Veranstaltung an die Mentoren geschickt werden, behandelt worden sein. Das Niveau der Aufgaben ist nun an einem Plateau angelangt, d.h. die Aufgaben werden nicht mehr schwieriger.

Seit der zweiten Olympiade gehört auch eine praktische Klausur zu den Olympiaden. Dies spiegelt die große Bedeutung des Experiments für die chemische Wissenschaft wider. Viele der Olympioniken wurden durch das chemische Experiment für die Chemie fasziniert, und so ist es nur folgerichtig, daß dem experimentellen Teil ein großes Gewicht bei der Olympiade beigemessen wird. Selbstverständlich sollten die Arbeitsbedingungen während der praktischen Klausur für alle Teilnehmer identisch sein, was bei nun bald 200 Teilnehmern keine leichte Aufgabe ist. Daher ist es nicht verwunderlich, daß manche Aufgabentypen häufig wiederkehren, wie z.B. anorganische und organische Analysen. Insbesondere Titrationen lassen sich gut vergleichen und erlauben eine differenzierte Bewertung der Resultate.

Im Gegensatz zu einigen Wettbewerben für Chemielaboranten wird nur das Ergebnis, nicht aber die Arbeitstechnik bewertet. Dies ist auch gerechtfertigt, denn noch mehr als die theoretische Vorbereitung hängt die praktische Ausbildung stark von der Ausstattung der jeweiligen Schule ab, die nicht nur international, sondern auch schon innerhalb der jeweiligen Länder extrem differieren kann. Die experimentelle Klausur ist mittlerweile fest im Programm der Chemie-Olympiade verwurzelt. Oftmals entscheidet ihr Ergebnis über die Verteilung der Medaillen.

Erfolgreiche Teams

In der Grafik auf Seite 6 sind die Gesamtergebnisse der teilnehmenden Mannschaften dargestellt. Eigentlich ist die Chemie-Olympiade ja ein Einzelwettbewerb, aber schon seit Beginn wird eine inoffizielle Mannschaftswertung erstellt, wobei die von den Mitgliedern der Teams erreichten Punktzahlen zusammengezählt werden. Bis 1990 nahmen BRD und DDR getrennt an den Olympiaden teil, ab 1991 gibt es eine gesamtdeutsche Mannschaft.

Sieht man von den Anfangsjahren ab, so sind die deutschen und österreichischen Teams meist im Spitzenfeld vertreten. In Anbetracht des vergleichsweise späten Einstiegs in den Wettbewerb machen auch die Schweizer Mannschaften beachtliche Fortschritte. In den letzten Jahren war China dominierend, was bei der großen Bevölkerungszahl und der Intensität der Wettbewerbsvorbereitung nicht verwunderlich ist. Allerdings haben auch kleinere Länder gezeigt, daß es möglich ist, mit einer guten Vorbereitung ganz oben mitzuspielen, wie z.B. Ungarn oder Singapur, das in Melbourne den ersten Platz belegte.

So bleibt es jedes Jahr bis zur Siegerehrung spannend. Dennoch steht bei der Olympiade das olympische Motto im Vordergrund: Dabeisein ist alles! Es bleibt zu hoffen, daß die nächsten dreißig Jahre der Chemie-Olympiade ähnlich erfolgreich verlaufen wie die zurückliegenden, und daß noch möglichst viele Schülerinnen und Schüler von diesem ausgezeichneten Wettbewerb profitieren können.

***Johannes Zipfel** ist 1. Vorsitzender des Fördervereins Chemie-Olympiade e.V. und betreute 1998 erstmals das deutsche „Olympia-Team" in Australien.*

XXX. Internationale Chemie-Olympiade Melbourne 1998

30 Jahre Chemie-Olympiade, das war nicht nur ein Grund zum Feiern während des Wettbewerbs in Melbourne, sondern ist auch der Anlaß zu einem ausführlichen Bericht über die Olympiade in dieser Zeitschrift. Zum einen möchten wir ausführlich über die erste Olympiade auf der Südhalbkugel berichten, und zwar aus deutscher, Schweizer, und – zum ersten Mal – auch aus österreichischer Sicht.

In Österreich wird die Olympiade in einem bemerkenswerten Auswahlverfahren durchgeführt, Grund genug, dies in einem gesonderten Artikel näher zu beleuchten (siehe S. 18).

Mit Australien als Ausrichterland war die Olympiade dieses Jahr auch aus touristischer Sicht ein absoluter Höhepunkt. All diejenigen, die Internetanschluß haben, seien daher auf unsere Homepage (www.fcho.schule.de) verwiesen, wo viele Impressionen in Form von Bildern betrachtet werden können – viel mehr, als wir in dieser Zeitschrift abdrucken können. Außerdem möchten wir auf unsere neue interaktive „Olympia"-Satellitenkarte hinweisen. Durch Anklicken der jeweiligen Länder und Kontinente findet man WWW-Links rum um die Chemie-Olympiade – weltweit!

Eindrücke aus Australien...

Die 30. Internationale Chemie-Olympiade fand vom 5. bis zum 14. Juli in Melbourne, Australien statt. Es war die erste dieser Veranstaltungen auf der Südhalbkugel, und somit die erste „Winterolympiade". Insgesamt 184 Jugendliche aus 47 Nationen machten den diesjährigen Wettstreit überdies zu einem der bisher teilnehmerreichsten. Deutschland wurde durch Torsten Brand aus Leipzig, Lutz Dittrich aus Fürstenwalde, Mark Sevecka aus Ergolding und Hans Jakob (Jean-Jacques) Wörner aus Neuenburg vertreten.

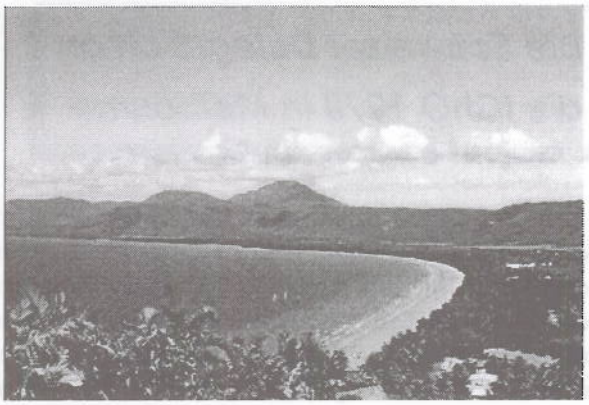
Vier Tage vor der Abreise trafen wir uns bereits in Kiel, um uns am Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften (IPN) auf die praktische Klausur vorzubereiten und die Vorbereitungsaufgaben zu besprechen. Am 2. Juli flogen wir mit unseren Mentoren StD Wolfgang Hampe und Johannes Zipfel, 1. Vorsitzender des Fördervereins, der dieses Jahr zum ersten Mal als Betreuer der Mannschaft mitwirkte, in Richtung Australien ab. Nach einem sehr schönen, anderthalbtägigen Aufenthalt in Singapur und insgesamt mehr als 20 Stunden Flug erreichten wir Melbourne am Morgen des 5. Juli. Dort wurden wir von unserem Guide empfangen, einem australischen Chemiestudenten, der sich seine Deutschkenntnisse während eines einjährigen Aufenthaltes an einer deutschen Universität erworben hatte, und zu unseren Unterkünften am University College gebracht. Am Nachmittag erfolgte schließlich eine Boomerang-Vorführung.

Der folgende Tag begann mit der Eröffnungszeremonie, die wie die theoretische Klausur und die Schlußzeremonie in der Wilson Hall der Universität Melbourne stattfand. Überrascht wurden wir dort von unseren australischen Gastgebern vor allem durch eine Schafschur mitten auf der Rednerbühne, die zusammen mit Balletteinlagen und Aboriginee-Tänzen den formellen Empfang auflockerte. Unsere beiden Mentoren mußten danach schon den Weg zum „Deakin Management Centre" in Geelong, einer Stadt südwestlich von Melbourne, antreten, wo sie die Aufgaben der beiden Klausuren ins Deutsche übersetzten. Uns und den anderen Olympioniken gewährte hingegen eine Stadtrundfahrt einige Einblicke in die zweitgrößte Stadt Australiens.

Am Dienstag, den 7. Juli, bestritten wir die fünfstündige praktische Klausur. Aufgabe war es, eine Calcium/Magnesium-Lösung sowie ein Gemisch zweier Kobalt-Komplexe quantitativ zu analysieren. Eine kleine Ruhepause danach bot der Mittwoch, an dem wir eine Papier-Recyclingfabrik sowie ein Wissenschaftsmuseum „zum Anfassen" besuchten, in dem viele Sachverhalte sehr anschaulich dargestellt sind. Am nächsten Morgen begann dann die theoretische Klausur, deren Übersetzung unsere Mentoren noch die ganze Nacht hindurch beschäftigt hatte. Die sieben Aufgaben, unter denen nur eine aus dem Bereich der organischen Chemie kam, erwiesen sich allerdings – wie die praktische Klausur – als einfacher, als wir erwartet hatten. Daß der ernste Teil des Programms nun hinter uns lag, zeigte sich bereits am Abend, an dem in Form eines australischen „Bush-Dance" getanzt und gefeiert wurde.

Auch die nächsten Tage zeigten sich durchaus ungezwungen und boten Gelegenheit, Kontakte zu anderen Mannschaften zu knüpfen. So besuchten wir den Zoo von Melbourne, schwammen im „Ports and Aquatic Centre" und verbrachten einen Tag auf einer original australischen Schaffarm. Dort wurden von jeder Mannschaft zur Erinnerung Bäume gepflanzt, und wir sahen wild lebende Känguruhs. Schließlich besichtigten wir noch „Sovereign Hill", eine Goldgräberstadt aus dem letzten Jahrhundert, die in der Geschichte Australiens eine bedeutende Rolle einnimmt und genau dies zum Thema ihrer weithin bekannten Lightshow gemacht hat.

Nachdem der Guide uns vormittags noch auf eine Tour entlang der Küste geführt hatte, begann dann am Nachmittag die Schlußzeremonie mit der Medaillenverleihung, die wir schon mit Spannung erwartet hatten (siehe Kasten).



Bei Cairns im tropischen Norden Queenslands

Nach der Olympiade blieb die deutsche Mannschaft, mit Ausnahme von Torsten Brand, noch bis zum 25. Juli in Australien. Wir besuchten zunächst Cairns, eine Stadt im tropischen Norden Australiens, wo wir Touren in den Regenwald unternahmen und im Großen Barriere-Riff schnorchelten. Anschließend besichtigten wir noch für vier Tage Sydney und machten uns dann auf die Heimreise.

Für uns alle war die Olympiade ein einmaliges Erlebnis, an welches wir uns gerne erinnern werden. Danken möchten wir deshalb ganz herzlich unseren beiden Mentoren, Wolfgang Hampe und Johannes Zipfel, sowie Herrn Dr. Wolfgang Bünder vom IPN.

.....

***Torsten Brand, Lutz Dittrich, Mark Sevecka** und **Jean-Jacques Wörner** waren als deutsches Team bei der 30. Chemie-Olympiade in Australien.*

Die deutschen Preisträger

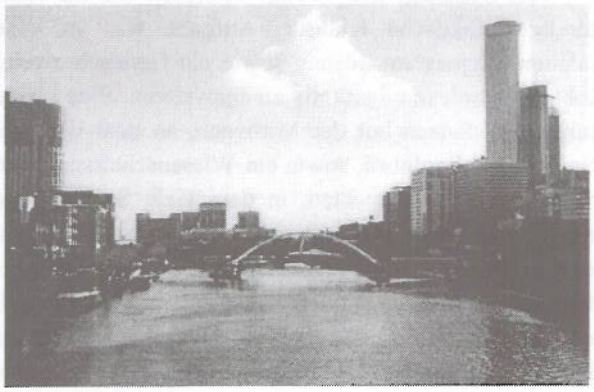
und ihre Betreuer, Wolfgang Hampe und Johannes Zipfel

***Torsten Brand**, Leipzig **(SC), 16. Platz:** Gold*
***Mark Sevecka**, Ergolding **(BY), 20. Platz:** Gold*
***Lutz Dittrich**, Fürstenwalde **(BR), 64. Platz:** Bronze*
***Jean-Jacques Wörner**, Neuenburg **(BW), 66. Platz:** Bronze*

Die Schweizer Delegation an die IChO 1998 in Melbourne

Die Vorbereitungen wurden vom „grand old man" der Schweizer Delegation, Maurice Cosandey, gewohnt perfekt organisiert. In der Schweiz kommen wir immer noch ohne nationale Vorselektions-Runden aus. Eine intensive Vorbereitungswoche in Lausanne mit abschliessendem Selektionstest genügte, um aus den Kandidaten die vier Australien-Fahrer auszuwählen, für unsere Verhältnisse nicht ohne Erfolg: Drei brachten eine Bronze-Medaille nach Hause. Die Reise wurde vom ehemaligen Chemie-Olympioniken Marco Ziegler (nahm an drei aufeinanderfolgenden Olympiaden teil!) so organisiert, dass der „jet-lag" vor den Prüfungen verarbeitet werden konnte.

Wir wollen keine Geschichtsschreibung betreiben, aber drei kleine Episoden verdienen es, erwähnt zu werden. Einer der Ausflüge in Australien führte in eine wiederaufgebaute Goldgräberstadt: 1849 war dort ein Goldrausch ausgebrochen, und Maurice Cosandey brachte eine Zeitung „aus dem Jahre 1856" nach Hause, die dort nach alter Manier gedruckt wird. Und man konnte dort, die meisten mangels Gold um den Hals, ein bisschen echtes „Au" aus dem Sand herausbuddeln, für das man natürlich mit dem Eintrittsgeld bestens bezahlt hatte. Nach nächtlicher Korrektur der theoretischen Prüfungen hörte der Chef der Schweizer Delegation nach kurzem Schlaf um 7.30 Uhr in der Früh die Radionachricht, dass Frankreich gegen Brasilien die Weltmeisterschaft (welche denn?) gewonnen hatte. Dann eilte er an die Sitzung um 8.00 Uhr und traf dort einen Kollegen aus Lettland, mit dem anscheinend die Verständigung erschwert war. Er sagte ihm: „Die Franzosen sind Weltmeister!", und der Kollege antwortete: „Aber ohne die praktischen Prüfungen!" Bitte sehr: internationale Chemie-Olympiaden! Und zum dritten: Ein daheimgebliebener Kollege erhielt von Maurice eine Ansichtskarte von Melbourne mit der lapidaren Meldung: „Wir haben Känguruh gesehen, in der Natur und auf unserem Teller: sehr gut!"

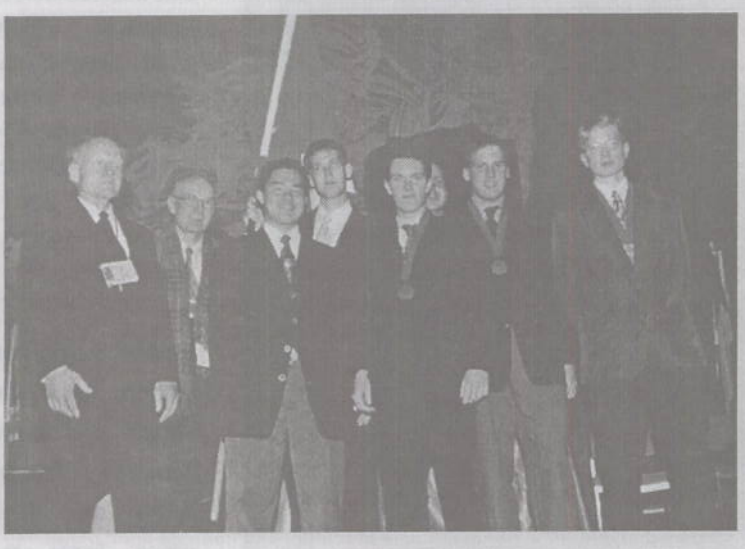


Melbourne, die Hauptstadt von Victoria, am Yarra River

Das Photo der Schweizer Delegation zeigt (v.l.): Maurice Cosandey (sein Kinn zeigt es: der Mann will etwas), Jochen Müller (noch deutlichere „Denkerstirn"), der australische Betreuer (offensichtlich ein strahlend wichtiger Mann), Stefan Ottiger mir der Schweizer Fahne, Massimo Lurati (dahinter Thomas Engeloch, Begleiter), Luca Castiglioni, Dominik Langer.

Die Schweizer Preisträger

und Ihre Betreuer, Maurice Cosandey und Jochen Müller



***Massimo Lurati**, Cannobio, **89. Platz:** Bronze*
***Luca Castiglioni**, Menzingen, **103. Platz:** Bronze*
***Dominik Langer**, Obfelden, **107. Platz:** Bronze*
***Stefan Ottiger**, **172. Platz:** Certificate of Commendation*

...

***Prof. Dr. Gustave Naville** betreut das Schweizer IChO-Auswahlverfahren.*

Kontaktadressen Schweiz für die Chemie-Olympiade 1999 in Thailand:

Dr. Jochen Müller	Dr. Maurice Cosandey
Zürichholzstr. 10	Etourneaux 1
8057 Zürich	1162 Saint-Prex

Die 30. IChO aus der Sicht Österreichs

Die heurige Internationale Chemie-Olympiade war sicher ein attraktives Ziel, denn auf den fünften Kontinent kommt man nicht alle Tage, wenn auch manche lieber Sydney als das winterliche Melbourne als Austragungsort gesehen hätten. Nach 7-stündiger Verspätung des Lauda-Fluges (teilweise entschädigt durch den wirklich erstklassigen Service) um 4 Uhr morgens in Melbourne angekommen, hatte unser Team eine relativ kurze Akklimatisationszeit. Gleich nach der Eröffnungsfeier wurden die Mentoren (wie zuletzt Kerschbaumer und Zechmann für Österreich) von den Schülern getrennt und 100 km südwestlich an der Deakin-University von Geelong zwecks Beratung der Aufgaben untergebracht. Kontakt mit den Schülern war ab diesem Zeitpunkt untersagt und die Mentoren händigten ihre Mobiltelefone folgsam den Organisatoren aus.

Der Wettbewerb brachte im Praxis-Teil zwei Titrationen (Ca über Oxalat mittels Permanganat bzw. Co acidimetrisch über einen Kationentauscher), doch leider weder eine qualitativ-analytische noch eine präparative Aufgabe. In der Theorie waren u.a. Aufgaben über Fullerene, aus der Komplexchemie, der Radiochemie, der MO-Theorie, der Spektroskopie sowie über Molekülgeometrie zu lösen. Bemerkenswerte Fairneß zeigten die australischen Betreuer, die nach Vorstellung der organischen Aufgabe sofort kundtaten, daß diese Aufgabe offenbar nicht extra für die Olympiade erfunden wurde, sondern älteren Datums sei und in ihren Grundzügen der australischen Mannschaft bekannt sei. Die Aufgabe wurde aus diesem Grunde neu konzipiert.

Drei unserer Schüler konnten Medaillen gewinnen: Andreas Eckner (Wiener Neustadt) holte eine Goldmedaille, Konrad Tiefenbacher (Wien) wurde ebenso wie Andreas Koppitz (Graz) „versilbert". Mit diesen Leistungen konnte Österreich unter 47 Nationen den 13. Rang in der inoffiziellen Mannschaftswertung, die an der Spitze Singapur vor den USA und der Volksrepublik China sah, erreichen. Einen Erfolg für Österreich gab es auch bei der Wahl zum Steering Committee, in das Manfred Kerschbaumer gewählt wurde, und in dem er für die nächsten zwei Jahre den Vorsitz übernehmen wird. Die nächste IChO wird in Bangkok (Thailand) stattfinden, die nächsten Gastgeberländer sind aber voraussichtlich durch die Bank europäische Länder (Dänemark, Tschechien, Großbritannien, Niederlande, Schweiz).

In Australien gibt es mehr Schafe als Einwohner!

Dr. Heiner Zechmann *betreut das österreichische Team*

Die österreichischen Preisträger

Andreas Eckner, Wiener Neustadt, **14. Platz:** Gold
Konrad Tiefenbacher, Wien, **33. Platz:** Silber
Andreas Koppitz, Graz, **47. Platz:** Silber
Clemens Huber, **141. Platz:** Certificate of Commendation

Hätten Sie's gewußt?

Aufgaben der 30. Internationalen Chemie-Olympiade in Melbourne

Aufgabe 1

Die folgenden 8 Schritte beschreiben die Analyse einer Legierung, die sowohl Zinn als auch Blei enthält:

(1) 0.4062 g der Legierung werden unter Erhitzen in einem kleinen Becherglas in einer Mischung aus Salzsäure (11 mol/L) und Salpetersäure (16 mol/L) vollständig aufgelöst. Dabei werden Blei zu Pb(II) und Zinn zu Sn(IV) oxidiert.

(2) Die Lösung wird 5 Minuten erhitzt, um Stickoxide und Chlor auszutreiben, dabei bleibt etwas Säure zurück. Nach dem Abkühlen der Lösung bildet sich ein Niederschlag, der einige Zinnverbindungen und eine Bleiverbindung enthält.

(3) 25.00 mL einer Na_2H_2EDTA-Lösung (0.2000 mol/L) werden hinzugefügt. Der Niederschlag löst sich auf und man erhält eine farblose Lösung.

(4) Diese Lösung wird quantitativ in einen 250.0 mL-Meßkolben überführt und zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt.

(5) Zu 25.00 mL dieser Lösung gibt man 15 mL einer 30 %-igen Lösung von Hexamin (Hexamethylentetramin), etwas Wasser und zwei Tropfen Xylenolorange-Lösung. Dabei stellt sich der pH-Wert auf 6 ein.

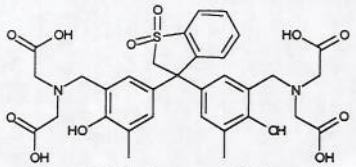
(6) Die klare gelbe Lösung aus Schritt 5 wird mit einer Bleinitratlösung (0.009970 mol/L) titriert, bis die Farbe von Gelb auf Rot umschlägt. Dabei werden 24.05 mL verbraucht..

(7) 2.0 g festes NaF werden jetzt dem Titrierkolben zugegeben, dabei wird die Lösung gelb.

(8) Diese Lösung wird mit weiterer Bleinitratlösung (0.009970 mol/L) titriert, bis die Lösung wieder auf Rot umschlägt. Dabei werden 15.00 mL verbraucht..

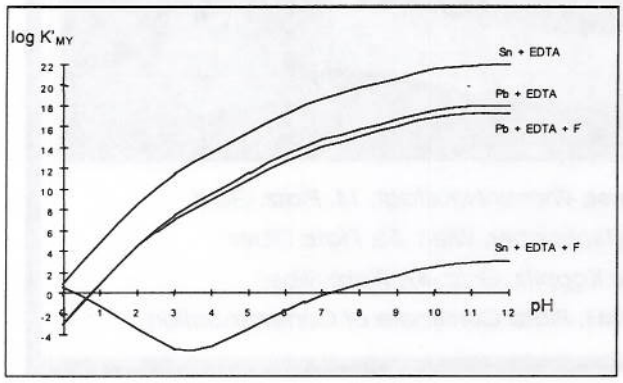
Der pK_b-Wert von Hexamin ist 9,5. Xylenolorange ist rot bei pH unter 4, gelb bei pH über 5. Die Strukturen der beiden Substanzen sind:

Hexamin



Xylenolorange (XO)

K'_{MY} ist die „conditional formation"- Konstante: $K'_{MY} = \alpha K_{MY}$.



Die Werte von K'_{MY} für die Bildung der EDTA-Komplexe von Pb(II) und Sn(IV) sind im obenstehenden Bild angegeben, sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Fluorid:

1-1. Welche Bleiverbindung fällt in Schritt 2 aus?

1-2. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung, die das Verschwinden des Niederschlags in Schritt 3 erklärt (bei pH = 6).

1-3. Welche Rolle spielt Hexamin in Schritt 5 der Analyse?

1-4. Welche Rolle spielt Xylenolorange in der Analyse?

1-5. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung (i) für die Reaktion während der Titration. Schreiben Sie eine weitere abgestimmte Ionengleichung (ii) für die Reaktion des Farbwechsels am Endpunkt von Schritt 6.

1-6. Welche Rolle spielt NaF in Schritt 7 der Analyse?

1-7. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung für die Reaktion von NaF in Schritt 7.

1-8. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung, die den Farbwechsel von Rot auf Gelb in Schritt 7 erklärt.

1-9. Schreiben Sie eine abgestimmte Ionengleichung, die erklärt, warum in der Abbildung (log K_{MY} *vs* pH) die Graphen für Pb+EDTA und Pb+EDTA+F^- unter pH 2 zusammenfallen.

1-10. Berechnen Sie die Massenprozente von Zinn und Blei in der Legierung.

Aufgabe 2

***Teil A:** Datierung historischer Ereignisse mit Hilfe von Pb-210*

Nathan Thompson, einer der ersten Einwohner der Lord Howe Insel, beschloß, einige europäische Bäume in seinem Garten zu pflanzen. Leider kennt man den Zeitpunkt der Pflanzung nicht genau. Im Laufe der Jahre sammelten sich die Pollen dieser Bäume am Grund des Sees in der Nähe von Nathans Haus.
Sehr kleine Mengen des radioaktiven Pb-210 (Halbwertzeit 22.3 Jahre) lagerten sich zur selben Zeit ab. Beachten Sie, daß diese europäischen Bäume schon im ersten Jahr der Pflanzung Pollen produzieren.
1995 nahm eine Forschergruppe vom Grund des Sees eine Probe. Diese wurde in 1cm-Scheiben geschnitten und auf Pollen und radioaktives Pb-210 untersucht. Die Untersuchung ergab:

- Pollen der europäischen Bäume gibt es erstmals in einer Tiefe von 50 cm.
- Die Aktivität von Pb-210 am oberen Ende der Probe betrug 356 Bq/kg, jene in 50 cm Tiefe 1.40 Bq/kg.

2-1. In welchem Jahr pflanzte Nathan Thompson die Bäume?

Radioaktives Pb-210 ist ein Tochternuklid von U-238. U-238 kommt in der Erdkruste vor. Aus bestimmten Gründen wird eine bestimmte Menge Pb-210 aus der Atmosphäre durch Regen ausgewaschen und an Sedimentteilchen gebunden, die sich am Grund eines Sees ablagern können.

- Die U-238 Zerfallskette lautet:
- U-238 – U-234 – Th-230 – Ra-226 – Rn-222 – (Po-218 – Bi-214)* – Pb-210 – Pb-206 (stabil)

* Sehr kleine Halbwertzeiten: Minuten und Tage

2-2. Welcher Schritt der Zerfallsreihe erklärt, wieso Pb-210 in Regenwasser enthalten ist, während das Mutternuklid U-238 nur in der Erdkruste vorkommt?

***Teil B:** Trennung von Radionukliden für medizinische Anwendungen*

Ga-67 wird zur Sichtbarmachung von Lymphgefäßen benutzt. Es wird haupsächlich hergestellt durch 11-stündigen Beschuß eines Targets, das mit Zn-68 auf >98% angereichert wurde, mit hochenergetischen Protonen. Der Zn-68-Gehalt von natürlichem Zink beträgt 18.8%.

Auf Grund der Targetgeometrie werden auch andere Radionuklide produziert (siehe Tabelle 1). Zwölf Stunden nach Ende des Beschusses wird Ga-67 an einen Kationenaustauscher gebunden. Die anderen Radionuklide und das Zink-68 werden danach in die Waschlösung eluiert, wobei das Gas-67 auf dem Austauscher bleibt.

Tabelle 1

Radionuklid	Halbwertzeit
Co-55	18.2 h
Ni-57	36.0 h
Co-57 (Tochter von Ni-57)	270 Tage
Cu-64	12.7 h
Cu-67	61.7 h
Zn-65	244 Tage
Ga-67	78.35 h
Ga-66	9.4 h

Cu-64 und Co-55 haben ideale Halbwertzeiten für den Gebrauch in der Nuklearmedizin. Daher ist es günstig, sie aus der Waschlösung zu isolieren. Der Verteilungskoeffizient **D** ist ein Maß für die Verteilung des Metallions zwischen Ionenaustauscher und Eluat. Für einen gegebenen Ionenaustauscher und ein gegebenes Eluat ist **D** definiert als:

$$\mathbf{D} = \frac{\text{Aktivität pro mg Harz}}{\text{Aktivität pro mL Eluat}}$$

Für eine vernünftige Trennung zweier Metallionen müssen ihre D-Werte eine Mindestdifferenz von 10 aufweisen.

2-3. Die Waschlösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einer kleinen Menge 0.2 M HCl/96% Methanol aufgenommen und auf einen Anionenaustauscher aufgebracht. Verwenden Sie die Verteilungskoeffizienten **D** (gegeben in den Abbildungen 1 und 2), um eine Rangfolge der Lösungsmittel für das Eluieren von Cu-64 und Co-55 aufzustellen. Die möglichen Alternativen sind auf dem Antwortbogen gegeben.

2-4. Nachdem die relevanten Radionuklide isoliert wurden, kann die Anwesenheit langlebiger Radionuklide die medizinische Verwendung von Cu-64 oder Co-55 oder Ga-67 stören. Kreuzen Sie auf dem Antwortblatt an, ob die dortigen Aussagen richtig oder falsch sind (eine oder mehrere Aussagen können wahr sein).

2-5. Angenommen, es tritt eine Kontamination von Cu-64 oder Co-55 oder Ga-67 mit Radionukliden ein. Welche Methode könnte das Ausmaß dieser Kontamination senken? Kreuzen Sie auf dem Antwortblatt an, ob die dortigen Aussagen richtig oder falsch sind (eine oder mehrere Aussagen können wahr sein).

2-6. Angenommen, man beschießt natürliches Zink (anstelle eines mit Zn-68 angereicherten Targets) mit hochenergetischen Protonen. Kreuzen Sie auf dem Antwortblatt an, ob die dortigen Aussagen richtig oder falsch sind (eine oder mehrere Aussagen können wahr sein).

«Die Welt, die wir geschaffen haben, ist das Resultat einer überholten Denkweise.
Die Probleme, die sich daraus ergeben, können nicht mit der gleichen Denkweise gelöst werden, durch die sie entstanden sind.»

Albert Einstein

Mitmachen:

Zukunft

gestalten!

Sie, die Gymnasiasten von heute, sind die Entscheider von morgen. Deshalb interessiert uns Ihre Meinung, denn die soll zukünftig verstärkt in unsere Arbeit einfließen. Dabei geht es uns vor allem um aktuelle Fragen, die uns alle angehen und auf die wir morgen die richtigen Antworten geben wollen.

Wir suchen auf diesem Wege Schülergruppen, AG´s oder Leistungskurse, die mit uns zusammen Lösungsansätze zu Fragen unserer gemeinsamen Zukunft finden wollen. Aus dem Themenkreis „Chemie, Mensch und Umwelt" könnten wir z.B. über Gentechnologie oder Kunststoffrecycling sprechen. Oder Sie nennen uns ein Thema, das Sie schon immer einmal in einer sach- und fachkundigen Runde diskutieren wollten.

Also, wenn Ihre Gruppe etwa 20 Köpfe zählt, die alle über den Tellerrand ihres Schulalltags hinaussehen, dann laden wir Sie zu einem eintägigen Workshop bei uns ein.

Interessiert? Dann sprechen Sie mit Anke M. Dadder: (0621) 60-4 86 09 oder schreiben Sie ihr.

BASF Aktiengesellschaft
ZOA/MU
67056 Ludwigshafen

BASF

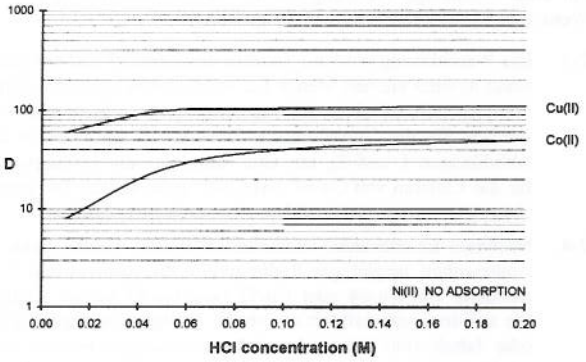


Abbildung 1 - Verteilungskoeffizienten D für Metallionen zwischen Austauscherharz und 96 %-igem Methanol bei verschiedenen HCl-Konzentrat (beachten Sie, der D-Wert von Zink ist >1000).

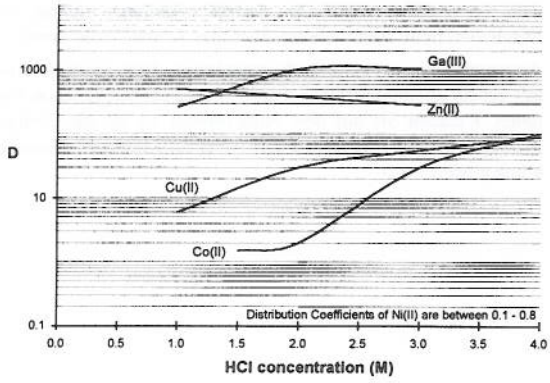


Abbildung 2 - Verteilungskoeffizienten D für Metallionen zwischen Austauscherharz und 55 %-igem Isopropanol bei verschiedenen HCl-Konzentrationen.

Aufgabe 3

Die dreidimensionalen Strukturen polycyclischer Moleküle können oft erklärt werden, indem man das Bestreben zur Minimierung der Ringspannung berücksichtigt. Betrachten Sie nachstehende Moleküle

Dodecahedran, $C_{20}H_{20}$ und

Ovalen, $C_{32}H_{14}$.

Jeder C_5-Ring von Dodecahedran ist ein regelmäßiges Fünfeck, wohingegen jeder C_6-Ring von Ovalen als regelmäßiges Sechseck betrachtet werden kann.

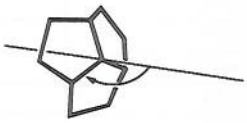
3-1. Wie groß sind die ∠ (CCC) Bindungswinkel für jeden dieser Ringe?

3-2. Welche Konfiguration (trigonal planar, 120°; tetraedrisch, 109.5°; oder oktaedrisch, 90°) kommt den obengenannten ∠ (CCC) Bindungswinkeln am nächsten?

3-3. Welche Hybridisierung (*sp*, sp^2, oder sp^3) entspricht am ehesten den geometrischen Strukturen von Dodecahedran und von Ovalen?

Eine Verknüpfung „juncture" wird hier als 3-Ringsystem definiert, welches ein gemeinsames zentrales C-Atom besitzt. Vergleichen Sie die Verknüpfung (fett eingezeichnet) der drei Fünfecke im Dodecahedran mit der Verknüpfung der drei Sechsecke des Ovalens:

Betrachten Sie eine Achse, die durch das zentrale C-Atom einer „juncture" geht: Die Achse soll dabei mit allen drei C-C Bindungen den gleichen Winkel bilden.

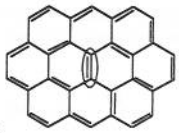


3-4. Wie groß ist dieser Winkel für Dodecahedran (machen Sie eine auf etwa ± 3° genaue Abschätzung) und für Ovalen?

3-5. Subtrahieren Sie 90° von jedem der oben genannten Winkel, so erhalten Sie die Abweichung von der Planarität für jede „juncture". Welche „juncture" ist planar?

Nun betrachten Sie zwei polycyclische Alkene, Dodecahedren ($C_{20}H_{18}$):

und Ovalen:



Nehmen Sie an, daß das Molekulargerüst starr ist und durch eine H_2-Addition an die (markierte) Doppelbindung nicht deutlich verzerrt wird. Nehmen Sie dazu an, daß alle Doppelbindungen in diesen Systemen lokalisiert sind.

3-6. Vergleichen Sie die oben eingekreisten Paare von C-Atomen: Für welches C=C Paar erwartet man, daß die H_2-Addition stärker exotherm ist?

Nun zu den Fullerenen. Für alle bekannten Fullerene ist die Abweichung der Planarität sämtlicher „junctures" kleiner als bei Dodecahedran.

Bei C_{60} sind alle „junctures" äquivalent. Betrachten Sie eine H_2-Addition an eine C=C Bindung von C_{60}:

3-7. Für welche Substanz (C_{60} oder Dodecahedren oder Ovalen) ist die H_2-Addition am stärksten exotherm? (Nehmen Sie erneut lokalisierte Doppelbindungen an.)

3-8. Für welche Substanz (C_{60} oder Dodecahedren oder Ovalen) ist die H_2-Addition am schwächsten exotherm?

Es gibt Fullerene, die kleiner sind als C_{60}, wie zum Beispiel C_{58}. Bei der nachfolgenden Struktur wird jede Unterscheidung zwischen Einfach- und Doppelbindung ignoriert:

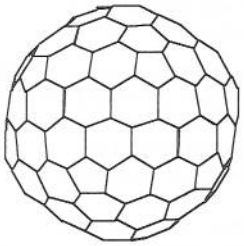
Die Zentralatome von drei „junctures" sind mit A, B und C bezeichnet und unten zwecks größerer Klarheit nochmals hervorgehoben:

3-9. Welche „juncture" hat die geringste Abweichung von der Planarität ?

3-10. Welche „juncture" hat die größte Abweichung von der Planarität?

3-11. Welche der obigen C-C Bindungen (bezeichnet mit 1 bis 9) stellt die bevorzugteste Stelle für eine H_2-Addition dar?

Schlußendlich betrachten Sie ein größeres Fulleren, C_{180}:



In erster Näherung sind sowohl C_{60} als auch C_{180} perfekte Kugeln.

3-12. Welche Substanz hat die größere mittlere Abweichung von der Planarität an jeder „juncture", C_{60} oder C_{180}?

3.13. Vergleichen Sie die Geometrien von C_{60}, C_{180} und Graphit. Welche der Aussagen auf dem Antwortblatt (bezüglich der Bildungsenthalpien in $kJ*g^{-1}$) ist korrekt?

Fullerene werden äußerst rasch (innerhalb von Millisekunden) erzeugt. Bei allen Methoden entsteht C_{60} in größeren Mengen als C_{180}.

3-14. Welches der Diagramme auf dem Antwortblatt stellt die Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Reaktionsverlauf am besten dar:

Reaktanden $\rightleftharpoons$ 3 C_{60}
und
Reaktanden $\rightleftharpoons$ C_{180}.

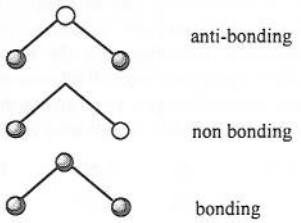
Aufgabe 4

Wenn zwei Wasserstoffatome zusammenkommen, so kombinieren die 1s-Atomorbitale zu einem bindenden und einem antibindenden Molekülorbital. In ähnlicher Weise kann man die Atomorbitale höherer Atome zu Molekülorbitalen kombinieren, wenn man die Molekülsymmetrie in Betracht zieht.

Betrachten Sie das Ozonmolekül, O_3, das wie ein australischer Bumerang gebaut ist. Man kann die Sauerstoffatome wie folgt anordnen (in der yz-Ebene) und annehmen, daß es an jedem Atom 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ Orbitale gibt.

Die Atome O_a and O_c sind durch Symmetriebeziehungen verknüpft und die 1s-Orbitale dieser Atome bilden symmetrische und antisymmetrische Kombinationen.

In diesem Molekül wird das 1s-Atomiorbital bei O_b als symmetrisch klassifiziert. Es kann mit den symmetrischen Kombinationen von O_a and O_c, wie sie oben gegeben ist, kombinieren (nicht aber mit der antisymmetrischen), um bindende bzw. antibindende Molekülorbitale zu bilden. Die antisymmetrische Kombination ist nichtbindend. Die sich dabei ergebenden drei Molekülorbitale sind:



4-1. Versuchen Sie mit Hilfe einer ähnlichen Annäherung, die Molekülorbitale, die durch die getrennte Wechselwirkung von 2s-, $2p_x$-, $2p_y$-, und $2p_z$-Atomorbitalen entstehen können, darzustellen. (Bedenken Sie, daß Sie zuerst die symmetrischen und die antisymmetrischen Kombinationen von O_a und O_c darstellen.)

Wir können nun diese Molekülorbitale nach steigender Energie anordnen. Diese Anordnung gilt auch für andere dreiatomige Moleküle. Die Energie dieser Orbitale unterscheidet sich in einem gewinkelten dreiatomigen Molekül (wie Ozon) von der in einem linearen Molekül (wie Kohlendioxid). Die Unterschiede in der Orbitalenergie können in einem "Walsh-Diagramm" für XY_2 -Moleküle so dargestellt werden, wie auf dem Antwortbogen gezeigt wird. Dieses stellt die Energie jedes Molekülorbitals als Funktion des Y–X–Y -Bindungswinkels dar. Dabei wurden den Orbitalen anstelle einer beliebigen Nummerierungen sogenannte Symmetriesymbole zugeschrieben. Das so angesprochene $6a_1$-Orbital im Walsh-Diagram wird unten gezeigt:

4-2. Warum steigt die Energie des $6a_1$ -Orbitals bei einer Änderung des Bindungswinkels von 90° nach 180° so stark an?

Nur besetzte Molekülorbitale beeinflussen die Geometrie. Ein doppelt besetztes Orbital hat mehr Einfluss auf die Geometrie als ein einfach besetztes Orbital. So hat z.B. O_3 24 Elektronen, und daher sind die Orbitale bei einem Bindungswinkel von 135° bis $6a_1$ doppelt besetzt. Als Folge ist der Bindungswinkel von Ozon in der Struktur mit der geringsten Energie (dabei muß noch die sterische Abstoßung und der gegenteilige Verlauf der Energie der $4b_2$, $1a_2$ und $6a_1$-Orbitale einbezogen werden) eher im linken Teil des Walsh-Diagramms zu finden. Dies stimmt sehr gut mit dem tatsächlichen Bindungswinkel von 116° überein.

4-3. Welches sind die höchsten besetzten Orbitale der Moleküle BO_2, CO_2, NO_2 und FO_2 bei einem Bindungswinkel von 135°?

4-4. Die Bindungswinkel von BO_2, CO_2 und O_3 betragen experimentell bestimmt 180°, 180° bzw. 116°. Benutzen Sie das Walsh-Diagramm des Antwortbogens um vorherzusagen, ob NO_2 bzw. FO_2 stärker oder schwächer gewinkelt sind als O_3.

Aufgabe 5

Metallisches Gold kommt häufig in Alumosilicaten vor. Das Gold kann daraus extrahiert werden, indem man das goldhaltige Gesteinsmehl mit luftgesättigter Natriumcyanid-Lösung behandelt. Während dieses Prozesses wird Gold langsam in den wasserlöslichen $[Au(CN)_2]^-$-Komplex umgewandelt (Reaktion 1).

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wird die wäßrige Phase abgepumpt und das Gold durch Reaktion des Goldkomplexes mit metallischem Zink zurückgewonnen.
Dabei entsteht $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (Reaktion 2).

5-1. Geben Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktionen (1) und (2) an.

Gold ist in der Natur häufig mit Silber legiert, das ebenfalls mit luftgesättigter Natriumcyanid-Lösung oxidiert werden kann.

5-2. Fünfhundert Liter (500 L) einer Lösung, deren Konzentration an $[Au(CN)_2]^-$ 0.0100 mol/L und an $[Ag(CN)_2]^-$ 0.0030 mol/L beträgt, wird auf ein Drittel des Volumens eingeengt und mit 40 g Zink behandelt. Berechnen Sie die Konzentrationen von $[Au(CN)_2]^-$ und $[Ag(CN)_2]^-$ nach Reaktionsende. Vernachlässigen Sie dabei Abweichungen von Standardbedingungen und gehen Sie davon aus, daß alle Reaktionen vollständig ablaufen.

$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4CN^-$ $\quad E° = -1.26$ V

$[Au(CN)_2]^- + e^- \rightarrow Au + 2CN^-$ $\quad E° = -0.60$ V

$[Ag(CN)_2]^- + e^- \rightarrow Ag + 2CN^-$ $\quad E° = -0.31$ V

5-3. $[Au(CN)_2]^-$ ist sehr stabil. Welche Konzentration an Natriumcyanid wird benötigt, um 99 Mol% des Goldes in Form dieses Cyanidkomplexes in Lösung zu halten?
Bildungskonstante von $[Au(CN)_2]^-$: $K_f = 4 \times 10^{28}$

5-4. Es wurden große Anstrengungen unternommen, um Alternativen zu obiger Methode der Goldextraktion zu entwickeln. Warum? Wählen Sie eine der im Antwortblatt vorgeschlagenen Möglichkeiten.

Aufgabe 6

Im Gegensatz zum Kohlenstoff kann Zinn Verbindungen bilden, deren Koordinationszahl größer als 4 ist. Analog zum Kohlenstoff bildet Zinn das Chlorid $SnCl_4$.

6-1. Zeichnen Sie zwei denkbare Geometrien von $SnCl_4$.

Lewis-Säuren wie beispielsweise $SnCl_4$ reagieren mit Lewis-Basen wie beispielsweise Cl^--Ionen oder Aminen. Für das Chloridion werden die beiden folgenden Reaktionen beobachtet:

$SnCl_4 + Cl^- \rightarrow SnCl_5^-$ und $SnCl_4 + 2Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-}$

6-2. Zeichnen Sie drei denkbare Geometrien von $SnCl_5^-$.

6-3. Versuchen Sie mit Hilfe des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells (VSEPR) die bevorzugte Geometrie des $SnCl_5^-$ vorherzusagen.

6-4. Zeichnen Sie drei denkbare Geometrien von $SnCl_6^{2-}$.

6-5. Welche Geometrie wird aufgrund des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells (VSEPR) von $SnCl_6^{2-}$ bevorzugt?

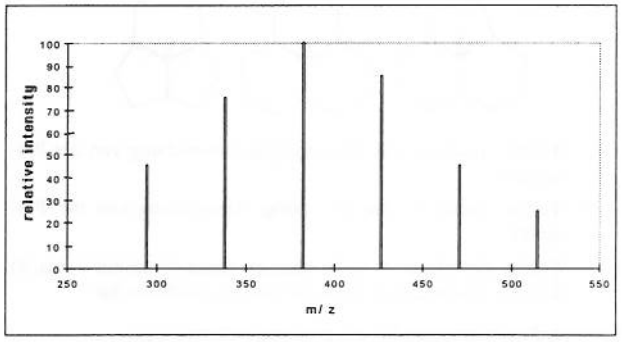
Eine Lösung von $SnCl_6^{2-}$ (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) wurde mittels Anionen-Elektrospray-Massenspektroskopie (ESMS) untersucht. Das Spektrum enthält ein einziges Signal bei m/z = 295. Nehmen Sie dabei an, daß die Verbindung nur aus den Nukliden ^{120}Sn und ^{35}Cl besteht.

6-6. Geben Sie die Summenformel der unter den Meßbedingungen resultierenden detektierten Verbindung an.

Eine Lösung von $SnBr_6^{2-}$ (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) wurde mittels Anionen-Elektrospray-Massenspektroskopie (ESMS) untersucht. Das Spektrum enthält ein einziges Signal bei m/z = 515. Nehmen Sie dabei an, daß die Verbindung nur aus den Nukliden ^{120}Sn und ^{79}Br besteht.

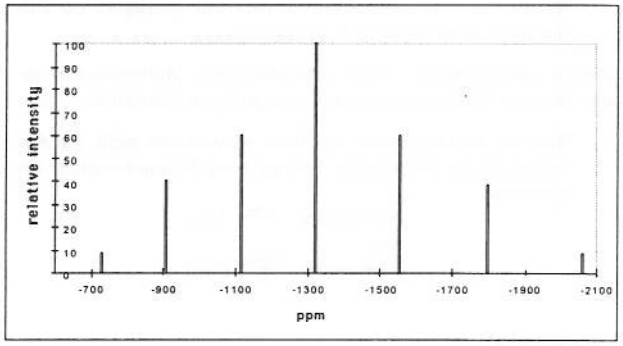
6-7. Geben Sie die Summenformel der durch diese Methode detektierten zinnhaltigen Verbindung an.

Das ESMS-Spektrum einer Lösung äquimolarer Mengen von $SnCl_6^{2-}$ und $SnBr_6^{2-}$ (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalze) weist auf die Anwesenheit von 6 Hauptkomponenten hin:



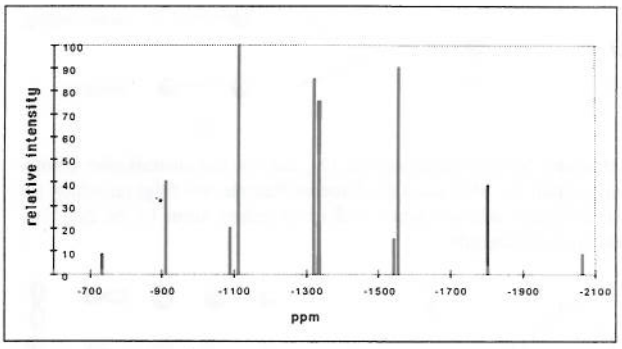
6-8. Notieren Sie für jede der vier neu resultierenden Verbindungen eine Summenformel.

^1H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie liefern für jedes Proton bzw. ^{13}C Atom eines Moleküls je nach chemischer Umgebung ein unterschiedliches Signal. Diese Signale werden in ppm relativ zu einem Standard aufgezeichnet. Entsprechend liefert ein ^{119}Sn NMR- Spektrum je ein Signal für jedes Zinnatom in unterschiedlicher chemischer Umgebung.
Das ^{119}Sn NMR-Spektrum einer Lösung von $SnCl_6^{2-}$ (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) weist nur ein einziges Signal bei –732 ppm auf. Das ^{119}Sn NMR-Spektrum einer Lösung von $SnBr_6^{2-}$ (vorliegend als Tetrabutylammoniumsalz) weist ein Signal bei –2064 ppm auf. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum einer Lösung äquimolarer Mengen von $SnCl_6^{2-}$ und $SnBr_6^{2-}$ zeigt bei 60 °C sieben Signale (nachfolgendes Spektrum).



6-9. Notieren Sie die Summenformeln der zinnhaltigen Verbindungen in dieser Lösung, die die im Antwortblatt aufgelisteten Signale hervorrufen.

Beim Abkühlen dieser Lösung verändert sich das ^{119}Sn-NMR-Spektrum und bei -30 °C beobachtet man 10 Signale:



6-10. Zeichnen Sie die Geometrien der vier zinnhaltigen Teilchen, die in dieser Lösung bei -30 °C die Signale bei -1092 und -1115 bzw. bei -1322 und -1336 ppm hervorrufen.

Aufgabe 7

Der Pilz *Aspergillus nidulans* erzeugt zwei isomere Lactone (zyklische Ester) **A** und **B** ($C_{10}H_{10}O_4$), die beide in kalter wäßriger NaOH-Lösung, aber nicht in wäßriger $NaHCO_3$-Lösung aufgelöst werden können. Sowohl **A** als auch **B** ergeben mit wäßriger $FeCl_3$-Lösung eine violette Färbung. Die Reaktion von **A** mit CH_3I in Anwesenheit von K_2CO_3 ergibt **C** ($C_{11}H_{12}O_4$), dessen ^1H NMR-Spektrum drei **nicht** identische Methylgruppen zeigt (wovon eine direkt an den aromatischen Ring gebunden ist). Selektive Demethylierung von **C** mit BCl_3 und anschließende wäßrige Aufarbeitung ergibt **D**, ein weiteres Isomer von **A**. Das ^1H NMR-Spektrum von **D** zeigt die Anwesenheit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke bei δ=11.8 ppm.
Verbindung **D** wird folgendermaßen synthetisiert: Das Phenol **E** (Struktur auf Antwortblatt gegeben) wird mit Methyliodid / K_2CO_3 methyliert, wobei **F** ($C_9H_{12}O_2$) erhalten wird. Anschließend wird **F** mit metallischem Lithium in flüssigem Ammoniak und 2-Methylpropan-2-ol zum symmetrischen unkonjugierten Dien **G** reduziert. Eine Konjugation von diesem Dien wird durch eine Reaktion mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak mit anschließender wäßriger Aufarbeitung erreicht. Dabei entsteht nur ein Produkt, **H**. Die Ozonolyse von **H** mit anschließender nicht-reduktiver Aufarbeitung ergibt neben anderen Produkten den Ketoester **I** (Struktur auf Antwortblatt gegeben). Verbindung **H** reagiert nach Diels-Alder mit But-2-in-disäuredimethylester **J** zum Addukt **K** ($C_{15}H_{20}O_6$), welches beim Erhitzen unter Abspaltung von Ethen den aromatischen Ester **L** ergibt. Basische Hydrolyse von **L** mit nachfolgender Ansäuerung ergibt **M** ($C_{11}H_{12}O_6$), welches beim Erhitzen unter Vakuum in **N** ($C_{11}H_{10}O_5$) umgewandelt wird. Die Reduktion von **N** mit $NaBH_4$ in Dimethylformamid liefert **C** und ein isomeres Lacton **O**, welches auch durch Methylierung von **B** erhalten werden kann.

7-1. Geben Sie die Strukturformeln von **A** bis **O** für die entsprechenden Reaktionen auf dem Antwortblatt an.

7-2. Geben Sie für die letzte Reaktion eine zweite mögliche Struktur für **B** an.

Experimentelle Aufgabe 1

Bestimmung von Calcium durch Ausfällen als Oxalat und nachfolgende Titration mit Permanganat

In dieser Aufgabe müssen Sie die Konzentration an Calciumionen in einer Lösung bestimmen, die Calcium und Magnesium enthält. Dazu wird Calcium selektiv als Calciumoxalat gefällt. Der Niederschlag wird dann quantitativ filtriert.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows CaC_2O_4\,(s)$$

Der Niederschlag wird danach mit Säure wieder aufgelöst:

$$CaC_2O_4\,(s) + 2\,H^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + H_2C_2O_4$$

Die dabei freigesetzte Oxalsäure wird mit Permanganat-Lösung bekannter Konzentration titriert:

$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \rightleftarrows 10\,CO_2 + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

(gekürzt

Experimentelle Aufgabe 2

Analyse einer Mischung von Cobalt(III)-Komplexen

Bei der Synthese des Komplexes $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ entsteht in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukt $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.
Sie sollen die Menge $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ in einer Mischung aus $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ mit Hilfe eines Kationenaustauschers bestimmen. Es handelt sich dabei um ein stark saures Austauscherharz, welches $-SO_3H$-Gruppen enthält, von denen die H^+ ausgetauscht werden können.
Dabei setzt ein Mol von M^{n+} n Mol von H^+ frei. In dieser Aufgabe wird die Lösung, die man durch Ionenaustausch erhält, verwendet, um eine zuvor standardisierte NaOH-Lösung zu titrieren.

(gekürzt)

Invitation to the 31st International Chemistry Olympiad, Thailand 1999

„Bangkok, Thailand will be the venue of the next International Chemistry Olympaid, the 31st IchO, in July 1999 (notice the three 9's). Next year is also a very important year for Thailand: it marks the 6 th cycle for His Majesty the 9 th King of the present dynasty and it is still the Amazing Thailand year. Therefore, besides your tasks, you will be able to enjoy to spectacles and festivities that accompany these important occasions. During the Olympaid, we guarantee that the outdoors will be air-conditioned to give the temperature between 30 °C - 40 °C and relative humidity between 70-100 % (rain!). And the majority of the Thai people, irrespective of their English proficiency, will smile very sincerely frequently.

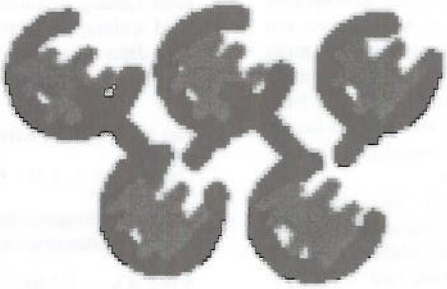
The two sites use for the main IChO activities (Kasetsart University and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)) are outside the Bangkok Central District and therefore should have light traffic (a very relative term as you will find out). However, commuting between them will be facilitated by the extensive transportation network. For those unfamiliar with out our part of the world, Bangkok has an unofficial population of about 10 millions and you should find many common physical attributes of Mexico City, Istanbul, and Moscow here; our trafficis more legendary for its leisurely flow though. But we are also very unique in our cultural heritage and ancient buildings. Our historical independence and religious freedom have left us with no chips on our shoulders whatsoever toward foreigners. We are sure that we will be able to ride out the recent economic storm by July 1999. Yet, by then, there should still be a lot of bargains left in shopping and sightseeing because the currency exchange rates will still favor most overseas visitors.

Currently, we are preparing to host a challenging and modern Chemistry Olympaid for participants from over 50 countries. The non-academic events will be both entertaining and gainful. Our youthful guides and organizers will show you the panoply of Thai Hospitality. The 31st IChO is being backed by the government, its agencies, universities, academic societies, and the private sector to ensure that this Chemistry Olympaid will be worthy of His Majesty the King's special occasion.

Thailand welcomes you all to the Bangkok IChO!"

Bhinyo Pannijpan , Chair 31st IChO

Die Chemie-Olympiade in Österreich



Nach vielen Berichten über die Chemie-Olympiade in der Schweiz und Deutschland möchten wir in dieser Ausgabe auch mal einen Blick auf unser gemeinsames Nachbarland Österreich werfen. Seit 1975 nimmt Österreich an der Chemie-Olympiade teil, 1980 fand in Linz die erste Olympiade in einem nicht-sozialistischen Land statt. Die Chemie-Olympiade hat also schon eine lange Tradition in Österreich.

Auch die Erfolge können sich mehr als sehen lassen! Besonders das hervorragende Abschneiden des österreichischen Team in den neunziger Jahren, als dreimal hintereinander ein sensationeller vierter Platz unter mehr als 40 Nationen in der inoffiziellen Mannschaftswertung erreicht wurde, soll hier hervorgehoben werden. Worin liegen die Ursachen für diese tolle Leistung? Zum einen sicherlich an dem persönlichen Einsatz der beiden Mentoren Heiner Zechmann und Manfred Kerschbaumer, die mit viel Enthusiasmus und Begeisterung das Auswahlverfahren leiten. Andererseits ist auch das Auswahlverfahren selbst bemerkenswert, weshalb es im folgenden kurz beschrieben werden soll.

Die erste Stufe zur Chemie-Olympiade findet in den Chemie-Olympiadenklassen an den Schulen statt. In sehr vielen Schulen werden diese freiwilligen Vorbereitungsklassen einmal wöchentlich am Nachmittag durchgeführt. Interessierte Schüler treffen sich unter Anleitung eines Fachlehrers zum gemeinsamen Knobeln über Chemie-Olympiadeaufgaben und zum Experimentieren in den zumeist gut ausgestatteten Schullabors.

Über einen Kurswettbewerb werden dann die Teilnehmer für den Landeswettbewerb ausgewählt. Dort sind je nach Bundesland zwischen 15 und 120 Schülern vertreten. Die Besten aus den jeweiligen Landeswettbewerben (etwa 25) werden zum 14-tägigen Bundeswettbewerb eingeladen. Dort werden intensiv Theorie und Experiment geprobt, und eine theoretische sowie eine praktische Klausur entscheiden über die Aufnahme in das österreichische Team. Dieser Bundeswetbewerb findet jährlich an einer anderen Schule statt, die dann als Belohnung für die Organisation sich über ein neu eingerichtetes Chemielabor freuen darf. Somit ist der Ansporn für Lehrer und Schüler gleichermaßen groß – insgesamt nehmen jedes Jahr ungefähr 1200 Schülerinnen und Schüler an der Chemie-Olympiade teil.

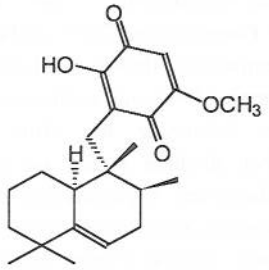
Die Aufgaben im Bundeswettbewerb sind sehr anspruchsvoll, insbesondere die organische Chemie hat es in sich. Aber auch die experimentelle Klausur ist meistens sehr aufwendig, ein Grund für das gute Abschneiden Österreichs ist oft auch eine hervorragende praktische Klausur. Aber auch Spaß und Vergnügen kommen beim Auswahlverfahren nicht zu kurz, was man sich auch leicht vorstellen kann, wenn man, wie der Autor, das Vergnügen hatte, mit den österreichischen Mentoren gemeinsam auf einer Olympiade zu sein. Auf der herbstlichen „Belohnungsfahrt" werden für die besten Olympioniken Besichtigungsfahrten zu Chemiefirmen oder ein gemeinsames Wochenende von Schülern und Mentoren zum Wandern oder Skifahren in den Bergen organisiert.

Unterstützt wird das Auswahlverfahren in Österreich durch das Bundesunterrichtsministerium und durch den Fachverband der chemischen Industrie – und zwar in einem Maße, von dem andere Länder, Deutschland und die Schweiz eingeschlossen, nur träumen können. Allerdings sollten wir es nicht beim Träumen belassen! Durch die Aktivitäten des Förderverein Chemie-Olympiade wurde bereits Beachtliches erreicht, und gemeinsam können wir die Chemie-Olympiade weiter voranbringen. Wenn zu unserer bestehenden Kooperation mit der Schweiz auch noch Österreich dazustoßen würde, um so besser! *(jz)*

Besuchen Sie unsere neu gestaltete...
Homepage: [http://www.fcho.schule.de]

Beispielaufgabe aus dem österreichischen Auswahlverfahren

Synthese von (±)- Mamanuthachinon



Das (-) Mamanuthachinon ist 1991 als Sekundärmetabolit eines Schwammes entdeckt worden. Der Name leitet sich von der Insel Mamanutha, dem Fundort des Organismus, ab. Da bei der Substanz eine Antitumor-Wirkung bei Darmkrebs festgestellt wurde, ist die Synthese der Verbindung interessant. Die hier (in Auszügen) vorgestellte Synthese von *Danishefsky* (1994) liefert in 14 Stufen racemisches Mamanuthachinon. Die Gesamtausbeute beträgt - auf den Ausgangsstoff *p*-Benzochinon bezogen - 13%. Kernstück der Synthese ist eine Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Dien (I) und dem Dienophil (E).

A) Bildung des Dienophils:

An *p*-Benzochinon (der „Kauf" der Strukturformel ist möglich) wird in einer 1,4-Addition Methanol addiert. Das 1,4-Addukt lagert sich spontan zu Verbindung A, einem substituierten Hydrochinon (Hydro-chinon = 1,4-Benzendiol), um; es erfolgt Oxdation zur Verbindung B, einem substituierten Benzochinon. Durch eine weitere 1,4-Addition von Methanol an B entsteht Verbindung C, ein zweifach substituiertes Hydrochinon. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat entsteht Verbindung D, ein Aromat mit vier gleichen Substituenten an den Positionen 1,2,4,5. Durch eine einmalige *Friedel-Crafts*-Acylierung von D mit E-2-Methyl-2-butensäure-chlorid entsteht das Dienophil E *(bei der eigentlichen Synthese erfolgt die Acylierung mit einem speziellen Amid der angegebenen Säure, das unerwünschte Nebenreaktionen verhindert)*.

Aufgaben:

1. Erstellen Sie die Strukturformeln von *p*-Benzochinon und den Verbindungen A-E.
2. Benennen Sie die Verbindung D.
3. Die Substituenten der Verbindung D o aktivieren o desaktivieren den Aromaten
4. Nach welchem Reaktionsmechanismus (Name) erfolgt eine Friedel-Crafts-Acylierung?
5. Welcher Katalysatortyp wird bei Friedel-Crafts-Acylierungen eingesetzt?

B) Bildung des Diens:

Bei der Deprotonierung von 2-Methylcyclohexanon mit Kaliumhydrid entsteht das thermodymisch stabilere Enolat F. F reagiert mit Methyliodid zu einer Verbindung G mit einem quartären C-Atom. An G greift das Grignard-Reagenz Ethenylmagnesium-bromid an. Der gebildete Alkohol H dehydratisiert zur Verbindung I; Triebkraft der Reaktion ist die Bildung eines konjugierten Systems.

Aufgaben:

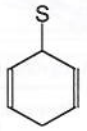
1. Erstellen sie die Strukturformel von 2-Methylcyclohexanon und von den Verbindungen F-I.
2. Erstellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion zwischen G und Methyltriphenylphosphoniumchlorid (+ starke Base). Wie nennt man diese Reaktion?

C) Bildung von (±)- Mamanuthachinon

Die *Diels-Alder* Reaktion zwischen E und I liefert die Grundstruktur des Moleküls. In weitere Folge sind noch Reaktionschritte erforderlich, um (±)- Mamanuthachinon zu erhalten. Unter anderen finden Reduktions- und Oxidationsvorgänge statt. Die folgenden Aufgaben beziehen sich auf Teilschritte der Synthese:

Aufgaben:

1. Erstellen Sie die Strukturformel des *Diels-Alder*-Produktes.
2. Die Ketofunktion des *Diels-Alder*-Produktes wird zu einer Alkoholfunktion reduziert. Nennen Sie ein mögliches Reduktionsmittel mit Formel und Namen.
3. Ein Syntheseschritt ist eine Birch-Reduktion. Welche Reagentien werden bei dieser Reduktion eingesetzt.
4. Die Abbildung zeigt das Produkt einer *Birch*-Reduktion. Welche Eigenschaft muß der Substituent S besitzen?



5. Einer der letzten Schritte ist eine Oxidation. Nennen Sie ein Oxidationsmittel für die Oxidation von einem Hydrochinon zum Chinon.

Chemische Evolution

„Leben" ist einer der kompliziertesten und vielseitigsten Begriffe der modernen Naturwissenschaft. Die Frage „Was ist Leben?" hört sich vielleicht einfach an, läßt einen jedoch beim gründlicheren Nachdenken ins Grübeln geraten. Denn es besteht zwar kein Zweifel an der Tatsache, daß der Mensch „lebendig" ist; auch wird kaum jemand bestreiten, daß Tiere mit Leben ausgestattet sind. Doch „leben" auch Pflanzen? Sind Bakterien oder Viren lebendig? Wenn ja, welchen Eigenschaften haben sie dann ihre Lebendigkeit zu verdanken?

Vom Altertum an bis weit ins 19. Jahrhundert hinein ließ sich die Frage nach der Ursache der „Lebendigkeit" noch leicht beantworten. In dieser Zeit war die Vitalismus-Theorie vorherrschend, welche bereits von *Aristoteles* vertreten wurde. Ihr zufolge verfügen alle Lebewesen über eine nichtstoffliche, äußerlich nicht wahrnehmbare „Seele", nach *Aristoteles* auch „Entelechie" genannt, die den grundsätzlichen Unterschied zur leblosen Natur ausmacht. Als Maß der Lebendigkeit diente bei dieser Theorie der Mensch selbst.

Jedoch gelang es der Naturwissenschaft im Laufe der letzten zwei Jahrhunderte, materialistische, d.h. nur auf den stofflichen Eigenschaften der Objekte beruhende Erklärungen für (fast) alle Lebenserscheinungen zu geben. Die Evolutionstheorie von *Ch. Darwin* erklärte die Vielfalt der Organismen durch ständig stattfindende Evolutionsprozesse, bestehend aus Mutationen und natürlicher Selektion, wobei der Grad der Anpassung und die Organisationshöhe der Organismen schrittweise steigen. Man erkannte Ende des letzten Jahrhunderts die Zelle als die Grundeinheit des Lebens. Weitere Untersuchungen deckten die physikalischen und chemischen Grundlagen der wichtigen Prozesse wie Zellatmung, Bewegung, Reproduktion usw. auf und stellten die vorrangige Rolle der beiden wichtigsten Klassen von Biopolymeren, der Proteine und Nucleinsäuren, als Biokatalysatoren und Informationsträger heraus.

Die Definition des Begriffs „Leben" wurde aber auch mit diesen neuen Erkenntnissen nicht einfacher, da ständig neue und immer einfachere Abarten des Lebendigen entdeckt wurden, wie Bakterien, Viren, und zuletzt die Prionen. Da die Wissenschaft eine Erklärung mit Hilfe nichtstofflichen „Entelechien" jedoch ablehnte, mußte das Leben als solches durch seine grundlegenden Eigenschaften definiert werden, welche alle Organismen miteinander teilen. Die Evolutionstheorie schlußfolgerte darüber hinaus, daß all diese Gemeinsamkeiten auf einen primitiven Urahnen zurückgehen, der bereits über alle spezifischen Eigenschaften des Lebens verfügte und somit das erste Lebewesen war. Heute stellt die Wissenschaft drei Grundcharakteristika des Lebens heraus: Selbstreproduktion, Stoffwechselprozesse und Mutationsfähigkeit (Veränderung des Erbguts). Sie bedingen alle anderen Lebenserscheinungen, wie Atmung, Verdauung, geschlechtliche Fortpflanzung, Bewegung usw. und führen zu biologischen Evolution und somit zur gegenwärtigen Artenvielfalt.

Lange Zeit wurde die Frage nach der Herkunft der ersten Lebewesen, Protobionten genannt, mit der Begründung abgetan, sie gehöre nicht in naturwissenschaftliche Untersuchungen, sondern sei vielmehr Gegenstand der Philosophie. Erst Anfang des 20. Jahrhunderts versuchte man, die Entstehung der Protobionten aus wissenschaftlicher Sicht zu verstehen.

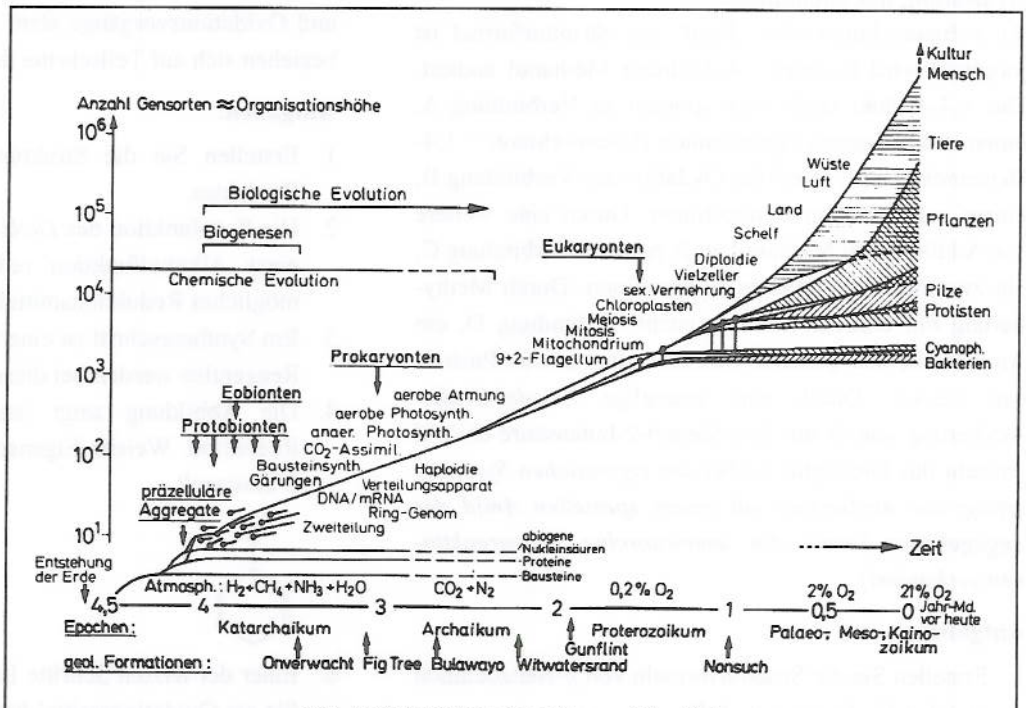


Abb. 1: Entwicklung des Lebens auf der Erde

Die heute akzeptierte Theorie über den Ursprung des Lebens wurde vom russischen Biologen *A. I. Oparin* 1924 und unabhängig von ihm vom Engländer *J. Haldane* 1929 entwikkelt [1]. Sie beruht auf der Vorstellung, daß die ersten Organismen in einer Frühphase der Erde in einem langen Prozeß aus anorganischen Stoffen gebildet wurden. Diese Entwicklung wird chemische Evolution genannt und in vier Schritte gegliedert.

Zunächst entstanden kleine organische Moleküle aus den anorganischen Verbindungen, die in der Uratmosphäre und den mineralischen Ablagerungen enthalten waren. Dann kam es im zweiten Schritt zur Polymerisierung und Polykondensation dieser niedermolekularen organischer Stoffe unter Bildung erster Biopolymere, wie Polypeptide und Polynucleotide (DNA). Dieser Vorgang war autokatalytisch und führte zur Synthese erster molekularer Informationsträger. Darauf folgte die Ausbildung tröpfchenartiger Gebilde aus Biopolymeren, die durch eine primitive Membran von der Außenwelt abgeschirmt waren und somit Voraussetzungen für Stoffwechsel in ihrem Innern schufen. Im abschließenden vierten Schritt erlangten diese Zellvorstufen die Fähigkeit zur Selbstreproduktion durch Informationsübertragung. Somit entwickelten sie sich zu ersten Lebewesen, Protobionten, mit welchen die biologische Evolution anfing, die bis zum heutigen Tage anhält.

Für die Dauer der chemischen Evolution wird ein Zeitraum von etwa einer Jahrmilliarde angenommen, da die Entstehung der Erde vor ca. 4,6 Mrd. Jahren angesetzt wird, während erste fossile Ablagerungen, welche Hinweise auf Leben enthalten, ungefähr 3–3,4 Mrd. Jahre alt sind *(Abb. 1)* [2]. Ausgangspunkt dieser Entwicklung auf der jungen, sich abkühlenden Erde war die Verbindung des vorherrschenden Elements Wasserstoff mit den nichtmetallischen Elementen der 2. Periode O, N, C (diese Elemente sind die häufigsten im interplanetaren Raum nach H und He) zu Wasserdampf, Ammoniak und Methan. Diese Gase bildeten zusammen mit dem molekularen Wasserstoff die primäre Atmosphäre der Erde, in der die Anfänge der chemischen Evolution lagen. Die reduzierenden Eigenschaften dieser Atmosphäre waren Vorbedingung für die chemische Evolution, da kompliziertere organische Moleküle in einer oxidativen Atmosphäre zerstört würden. Die Energie für die Umsetzungen, die zur abiotischen (ohne die Beteiligung von Lebewesen stattfindenden) Bildung von organischen Molekülen führten, wurde von zahlreichen Quellen geliefert. Dabei waren elektrische Entladungen (Blitze), UV-Strahlung, lokal auch Vulkanwärme von besonderer Bedeutung.

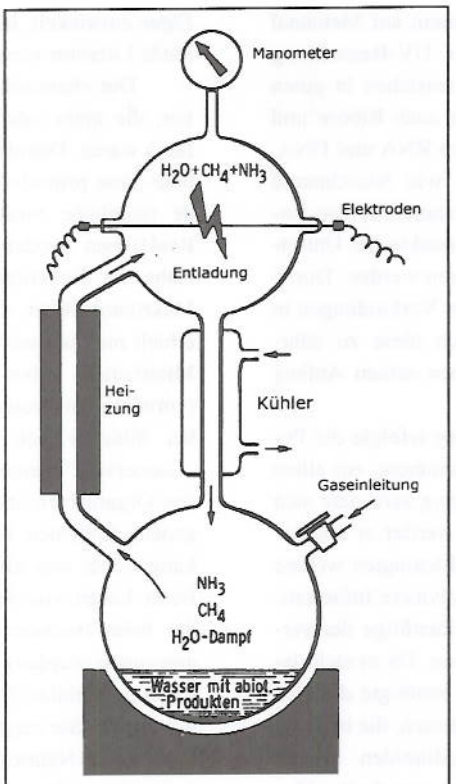
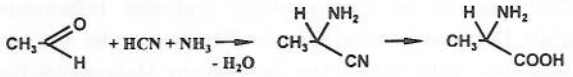


Abb. 2: Experiment von S. Miller

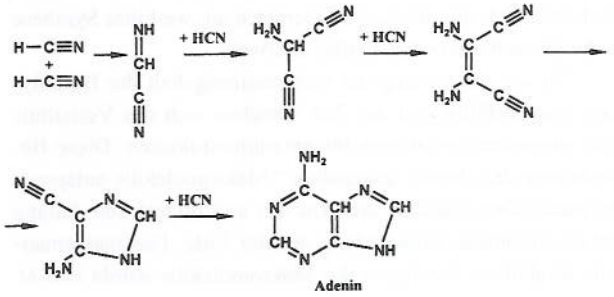
In zahlreichen Simulationsexperimenten wurde bestätigt, daß unter den Bedingungen, welche denjenigen auf der frühen Erde ähneln, alle lebenswichtigen organische Verbindungen gebildet werden können. Als erster führte *S. Miller* 1953 einen solchen Simulationsversuch durch [3], wobei er mit Hilfe von elektrischen Entladungen in Gasmischungen aus CH_4, NH_3, H_2O und H_2 eine große Zahl von Carbonsäuren, einige Aminosäuren (Glycin, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure), Harnstoff und andere Verbindungen erhielt *(Abb. 2)*.

Auch weitere Experimente, bei denen UV-Licht, ionisierende Strahlung, starke Erwärmung usw. eingesetzt wurden, lieferten ähnliche Ergebnisse. Die Reaktionsmechanismen der abiotischen Synthesen konnten bis heute zum Teil aufgeklärt werden. Man nimmt an, daß zunächst die Gase der Uratmosphäre unter Einwirkung von elektrischen Entladungen oder kurzwelligem UV-Licht zu kleinen organischen Molekülen, wie HCN, H_2CO, C_2H_2, C_2H_4, NH_2CN reagierten. In den Ozeanen, die durch die Kondensation eines Teils des Wasserdampfs entstanden waren, lösten sich diese Zwischenprodukte und reagierten weiter zu einer Vielzahl organischer Verbindungen [4].

Eine besondere Rolle kam dabei Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN) zu. Diese hochreaktive Verbindung wird als Ausgangsstoff für die Bildung von Aminosäuren und Nucleotidbasen angesehen. Durch Simulationsversuche, wie z.B. die Bestrahlung von wäßrigen HCN-Lösungen oder Überleiten von Cyanwasserstoff über erhitzte Gesteinsschichten, konnten 14 der 20 „natürlichen" Aminosäuren synthetisiert werden. Ein möglicher Syntheseweg verlief nach dem Schema der Strecker-Reaktion:



Es sind auch Reaktionswege bekannt, auf denen Nucleotidbasen aus HCN (Purine) oder Cyanacetylen und Harnstoff (Pyrimidine) entstanden sein können:



Die Bildung von Zuckern wird allgemein auf Methanal (Formaldehyd, CH_2O) zurückgeführt. Bei UV-Bestrahlung oder Erwärmung von Methanal-Lösungen entstehen in guten Ausbeuten Hexosen und Pentosen, darunter auch Ribose und Desoxyribose, die Zucker im „Rückgrat" von RNA und DNA. Selbst relativ komplizierte Verbindungen wie Nicotinamid oder Porphyrin (sie sind heute wichtige Bestandteile von Enzymen) konnten in geringen Mengen als Produkte der Umsetzungen von CH_4, NH_3 und H_2O nachgewiesen werden. Durch Anreicherung dieser abiotisch synthetisierten Verbindungen in den Gewässern den Erde entwickelten sich diese zu nährstoffreichen „Ursuppen", in denen das Leben seinen Anfang nahm.

In der folgenden Stufe der Entwicklung erfolgte die Polymerisation der gebildeten organischen Monomere, vor allem Aminosäuren und Nucleotide. Dieser Vorgang zeichnete sich durch zwei Besonderheiten aus. Einerseits verlief er autokatalytisch, d.h. die gebildeten Polymere beschleunigten weitere Polymerisation. Andererseits waren diese Polymere Informationsträger, in denen die Information als Reihenfolge der verschiedenen eingebauten Bausteine kodiert war. Da es sich dabei um Kondensationsreaktionen handelte, benötigte die Bildung von Polymeren wasserentziehende Agentien, die in Form von Cyanat, Polyphosphaten oder Carbodiimiden in der „Ursuppe" vorlagen, oder lief beim Erhitzen von festen Monomergemischen ab.

So erhielten *S. Fox* und Mitarbeiter beim Erwärmen von Aminosäurenmischungen polymere Produkte (Proteinoide), die aus Polypeptid-Ketten bestanden und teilweise enzymatische Aktivitäten zeigten. In den Reaktionsgefäßen der Urzeit – den Ozeanen – liefen aber nicht nur Polymerisationsvorgänge ab. Gleichzeitig fand auch der Zerfall von Polymeren statt. Man stellt sich vor, daß Polynucleotide komplementäre Ketten durch Anlagerung von komplementären Nucleotidbausteinen und ihre anschließende Kondensation bilden können. Ein entsprechender Vorgang – die Verdopplung oder „Replikation" der DNA-Stränge – vollzieht sich heute in Zellen nur mittels spezifischer Enzyme, Replikasen genannt.

Es ist jedoch anzunehmen, daß er auch spontan in Lösung ablaufen konnte, wenngleich wesentlich langsamer und mit geringerer Genauigkeit. Auf diese Weise wäre die Vervielfältigung der im Makromolekül kodierten Information möglich. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen, die zur Neubildung bzw. zum Abbau von bestimmten Makromolekülen führten, hingen jedoch von ihrer Struktur und ihren Eigenschaften ab. So zeichneten sich bestimmte Polymerketten aufgrund ihrer Struktur durch größere Beständigkeit gegenüber den Umwelteinflüssen und höhere Replikationsraten aus. Sie reicherten sich mit der Zeit im Gemisch an, weil ihre Synthese in der Gesamtbilanz den Zerfall überwog.

So war am Anfang der Informationsgehalt der Biopolymere eher zufällig, mit der Zeit verschob sich das Verhältnis aber zugunsten bestimmter Informationsstrukturen. Diese Bevorzugung der „besser angepaßten" Makromoleküle entsprach der natürlichen Auslese nach Darwin und bildete den Anfang der evolutionären Entwicklung auf der Erde. Das mathematische Modell zur Evolution der Makromoleküle wurde von *M. Eigen* entwickelt. Interessierte Leser seien dabei auf weiterführende Literatur verwiesen [5].

Die chemische Evolution brachte Makromoleküle hervor, die mehr oder minder erfolgreich zur Selbstreplikation fähig waren. Damit aber Umsetzungen stattfinden konnten, die über diese primitive Art des Stoffwechsels hinausgingen, wurde räumliche Strukturierung notwendig. Denn mehrstufige Reaktionen werden verständlicherweise durch die räumliche Nähe der Reaktionszentren begünstigt. Solche Gebilde aus Makromolekülen, die von der Umgebung abgegrenzt waren, erhielt man in mehreren Versuchsreihen. *A. Oparin* und seine Mitarbeiter gaben zu Lösungen von Makromolekülen (vornehmlich Proteinen und Nucleinsäuren) Salze hinzu; dabei bildeten sich tröpfchenartige Strukturen aus, die sie „Coacervate" nannten. Sie erinnerten der Form nach an primitive Organismen und zeigten beim Einbau von (allerdings biogenen) Enzymen katalytische Fähigkeiten, wobei ihre Wirkung höher war als bei freien Enzymen in der Lösung [6]. Beim Lösen von Proteinoiden (proteinähnlichen Polymeren, die beim trockenen Erhitzen von Aminosäurenmischungen gewonnen wurden) in Wasser erhielt die Gruppe von *S. Fox* kugelige Gebilde (Mikrosphären), die den Coacervaten ähnlich waren. Sie zeigten allerdings höhere Stabilität, konnten in bestimmten Nährlösungen durch Knospung neue Mikrosphären bilden und entwickelten auch einfache enzymatische Aktivitäten [7]. Die Coacervate und Mikrosphären können natürlich nicht mit den Vorstufen des Lebens gleichgesetzt werden; sie sind um einiges einfacher aufgebaut und verfügen entweder über gar keine (Coacervate) oder nur über mechanische Reproduktion. Als wertvolle Modelle dieser Zellvorstufen verdienen sie aber durchaus die Aufmerksamkeit der Forscher.

Zur Entstehung des Lebens in dem eingangs beschriebenen Sinne bedurfte es in diesem Stadium nur noch einer Neuerung, die aber auch die schwierigste von allen war: es mußte ein funktionierender Reproduktionsapparat „erfunden" werden. Da infolge der chemische Evolution alle Bausteine der Biopolymere in der Ursuppe vorhanden waren, benötigten die ersten Lebewesen nur wenige Stoffwechselschritte; entsprechend spärlich durfte auch das Arsenal an vorhandenen Enzymen sein. Es mußten im wesentlichen nur die Replikation von Nucleinsäuren und die Synthese von Proteinen an den Nucleinsäuren als Informationsmatrizen stattfinden (Translation). Von entscheidender Bedeutung wurde dazu die Verknüpfung des Informationsgehalts von Proteinen und Nucleinsäuren. Denn eine lange Zeit verlief die Entwicklung dieser Biopolymere auf getrennten Wegen, bedingt durch die Unterschiede ihrer Moleküleigenschaften. Die Nucleinsäuren zeichneten sich durch die Fähigkeit zur Basenpaarung und somit zur genauen Verdopplung aus. Proteine besaßen andererseits höhere Flexibilität und katalytische Fähigkeiten, doch ließ ihre Molekülstruktur keine Replikation zu. Erst die Verbindung dieser beiden Klassen von Makromolekülen zu einer einzigen informationstragenden Einheit brachte erhebliche Selektionsvorteile mit sich und bedeutete zugleich einen großen evolutionären Sprung nach vorn. Die Kombination der Eigenschaften von Proteinen und Nucleinsäuren führte zu ihrer gegenseitigen Verstärkung (positive Rückkopplung), so daß die en-

zymatische Ausstattung dieser Zellvorstufen nicht mehr durch Zufall zusammentrat, sondern gezielt synthetisiert werden konnte. Die hohe Effektivität des neuen Systems trug dazu bei, daß es die übrigen bald verdrängte.

Über den Ursprung des genetischen Codes, d.h. des Mechanismus zur Übersetzung der in Nucleinsäuren gespeicherten Information in die „Sprache" der Proteine, gehen die Meinungen stark auseinander. Da jedoch eine ausführliche Beschreibung den Rahmen dieses Artikels übersteigt, sollen im folgenden nur die Grundgedanken der zwei wichtigsten Theorien skizziert werden. Die Vielschritt-Theorie [8] geht von einer mehrstufigen Entwicklung aus, deren einzelne Schritte jeweils Selektionsvorteile brachten. Man nimmt an, daß zunächst einzelne Stränge von Nucleinsäuren Knäuel bildeten und sich zu kettenartigen Strukturen zusammenfanden. Dann konnten sich Aminosäuren an die gebildeten Knäuelketten anlagern, wo sie enzymlos zu Zufallsproteinen verknüpft wurden. Diese bildeten zusammen mit den Nucleinsäuren die ersten Protozellen. Durch zufällige Veränderungen der Nucleinsäurenketten und ungenaue Replikation unterlagen sie ständigen Mutationen. Diese führten dazu, daß in einem Teil der Protozellen die Zufallsproteine, die an der Nucleinsäuren-Matrix synthetisiert wurden, die notwendige enzymatische Wirkung zeigten, insbesondere Replikation von Nucleinsäuren sowie die Proteinsynthese katalysierten.

Nach der Mehrtreffer-Theorie [9] mußten sich alle Komponenten der Protobionten in einem Schritt zu einer Einheit verbinden. Ein Bruchteil aller Gebilde schloß dann durch Zufall die notwendigen Bestandteile ein: Enzyme der Replikation und Proteinsynthese und die Nucleinsäuren, welche Proteine mit denselben katalytischen Fähigkeiten kodierten. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ist zwar sehr gering; Abschätzungen zeigten jedoch, daß sie vermutlich hoch genug war, damit eine gewisse Anzahl Protobionten mit einem Reproduktionsapparat auf der Erde entstehen konnten.

Beide Theorien führen uns zu demselben Ergebnis: am Ende der chemischen Evolution standen erste primitive Organismen, die Nucleinsäuren und Proteine enthielten. Durch Fehler beim Ablesen und Veränderungen der Erbsubstanz traten in ihnen Mutationen auf. Durch Stoffwechselprozesse sammelten sich ständig neue Makromoleküle in ihnen an. Beim Erreichen bestimmter Größe teilten sie sich, wobei neue Organismen entstanden, ähnlich der Reproduktion der heutigen Prokaryonten. Die Protobionten verfügten also über Stoffwechsel, einen Reproduktionsapparat und Mutationsfähigkeit - die drei Grundeigenschaften des Lebens. Sie können demnach als die einfachste Lebensform auf der Erde angesehen werden, von der alles, was unseren Planeten besiedelt, gleichermaßen abstammt.

Die chemische Evolution war an ihrem Ende angelangt: Aus anorganischen Stoffen waren hochkomplexe erste Lebewesen entstanden; nun setzte biologische Evolution ein. Und ganz gleich, auf welchem Wege das Leben seinen Anfang nahm, zeigt es sich, daß seine Entstehung eine logische Folge der Bedingungen auf der frühen Erde war. Dadurch wird die Daseinsform „Leben" in das System physikalischer und chemischer Phänomene eingereiht; sie verliert jedoch keineswegs ihre Einzigartigkeit und Faszination. Denn am Tag der Bildung von ersten Protobionten erblickte die junge Erde den Anfang einer noch nie da gewesenen, unaufhaltsamen Entwicklung, deren Teil auch wir sind. Es war wahrlich „früher Morgen des Beginnens..."!

[1] Oparin, A.I., The Origin of Life, London, 1938
Bernal, J.D., The Origin of Life, The World Publishers, Cleveland, 1967
Kaplan, R.W., Der Ursprung des Lebens, Thieme, Stuttgart, 1978
Kimball, A.P., Oro, J., Prebiotic and Biochemical Evolution, Amsterdam, 1971

[2] Rutten, M.G., The Geological Aspects of Origin of Life on Earth, Elsevier, Amsterdam, 1962
Pflug, H.D., Meinel, W., Neumann, K.H., Meinel, M., Naturwiss. 56 (1969), 10

[3] Miller, S.L., Science 117 (1953), 528
s. auch Miller, S.L., Adv. Chem. Phys., 55 (1984), 85

[4] Lemmon, R.M., Chem. Rev., 70 (1970), 95
Calvin, M., Chemical Evolution – Molecular Evolution Towards the Origin of Living Systems on the Earth and Elsewhere, Oxford Univ. Press, New York, 1969
Kenyon, D.H., Steinman, G., Biochemical Predestination, McGraw-Hill, New York, 1969
Fox, S.W., Dose, K., Molecular Evolution and the Origin of Life, Freeman, San Francisco, 1972

[5] Eigen, M., Naturwiss. 58 (1971), 465
Schuster, P., Chemie in unserer Zeit, 6 (1971),1

[6] Oparin, A.I., Genesis and Evolutionary Development of Life, New York, 1968

[7] Fox, S.W., Nature, 205 (1965), 328
Fox, S.W., Naturwiss, 56 (1969),1

[8] Kuhn, H., Angew. Chem., 84 (1972), 838

[9] Kaplan, R.W., Der Ursprung des Lebens, Thieme, Stuttgart, 1978

Dmitrij Rappoport *hat gerade ein Chemiestudium an der Universität Tübingen begonnen.*

Werden Sie Mitglied...

...im Förderverein Chemie-Olympiade e.V.

[Aufnahmeantrag auf Seite 38]

Chemie-Nobelpreisträgertagung in Lindau 1998

Die Teilnehmer der vierten Auswahlrunde der Chemie-Olympiade hatten auch dieses Jahr wieder dank des Fördervereins die Möglichkeit, die Tagung der Nobelpreisträger für Chemie vom 29. Juni bis 3. Juli 1998 in Lindau zu besuchen. Außer mir nahmen noch Michael Roedel, Jörn Hinz und Holger Kramer aus der eben angesprochenen Gruppe diese einmalige Gelegenheit wahr. Die anderen konnten vor allem aus terminlichen Gründen nicht; so überschnitt sich diese Tagung z.B. zeitlich mit der Internationalen Chemie-Olympiade in Melbourne.

Das erste, was mir nach meiner verspäteten Anreise am Montag abend auf der Tagung entgegenschlug, war die Begeisterung, die das vorwiegend studentische Publikum der Veranstaltung entgegenbrachte und der sich wohl niemand entziehen konnte. So schwelgte Holger in Superlativen, als er mir die positive Resonanz auf Sir Harold Krotos Vortrag über Fullerene beschrieb, den dieser am Montag nachmittag nach der Begrüßung durch Repräsentanten des öffentlichen Lebens (die Minister Waigel und Rüttgers, Graf Bernadotte u.a.) hielt.

Inhaltlich deckten die Vorträge fast alle Gebiete der Chemie ab, wobei auf den Randgebieten der Chemie der Schwerpunkt lag. So reichte das Spektrum von der Biochemie (Smith, Lipscomb, Michel, Huber, Boyer, Deisenhofer) über die Organische Chemie (Brown) und Anorganische Chemie (Curl, Kroto) zur Physikalischen Chemie (Polanyi, Mößbauer, Karle, Marcus) und Umweltchemie (Molina, Olah, Rowland, Crutzen).

Anwesende Nobelpreisträger

Prof. Werner Arber (Basel), Nobelpreis für Medizin 1978

•

Prof. Paul Boyer (Los Angeles), Nobelpreis für Chemie 1997
„Was Laureaten über den Nobelpreis in Chemie 1997 wissen möchten"

•

Prof. Herbert C. Brown (West Lafayette), Nobelpreis für Chemie 1979
„Eine generelle asymmetrische Synthese auf der Basis chiraler Organoborane"

•

Prof. Claude Cohen-Tannoudji (Paris), Nobelpreis für Physik 1997

•

Prof. Paul Crutzen (Mainz), Nobelpreis für Chemie 1995
„Die bedeutende Rolle der Tropen für die selbstreinigende Kraft der Atmosphäre"

•

Prof. Robert Curl (Houston), Nobelpreis für Chemie 1996
„Der Aufstieg der Fullerene: ein Forschungsabenteuer"

•

Prof. Johann Deisenhofer (Dallas), Nobelpreis für Chemie 1988
„Struktur und Funktion des Cytochrom bc1-Komplexes aus Rinderherz"

•

Prof. Ernst Otto Fischer (München), Nobelpreis für Chemie 1973

•

Prof. Herbert A. Hauptman (Buffalo), Nobelpreis für Chemie 1985

•

Prof. Robert Huber (Martinsried), Nobelpreis für Chemie 1988
„Strukturanalyse großer Proteinkomplexe mit Elektronenmikroskop und Röntgen-Streuung"

•

Prof. Jerome Karle (Washington), Nobelpreis für Chemie 1985
„Strukturchemie und Quantenmechanik"

•

Prof. Sir Harold Kroto (Brighton), Nobelpreis für Chemie 1996
„C60-Buckminsterfulleren: Nicht nur ein schönes Molekül"

•

Prof. Willis Eugene Lamb (Tucson), Nobelpreis für Physik 1955

•

Prof. William N. Lipscomb (Cambridge/MA), Nobelpreis für Chemie 1976
„Regulation der Hefe-Chorismatmutase, ein einfaches allosterisches Enzym"

•

Prof. Rudolph A. Marcus (Pasadena), Nobelpreis für Chemie 1992
„Das Experiment und seine Auswirkungen auf die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeitund verwandter Phänomene"

•

Prof. Hartmut Michel (Frankfurt/M.), Nobelpreis für Chemie 1988
„Von der Photosynthese zur Atmung: Struktur und Funktion energieumwandelnder Membranprotein-Komplexe"

•

Prof. Mario Molina (Cambridge/MA), Nobelpreis für Chemie 1995
„Herausforderungen der Umwelt an das 21. Jahrhundert"

•

Prof. Rudolf Mößbauer (München), Nobelpreis für Physik 1961
„Gamma-Resonanzspektroskopie"

•

Prof. George Olah (Los Angeles), Nobelpreis für Chemie 1994
„Milderung der globalen Erwärmung durch Chemie: Recycling von CO_2 zu Brennstoffen und Kohlenwasserstoff-Produkten"

•

Prof. John Polanyi (Toronto), Nobelpreis für Chemie 1986
„Ausrichten von Molekülen und deren Ausschalten mittels Laser: wie und warum"

•

Prof. Sherwood Rowland (Irvine), Nobelpreis für Chemie 1995
„Chemie der Spurengase in den Städten und über den Ozeanen"

•

Prof. Michael Smith (Vancouver), Nobelpreis für Chemie 1993
„Erste Lektionen aus dem humanen Genom-Projekt"

Prof. Marcus erörterte zudem wissenschaftstheoretische Fragen, wie z.B. das Verhältnis von Experiment und Theorie.

Zu Beginn der Veranstaltung waren zumindest für uns vier Schüler die Simultanübersetzungen sehr hilfreich, da wir in der englischen Fachsprache noch nicht so bewandert waren, um alles sofort zu verstehen. Aber mit der Zeit änderte sich das auch. Vom zweiten Tag an konnten wir auf die Übersetzung verzichten und wißbegierig den Vorträgen der Laureaten in Englisch folgen.

Podiumsdiskussion in der Inselhalle Lindau

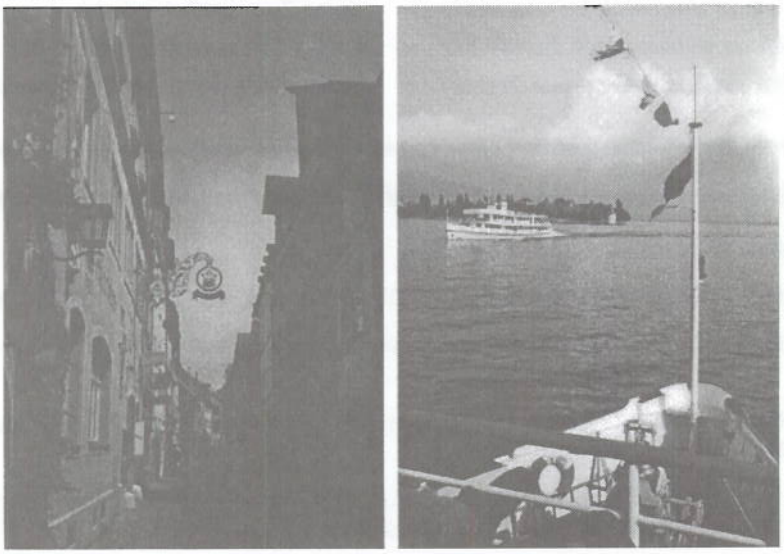
An zwei Nachmittagen konnten die Studenten und wir Schüler mit den Laureaten in zweistündigen Sitzungen nicht nur über deren Arbeiten, sondern auch über allgemeinere Dinge diskutieren. So wurden in einigen Gruppen hauptsächlich Fragen zum Studium oder zur Person des Nobelpreisträgers diskutiert, während in anderen Gruppen die wissenschaftliche Arbeit im Vordergrund stand. Ein gemeinsames Abendessen aller Teilnehmer mit den Nobelpreisträgern vertiefte dann den Kontakt in ungezwungener Atmosphäre. Wir entschieden uns hierbei für den Tisch von Prof. Smith und dessen Frau, und waren angenehm überrascht, mit welchem Enthusiasmus er von der Biochemie erzählte und wie aufgeschlossen er und seine Frau uns entgegentraten.

Bisher hatten wir uns Nobelpreisträger eher etwas „abgehoben" vorgestellt, hier aber begegnete uns eine herzliche und wohlwollende Offenheit.

Erstmalig wurde bei dieser Veranstaltung auch eine Podiumsdiskussion angesetzt. Hier äußerten sich einige der Laureaten zu dem Würzburger Modell, das z.B. die Verknüpfung solcher unterschiedlicher Studienzweige wie Chemie und Jura vorsieht. Es kristallisierte sich in der Diskussion bald heraus, daß die Laureaten diesem Modell aus verschiedenen Gründen eher skeptisch gegenüberstehen.

Ebenfalls neu war in diesem Jahr die Möglichkeit – nach der traditionellen Verabschiedung durch Graf und Gräfin Bernadotte auf der Insel Mainau – alternativ zu der Besichtigung Meersburgs die Universität Konstanz zu besuchen. Da sich für uns Schüler noch die Frage stellt, wo wir letztendlich einmal studieren wollen, kam uns der Besuch der Universität natürlich sehr gelegen. Hier wurde uns zunächst ein grober Überblick über die chemischen und biologischen Einrichtungen gegeben, bevor wir sehr differenziert über ein selbst gewähltes Teilgebiet informiert wurden. Dieser zusätzliche Veranstaltungspunkt stellt m.E. eine Bereicherung für die Tagung dar.

Die Teilnahme an der internationalen Tagung der Chemie-Nobelpreisträger bleibt ein unvergeßliches Erlebnis, das uns vor allem vom Förderverein Chemie-Olympiade ermöglicht wurde. Dank der Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie konnte ein erheblicher Teil unserer Kosten übernommen werden. Dafür herzlichen Dank! Es wäre schön, wenn ein solches Erlebnis auch nachfolgenden Jahrgängen nicht vorenthalten bliebe.


Impressionen aus Lindau.
Links: „In der Grub"; rechts: Schiffahrt zurück von der Insel Mainau

.....

Katharina Cziupka *hat dieses Jahr an der 4. Runde der Chemie-Olympiade teilgenommen*

Schnupperpraktika
in Forschung und Industrie

Seit wir 1995 mit der Vermittlung von Schnupperpraktika für die Teilnehmer der dritten Auswahlrunde der Chemie-Olympiade begonnen haben, hat sich dieses Projekt zu einem festen Bestandteil der Aktivitäten des Fördervereins entwickelt. Neben den Landesseminaren sind die Schnupperpraktika sicherlich eine außergewöhnliche Möglichkeit für Schüler, einen interessanten und authentischen Einblick in die moderne Chemie zu bekommen und selbst experimentell im Labor zu arbeiten.

So konnten auch 1998 wieder bundesweit 22 Schüler ein zweiwöchiges Schnupperpraktikum an einer Universität, einem Max-Planck-Institut oder in einem Industriebetrieb absolvieren. Zusätzlich wurden zwei Plätze für Preisträger des Wettbewerbs „Schweizer Jugend forscht" bereitgestellt, wofür im Gegenzug zwei Schüler an der "Studienwoche Chemie" in Basel teilnehmen werden können. Dies konnte natürlich nur durch die Unterstützung von engagierten Leuten in den jeweiligen Institutionen möglich gemacht werden, denen an dieser Stelle nochmals gedankt werden soll. Während in den letzten Jahren nur in Einzelfällen Sponsoren zur Verfügung standen, konnten wir in diesem Jahr erstmalig durch die freundliche Unterstützung des Fonds der Chemischen Industrie den Praktikanten einen Teil ihrer Unkosten für Anreise und Unterkunft ersetzen. Wir hoffen, daß uns diese Möglichkeit auch im nächsten Jahr wieder zur Verfügung steht, damit die finanzielle Belastung für die Teilnehmer so gering wie möglich gehalten werden kann.

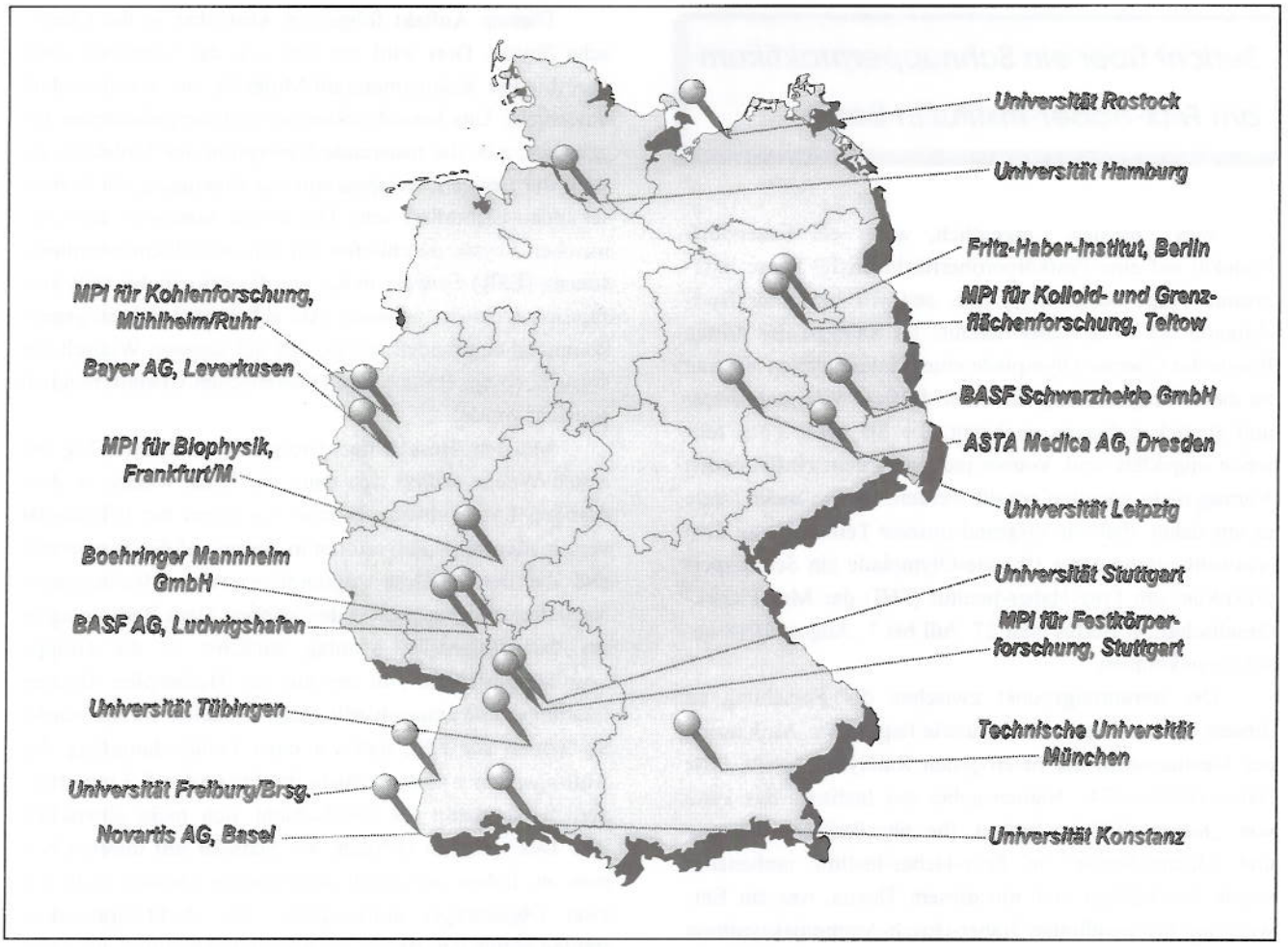
Die Art der Praktika ist von Ort zu Ort verschieden. Zum Teil machen die Praktikanten eine Rundreise durch die verschiedenen Labors einer Einrichtung (s. Bericht auf S. 28), oder sie können die Arbeit einer Gruppe verfolgen und dort mitarbeiten (s. Bericht auf S. 27). In jedem Fall aber lernen die Schüler so den Laboralltag eines Chemikers und die verschiedensten Arbeitsmethoden der Chemie kennen. Die Vielfalt der bearbeiteten Themen zeigt die Auswahl an Projektbeschreibungen (s. Kasten).

Von der positiven Resonanz der Teilnehmer bestärkt, bemühen wir uns natürlich weiterhin, das Angebot an Plätzen bundesweit zu vergrößern, um auch im nächsten Jahr möglichst allen interessierten Schülern ein Schnupperpraktikum nach ihren Wünschen bieten zu können.

Jana Zaumseil studiert in Leipzig Chemie und organisiert Schnupperpraktika für Schüler der 3. Auswahlrunde der Chemie-Olympiade in Deutschland.

Beispiele für 1998 durchgeführte Schnupperpraktika

Asta Medica AG, Dresden	Synthese von Pharmaka
BASF AG, Ludwigshafen	Entwicklung und Test von Katalysatoren für die Produktion von Naphthalinderivaten
Boehringer AG, Mannheim	Synthese und Aufreinigung von Vorstufen für Therapeutika gegen Krebs und Stoffwechselkrankheiten
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin	Untersuchung von Katalysemechanismen mit Elektronenmikroskopie und Laserspektroskopie
Universität Rostock	Synthese und Charakterisierung von organischen Verbindungen mit Chromatographie und Massenspektroskopie
Universität Tübingen	Synthese von Zimtsäurederivaten, Isolierung eines Naturstoffs aus Muskatnuß, Charakterisierung mit NMR



Bericht über ein Schnupperpraktikum bei Roche in Mannheim

Ich bekam als Teilnehmer der 3. Runde der Chemie-Olympiade 1998 die Möglichkeit angeboten, an einem zweiwöchigen Schnupperpraktikum teilzunehmen. Der Förderverein Chemie-Olympiade vermittelte mir eine Praktikantenstelle bei der Firma Roche in Mannheim (ehemals Boehringer Mannheim). Das Praktikum fand in einem Syntheselabor der Therapeutika-Forschung im Zeitraum vom 29.06. bis zum 10.07.1998 statt. Das Labor steht unter der Leitung von Herrn Dr. Voss. Betreut wurde ich vom Herrn Lohmann, der einer der drei Chemotechniker in diesem Labor ist.

Das zweiwöchige Praktikum bot mir eine gute Gelegenheit zu sehen, wie die Arbeit in einem Labor der chemischen Industrie aussieht. Ich lernte einiges über die praktische Arbeit in einem Labor. Das wissenschaftliche Arbeiten ist mit der praktischen Arbeit in der Schule kaum zu vergleichen, besonders in Hinsicht auf Sauberkeit, Ordnung und der Gründlichkeit wie Stoffe aufgearbeitet werden. Ich habe erfahren, wie es ist, den ganzen Tag im Labor zu stehen, und wie schwierig es manchmal ist, Stoffgemische zu trennen oder die gewünschte Verbindung in ausreichender Menge herzustellen.

Die Laboranten und Herr Dr. Voss waren nett und hilfsbereit. Mein Betreuer Herr Lohmann war nett und streng zugleich. In den ersten 3–4 Tagen bekam ich öfters „Mecker" von Herrn Lohmann, wenn ich mal wieder etwas falsch gemacht oder etwas vergessen hatte. Mit der Zeit wurde das aber besser, da ich nicht mehr so nervös war und mehr Routine bekam. Das Arbeitsklima war angenehm, zumal mir bei neue Arbeiten immer gezeigt wurde, wie sie richtig durchgeführt werden. Was ich auch gut fand war, dass ich ein Projekt bekommen habe, welches sich wie ein roter Faden durch das Praktikum zog. Ich mußte nicht ständig Arbeiten machen, die zusammenhanglos waren. Negativ fand ich dagegen besonders in der ersten Woche zum Teil recht große Zeiträume (ca. 1 Std.), in denen ich nichts zu tun hatte. Mich hätte es auch mal interessiert, in andere Abteilungen reinzuschauen, was aber durch die Kürze des Praktikums wahrscheinlich nicht sehr sinnvoll gewesen wäre.

Jochen Berg

Bericht über ein Schnupperpraktikum am Fritz-Haber-Institut in Berlin

Was passiert eigentlich, wenn ein Sauerstoff-Molekül auf eine Festkörperoberfläche trifft? Diese interessante Frage beschäftigte uns, seit wir bei einer Besichtigung des Fritz-Haber-Instituts im Rahmen der dritten Runde der Chemie-Olympiade einem interessanten Vortrag zu dieser Fragestellung lauschen durften. Wie man dieser und ähnlichen Fragen nachgeht, die bis heute noch teilweise ungeklärt sind, konnte jedoch in dem einführenden Vortrag nicht gänzlich erhellt werden. Um so mehr freute es uns daher, daß wir aufgrund unserer Teilnahme an dem Auswahlverfahren der Chemie-Olympiade ein Schnupperpraktikum am Fritz-Haber-Institut (FHI) der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin vom 27. Juli bis 7. August 1998 absolvieren konnten.

Der Berührungspunkt zwischen der Forschung an diesem Institut und in der Industrie liegt in der Aufklärung der Mechanismen der heterogenen Katalyse. Bereits Fritz Haber (1868-1934), Namensgeber des Instituts, das 1952 von „Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie" in Fritz-Haber-Institut umbenannt wurde, beschäftigte sich mit diesem Thema, was zur Entwicklung der berühmten Haber-Bosch-Ammoniaksynthese (1908) führte und 1918 mit dem Nobelpreis belohnt wurde. Nobelpreisträger sind am FHI keine Seltenheit, denn auch Ernst Ruska, einer der Entwickler des Elektronenmikroskops, wurde mit diesem Preis 1986 ausgezeichnet.

Unsere „Rundreise" durch die Institute für Anorganik und Chemische Physik machte uns zunächst mit der Erfindung dieses eben genannten Herrn bekannt, denn wir besuchten die Abteilung Elektronenmikroskopie. Hier lernten wir die Arbeit am Rasterelektronenmikroskop kennen. Wir konnten von der Oberfläche eines Katalysators einige eindrucksvolle Aufnahmen anfertigen und danach die photographierten Bereiche auf ihre Zusammensetzung untersuchen. Dabei gilt es jedoch zu beachten, daß diese Methode zwar eine ungefähre Vorstellung von der prozentualen Zusammensetzung in Bezug auf die einzelnen Elemente zuläßt, aber keineswegs die Genauigkeit einer Naßanalyse erreicht. Von dort ging es in die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), bei der nicht wie in der Raster-Elektronen-mikroskopie (REM) die Sekundärelektronen detektiert werden, sondern die durch die Probe hindurchtretenden Elektronen auf einem Leuchtschirm ein Bild erzeugen. Hierbei lernten wir auch die Präparation der Proben kennen: Auf dünnen Kupfernetzen, die zuvor mit einer dünnen Graphitschicht belegt worden waren, trugen wir selbständig die zu untersuchenden Proben auf.

Diesem Auftakt folgte ein Abstecher in die Chemische Physik. Dort wird zur Zeit u.a. das Verhalten eines absorbierten Kohlenmonoxid-Moleküls bei Laserbeschuß untersucht. Uns beeindruckten sowohl die gefundenen Ergebnisse, z.B. die rotierende Desorption des Moleküls, als auch die riesige Laserapparatur zur Erzeugung der Femtosekunden-Lichtblitze sehr. Die zweite Station in der Chemischen Physik durchliefen wir mit der Elektronenspinresonanz-(ESR)-Gruppe, in der wir das Prinzip der ESR ausführlich erläutert bekamen. Als außerordentlich entgegenkommend empfanden wir es, daß auf unseren Wunsch hin sogar noch ein Besuch der Theoretischen Chemie möglich gemacht wurde.

Mit dem Besuch der Anorganik am letzten Tag der ersten Woche schloß sich dann der Kreis wieder. In dem dortigen Labor untersucht man vor allem die Effektivität verschiedenster Katalysatoren in Bezug auf die Temperatur und die der Katalyse zugrundeliegenden Mechanismen. Nach dem Wochenende in der schönen Stadt Berlin ging es am darauffolgenden Montag zunächst in die Gruppe „Aufdampfarbeiten", in der uns das Bedampfen diverser Glasträger mit unterschiedlichsten Metallen erklärt wurde. So lernten wir z.B., daß vor einer Goldbedampfung das Auftragen einer Chromschicht der Dicke d = 0,2 nm erforderlich ist, damit die Goldschicht sich nicht abwischen läßt. Des weiteren fertigten wir Schilder mit unseren Namen an, indem wir durch ausgestanzte Masken Gold auf zwei Objektträger aufdampften. Die Aufdampfmasken stellten gleich den Bezug zur nächsten Abteilung auf unserer Rundreise durch das FHI her. Herstellungsort dafür war nämlich das Elektroniklabor, das wir am darauffolgenden Dienstag kennenlernten. Hier lernten wir für die Forschung elementare Dinge, wie das Löten, Platinen zu ätzen und die zur Bestückung notwendigen Löcher zu bohren.

An den beiden letzten Tagen ging es zunächst um die Oberflächenbeschaffenheit einer Silberelektrode, die elektrolytisch mit Sauerstoff behandelt worden war. Zur Identifikation der an der Oberfläche vorkommenden Sauerstoffspezies wurde sie mit der Methode der Photoemissionsspektroskopie (PES) im Ultrahochvakuum untersucht. Der letzte Tag unseres Praktikums führte uns zurück in das Labor für Anorganische Chemie, wo wir in die Geheimnisse der Raman-Spektroskopie eingeweiht wurden.

Aus den zwei Wochen Praktikum am FHI blieben uns am besten die großen Hochvakuumapparaturen in Erinnerung, deren Aufbau sich in den meisten Fällen als gar nicht so unüberschaubar erwies, wie wir zunächst annahmen. Summa summarum hat das Praktikum unsere positiven Erwartungen noch bei weitem übertroffen, so daß wir allen Beteiligten an dieser Stelle noch einmal herzlich danken möchten.

Katharina Cziupka und Frédéric Laquai

Anwendungen des Lasers in der Chemie

Neue Entwicklungen in der Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist heutzutage eine der wichtigsten analytischen Untersuchungstechniken in der Chemie, Biologie, Medizin und angrenzenden Bereichen, um Substanzen schnell und genau identifizieren zu können. Bedingt durch die Entwicklung der Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation erlebte die schon seit langem bekannte Methode der Flugzeit-Massenselektion eine Renaissance.

Flugzeit-Massenspektometer gehören heutzutage zu den am weitesten verbreiteten Analysegeräten für biologische und synthetische Makromoleküle. Sie zeichnen sich gegenüber anderen Massenspektrometern, wie z.B. Quadrupolgeräten, durch den einfachen apparativen Aufbau aus, einen großen erfaßbaren Massenbereich, hohe Auflösung und die Möglichkeit, das gesamte Massenspektrum simultan aufzuzeichnen. Im wesentlichen bestehen die Geräte aus drei Komponenten *(Abb. 1)*: der Ionenquelle inklusive Beschleunigungsanordnung (1), dem Driftrohr (2) und dem Ionendetektor (3).

Die Funktionsweise eines Flugzeit-Massenspektrometers beruht auf dem altbekannten physikalischen Sachverhalt, daß geladene Teilchen in einem elektrischen Feld entsprechend ihrer Masse unterschiedlich stark beschleunigt werden. Hierbei entspricht die kinetische Energie der Ionen der im elektrischen Feld gewonnenen potentiellen Energie *(siehe Kasten)*.

$1/2\, m\, v^2 = q\, U$ mit:

m = Masse der Moleküle
v = Geschwindigkeit der Moleküle der Masse m
q = Ladung der Moleküle
U = durchflogende Spannung

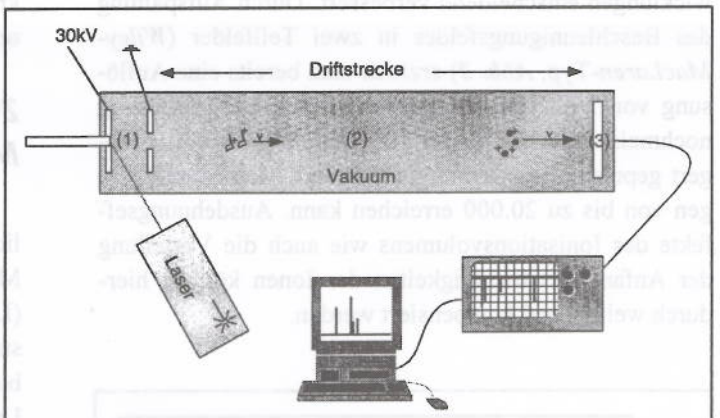


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines linearen MALDI Flugzeit-Massenspektrometers. (1) Extraktionsfeld (2) feldfreie Driftstrecke (3) Detektor

Die durch einen Laserpuls erzeugten leichten Molekülionen erreichen somit in einem elektrischen Beschleunigungsfeld eine größere Endgeschwindigkeit als schwerere Ionen *(Abb. 2 C)*. In einer nachfolgenden, feldfreien Driftstrecke erfolgt aufgrund dieser unter-

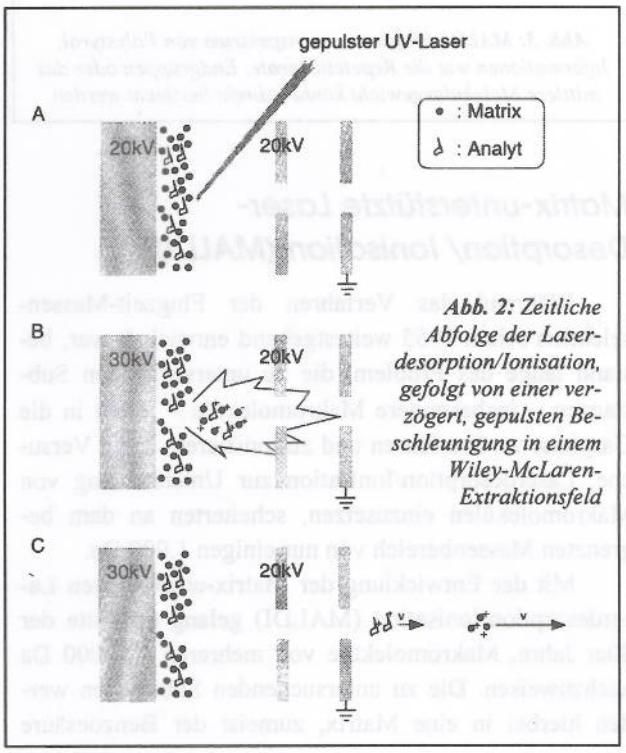


Abb. 2: Zeitliche Abfolge der Laserdesorption/Ionisation, gefolgt von einer verzögert, gepulsten Beschleunigung in einem Wiley-McLaren-Extraktionsfeld

schiedlichen, massenabhängigen Geschwindigkeiten die eigentliche Massenselektion (Abschnitt (2) in *Abb.1)*. Aus der Gesamtflugzeit, bestimmt durch die Zeitdifferenz der Laserdesorption und dem Auftreffen der Ionen auf dem Detektor, ist es möglich, die Massen der Ionen genau zu bestimmen.

Die Massenauflösung, definiert durch die größte Masse, bei der man eine Masseneinheit noch auflösen kann, wurde durch verschiedene technische Weiterentwicklungen entscheidend verbessert. Durch Aufspaltung des Beschleunigungsfeldes in zwei Teilfelder (*Wiley-MacLaren*-Typ, *Abb. 2*) erziehlt man bereits eine Auflösung von 500. Reflektorgeräte erhöhen die Auflösung nochmals um einen Faktor 10, während man mit verzögert gepulsten Beschleunigungsfeldern Massenauflösungen von bis zu 20.000 erreichen kann. Ausdehnungseffekte des Ionisationsvolumens wie auch die Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen können hierdurch weitgehend kompensiert werden.

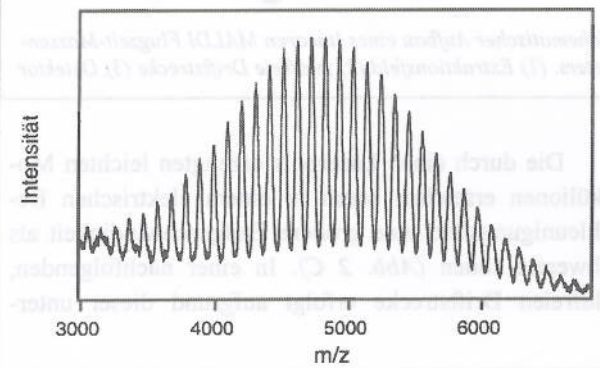


Abb. 3: MALDI-Flugzeitmassenspektrum von Polystyrol. Informationen wie die Repetetionsrate, Endgruppen oder das mittlere Molekulargewicht können direkt bestimmt werden.

Matrix-unterstützte Laser-Desorption/ Ionisation (MALDI)

Während das Verfahren der Flugzeit-Massenselektion schon 1955 weitestgehend entwickelt war, bestand lange das Problem, die zu untersuchenden Substanzen – insbesondere Makromoleküle – intakt in die Gasphase zu überführen und zu ionisieren. Erste Versuche, Laserdesorption/Ionisation zur Untersuchung von Makromolekülen einzusetzen, scheiterten an dem begrenzten Massenbereich von nur einigen 1.000 Da.

Mit der Entwicklung der Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation (MALDI) gelang es Mitte der 80er Jahre, Makromoleküle von mehreren 100.000 Da nachzuweisen. Die zu untersuchenden Substanzen werden hierbei in eine Matrix, zumeist der Benzoesäure verwandte Verbindungen, eingebettet. Die Matrixmoleküle absorbieren den Laser, verdampfen und reißen dabei die Analyte mit in die Gasphase. Gleichzeitig unterstützen sie durch Protonierung/Deprotonierung die Ionisation der Analyten. Der vollständige Mechanismus der Desorption und Ionisation ist jedoch augenblicklich noch ungeklärt und zur Zeit Forschungsgegenstand verschiedener Arbeitsgruppen. Ziel ist es, aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse effizientere Matrix-Moleküle zu kreieren, um noch größere Makromoleküle fragmentationsfrei desorbieren und ionisieren zu können.

Zweistufige Laser-Massenspektrometrie (L2MS)

Eine Möglichkeit, die relative Nachweisempfindlichkeit von speziellen Molekülen zu erhöhen, bietet die Methode der zweistufigen Laser-Massenspektrometrie (L2MS). Hierbei werden die zu untersuchenden Substanzen ohne Matrix durch einen Infrarot-Laser desorbiert und durch einen zweiten durchstimmbaren UV-Laser mittels resonant verstärkter Absorption ionisiert. Die Massenanalyse erfolgt wiederum durch ein Flugzeit-Massenspektrometer. Da Moleküle charakteristische Absorptionen aufweisen, ist es somit möglich, diese selektiv und sehr effizient nachzuweisen. Zur Zeit wird daran gearbeitet, diese Methode auch für größere Moleküle einzusetzen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die Kopplung der Lasertechnik mit der Flugzeit-Massenspektometrie sehr effektive Analysegeräte enstanden sind, deren Weiterentwicklung nach wie vor viel Aufmerksamkeit zuteil wird.

Literatur

[1] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr and F.Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 78, 53 (1987).

[2] W. C. Wiley and McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1150 (1955).

[3] R. Kaufmann, *Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules*, Ed. by K. G. Standing. Plenum Press, New York (1991)

[4] R. Cotter, *Time-of-Flight Mass Spectrometry, Instrumentation and Application in Biological Research*, American Chemical Society, Washington (1997)

***Volker Karbach** und **Martin Handschuh** sind an der ETH Zürich, Abteilung Organische Chemie, als Doktoranden tätig (Kontakt: karbach@org.chem.ethz.ch, handschuh@org.chem.ethz.ch).*

Anwendungen in der Molekülspektroskopie

Wie kann man extrem schnelle chemische Reaktionen verfolgen? Wie erlebt ein einzelnes Molekül Änderungen in seiner Umgebung? Ganz klar, dafür braucht man Laser!

Laser sind heute ein ziemlich alltägliches Massenprodukt, auch wenn man sie nicht immer sieht. Der Laser hat im CD-Spieler die Rolle der Plattenspielernadel übernommen, und Computerausdrucke macht häufig ein Laserdrucker. Das Internet wäre im heutigen Umfang nicht ohne optische Datenübertragung mit Glasfasern und Lasern denkbar. Aber auch als Chemiker kann man von Lasern profitieren.

Wie Frank Sobott in der letzten Ausgabe der *Faszination Chemie* illustriert hat, ist Laserstrahlung in vielerlei Hinsicht ein besonderes Licht. Das fängt mit dem großen spektralen Bereich an, der sich vom Ultraviolett bis weit ins Infrarote erstreckt. Die Lichtintensitäten, die mit Lasern erreicht werden können, sind dabei oft um Größenordnungen über denen anderer Lichtquellen – sofern es die überhaupt gibt! Hinzu kommt, daß die Energie, die in dem Laserstrahl steckt, sehr gut räumlich und zeitlich gebündelt werden kann. Mit laborüblichen Lasern, die Lichtblitze von der Dauer weniger Femtosekunden (10^{-15} s) abgeben, kann während der Dauer eines Pulses problemlos die Leistung (= Energie pro Zeit!) eines Kernkraftwerks auf einen winzigen Fleck fokussiert werden. Am anderen Ende der Zeitskala stehen kontinuierlich strahlende (cw, *continuous wave)* Einmoden-Laser, die aber nicht minder spektakuläre Möglichkeiten eröffnen. Das von ihnen emittierte Licht darf man sich klassisch wirklich als einen einzigen Wellenzug vorstellen, bei dem der Abstand von einem Wellenberg zum nächsten nur marginal schwankt. Bei der Arbeit mit solchen schmalbandigen Lasern betrachtet man in der Regel die Zahl der Wellenberge, die auf einen cm kommen bzw. diskutiert die Frequenz des Lichts. Rotes Licht hat eine Frequenz von etwa $5 \cdot 10^{14}$ Hz. Die Schwankung dieser Frequenz kann bei kommerziell erhältlichen Lasern im Bereich von 500 kHz und darunter liegen. Die neun Zehnerpotenzen, die dazwischen liegen, lassen erahnen, welche spektrale Auflösung erreichbar ist (vgl. auch ***Abb. 1)***.

Für das Verständnis klassischer, organisch-chemischer Reaktionen reicht es in der Mehrzahl der Fälle aus, die Struktur der Verbindungen auf dem Niveau der üblichen Strichformeln zu kennen und dies mit dem Erfahrungsschatz zu verknüpfen, der in mehr als einem Jahrhundert intensiver naturwissenschaftlicher Forschung erarbeitet wurde. Die Kenntnis der Einflüsse von Substituenten und Strukturelementen auf die Geschwindigkeit und die Richtung der Reaktionen erlaubt heute die Synthese extrem komplexer Moleküle. Dünner wird der Erfahrungsschatz, wenn nicht die Spaltung und Bildung starker kovalenter Bindungen das Thema ist, sondern es um kleine Effekte geht, die eine große Wirkung haben, und eventuell auch noch die Zeitskalen, in denen sich die Effekte auswirken, nicht mehr mit der Stoppuhr zu messen sind.

Kommt Licht ins Spiel, wird die Chemie nochmal ein gutes Stück bunter. Bei der Wechselwirkung mit Licht aus dem sichtbaren Wellenlängenbereich können viele Moleküle den für ihre Eigenschaften grundlegenden elektronischen Zustand wechseln. Dabei nimmt das Molekül sehr viel Energie auf, und die Korrelation der Bewegungen aller Atomkerne und Elektronen ändert sich auf eine sehr grundlegende Weise. Die mittleren Abstände, Winkel und Bindungskräfte können sich in diesen elektronisch angeregten Zuständen drastisch ändern, und die Reaktivität ist plötzlich ganz anders, als man es für den „normalen" Zustand des Moleküls, nämlich den elektronischen Grundzustand, findet. Ethen ist im ersten angeregten, dem sog. S_1-Zustand, z.B. nicht mehr planar, sondern um 90° verdrillt!

Über die Spielregeln in dieser Welt der angeregten Zustände ist wesentlich weniger bekannt als über das Verhalten von Molekülen im Grundzustand, auch wenn es um viel Energie geht. Mit quantentheoretischen Computerprogrammen, die immer mehr in der Chemie zum Einsatz kommen, ist der Rechenaufwand für angeregte Zustände um Größenordnungen höher als für den Grundzustand. Experimentell hat man in aller Regel das Problem, daß die Moleküle meist nicht lange einen angeregten Zustand beibehalten, sondern recht schnell einen von oft vielen verschiedenen Wegen einschlagen, um ihre überschüssige Energie wieder loszuwerden. Viele dieser Fragen konnten deshalb überhaupt erst mit der Erfindung der Laser in Angriff genommen werden. Man kann bei diesen Anregungsprozessen drei Aspekte unterscheiden, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

Angeregte Moleküle

Welche Struktur haben die angeregten Zustände? Wie ändert sich, verglichen mit dem Grundzustand, z.B. das Schwingungsverhalten oder die Ladungsverteilung in den Molekülen?

Bei der Frage nach der Struktur der angeregten Zustände kommen wieder sehr kleine Unterschiede in der Energie der Moleküle ins Spiel. Die Bewegungen eines Moleküls sind nicht beliebig regellos, sondern es gibt für jeden elektronischen Zustand einen Satz von Schwingungs- und Rotationszuständen, die jeweils eine ganz bestimmte Energie beinhalten. Je nachdem, welche Art von Schwingung und Rotation ein Molekül vor und nach der Absorption eines Photons vollführt, muß das Photon eine leicht verschiedene Wellenlänge haben, damit die Energieerhaltung stimmt und der Übergang stattfinden kann.

Stimmt man den Laser langsam durch, kann man nacheinander die verschiedenen Übergänge anregen und so die mit den Schwingungen und Rotationen verknüpfte Energie bestimmen.

Das Problem an der Sache ist leider, daß z.B. in Lösung jedes Molekül eine andere Umgebung hat und für unterschiedliche Moleküle die Übergangsenergie merklich verschieden ist. Da sich bei Raumtemperatur die Umgebung auch noch mit rasender Geschwindigkeit ändert und die Moleküle verschiedene Schwingungen ausführen, sieht man statt vieler scharfer Linien nur breite Banden, egal wie schmalbandig der Laser ist. Damit die Details des angeregten Zustands sichtbar werden, muß man durch Abkühlen dafür sorgen, daß die Moleküle vor der Anregung mit Licht nicht mehr schwingen (im klassischen Sinne) und sich auch die Umgebung nicht merklich ändert.

Auch nach der Abkühlung befindet sich aber jedes Molekül noch in einer unterschiedlichen Umgebung und hat damit eine andere Übergangsfrequenz. Dieses Problem läßt sich nicht allgemein lösen; je nach den Eigenschaften die Moleküle findet man aber dennoch häufig Methoden, um hochaufgelöste Spektren zu erhalten. Ein naheliegender Weg ist es, einfach die Umgebung der Moleküle zu entfernen *(Abb. 1)*. Läßt sich die Substanz verdampfen, so kann man sie in der Tat zusammen mit einem Trägergas (typischerweise ein Edelgas) durch eine kleine Düse ins Hochvakuum schickt. Die Expansion des Gases kühlt die Substanz ab und nach einer kurzen Strecke fliegen die Moleküle isoliert voneinander durch den Raum *(Düsenstrahlspektroskopie)*.

Bei *photoreaktiven* Molekülen, bei denen die Einstrahlung von Licht eine Reaktion auslöst, ist es möglich, mit *spektralem Lochbrennen* eine Verschmälerung der Spektrallinien zu erreichen *(Abb. 2)*. Hierbei wird die Probe in einem ersten Schritt mit einem sehr schmalbandigen Laser bestrahlt, was dazu führt, daß ein kleiner Teil der Moleküle, die aufgrund ihrer Umgebung gerade die richtige Übergangsenergie besitzen, angeregt werden und die Chance haben, eine Photoreaktion einzugehen. Im zweiten Schritt stimmt man die Wellenlänge des Lasers durch und erhält bei der Wellenlänge mit der man zuvor eingestrahlt hat, eine geringere Absorption, da ein Teil der Moleküle, die bei dieser Wellenlänge absorbieren könnten, nicht mehr in dieser Form vorhanden sind. Die Breite dieses spektralen Lochs kann um den Faktor 1.000 und mehr kleiner sein, als die Breite der gesamten Bande!

Die ultimative Lösung des Problems ist die Spektroskopie an einzelnen, mit flüssigem Helium gekühlten Molekülen, was in einigen Fällen tatsächlich möglich ist! Die Linienbreiten solcher Spektren liegen weit jenseits dessen, was mit den besten Monochromatoren erreichbar wäre. Da die Moleküle in einem Kristall eingebettet sind, kann man über längere Zeit hinweg z.B. den Einfluß externer Felder oder Änderungen der Umgebung an einem einzelnen Molekül untersuchen, während man sonst immer nur Mittelwerte für eine Vielzahl von Molekülen erhält *(Abb. 3)*.

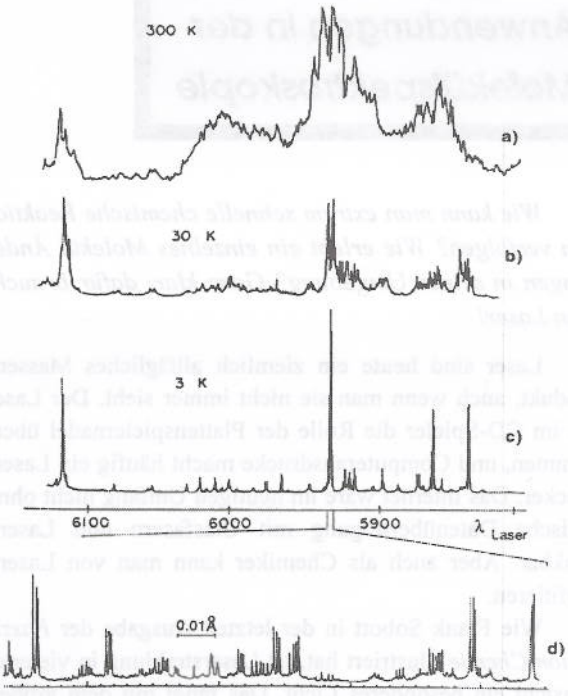


Abb. 1: Ausschnitt eines Fluoreszenzanregungs-Spektrums von NO_2, bei dem man die Frequenz des anregenden Lasers durchstimmt und über die Messung der Fluoreszenzintensität erfährt, bei welchen Frequenzen das Molekül angeregt werden kann (aus: H.-J. Foth, H.J. Vedder, W. Demtröder, J. Mol. Spectroscopy, 88, 109 (1981)).

a) Messung in einer Gaszelle, bei der die Stöße zwischen den Molekülen die Strukturen verschmieren.
b) Messung an einem reinen NO_2-Düsenstrahl.
c) Messung an einem mit 5% NO_2 dotierten Ar-Düsenstrahl.
d) Detailaufnahme mit einem hochauflösenden Einmoden-Laser

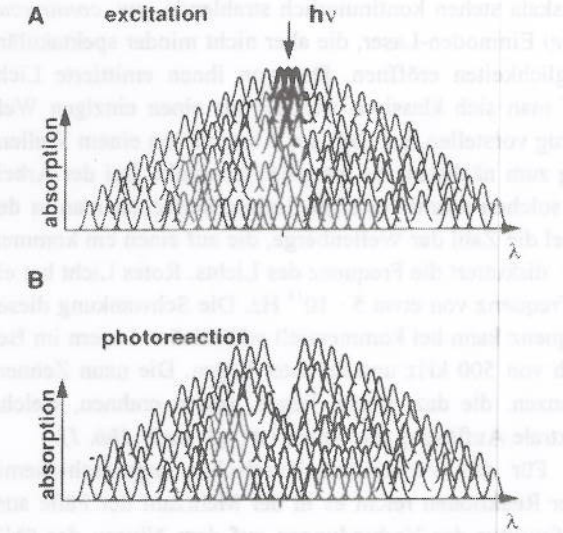


Abb. 2: Kann sich die Umgebung von Molekülen in einer festen, sehr tief gekühlten Matrix nicht mehr ändern, so lassen sich gezielt Moleküle anregen, die nahezu die gleiche Übergangsenergie besitzen. Lassen sich diese Moleküle durch eine Photoreaktion entfernen, so bleibt ein spektrales Loch mit einer sehr geringen Breite zurück (aus: Shaul Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy)

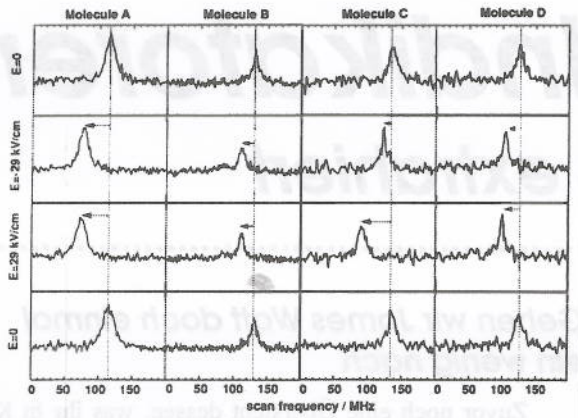


Abb. 3: Diese Scans zeigen, wie sich die Anregungsfrequenz verschiedener einzelner Pentacen Moleküle, die in einem p-Terphenylkristall eingebettet sind, in unterschiedlicher Weise verschieben. Beim Molekül C ist die Abhängigkeit von der Richtung des elektrischen Feldes schön zu sehen (aus: U.P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta, A. Renn, Chem. Phys. Lett. 193, 451, (1992)).

Augenblicke später...

Was passiert, bevor sich das Molekül in dem angeregten Zustand „eingelebt" hat, den es dann vielleicht ein paar Nanosekunden oder noch länger einnimmt? Wie verhält sich z.B. die Umgebung eines gelösten Moleküls, das plötzlich anfängt, sich zu verdrillen?

Interessiert man sich für die Prozesse kurz nach der Anregung eines Moleküls, so ist weniger eine hohe spektrale Auflösung gefragt, als vielmehr die Möglichkeit, sehr kurze Blitzlichtaufnahmen des Geschehens machen zu können. So ist z.B. mit der optischen Anregung geeigneter Farbstoffmoleküle eine große Ladungsumverteilung innerhalb des Moleküls verbunden, die zur Folge hat, daß sich auch die Lösungsmittelmoleküle neu um das Farbstoffmolekül herum orientieren. Diese Änderung der Solvatation läßt sich wiederum spektroskopisch auf der Femtosekundenskala verfolgen. Das Farbstoffmolekül wird so zu einer Sonde, die Informationen über die Chemie und Physik von Flüssigkeiten liefert, die ohne diese zeitliche Auflösung ähnlich verschmiert und unverständlich wäre wie die in einer breiten Bande versteckten schmalen Linien einzelner Moleküle.

Der Weg zurück

Auf welchen Wegen kommt das Molekül zurück in den Grundzustand, und kann man mit dem, was dabei passiert, vielleicht auch noch Geld verdienen?

Der dritte Aspekt, der Weg vom angeregten Zustand zurück in den Grundzustand, ist am engsten mit der eigentlichen Untersuchung von Photoreaktionen verknüpft. Mit der Energie, die das Molekül durch die Absorption eines Photons aufgenommen hat, sind oft bei Raumtemperatur und darunter Reaktionen möglich, die sonst nur bei extremen Temperaturen stattfinden würden. Dabei ist es oft interessant, ob eine Reaktion direkt aus einem elektronisch angeregten Zustand stattfindet, und wenn ja, aus welchem, oder ob die Energie erst in Schwingungsenergie umgesetzt wird und das Molekül „heiß" im elektronischen Grundzustand reagiert. Eine zeitlich wie spektral aufgelöste Verfolgung der Reaktion kann Aufschluß über den Mechanismus und die Zwischenprodukte der Reaktion liefern.

Die Moleküle können ihre Energie aber auch an andere Moleküle übertragen und ihnen damit eine Reaktion ermöglichen. Wenn es keinen anderen, schnelleren Weg gibt, kann ein angeregtes Molekül auch zumindest einen Teil der Energie wieder als Licht emittieren, was man je nach Art des angeregten Zustands als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bezeichnet. Die Geschwindigkeit, mit der die Moleküle aus dem angeregten Zustand unter Emission eines Photons zurückfallen, hängt von der Fluoreszenzlebensdauer ab. Sie kann z.B. eine Funktion des Sauerstoffgehalts der umgebenden Lösung sein, wenn die Anwesenheit von Sauerstoff einen alternativen Weg zurück in den Grundzustand erleichtert. Die laserinduzierte Fluoreszenz kann bei geeigneten Molekülen eine sehr empfindliche Methode sein, da man in der Lage ist, einzelne Photonen zu detektieren. Dagegen ist der Nachweis sehr geringer Absorptionen schwierig. Die Fluoreszenzdetektion ist daher auch die Grundlage der *Einzelmolekülspektroskopie* sowie die Standardtechnik in der Düsenstrahlspektroskopie, bei der die Dichte der Moleküle ebenfalls sehr gering ist. Über die Detektion von Fluoreszenzsonden, die an Proteine oder DNA-Fragmente binden, ist es mittlerweile möglich geworden, einzelne Biomoleküle zu beobachten. Aus der akademischen „Orchidee" der Spektroskopie einzelner, extrem aufwendig gekühlter Moleküle mit teueren Lasern ist in diesem Bereich mittlerweile eine nahezu marktreife Analysentechnik geworden, die mit der Lasertechnik von CD-Spielern auskommt!

[1] Demtröder, W.: Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken; 3. Aufl., 1993, 636 S., Springer, 98,- DM. *Ein sehr gutes Buch, wenn man wissen will, was es an spektroskopischen Techniken gibt und wofür man sie einsetzen kann*

[2] Zare, R.N., et.al: Laser, Experiments for Beginners, 1995, 232 S., University Science Books, ca. 47,60 DM. *Eine gelungene Sammlung von physikalischen und überwiegend chemischen Experimenten, die mit einem Helium-Neon-Laser und schulüblichen Mitteln durchgeführt werden können*

[3] Walker, J.Light and its uses, Making and using lasers, holograms, interferometers, and instruments of dispersion, 1980, 147 S., Freeman. *Die Bibel für Laseramateure bestehend aus einer Sammlung von Artikeln aus dem Scientific American*

[4] Sam's Laser FAQ: http://www.misty.com/people/don/ laser-faq.htm *Die Referenz im Internet*

***Jens Decker** promoviert an der Universität Regensburg über laserspektroskopische Methoden.*

Säure-Base-Indikatoren

aus Pflanzen extrahiert

Seit über 300 Jahren untersuchen Forscher die Effekte, die auftreten, wenn man gefärbte Pflanzenextrakte mit Säuren oder Basen versetzt. Die Fähigkeit bestimmter Substanzen, die Farbe von Pflanzen zu verändern, war sogar eine der ersten Definitionen von Säure. 1664 berichtete Robert Boyle in „The Experimental History of Colours", daß die Extrakte mancher Pflanzen, wie roter Rosen oder Brasilholz, ihre Farbe reversibel zu ändern vermögen, wenn sie entweder sauer oder basisch gemacht werden. Um 1670 war DuClos wohl der erste, der eine frühe, noch unreine Form von Lackmus benutzte. Etwa 100 Jahre später schlug James Watt die Benutzung von Rotkohl-Indikatorpapier vor, nachdem sich ein Indikatorpapier auf der Basis roter Rosen (!) als nur wenige Monate haltbar zeigte.

Benötigtes Material:

- jeweils etwa 100-200 g Pflanzenmaterial wie: Gemüse (Rotkohl, rote Beete, rote Zwiebeln, Radieschen, Rhabarber,...), frische oder gefrorene Früchte (z.B. Blaubeeren, Brombeeren, Kirschen, Weintrauben), Blumen (Taglilien, Rosen,...), Pflanzen (z.B. Karottengrün, Tomatenpflanzen, Schwarztee),
- einige Liter destilliertes Wasser,
- jeweils 125 ml Essig, Ammoniaklösung, farblose Zitronenlimonade, Milch,
- 1 Päckchen Backpulver, etwa 5 g Waschpulver (fest oder flüssig),
- Messer, Küchenmixer, Küchensieb, Löffel oder Glasstab zum Rühren, Reibschale mit Pistill,
- einige 100 ml 95% Ethanol (Brennspiritus),
- etwas Sand,
- jeweils 250 ml 2M Salzsäure und 2M Natronlauge,
- 2 1 l-Bechergläser, 10 250 ml-Bechergläser, 50 ml-Meßzylinder, 6 50 ml-Bechergläser, eventuell einige Reagenzgläser mit Ständer,
- 20 ml Pufferlösungen mit pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11 und 13 (Zubereitung: s. ***Tabelle 1***)
- weißes Baumwolltuch oder ein großes Stück Filtrierpapier (etwa 50 × 50 cm),
- 2 Stative,
- 6 kleine Pinsel.

Gehen wir James Watt doch einmal ein wenig nach

Zuvor noch eine Übersicht dessen, was ihr in Küche, Keller und Chemielabor suchen solltet (s. Kasten).

Tabelle 1: Pufferlösungen

pH	Zusammensetzung
1	125 ml 0,2M KCl und 335 ml 0,2M HCl
3	250 ml 0,1M $KHC_8H_4O_4$ und 56 ml 0,2M HCl
5	250 ml 0,1M $KHC_8H_4O_4$ und 56 ml 0,2M NaOH
7	250 ml 0,1M KH_2PO_4 und 73 ml 0,2M NaOH
9	250 ml 0,025M $Na_2B_4O_7$ und 12 ml 0,2M HCl
11	250 ml 0,05M $NaHCO_3$ und 57 ml 0,2M NaOH
13	125 ml 0,2M KCl und 330 ml 0,2M NaOH

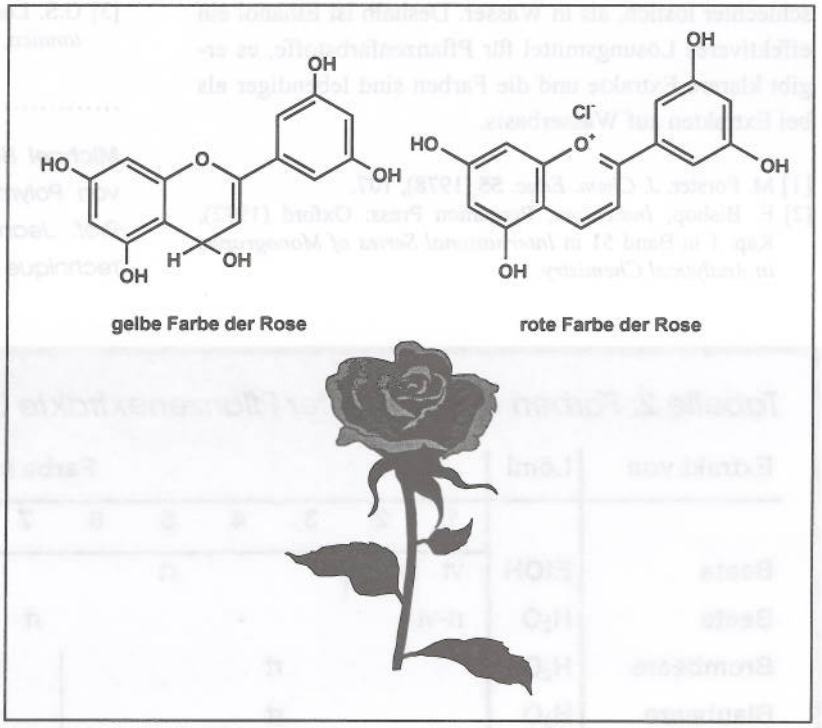
$KHC_8H_4O_4$ ist Kaliumhydrogenphthalat (wenn nicht vorhanden: aus entsprechenden Mengen Phthalsäure und KOH in Lösung selbst darstellen).

Fangen wir also mit dem Rotkohl an

Der Rotkohl wird in zentimetergroße Stücke geschnitten und mit ausreichend Wasser im Mixer zerkleinert. Die erhaltene Masse drücken wir durch das Sieb und erhalten so den Rotkohlextrakt. In sechs 250ml-Bechergläser geben wir jeweils den Essig, den Salmiakgeist, die Limonade, die Milch und Back- und Waschpulver in etwa 125 ml Wasser aufgelöst. In jedes dieser Bechergläser geben wir nun 5 ml des Rotkohlextrakts und rühren um. Die Farben vergleichen wir miteinander (siehe auch mit ***Tabelle 2***). Ebenso können auch andere Haushaltsmaterialien, wie Zucker, Salz, Shampoo, Haarspülung, Magnesia, säurebindende Medikamente, Aspirin u.ä. untersucht werden.

Was man mit Blumen noch machen kann

Etwa 50–100 g Pflanzenmaterial verreiben wir mit 100 ml Ethanol oder dest. Wasser und etwas Sand in der Reibschale, um die Zellwände zu zerstören, filtrieren und waschen mit Ethanol oder Wasser nach, bis mindestens 75 ml Filtrat vorliegen. In einem 1 l-Becherglas werden 10 ml des Pflanzenindikators vorgelegt und mit destilliertem Wasser auf 600 ml aufgefüllt. Die saure Farbe des Indikators machen wir durch Zugabe von 25 ml 2M HCl unter Rühren sichtbar, die basische Farbe durch Zugeben von 50 ml 2M NaOH. Wiederholt diesen Versuch mit noch anderen Pflanzenmaterialien, mit Früchten oder Blumen.



Das bunte Tuch (Teil 1)

Wir stellen analog Methode B einen Pflanzenextrakt her, tränken damit das Baumwolltuch oder Filtrierpapier und hängen es zum Trocknen auf. Am nächsten oder übernächsten Tag befestigen wir das trockene Tuch aufrecht zwischen zwei Stativen. Jeweils 10 ml der vorbereiteten Pufferlösungen und 10 ml 2M HCl und 2M NaOH tropfen wir nun nebeneinander von oben nach unten auf das Tuch. (oder wir befestigen 9 Reagenzgläser in einem Reagenzglasständer, füllen die Lösungen in die Reagenzgläser und kippen sie auf einmal nach unten über das Tuch.

Das bunte Tuch (Teil 2) oder Malerei auf chemisch

Wie bereiten erneut ein Tuch auf dieselbe Weise vor, diesmal allerdings mit Rotkohlextrakt präpariert. Die Pufferlösungen werden in 50 ml-Bechergläsern bereitgestellt. Mit den kleinen Pinseln ausgerüstet, steht eurer freien Phantasie, was ihr auf das Tuch zaubern möchtet, jetzt nichts mehr im Wege.

Tabelle 2 (s.u.) zeigt die Farbveränderungen, die Pflanzenextrakte bei verschiedenen pH-Werten aufweisen. Die meisten Extrakte verändern ihre Farbe zumindest ein wenig, wenn sich der pH-Wert stark genug ändert. Nicht alle Farbveränderungen sind reversibel, manchmal wird ein Farbstoff durch Einwirkung von Säure oder Lauge zerstört, deshalb eignen sich nicht alle Extrakte als Indikatoren.

Die meisten Pflanzen enthalten eine Mischung von Farbstoffen, deshalb ändert sich die Farbe oftmals nicht plötzlich, sondern geht bei einer Änderung des pH-Werts um mehrere Einheiten langsam von einem Farbton in den nächsten über. Viele der pH-empfindlichen roten, blauen und violetten Pflanzenfarbstoffe sind wasserlösliche Anthocyanine, die sich leicht aus den Pflanzen extrahieren lassen. Blaue Kornblumen, burgunderfarbene Dahlien und rote Rosen enthalten z.B. alle dasselbe Anthocyanin, aber sie unterscheiden sich in der Acidität ihres Zellsaftes. Viele weiße Pflanzen enthalten Anthoxanthin, das bei Einwirkung von Base gelb wird. Eine grüne Farbe kann nun resultieren, wenn ein Pflanzenextrakt, der sowohl blaues Anthocyanin als auch gelbes Anthoxanthin enthält, basisch gemacht wird.

Die pH-empfindlichen Farbstoffe der meisten Pflanzen sind sowohl in in Ethanol, als auch in Wasser löslich. Viele der anderen Inhaltsstoffe sind in Ethanol

Vorsicht:

Salzsäure wirkt ätzend und reizt Haut, Augen und Atmungsorgane. Natronlauge kann schwere Verätzungen, v.a. der Augen, hervorrufen. Die Pflanzenteile nicht in einem Küchenmixer mit Ethanol zerkleinern: Explosionsgefahr durch eventuell ins Gehäuseinnere dringende Dämpfe!

schlechter löslich, als in Wasser. Deshalb ist Ethanol ein effektiveres Lösungsmittel für Pflanzenfarbstoffe, es ergibt klarere Extrakte und die Farben sind lebendiger als bei Extrakten auf Wasserbasis.

[1] M. Forster, *J. Chem. Educ.* **55** (1978), 107.
[2] E. Bishop, *Indicators*, Pergamon Press: Oxford (1972), Kap. 1 in Band 51 in *International Series of Monographs in Analytical Chemistry*.
[3] G.S. Losey, *Biological Coloration* in *Encyclopaedia Britannica*, 15 Aufl. (1983), Band 4, S. 917.

Michael Holzapfel *befaßt sich mit der Elektrochemie von Polymerelektrolyten und Anodenmaterialien bei Prof. Jean-Yves Sanchez am Institut National Polytechnique de Grenoble (ab 1999).*

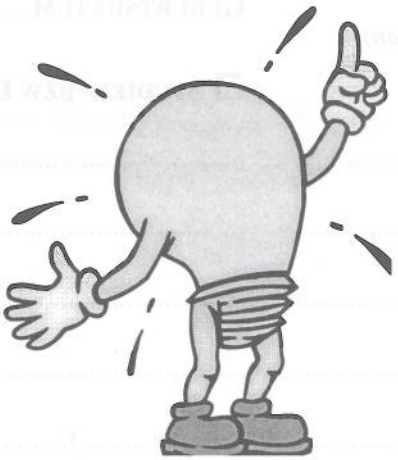
Tabelle 2: Farben ausgewählter Pflanzenextrakte bei verschiedenen pH-Werten

Extrakt von	Lömi	Farbe bei pH												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Beete	EtOH	vt	rt-vt			rt				rt-vt				br
Beete	H_2O	rt-vt			-			rt			-		vt	ge-gr
Brombeere	H_2O				rt				vt	rt	br	vt	bl	gr
Blaubeere	H_2O				rt				vt	br		vt	bl	bl-gr
Kirschen	EtOH		rt	pk					-				br	gr
Kirschen	H_2O	rt-br						-						gr-br
Taglilien	EtOH		pk			hl-ge				ge-gr	gr		-	ge-gr
Taglilien	H_2O		pk	hl-br			-		dkl-br		hl-ge		-	dkl-ge
Traubensaft	H_2O				rt				vt	rt-bl		vt	bl	gr-bl
Rotkohl	EtOH		rt	dkl-vt		-		hl-bl	gr	br	bl-gr		gr	- ge
Rotkohl	H_2O		rt	vt -	rt-vt	-	vt	bl	gr-bl			gr		ge-gr
rote Zwiebeln	EtOH		rt		hl-pk			hl-ge		ge		-	gr	ge
rote Zwiebeln	H_2O		pk		hl-pk			hl-gr		ge		-	gr	ge
Radieschen	EtOH		pk	hl-pk		-			fl	-		vt	gr	ge
Radieschen	H_2O		pk	hl-pk		-			fl	-		vt	gr	ge
Rhabarber	EtOH		rt	pk		-			fl	br	-	bl	dkl-br	
Rhabarber	H_2O	pk			-				hl-vt	br		vt	gr	ge
Rosenblüten	EtOH		pk			fl			hl-ge	-	ge	gr	-	br
Rosenblüten	H_2O	hl ge-br			-				br	gr		-		br
schw. Tee	EtOH	hl-ge				-				ge-br		-		br
schw. Tee	H_2O	hl-br						-						dkl-br
Tomatenblätter	EtOH		hl-br	hl ge-gr			-		dkl ge-gr		gr	-		ge-gr
Tomatenblätter	H_2O	hl ge-br						-					dkl ge-br	

Abkürzungen: bl = blau, br = braun, fl = farblos, dkl = dunkel, ge = gelb, gr = grün, hl = hell, pk = pinkfarben, rt = rot, vt = violett.

Knobelseite

Die Verbindung **A** gehört zu den weit verbreiteten organischen Naturstoffen. Bereits seit dem Altertum sind ihre Eigenschaften dem Menschen wohlbekannt und werden von ihm genutzt. **A** kommt in freier Form in Teeblättern, Eichenrinde und Granatwurzeln vor. Den Namen verdankt **A** jedoch kugelförmigen Auswüchsen auf den Eichenblättern, welche sich um die Larven einiger Wespenarten bilden und eine ganze Reihe von Derivaten (**D**) der Substanz **A** enthalten.



In Reinform wurde **A** erstmals von *C. Scheele* 1786 gewonnen. Man erhält es als weiße Nadeln, die gut in heißem Wasser und Alkohol löslich, in unpolaren Lösungsmitteln dagegen unlöslich sind. **A** ist allen „Zauberchemikern" geläufig und gehört auch häufig zur Ausstattung von Schauversuchen. Da es mit Fe^{3+}-Ionen intensiv blau-schwarz gefärbte Komplexe bildet, wird es bei Farbexperimenten und zur Herstellung von Zaubertinten eingesetzt.

Beim trockenen Erhitzen spaltet **A** Kohlendioxid ab und geht in farblose Kristalle der Verbindung **B** über. **B** vermag ebenfalls, farbige Komplexe mit Fe^{3+}-Ionen einzugehen, sie haben jedoch blaue Farbe. Die auffälligste Eigenschaft von **B** ist seine starke Reduktionskraft, deshalb wird es in der Analytik zur Bestimmung von elementarem Sauerstoff und als photographischer Entwickler verwendet.

Eine besondere Bedeutung haben intermolekulare Kondensationsprodukte von **A**. Ihr einfachster Vertreter (**C**) läßt sich leicht aus **A** synthetisieren. Dazu wird **A** zunächst mit Ethylchlorformiat im Überschuß behandelt, wobei bestimmte funktionelle Gruppen von **A** (welche?) geschützt werden. Anschließend wird eine Hälfte des Produkts mit PCl_5 versetzt, die andere mit geringer Menge Natronlauge teilweise hydrolysiert. Nach Zusammenführung beider Produkte und Abspaltung der restlichen Schutzgruppen entsteht der Stoff **C**. Das IR-Spektrum von **A** enthält stark ausgeprägte Absorptionsbanden bei 1200 und 1690 cm^{-1}, **C** absorbiert IR-Strahlung zusätzlich bei den Wellenzahlen 1735 und 1260 cm^{-1}.

Verknüpft mit Glucose bilden **A** und **C** in verschiedenen Kombinationen die eingangs erwähnte Klasse von Naturstoffen **D**, die heute noch breite Verwendung findet. Aufgrund der Eigenschaft dieser Stoffe, sich zwischen Proteinketten einzulagern und sie auszufällen, werden sie beim Gerben von Leder eingesetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure oder bestimmte Enzyme, die zu den Esterasen gehören, lassen sich die Stoffe **D** hydrolysieren, wobei **A** gewonnen wird.

*Um welche Stoffe handelt es sich bei **A**, **B**, **C** (Strukturforneln) und **D**? Worauf ist die starke Reduktionswirkung von **B** zurückzuführen?* *(dr)*

Mitmachen !!!

Unter den an die Redaktion bis 1. April 1999 eingesandten richtigen Lösungen werden wieder attraktive Buchpreise verlost!

Die Lösung der Knobelaufgabe aus Heft 1/98 und die Gewinner der Buchpreise werden in der Faszination Chemie 1/99 bekanntgegeben.

Förderverein Chemie-Olympiade e.V.

AUFNAHMEANTRAG

☐ HERR ☐ FRAU

NAME ..... VORNAME .....

GEBURTSDATUM .....

Alle Mitteilungen an meine (bitte ankreuzen)

☐ **PRIVATANSCHRIFT:** ☐ **STUDIEN- BZW DIENSTANSCHRIFT:**

.....

.....

STR / POSTF. .....

PLZ / ORT .....

TEL (.....) (.....)

FAX (.....) (.....)

E-MAIL .....

Kann die Adresse an interessierte Schüler und Mitglieder weitergegeben werden? ☐ *Ja* ☐ *Nein*

ICHO-TEILNAHME? (RUNDE / JAHR) .....

FACHGEBIET ..... TÄTIG ALS / BEI: .....

ORT / DATUM ..... UNTERSCHRIFT .....

Senden Sie das ausgefüllte Formular bitte an den Schriftführer:

Frank Sobott • Grünwiesenweg 18 • D-61440 Oberursel

EINZUGSERMÄCHTIGUNG

Hiermit ermächtige ich den Förderverein Chemie-Olympiade e.V. widerruflich zur Abbuchung

☐ *des jährlichen Mitgliedsbeitrags von derzeit DM/SFr 30,-- (empfohlen für Schüler und Studenten)*

☐ *eines erhöhten Mitgliedsbeitrags von DM/SFr ..... (empfohlen für berufstätige Mitglieder)*

BANK ..... BLZ .....

KONTONUMMER ..... INHABER .....

ORT / DATUM ..... UNTERSCHRIFT .....

Deutsche Bank • Konto-Nr. 03 466 539 • Bankleitzahl 100 70 000

Herausgeber:

Förderverein Chemie-Olympiade e.V.

Kommission „Chemieolympiade"
der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Verantwortlich:

Johannes Zipfel, 1. Vorsitzender
Institut für Makromolekulare Chemie
der Universität Freiburg/Brsg.
Stefan-Maier-Straße 31
D-79104 Freiburg
Tel. (07 61) 2 03 62 99
Fax (07 61) 2 03 63 19
zipfel@ruf.uni-freiburg.de

Christoph Kiener, 2. Vorsitzender
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4
D-85748 München
Tel. (0 89) 28 91 30 66
Fax (0 89) 28 91 31 25
christoph.kiener@lrz.tum.de

Frank Sobott, Schriftführer
Inst. für Physikal. u. Theoret. Chemie
der Universität Frankfurt/M.
Marie-Curie-Straße 11
D-60439 Frankfurt am Main
Tel. (0 69) 79 82 94 25
Fax (0 69) 79 82 95 60
sobott@chemie.uni-frankfurt.de

Maria Kulawik, Schatzmeisterin

Habersaathstraße 4, B5-3
D-10115 Berlin
Tel. (0 30) 2 81 44 59

maria.kulawik@student.hu-berlin.de

Bankverbindung:

Deutschland:
Deutsche Bank, Blz 100 70 000
Konto-Nr. 03 466 539

Schweiz:
Postscheck
Konto-Nr. 80-79 276-6

*Wir danken dem **Fonds der Chemischen Industrie** (Frankfurt/M.) für die finanzielle Unterstützung, dank derer wir einigen Schülern durch die Gewährung von Beihilfen zu Fahrt- und Übernachtungskosten u.a. die Teilnahme an Schnupperpraktika und an der Nobelpreisträgertagung ermöglichen konnten.*

*Ein Teil der Auflage dieser Zeitung wird von den **Chemie-Verbänden Baden-Württemberg** (Baden-Baden) finanziert und auf dem regionalen Lehrerkongreß 1998 in Karlsruhe verteilt.*

Oktober 1998, Auflage 4.500

Redaktion:

Chefredakteur (V.i.s.d.P.):
Frank Sobott ***(fs)***

stellv. Chefredakteur:
Thomas Appel ***(ta)***

Thomas Bark ***(tb)***
Dr. Maurice Cosandey ***(mc)***
Kai Exner ***(ke)***
Tonia Freysoldt ***(tf)***
Dr. Jan-Dierk Grunwaldt ***(jdg)***
Christoph Kiener ***(ck)***
Dmitrij Rappoport ***(dr)***
Marco Ziegler ***(mz)***
Johannes Zipfel ***(jz)***

Autoren:

Jochen Berg
Torsten Brand
Katharina Cziupka
Jens Decker
Lutz Dittrich
Martin Handschuh
Michael Holzapfel
Volker Karbach
Frédéric Laquai
Prof. Dr. Gustave Naville
Dmitrij Rappoport
Mark Sevecka
Jean-Jacques Wörner
Jana Zaumseil
Dr. Heiner Zechmann
Johannes Zipfel

Bildmaterial:

Frank Sobott
Johannes Zipfel