

51. Internationale ChemieOlympiade 2019 *Frankreich*

Informationen zur 1. Runde

Dies ist die erste von vier Auswahlrunden zur Internationalen ChemieOlympiade. Die ChemieOlympiade ist ein Einzelwettbewerb! Eingereichte Gruppenarbeiten oder offensichtlich identische Lösungsbeiträge werden nicht berücksichtigt und sind von der Bewertung ausgeschlossen. Eingereichte Lösungen werden nicht zurückgegeben!

Die Aufgaben werden in Hausarbeit individuell bearbeitet. Zur Lösung der Aufgaben sind alle Hilfsmittel wie beispielsweise Bücher und Internet erlaubt. Die Lösungen zur 1. Runde werden über die Fachlehrkräfte bei den Landesbeauftragten abgegeben. Die Korrektur der Aufgaben wird landesintern geregelt und erfolgt durch die Fachlehrkräfte!

Für die Teilnahme am deutschen Auswahlverfahren zur Internationalen ChemieOlympiade muss eine Registrierung im Online-Anmeldeportal erfolgen (www.scienceolympiaden.de/wettbewerb/IChO2019). Die Adressen der Landesbeauftragten, den Abgabetermin sowie den Zugang zum Online-Anmeldeportal für die Registrierung und die Erzeugung eines Lösungs-Deckblatts findet man im Internet unter: www.icho.de.

Wer kann mitmachen?

Alle, die sich gerne mit Chemie beschäftigen, am 01.07.2019 noch keine 20 Jahre alt sind und im Frühjahr 2019 eine allgemeinbildende Schule besuchen.

Weitere Informationen unter: www.icho.de

Kontakt

IPN an der Universität Kiel | Olshausenstr. 62, 24118 Kiel
Tel.: 04 31-8 80-31 68 | Fax: 04 31-8 80-54 68 | E-Mail: icho@ipn.uni-kiel.de

Melde Dich jetzt an ►



Aufgabe 1: Kleopatra – ihre Schönheit, ihre Macht, ihr tragisches Ende und was Chemie damit zu tun hat *(23 Punkte)*

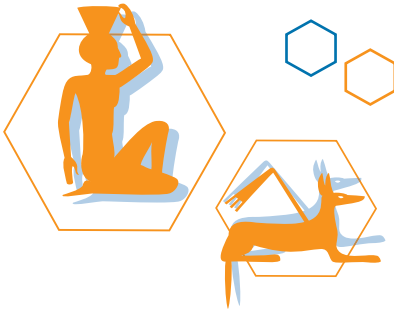
Die letzte Pharaonin von Ägypten, Kleopatra VII. (69 v. Chr. – 30 v. Chr.), ist vor allem wegen ihres guten Aussehens und ihrer Liebschaften mit zwei mächtigen Männern Roms in Erinnerung geblieben. Das antike Ägypten, das sie regierte, gehörte zu den ersten Hochkulturen und war auch im Bereich der Alchemie recht weit entwickelt. Insbesondere von den verschiedenen entwickelten Parfums und Kosmetika dürfte Kleopatra reichlich Gebrauch gemacht haben. Die meisten antiken Kosmetika wurden auf Basis tierischer oder pflanzlicher Öle und Fette hergestellt, für die Haarpflege war jedoch auch Bienenwachs von großer Bedeutung.

- Zeichnen Sie die allgemeine Strukturformel von Ölen und Fetten und erklären Sie deren unterschiedliche Schmelzverhalten.
- Erklären Sie den Unterschied zwischen Wachsen und Ölen bzw. Fetten anhand von Strukturformeln.



Durch Erhitzen von Fetten oder Ölen mit Holzasche und Wasser konnten die Ägypter Seife herstellen.

c) Erklären Sie anhand eines Reaktionsmechanismus, welche Reaktion bei der Seifenherstellung abläuft und welcher Bestandteil der Holzasche für die Reaktion von entscheidender Bedeutung ist.



Nach dem Tod ihres Vaters im Jahre 51 v. Chr. bestieg die damals 18-jährige Kleopatra den ägyptischen Thron, musste ihn jedoch mit ihrem minderjährigen Bruder teilen. Nach einigen Jahren brach ein offener Machtkampf aus, in dessen Verlauf Kleopatra fliehen musste. Um dennoch den Vermittlungsversuch des römischen Konsuls Julius Cäsar beiwohnen zu können, ließ sie sich in einen Teppich einwickeln und wurde so in den Palast geschmuggelt. Cäsar war beeindruckt von ihrem Mut und kurz darauf hatten beide eine Affäre miteinander.

d) Aus welchem Material der Teppich bestand, ist nicht überliefert. Zu dieser Zeit waren sowohl pflanzliche als auch tierische Fasern (z.B. Wolle) bekannt. Erklären Sie den Unterschied zwischen diesen beiden Stoffgruppen anhand von Strukturformeln. Verwenden Sie jeweils die für diese Stoffgruppe übliche Darstellungsweise.

Um hartnäckige Verschmutzungen aus Kleidung (oder Teppichen) zu entfernen, wurde in der Antike die Wäsche mit zersetztem Urin vorbehandelt. Für die Reinigungswirkung ist vor allem Stoff A verantwortlich, der als Hydrolyseprodukt des über den Urin ausgeschiedenen Metaboliten B entsteht.

e) Benennen Sie die Verbindungen A und B und zeichnen Sie deren Strukturformeln. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von B zu A. Nennen Sie drei Stoffe, die eine zu A vergleichbare Reinigungswirkung erzielen, aber nicht übelriechend sind.

Kurze Zeit später wurde die Affäre bekannt und es kam zum Alexandrinischen Krieg, den Kleopatra mit Cäsars Hilfe für sich entscheiden konnte. So wurde sie die unumstrittene Alleinherrscherin Ägyptens – doch auch diese Periode währte nicht lange: Als Cäsar durch eine Verschwörung ermordet wurde, brach der römische Bürgerkrieg erneut aus, was schlussendlich zur Teilung des Römischen Reiches in Westrom (Octavian) und Ostrom (Antonius) führte. Antonius pflegte – sowohl auf politischer als auch auf persönlicher Ebene – eine enge Beziehung zu Kleopatra, was nicht zuletzt an ihrer gemeinsamen Vorliebe für rauschende Feste lag.

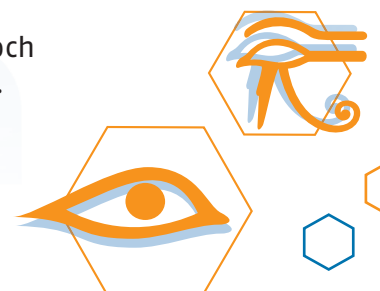
f) Zu damaligen Festen gehörte vor allem eine große Menge Wein. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die alkoholische Gärung ausgehend von Glucose an.

Um den oft sauren Wein zu süßen, wurde entweder Honig oder die (giftige) Verbindung Y eingesetzt, die folgende Reaktionen eingeht:

- Mit Kaliumiodid bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich im großen Überschuss an Kaliumiodid, sowie beim Erhitzen, wieder löst. (Reaktion findet in wässriger Lösung statt).
- Wird Y mit Natriumhydrogensulfat verrieben, kann ein stechender Geruch wahrgenommen werden.

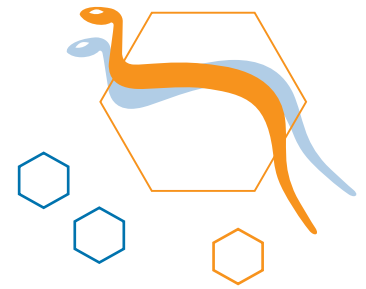
g) Geben Sie den Trivialnamen und die Summenformel von Y an. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der genannten Reaktionen.

In den letzten Jahren ihrer Regentschaft kam Ägypten noch einmal zur Blüte, doch im Jahre 32 v. Chr. brach der Konflikt zwischen Octavian und Antonius offen aus. Keine zwei Jahre später wurde Alexandria von Octavian eingenommen und Antonius starb in den Armen seiner Geliebten. Kleopatra starb nur wenige Tage später unter bis heute ungeklärten Umständen. Die populärste Hypothese



ist, dass sie, in völliger Verzweiflung, der Zurschaustellung durch Octavian entgehen wollte, sodass sie sich von einer Uräusschlange beißen ließ.

- h) Geben Sie an, zu welcher Gruppe von Toxinen das Schlangengift gehört und welcher Klasse von Biomolekülen es zugeordnet wird. Erklären Sie kurz die Wirkweise des Giftes der Uräusschlange.
- i) Erklären Sie, ob eine ähnliche toxische Wirkung zu erwarten gewesen wäre, wenn Kleopatra das Schlangengift getrunken hätte.



Aufgabe 2: Mord in London – Scotland Yard ermittelt (31 Punkte)

Wir schreiben das Jahr 1899 und ganz London ist in Aufruhr: Der Chef von Scotland Yard wurde tot in seinem Schlafzimmer aufgefunden und die ersten Anzeichen lassen auf eine Vergiftung schließen. Da in der Baker Street 221b gerade niemand anwesend ist, muss Scotland Yard ohne die deduktiven Fähigkeiten seines Meisterdetektivs Sherlock Holmes auskommen.

In der forensischen Abteilung, die gegen Ende des 19. Jahrhunderts nur auf sehr wenige Techniken zurückgreifen kann, arbeitet ein pfiffiger Forensiker, der den Anfangsverdacht der Vergiftung gleich mit einer *Marsh'schen* Probe überprüfen möchte. Da diese positiv ausfällt, eilt er zu seinem Vorgesetzten und teilt ihm unverzüglich mit, dass das Opfer an einer Vergiftung mit Arsenik (As_2O_3) gestorben sein muss.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Reaktionen, die bei der Untersuchung von Arsenik mit der **Marsh'schen** Probe ablaufen.
- b) Nennen Sie den Zustand, in dem Wasserstoff im Rahmen der Probenvorbereitung für die **Marsh'sche** Probe gebildet wird. Nennen Sie zwei weitere Elemente, die in diesem Zustand gebildet werden können und formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen.



Leider hat der Forensiker nach den Ergebnissen der *Marsh'schen* Probe etwas vorschnell gehandelt, da auch andere Elemente mithilfe dieser Methode nachgewiesen werden können.

- c) Nennen Sie zwei weitere Elemente, die mithilfe der **Marsh'schen** Probe nachgewiesen werden können. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion, mit deren Hilfe diese Elemente im Anschluss an die **Marsh'sche** Probe von Arsen unterschieden werden können.

Inzwischen haben die Ermittler von Scotland Yard drei Verdächtige identifiziert: *Mr. Milverton* arbeitet mit Arsen und Quecksilber. In der Wohnung von *Miss Adler* wurden Verbindungen von Arsen, Bismut, Blei, Kupfer und Zinn gefunden. *Prof. Moriarty* hat über die Universität Zugang zu Arsen, Antimon, Blei, Cadmium und Kupfer. Dem Forensiker bleibt also nichts anderes übrig, als eine Probe des Mageninhalts des Opfers zu entnehmen und einen Trennungsgang samt qualitativer Analyse durchzuführen, da Methoden wie die Atomabsorptionsspektroskopie oder Röntgenfluoreszenzanalyse zu diesem Zeitpunkt noch nicht erfunden waren.

Sein kurzes Versuchsprotokoll ist im Folgenden gegeben:



1. Probe des Mageninhalts mit 2M HCl angesäuert und H₂S eingeleitet. Gebildeter Niederschlag **A** mit (NH₄)₂S_x versetzt. Niederschlag **B** und Lösung **C** erhalten.
2. Niederschlag **B** vollständig in warmer 4M HNO₃ gelöst. Zugabe von Schwefelsäure, Eindampfen bis weißer Nebel entsteht und HNO₃ restlos entfernt wurde. Zugabe weiterer verdünnter H₂SO₄ nach Abkühlung liefert Niederschlag **D** (weiß) und Lösung **E**.
3. Lösung **E** (hellblau) mit einem Überschuss an Ammoniak versetzt. Zur erhaltenen Lösung **F** (dunkelblau) KCN bis zur Entfärbung zugegeben, anschließend H₂S eingeleitet. Ergebnis: Niederschlag **G** (gelb) und Lösung **H**.
4. Zu Lösung **C** HCl bis zur sauren Reaktion zugegeben. Niederschlag **I** (gelb-orange) ausgefallen.
5. Niederschlag **I** mit 7M HCl versetzt. Niederschlag **J** (gelb) bleibt ungelöst, Lösung **K** erhalten.
6. Eisennagel in Lösung **K** eingetaucht. Nach einiger Zeit hat sich Niederschlag **L** (schwarze Flocken und Belag am Nagel) gebildet.
7. In der verbleibenden Lösung lassen sich keine weiteren relevanten Schwermetallionen nachweisen.

- d) Geben Sie die Summenformeln aller Spezies, die in den Niederschlägen **A, B, D, G, I, J** und **L** sowie den Lösungen **C, E, F, H** und **K** enthalten sind, an.

*Hinweis: Die Begriffe „Niederschlag“ und „Lösung“ können auch Gemische mehrerer Feststoffe bzw. Spezies beschreiben. Bei Lösung **C** müssen keine Thiooxospezies berücksichtigt werden.*

- e) Erklären Sie, welche Metalle in Schritt 2 der Analyse eindeutig nachgewiesen bzw. ausgeschlossen werden können.
- f) Nennen Sie das Metall, welches für die blaue Färbung der Lösungen **E** und **F** verantwortlich ist.
- g) Erläutern Sie die Notwendigkeit der Zugabe von Ammoniak in Schritt 3.

Der Forensiker leitet seine Ergebnisse an die ermittelnden Detektive weiter.

- h) Lässt sich nun die Identität des Täters aus den drei Verdächtigen eindeutig bestimmen? Begründen Sie kurz Ihre Antwort.

Während der qualitativen Analyse hat der Forensiker festgestellt, dass eine beträchtliche Menge des arsenhaltigen Niederschlags **J** gebildet wurde. Er sieht sich somit in seiner ursprünglichen Vermutung bestätigt, dass Arsenik für die Vergiftung mitverantwortlich ist.

- i) Erklären Sie die Tatsache, dass Arsenik eine As(III)-Verbindung ist, im Niederschlag J jedoch das Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt und nennen Sie den anderen Redoxpartner in der relevanten Reaktion.

Um seine These zu untermauern, bestimmt er den Arsengehalt des Niederschlags J. Da die Zeit drängt, entscheidet er sich gegen eine gravimetrische Analyse, da diese eine trockene Substanz erfordert. Stattdessen führt er die Analyse mithilfe einer Redox titration durch.

Dazu werden 200 mg des noch nassen Niederschlags J zunächst auf 100 °C erhitzt, wobei dieser zu Feststoff M sowie elementarem Schwefel zerfällt. M wird dann in einer wässrigen Sulfidlösung vollständig gelöst und mit einer Iod-Kaliumiodid-Maßlösung bis zum Farbumschlag titriert. Als Indikator wird eine Stärkelösung verwendet.

- j) Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen, die während der Probenvorbereitung sowie der Titration ablaufen und geben Sie die Oxidationszahlen aller Atome in den jeweiligen Verbindungen an.

Bei der Redox titration werden 12,3 mL einer Iod-Kaliumiodid-Maßlösung ($c(I_2) = 0,1 \text{ mol/L}$) bis zum Farbumschlag verbraucht.

- k) Berechnen Sie den Arsengehalt des Niederschlags J in Massenprozent.
l) Beschreiben Sie den Farbumschlag, der am Äquivalenzpunkt beobachtet wird. Erklären Sie kurz, wie dieser zustande kommt.



Aufgabe 3: Ein Leichtgewicht für Industrie und Technik (26 Punkte)



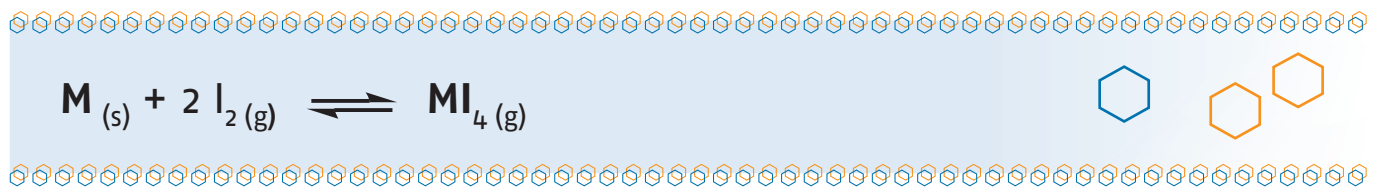
Seit Beginn des 2. Weltkrieges sind mit dem technologischen Fortschritt auch die Anforderungen an metallische Materialien stark gestiegen: Insbesondere für den Bau von Schiffen, Flugzeugen und Raketen, aber auch für großtechnische Produktionsanlagen wurden immer leichtere und dennoch temperatur- und korrosionsbeständige Materialien benötigt. Ein Metall, das sich für diese Anwendungen besonders bewährt hat, ist M. Aufgrund seiner geringen Dichte von $4,50 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ und seiner hohen Korrosionsbeständigkeit besitzt M seitdem eine große Bedeutung als Legierungsbestandteil für verschiedenste Leichtbauanwendungen.

In der Natur kommt M vor allem in Form des Minerals FeMO_3 vor, in dem M mit einem Massenanteil von 31,56 % enthalten ist. Aus diesem Erz kann reines M in einem dreistufigen großtechnischen Prozess gewonnen werden. Als Nebenprodukt wird hierbei zunächst Eisen erhalten.

- a) Berechnen Sie die molare Masse von M und geben Sie an, um welches Element es sich bei M handelt.
b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der drei Schritte der großtechnischen Gewinnung von M aus FeMO_3 (Kroll-Verfahren). Geben Sie für alle beteiligten Atome die entsprechenden Oxidationszahlen an.
c) Erläutern Sie, warum M nicht, ähnlich dem Eisen, in einem zum Hochofenprozess analogen Verfahren gewonnen werden kann.
d) Erklären Sie, warum M eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Sauerstoff, Meerwasser oder Säuren besitzt.



Zur Gewinnung von hochreinem **M** wird das sogenannte *van-Arkel-de-Boer*-Verfahren verwendet: In einem evakuierten Gefäß, ähnlich einer Glühlampe, wird bei einer Temperatur von etwa 500 °C das technisch gewonnene **M** mit wenig Iod versetzt, wobei sich die gasförmige Verbindung MI_4 bildet. An einem heißen Glühdraht (meist ein Wolframdraht) scheidet sich durch thermische Zersetzung von MI_4 hochreines **M** ab.



- e) Begründen Sie mithilfe der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes, wie im *van-Arkel-de-Boer*-Verfahren durch kleine Mengen Iod eine große Menge **M** aufgereinigt werden kann.

Tabelle 1: Ausgewählte thermodynamische Daten der Aufreinigung von **M** nach dem *van-Arkel-de-Boer*-Verfahren. Im Rahmen dieser Aufgabe dürfen alle Werte als temperaturunabhängig angenommen werden

	$M_{(s)}$	$M_{(g)}$	$I_{2(s)}$	$I_{2(g)}$	$MI_{4(g)}$	I-I	C-I
S^\ominus in $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	30,7	180,3	116,1	260,7	433,0		
$\Delta_f H^\ominus$ in $kJ \cdot mol^{-1}$		473,0		62,4	-287,0		
$\Delta_{diss} H^\ominus$ in $kJ \cdot mol^{-1}$						151,0	214

- f) Formulieren Sie aus den angegebenen Daten einen Kreisprozess für die Bildungsreaktion von MI_4 und stellen Sie diesen als Diagramm dar. Berechnen Sie hieraus die Bindungsdissoziationsenthalpie einer M-I-Bindung und vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit der Bindungsdissoziationsenthalpie einer C-I-Bindung.
- g) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der oben genannten Reaktion bei der Ausgangstemperatur von 500 °C.

Wird das Mineral $FeMO_3$ mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung versetzt, so entsteht eine Lösung, die zwei verschiedene metallische Spezies enthält. Durch Einengen fällt aus dieser Lösung das sogenannte Grünsalz aus. Nach Entfernen des Feststoffes durch Filtration wird eine farblose Lösung erhalten, welche zur Gewinnung von reinem MO_2 genutzt werden kann.

- h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung des Aufschlusses von $FeMO_3$ mit Schwefelsäure.
- i) Erläutern Sie anhand von Reaktionsgleichungen, wie aus der beschriebenen farblosen Lösung in zwei Schritten MO_2 gewonnen werden kann. Nennen Sie drei verschiedene Alltagsprodukte, die MO_2 enthalten.

