

Editorial

Liebe Leserin lieber Leser

dies ist mein letztes c+b. Für die Redaktion der nächsten Nummer 4/01 wird Kollege Paul Burkhalter aus Bern sorgen. Er unterrichtet Chemie am Deutschen Gymnasium in Biel. Ich möchte ihm an dieser Stelle herzlich danken dafür, daß er sich bereit erklärt hat, diese Aufgabe zu übernehmen. Nach bald sechs Jahren überlasse ich sie ihm mit einem lachenden und einem weinenden Auge. Bitte senden Sie Ihre Beiträge ab sofort dem neuen Redaktor. Entnehmen Sie dazu bitte die Adresse im Impressum.

In dieser Herbstausgabe finden Sie einige interessante Leserbriefe. Seitens des VSN gibt es nicht viel, außer dem Hinweis und dem Anmeldetalon für die nächste GV. Bitte beachten Sie Seite 3!

Wie immer hat Maurice Cosandey einige interessante Artikel für die Rubrik „Actualités“ zusammengestellt, sowie einen Bericht über die letzten Chemie-Olympiaden. Auch ihm danke ich herzlich für die unermüdliche Mitarbeit an c+b!

Zum Schluß möchte ich mich bei allen bedanken, die an c+b mitgewirkt haben: der Druckerei Aeschbacher für den sorgfältigen Druck, Willy Bachmann für das Verwalten der Abonnentenkarrei, Roger Deuber für die Internet-Betreeung, den Firmen

*Metrohm AG
Letec AG
Novartis
Steinegger*

für die langjährige Unterstützung mit Inseraten. Hoffentlich habe ich niemanden vergessen!

Nun verabschiede ich mich als Redaktor von c+b und bin gespannt auf die olgende Hefte.

Adieu!

Rocco Ciorciaro

Inhalt

Editorial 1

Mitteilungen 3

33. Chemie-Olympiade: Bronze für die Schweiz -----	4
--	---

Leserbriefe 8

Optimierung der Elektrolyse des Wassers -----	8
Spectroscopic Aspects For E/Z-Configurations Of Maleic And Fumaric Acid -----	10
Real-time Demonstration des ersten Faradayschen Gesetzes -----	16
Wo sind die schönsten Trockenwiesen und –weiden der Schweiz? -----	19
Un nouveau supraconducteur -----	21

Actualités de la chimie 21

Synthèse chimique du diamant -----	21
Vaste duperie -----	22
L'homéopathie et la grippe -----	23
Le scoop de l'année : Les éléments 116 et 118 n'existent pas -----	23
Pétrole 2001 -----	24
Composé de Xénon et d'Or -----	25

Impressum 27



Mitteilungen

Liebe VSN-Mitglieder

Wie bereits im c+b 2/01 angekündigt, wird die GV/AG 2001 am 09. November in Luzern stattfinden. Das Haupttraktandum wird die Wahl von neuen VSN-Vorstandsmitgliedern sein.

Darf ich Sie bitten, sich mit dem Talon für die GV/AG 2001 anzumelden. Sie werden dann im Oktober nähere Informationen über Ort und Zeit sowie die Traktandenliste erhalten.

Anmeldetalon: bitte bis spätestens 20.10.01 an

Dr. Willy Bachmann
Heiligstrasse 37
8173 Neerach

Ich nehme teil:

- an der VSN/SSPSN-Generalversammlung/Assemblée générale
- am gemeinsamen Nachtessen

Name und Adresse:

.....

.....

A Bronze Medal for Switzerland at the 33rd Chemistry Olympiad.

Delegations from 53 countries took part to the 33rd International Chemistry Olympiad, which was organized in Mumbai (Bombay) from 5th to 15th July, 2001. Thanks to Daniel Torricelli, 19 y, from Kloten ZH, Switzerland won a bronze medal.

The International Chemistry Olympiad is an annual competition for high school students younger than 20 years old. Participating countries send their four best students to this competition that lasts ten days. Two of the ten days are devoted to competitions, one for practical work in a laboratory, and one for solving theoretical problems. After correction and grading the best students are awarded gold, silver and bronze medals like in the real olympic games. The best 10 % get gold, the next 20% silver, and 30% bronze.

In the present Olympiad, the best result was obtained by a Chinese, and the second by a Russian. The most successful countries were China, Korea and Russia, with three gold medals and one silver medal each. The surprise came from Germany and Austria which used to pile up gold medals and which got only one silver and one bronze each.

The four members of the Swiss team were :

- Karin Birbaum, b. 1982, 6340 Baar, Kantonsschule Zug
- Martin Kotyrba, b. 1982, 5313 Klingnau, Kantonsschule Baden
- Ulrich Neuenschwander, b. 1983, 8624 Grütt, Kantonsschule Zürich-Wetzikon
- Daniel Torricelli, b. 1982, 8302 Kloten, Kantonsschule Zürich-Oerlikon.

Each delegation is headed by two mentors who meet at the beginning of the Olympiad to create and define the problems of the Olympiad. The level of these problems is usually so high that the contestants have to be seriously trained in advance in their original countries. In Switzerland the preparation was done in winter weekends followed by one week in April in the Gymnase de Chamblaines, Pully-Lausanne.

The two Swiss mentors were Thomas Bark, University of Fribourg, and Maurice Cosandey, Gymnase de Chamblaines, 1009 Pully. Mentors were hosted in one of the best luxury hotels in Mumbai (\$90/night).

After the competition the mentors and the candidates had a lot of opportunities for sightseeing and visiting parks, museums, industries, etc. around Mumbai.

The next Olympiads will be 2002 Netherlands, 2003 Greece, 2004 Switzerland, 2005 Taiwan, 2006 Korea, 2007 Turkey, 2008 England, and 2009 Singapore.

The theoretical problems of the 2001 Olympiad will now be presented, with their answers.

Problem 1. H-atom.

The observed wavelengths in the line spectrum of the H atom are expressed in terms of the famous Balmer's empirical formula :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); n = 3, 4, 5, \dots$$

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8e_0^2 h^3 c} = 10967 \text{ m}^{-1}$$

where R_H is the Rydberg constant. This formula can be generalized to any one-electron atom or ion.

1.1. Calculate the largest wavelength in the Balmer's series of the He^+ ion.



1.2. A formula analogous to Balmer's formula applies to the series of spectral lines which arises from transitions to the lowest energy level of H atom. Write this formula and use it to determine the ground state energy of the H atom in eV.

1.3. A « muonic H atom » is like a H atom if the electron is replaced by a heavier particle, the muon. The mass of the muon is 207 times the mass of the electron, while its charge is the same as that of the electron. Determine the lowest energy and the radius of the first orbit of the « muonic H atom », knowing the radius a_0 of the first Bohr orbit of a H atom.

$$a_0 = \frac{e_0 h^2}{pm_e e^2} = 53 pm$$

The classical picture of an orbit in Bohr's theory has now been replaced by the quantum mechanical notion of an orbital. The orbital 1s for the ground state of a H atom is given by :

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

where r is the distance of the electron from the nucleus.

1.4. Consider a spherical shell of radius a_0 and thickness 0.1 pm. Estimate the probability of finding the electron in this shell.

1.5. The H_2 molecule can dissociate through two different channels :



The energy of the separated H^+ and H^- is -14.3 eV, and the energy of the molecule H_2 is -31.9 eV, assuming 2 protons and 2 electrons have zero energy. Calculate the dissociation energies of H_2 for the two processes.

1.6. Calculate the energy change for the process $H^- \rightarrow H + e^-$.

1.7. Assuming that the Bohr energy formula is valid for each electron with nuclear charge Z replaced by Z_{eff} , calculate Z_{eff} for H^- .

Problem 2. Phosphoric acid

2.1. The pK_a values of the three successive dissociations of phosphoric acid at 25°C are:

$pK_{1a} = 2.12$; $pK_{2a} = 7.21$; $pK_{3a} = 12.32$. Write down the conjugate base of dihydrogen phosphate ion and determine its pK_b value.

2.2. Many drinks contain small amounts of phosphoric acid. A cola having a density of 1.00 g mL⁻¹ contains 0.050 % by weight of phosphoric acid. What is its pH, ignoring the 2nd and the 3rd dissociation of the acid ?

2.3. Determine the fractional concentrations of all the different phosphate species present in a solution of phosphoric acid 0.00100 M at pH 7.

2.4. In a given soil water with pH = 7.0, zinc phosphate was found to be the only source of zinc and phosphate. Calculate the concentration of Zn^{2+} and PO_4^{3-} ions in the solution. K_{sp} for zinc phosphate is 9.1×10^{-33} .

Problem 3. Thermodynamics.

3.00 mol CO_2 expands isothermally (in thermal contact with the surroundings, at a temperature 15.0°C) against a fixed external pressure of 1.00 bar. The initial and final volume of the gas are 10.0 and 30.0 L, respectively.

3.1. Calculate the sign of the change of entropy of the system S_{sys} and of the surroundings S_{sur} .

3.2. Calculate S_{sys} assuming CO_2 to be an ideal gas.

3.3. Calculate S_{sur} .

3.4. Calculate the change in entropy of the universe. Does your answer agree with the Second law of Thermodynamics ?

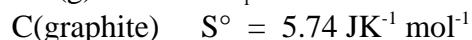
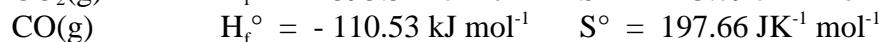
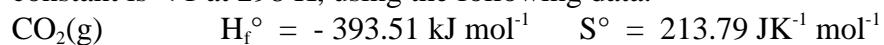
The critical point of CO₂ is 73.8 bar and 31°C. The triple point of CO₂ is 5.18 bar and -56.6°C. At 1.01 bar, CO₂ sublimes at -78.5°C.

3.5. Suppose CO₂ gas is taken at 4.0 bar and 10°C then cooled at constant pressure. Does it goes to the liquid state then to the solid state, or does it go to the solid state without going through the liquid phase ?

3.6. Starting with the same T and P value as in 3.5., CO₂ is compressed isothermally. Does it go first to the liquid phase, or direct to the solid phase ?

3.7. Calculate the molar enthalpy change of sublimation of CO₂.

3.8. CO gas can be obtained by reacting CO₂ with graphite. Show that the equilibrium constant is < 1 at 298 K, using the following data.



3.9. Estimate the temperature at which the reaction would have an equilibrium constant equal to 1.

3.10. The reaction in 3.8. is carried out between CO₂ and excess hot graphite at about 800°C and a total pressure of 5.0 bar. The dimensionless equilibrium constant K_p is 10.0. Calculate the partial pressure of CO at equilibrium.

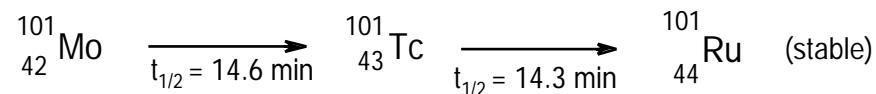
Problem 4. Radioactivity.

Monazite contains about 9% ThO₂ and 0.35% U₃O₈. ²⁰⁸Pb and ²⁰⁶Pb are the stable end-products of ²³²Th and ²³⁸U respectively. All the lead (Pb) found in monazite is of radiogenic origin. The isotopic ratio ²⁰⁸Pb/²³²Th, measured mass spectrometrically in a monazite sample was found to be 0.104. The half-lives of ²³²Th and ²³⁸U are 1.41 10¹⁰ years and 4.47 10⁹ years, respectively.

4.1. Calculate the age of the monazite sample.

4.2. Estimate the ratio ²⁰⁶Pb/²³⁸U in the monazite sample.

4.3. Thorium-232 can absorb a neutron. The resulting isotope forms ²³³U by successive beta decays. Write the nuclear reactions for the formation of ²³³U from ²³²Th. In nuclear fission of ²³³U, a complex mixture of fission products is formed. The fission product ¹⁰¹Mo undergoes radioactive decay as shown below :



4.4. A freshly prepared radiochemically pure sample of ¹⁰¹Mo contains 50'000 atoms initially. How many atoms of ¹⁰¹Mo, ¹⁰¹Tc, ¹⁰¹Ru will be present in the sample after 14.6 min ?

Laboratory task 1. Synthesis of 2-iodobenzoic acid from 2-aminobenzoic acid.

The procedure consists of diazotization of 1 g 2-aminobenzoic acid followed by reaction with KI, purification, and weighing.

Laboratory task 2. Complexometric titration of a mixture Mg + Mn.

First a mixture containing about 6-8 mg Mg (x mol) and 20-28 mg Mn (y mol) in 5-10 ml is titrated at pH 10 with EDTA 0.05 M and Eriochrome T until the colour changes from red to blue. This gives the total Mg + Mn (or x + y). After this first operation an excess NaF (1.5 g) is added to transform Mg in MgF₂, (and to produce x mol free EDTA). Then 20.0 ml of a



standard Mn solution (0.0500 M) is added (z mol). When the solution is red again, the excess of Mn in the solution is titrated against EDTA 0.05 M. This second titration corresponds to $(z - x)$ mol Mn.

Laboratory task 3. Kinetics of the oxidation of ethanol by Cr(VI).

At $t = 0$, 1 mL ethanol is added into 100 mL $K_2Cr_2O_7$ 0.037 M in HCl 3.6 M. A burette is filled with this reacting mixture. At every 10 minutes, 10 ml of this solution are drawn in a flask containing 4 mL KI 3% which quenches the oxidation of ethanol and produces I_2 . The amount of I_2 is determined with $Na_2S_2O_3$ 0.01 M. By reporting the logarithm of remaining $[Cr(VI)]$ against time the student should obtain a straight line. So the reaction is first order, with a rate constant to be determined $k = 0.030 \text{ min}^{-1}$.

Answers to theoretical problems.

- 1.1. 164 nm ; 1.2. 13.6 eV ; 1.3. $E = -2.82 \text{ keV}$; $r = 0.26 \text{ pm}$; 1.4. Prob = $5.4 \cdot 10^{-4}$;
1.5. 4.7 ev, 17.6 eV ; 1.6. 0.7 eV ; 1.7. $Z_{\text{eff}} = 0.7$;
2.1. $H_2PO_4^-$; $pK_{2b} = 6.79$; 2.2. pH 2.46 ; 2.3. $f(H_3PO_4) = 8.1 \cdot 10^{-6}$; $f(H_2PO_4^-) = 0.62$;
 $f(HPO_4^{2-}) = 0.38$; $f(PO_4^{3-}) = 1.8 \cdot 10^{-6}$; 2.4. $[Zn^{2+}] = 9 \cdot 10^{-5}$; $[PO_4^{3-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}$;
3.1. $S_{\text{sys}} > 0$, $S_{\text{sur}} < 0$; 3.2. $S_{\text{sys}} = 27.4 \text{ JK}^{-1}$; 3.3. $S_{\text{sur}} = -6.9 \text{ JK}^{-1}$;
3.4. $S_{\text{universe}} = 20.5 \text{ JK}^{-1}$; 3.5. No liquid ; 3.6. Liquid first ; 3.7. $H = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$;
3.8. $G = 119 \text{ kJ mol}^{-1}$; so $K < 1$; 3.9. 980 K ; 3.10. $p(CO) = 3.63 \text{ bar}$;
4.1. $2.0 \cdot 10^9 \text{ y}$; 4.2. $x = 0.366$; 4.3. $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{Th} - ^{233}\text{Pa} - ^{233}\text{U}$;
4.4. ^{101}Mo : 25000 atoms ; ^{101}Tc : 1710 atoms ; ^{101}Ru : 790 atoms.

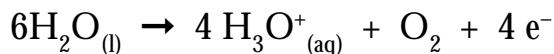
Leserbriefe

Optimierung der Elektrolyse des Wassers

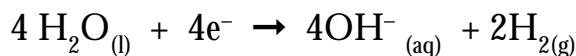
Dieser Artikel beschreibt die optimalen Bedingungen, die es erlauben, das Verhältnis der Gase Wasserstoff und Sauerstoff als 2:1 aufzuzeigen. Diese Reaktion ist viel untersucht worden, weil sie mehrere chemische Gesetzmäßigkeiten veranschaulicht, wie Stöchiometrie, die Volumengesetze von Gay-Lussac, die Hypothese des Avogadro, Redox-Reaktionen, die Faradayschen Gesetze, etc. Diese Demonstration fußt auf der Zerlegung des Wassers in zwei Teile Wasserstoff und ein Teil Sauerstoff mit Hilfe des Hoffmannschen Apparates, in welcher zwei Platinelektroden mit einer Spannungsquelle verbunden sind. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, wird dem Wasser Schwefelsäure zugegeben.

Die Reaktionen, die auftreten, sind folgende:

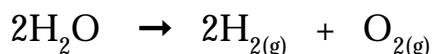
An der Anode:



An der Kathode:



Netto-Reaktion:



Bei unseren Untersuchungen im Labor haben wir Ergebnisse erhalten, die mit den theoretischen nicht übereinstimmen, so ist das Volumenerhältnis im Allgemeinen 3:1. Daher haben wir diese Reaktion genauer untersucht.

Experimentelle Bedingungen zur Optimierung der Löslichkeit der Gase

Da der Sauerstoff eine bessere Löslichkeit als der Wasserstoff aufweist, reduziert sich das Volumen jenes Gases überproportional und verfälscht das Ergebnis. Um dies zu vermeiden, sollten das verwendete Wasser mit den beiden Gasen vor dem Versuch gesättigt werden.

Nebenreaktionen an den Elektroden

Die wässrige Lösung der Schwefelsäure, die verwendet wird, kann bei Zimmertemperatur an der Anode Wasserstoffperoxid freisetzen.

Wenn die Elektroden Verunreinigungen enthalten, wie reaktive Metalle, kann die Oxidation an der Elektrode den Verlust von Sauerstoff bei konzentrierteren Lösungen oder die Überproduktion von Wasserstoff bei verdünnteren Lösungen von Schwefelsäure bewirken.



Die Konzentration der Schwefelsäure

Die Konzentration der Schwefelsäure muss optimal eingestellt werden, denn die Konzentration hat ja ein hoch korrosives Potential. Andererseits wird bei zu niedriger Konzentration die Versuchsdauer zu lang und die Menge des produzierten Sauerstoffs durch vermehrte Lösung im Wasser reduziert.

Es hat sich ergeben, dass eine wässrige Lösung von 15% Schwefelsäure die besten Ergebnisse liefert.

Die Spannung an den Elektroden

Diese muss sorgfältig gewählt werden: Eine hohe Spannung bewirkt eine schnelle Zersetzung des Wassers. Bei der o.a. Konzentration der Schwefelsäure sollte die Spannung zwischen 18 und 24 V liegen.

Bei Anwendung der o.a. Bedingungen haben Schüler folgende Ergebnisse erhalten:

Elektrode Elektrolyt Konzentration Spannung H_2O_2 Zeit

Bibliographie

1.- Kelsh, D. J., *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 154

2.- Heideman, S., *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 809-810

3.- Zhou, E. Rei, *J. Chem. Educ.* 1996, 73, 786-787

Experimentelle Bedingungen und Resultate

Elektrode	Elektrolyt	Konzentration (%)	Spannung (V)	Spannung H_2O_2 (ml)	Zeit (s)
Pt (Draht)	H_2SO_4	10	18	11	5,5 56
		15	24	10	5,0 32

Guillermo Salgado & Rainer Lippock
Colegio Alemán Santiago.
Casilla 129 Correo 30 Santiago Chile
e-mail : dpquimic@dsstgo.cl

Spectroscopic Aspects For An Experiment In Which Students Assign E/Z-Configurations To Maleic And Fumaric Acid

In an earlier paper, a student experiment involving the acid-catalyzed isomerization of maleic acid has been described. Structural deductions for maleic and fumaric acids were based on traditional physical evidence - melting points, water solubility and acidity. This report presents modern spectroscopic data for the two acids - IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and Mass spectra. Instructors may choose to supplement a consideration of traditional physical evidence with some or all of the present discussion of the spectroscopic properties of maleic and fumaric acids.

Keywords: configurations, NMR spectroscopy, IR spectroscopy, Mass spectrometry

INTRODUCTION

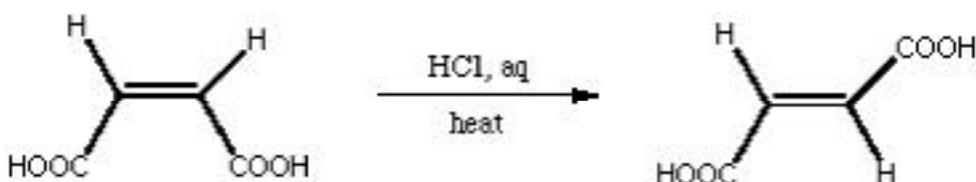
Unfortunately, many of the laboratory exercises described in the literature are akin to cookbook recipes.¹ To help ameliorate this problem, we have recently described² a laboratory exercise in which maleic acid is isomerized to fumaric acid (see Scheme 1).

This exercise required students to use traditional evidence (melting points, acidity, water solubility, chromatographic parameters) to decide which acid has the E (trans) and which has the Z (cis) stereochemistry. We felt that the exercise of making deductions about stereochemistry for themselves, would provide students with an authentic taste of scientific research.

These days, research with organic compounds like maleic and fumaric acids routinely involves characterization by spectroscopic means. Most commonly, chemists employ nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy and mass spectrometry (MS) to help settle structural questions, including questions about relative stereochemistry. For this reason, we provide, herewith, a brief introduction to each method along with appropriate spectroscopic data and analysis for maleic and fumaric acids. Instructors will now have the option of providing some or all of this information to students who carry out the experiment to isomerize maleic acid as depicted in Scheme 1.

BACKGROUND

An introduction to spectroscopy is probably best reserved for students having a background equivalent to at least one semester



Scheme 1



of organic chemistry. With help from the instructor, it should be straightforward to persuade the students that powerful, modern spectroscopic methods can offer important evidence for structural deductions.

EXPERIMENTAL

Infrared spectra were obtained on a Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer for nujol mulls of fumaric and maleic acids. The NMR spectra (both ^1H and ^{13}C) were obtained on a JEOL JNM-GSX 270 Fourier-transform NMR system, in acetone-d₆ solutions with tetramethylsilane as internal standard. Mass spectra were obtained on a Hewlett-Packard 5988 GLC/MS system.

SPECTROSCOPY

In connection with the earlier experiment,² students should have examined the available experimental evidence to decide which of the geometric isomers will exhibit stronger intermolecular hydrogen bonds. Both the higher melting point of fumaric acid and its smaller R_f va-

lue (development with acetic acid) should be good indicators of stronger intermolecular hydrogen bonds for fumaric acid than for maleic acid. H-bonding has significant consequences for some of the spectra which are discussed next.

IR Spectroscopy and H-bonds

The following points should be presented to the students. 1. The IR absorption bands, of interest, arise from the stretching of bonds. 2. Bond stretching is associated with an energy cost which determines the band's position in the spectrum. 3. The stretching band for the C=O group appears in the range 1800 - 1650 cm^{-1} . 4. The absorption band for a C=O group is usually a discrete, sharp band. The more strongly H-bonded a carbonyl oxygen is, the broader the corresponding absorption band. 5. Furthermore, because H-bonding weakens the C=O bond, strong H-bonding shifts the absorption band to lower stretching frequencies.³ Figure 1 presents the carbonyl regions in the infrared spectra of maleic and fumaric acids.

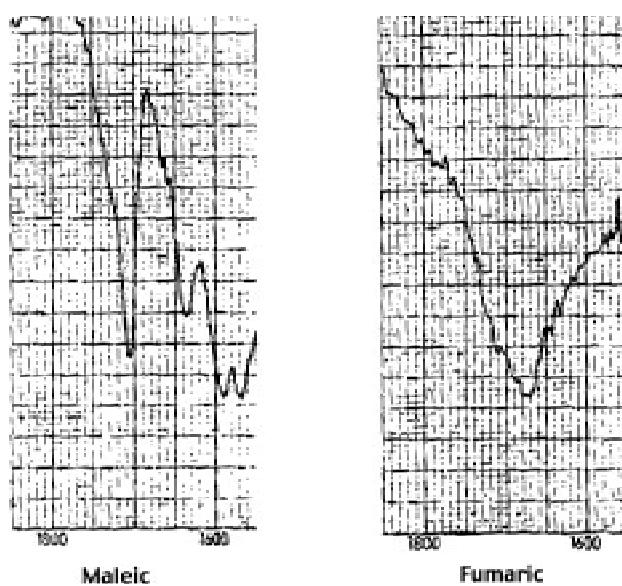


Figure 1: carbonyl region in the IR spectra of maleic and fumaric acid

In accord with the foregoing discussion, the carbonyl region in the IR spectrum of maleic acid shows a sharper carbonyl band at a higher stretching frequency than the corresponding signal in the IR of fumaric acid.

¹H NMR Spectroscopy and H-Bonds

The following simple points should be introduced. 1. Each type of hydrogen atom in the molecule generates one signal. 2. The position of the signal ("chemical shift") depends on the structural environment of the hydrogen atom. 3. Frequently, -OH hydrogens exchange places with each other ("chemical exchange") as shown in Scheme 2.

environments, so there is no significant absorption at any one chemical shift and little or no absorption is observed.

Student understanding may be promoted by making a familiar analogy. Imagine a pair of situations: (i) a series of photographs of a car, parked with its lights on at night and (ii) a series of photographs of a car, moving through the frame, with its lights on at night. The sum of the intensity of the light for the parked car would be an average of photographs, each showing the same intensity of light. The sum of the intensity of the light for the moving car would average photographs which show strong intensity in



Scheme 2

Inspection of the ¹H NMR spectra (Figure 2) of maleic and fumaric acids (run in acetone-d₆) leads to the surprising observation that one of the spectra shows only one signal. Both acids give spectra which display a C-H signal. Why does one spectrum fail to show a signal for OH protons?

The answer requires a consideration of the consequences of chemical exchange has for hydrogen environments. The cis isomer, maleic acid has strong intramolecular H-bonding which "locks" the hydrogen into a well-defined environment and leads to a clear OH absorption in the ¹H NMR spectrum. The weaker intermolecular H-bonds permit more facile hydrogen exchange for the trans isomer, fumaric acid. Exchanging protons are found in constantly changing

some photographs and no light in others. The average would show a very weakly lit picture. Thus, exchanging protons in different environments give, at best, a very weak signal and immobilized protons give a strong signal in the ¹H NMR spectrum.

¹³C NMR Spectroscopy

The ¹³C NMR spectrum, in acetone-d₆ shows signals at ?: 134.65 and 166.09 for fumaric acid. In contrast, the corresponding signals appear at ?: 131.85 and 167.14 in the ¹³C NMR spectrum of maleic acid. The signals near ?: 130 are vinylic carbon resonances and the signals near ?: 166 are carboxylic acid carbonyl carbon resonances.⁴ While students will not be able to deduce which set of



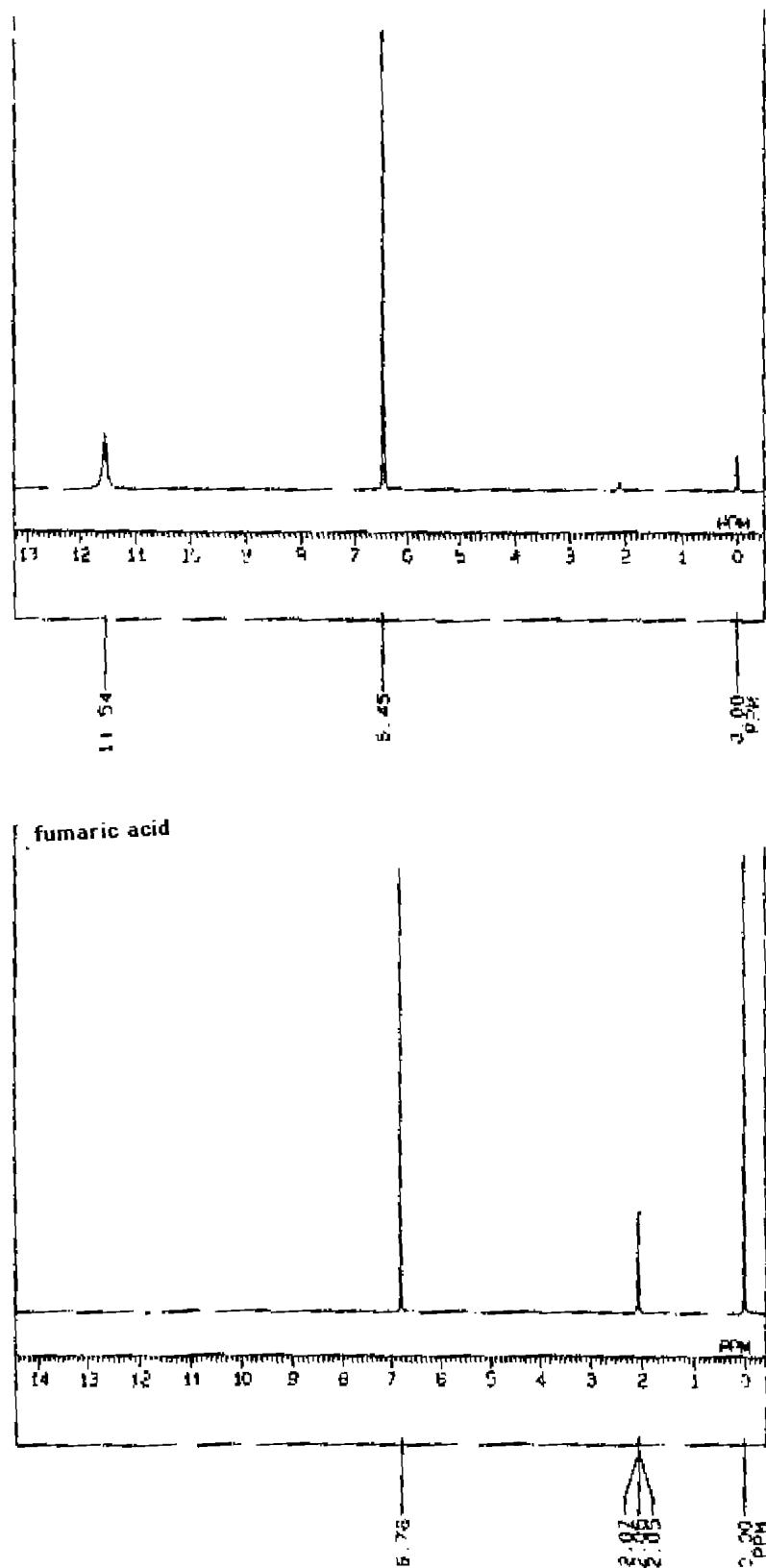


Figure 2: ^1H -NMR spectra (acetone- d_6) of maleic and fumaric acid

signals belong to which geometric isomer, they will be able to appreciate that spectroscopic data changes even when structural changes are quite subtle.

Mass Spectrometry

These points should be made for the students. 1. A mass spectrometer removes an electron from the molecule to produce a radical cation $M^{+}\cdot$ in the gas phase. 2. It is so difficult to remove

an electron from most molecules that the ion produced ($M^{+}\cdot$) is very high in energy.

3. Because $M^{+}\cdot$ is high in energy, its bonds break, one at a time, so that a series of chemical reactions occur in the

gas phase. 3. The mass spectrometer detects and weighs all of the ions produced from the various fragmentations.

The E/Z stereochemistry of fumaric and maleic acids leads to different fragmentations in the gas phase. In the radical cation derived from the Z diacid (maleic), one carboxyl group can help the

other by abstracting a proton. Subsequent fragmentation (see Scheme 3) leads to the loss of CO_2 without loss of a proton (m/e 72 is the most abundant ion in the spectrum). In the E diacid, this process is much more difficult so that loss of CO_2H is preferred and m/e 71 is observed as more abundant than m/e 72 (loss of CO_2). Schemes 3 and 4 present a pictorial rationale for these features of the mass spectra.

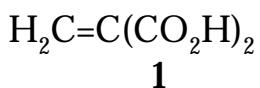
CONCLUSIONS

The original laboratory exercise² gives excellent results as students deduce, without major problems, that i) maleic acid is less

stable than fumaric acid, ii) the stability is related to stereochemistry around the CC double bond and iii) maleic acid, is the Z isomer and fumaric acid is the E isomer.

The present report provides primary spectroscopic data which will show students how a modern organic chemist would begin to attack structural problems. IR and ^1H NMR spectroscopy along with Mass spectrometry all provide important results which furnish support for the students' earlier deductions about the stereochemistry of maleic and fumaric acids.

Although the ^{13}C NMR spectra do not allow one to assign stereochemically complete structures to maleic and fumaric acids, they do rule out another structural possibility i.e. 1.



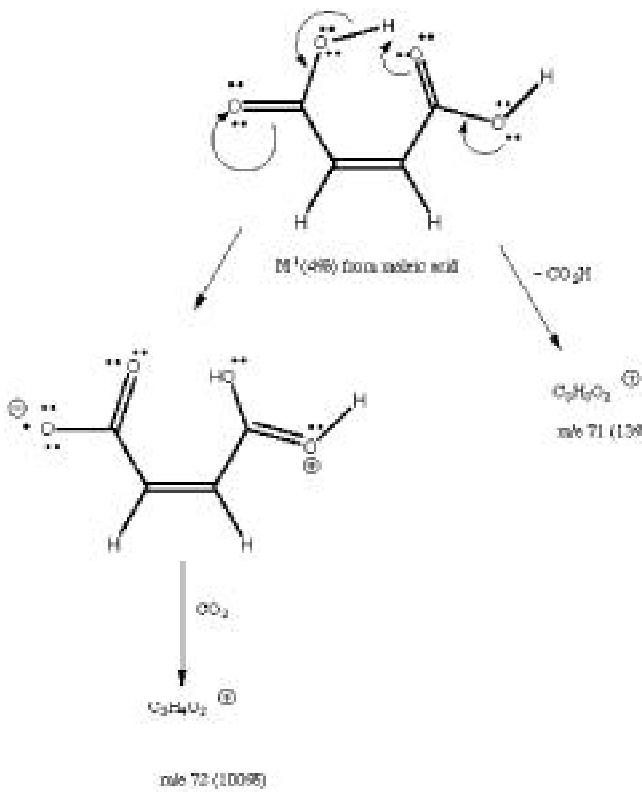
The observed ^{13}C NMR spectra for maleic and fumaric acids show two signals each, whereas the ^{13}C NMR of 1 would show three carbon resonances.

The original paper,² combined with the current report provide students with a rich experience using both physical and spectroscopic data to make subtle, stereochemically complete deductions about the structures of real organic chemicals.

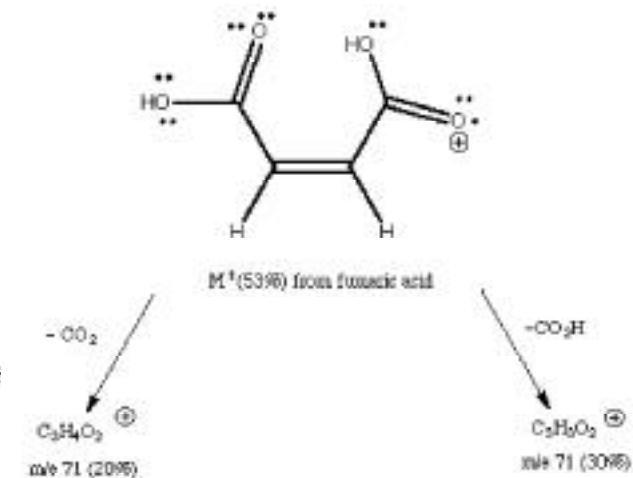
ACKNOWLEDGEMENTS

We thank R. Smith and D. Durant who obtained the high-field n.m.r. and mass spectrometric data.





Scheme 3: A partial fragmentation scheme for the mass spectrum of maleic acid



Scheme 4: A partial fragmentation scheme for the mass spectrum of fumaric acid

REFERENCES

1. Pickering, M., *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 143.
2. Bustos, C., Salgado, G., Martinez, R., and Carriere, F. Quim. Nova - in press.
3. Bellamy, L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2nd Ed., Methuen, London. 1964. pp. 165, 166.
4. Wehrli, F.W.; Wirthlin, T. *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden, London. 1980.

Guillermo Salgado

Ingenieria Agropecuaria, Universidad Santo Tomas, Av. Ejercito 146, Santiago, Chile.

Marcos Caroli

Departamento Quimica, Universidad de Santiago, Chile.

Richard Langler

Department of Chemistry, Mount Allison University, Sackville, N.B., Canada E4L 1G8.

Real-time Demonstration des ersten Faradayschen Gesetzes

Die von Michael Faraday (1791–1867, Professor für Chemie in London) festgestellten Beziehungen zwischen dem Stromfluß bei der Elektrolyse und den an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen heißen die Faradayschen Gesetze.

Das erste Gesetz lautet¹:

Die bei einer Elektrolyse an den Elektroden abgeschiedene Stoffmenge m ist der Stromstärke I und der Zeit t , d. h. der durch den Elektrolyten hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge Q direkt proportional:

$$m = A \cdot I \cdot t = A \cdot Q$$

A wird das elektrochemische Äquivalent genannt; es gibt an, wie viel Masse der Ionen von einem Coulomb abgeschieden wird.

Zahlenbeispiel:

Ag: $A = 1,118 \cdot 10^{-6}$ kg/C und

Cu: $A = 0,329 \cdot 10^{-6}$ kg/C.

$$m = n \cdot M;$$

n : Anzahl Mole (mol),

M: Molmasse (g/mol)

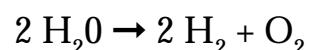
$$n = A/M \cdot I \cdot t;$$

A/M ist konstant.

Anwendung auf die Elektrolyse von Wasser

Die Wasserelektrolyse hat gegenüber der Abscheidung von Metallen den Vorteil, daß die Bildung der Produkte direkt verfolgt werden kann.

Die Anzahl Mole an produzierten Gasen sind direkt proportional dem Volumen der produzierten Gase (Avogadrosches Gesetz).



Der Austausch von 4 Mol Elektronen liefert 3 Mole Gasteilchen.

Somit geht es bei dieser Reaktion darum zu zeigen, daß bei konstanter Stromstärke I das Volumen proportional zur Elektrolysezeit t zunimmt und bei gleicher Elektrolysezeit t das Volumen proportional der Stromstärke I ist.

Meßmethode:

Den zeitlichen Verlauf einer Volumenänderung „real time“ zu messen ist nicht einfach. Bei einem Eudiometer sind immer noch Blasen „unterwegs“ wenn abgelesen werden muss. Es wird deshalb oft auf eine Druckmessung ausgewichen. Damit ist aber die direkte Beobachtung nicht möglich. Die Volumenmessung mit einer Gasspritze ist schon beschrieben worden mit einer Widerstandsmessung, indem der Kolben einen Drehwiderstand verändert. Dieser experimentelle Teil muss selbst gebastelt werden.

¹ Faradaysche Gesetze, Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999



Das CBL-Interface (Computer Based Laboratory) von Texas Instruments (TI) bietet die Möglichkeit einen einfachen Ultraschall-Entfernungsmesser (Sonic) zu verwenden. Damit kann die Distanz des ausfahrenden Kolbens einer Gasspritze in Funktion der Zeit mit bestimmt werden. Man misst also genau das, was auch beobachtet wird.

Vorgehen:

In ein Reaktionsgefäß (3 cm Durchmesser) mit seitlichem Gasanschluß gibt man 1 mol/l Schwefelsäure und 2 Nickelelektroden (Durchmesser 2 mm). Dieses Reaktionsgefäß wird zur Kühlung in ein Becherglas (600 ml) mit Wasser gestellt. Mit einem Netzgerät wird die Stromstärke auf den gewünschten Wert gebracht, überprüft mit einem genauen Ampèremeter. Der Ultraschallmeßkopf Sonic wird in ca. 60 cm von

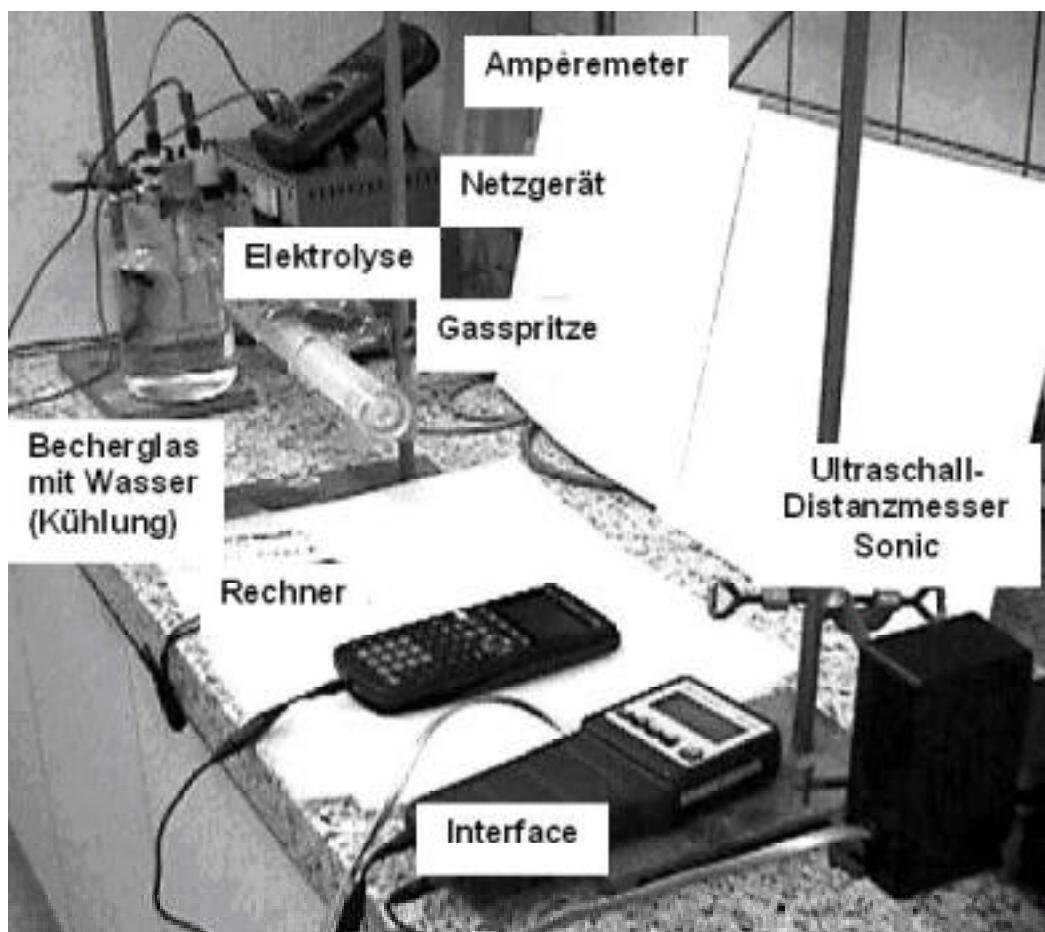


Abbildung 1: Aufgestelltes Experiment

Die Messungen lassen sich rasch aufzeichnen (auch mit Hellraumprojektor oder Beamer) und mit der Software des Rechners eine Regression berechnen. Die Daten können auch, wie im vorliegenden Fall über Graph-Link in eine Excel-Tabelle übernommen und dort weiter ausgewertet werden.

Ende der Gaspritze aufgestellt. Falls die Messung nicht gut gelingt, kann eine kleine Kartonscheibe auf das Kolbenende aufgeklebt werden. Die Software ist unter TI-CBL im Internet gratis für verschiedene TI-Rechner vorhanden.

Annahme:

Steigung der Geraden für 1 Ampère ist 0,000126 als 1 angenommen. Dann entspricht -0,000258 dem Wert 2.0476, -0,000379 dem Wert 3.0079 und -0,000507 dem Wert 4.023. Der maximale Fehler ist hier 2%.

Folgerung:

- Das Experiment zeigt rasch und unmittelbar die Proportionalität zwischen Elektrolysezeit und gebildeter Gasmenge. Die Korrelationen sind für eine so einfache Meßanordnung (Elektrolysezelle mit Gummistopfen, Reibung des Kolbens, Kühlung mit stehendem Wasser, kein Rührer etc.) mit $R^2 > 0.998$ sehr gut.
- Die Abhängigkeit von der Stromstärke ist etwas schlechter.
- Das Experiment lässt sich aus Erfahrung auch von Schülern im Praktikum durchführen.
- Das Experiment zeigt aber auch, daß sich diese Methode dazu eignet, beliebige Volumenmessungen mit dieser Versuchsanordnung in einer raschen zeitlichen Abfolge vorzunehmen.

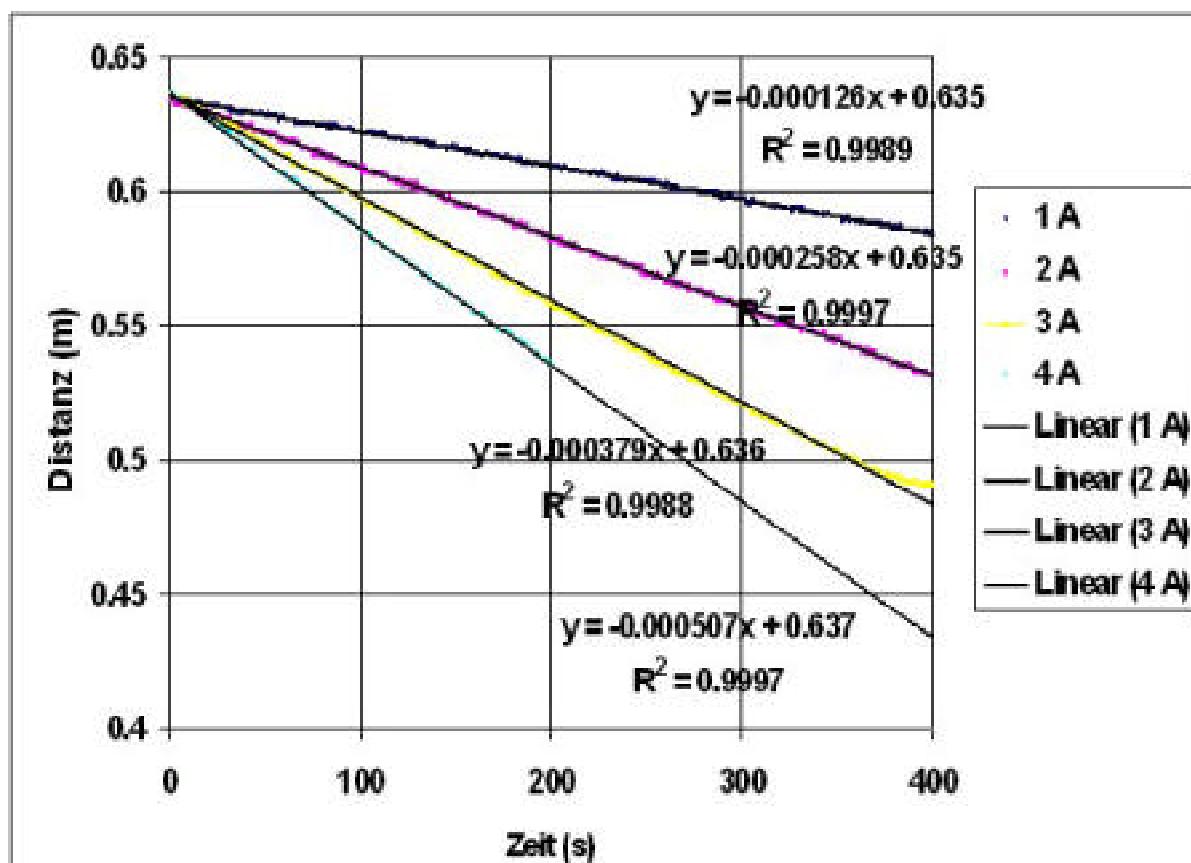


Abbildung 2: Distanz des Kolbens der Gaspritze zum Ultraschallmesskopf in Funktion der Zeit. Die Distanznahme ist proportional der Volumenzunahme.
Die Trendlinien zeigen, dass die Messwerte sehr gut auf einer Geraden liegen.

Wo sind die schönsten Trockenwiesen und -weiden der Schweiz?

Trockenmagere Wiesen und Weiden sind selten geworden. Damit ist die bunte und reiche Artenvielfalt dieses Lebensraumes in Gefahr. Seit 1994 gibt das Bundes-Projekt «Trockenwiesen und -weiden der Schweiz» Gegensteuer. Ziel ist die Erfassung, Bewertung und Förderung dieses Biotop-Typs. Fachleute haben bis heute rund 8'000 Hektaren Trockenwiesen und -weiden in 14 Kantonen nach einer ausgefeilten Methode kartiert. Die neue Publikation des BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft) stellt nun das Projekt, Erhebungsmethoden sowie den vielfältigen Lebensraum einem breiten Publikum vor.

So vielfältig wie die Bewirtschaftung, das Klima und die Bodenbeschaffenheit in der Schweiz sind, so unterschiedlich sieht auch das extensive Grünland aus. Bunte Blumenwiesen mit Wiesensalbei, trockene Weiden mit Silberdisteln, Wildheuflächen in der Innerschweiz, Felsensteppen an den heißen Hängen des Wallis : das sind Beispiele charakteristischer Trockenstandorte unseres Landes.

Trockenmagere Wiesen und Weiden gehören zu den artenreichsten landwirtschaftlich genutzten Flächen. Rund 15% der Tier- und Pflanzenarten der Schweiz sind auf diesen Lebensraum angewiesen. In den vergan-

genen 60 Jahren nahmen diese Flächen jedoch so massiv ab, dass heute fast die Hälfte der auf diesen Lebenraum angewiesenen Tier- und Pflanzenarten gefährdet sind. Gestützt auf das Natur- und Heimatschutzgesetzes will der Bund nun eine Wende in dieser negativen Entwicklung herbeiführen. 1994 wurde das Projekt « Trockenwiesen – und weiden der Schweiz » zur Erfassung, Bewertung und Erhaltung dieser wertvollen Flächen gestartet. Unterdessen ist bereits die Hälfte der Schweiz kartiert, zahlreiche Erfahrungen wurden in verschiedenen Landesteilen gesammelt und erste umfassendere Ergebnisse liegen vor.

Dieses Projektwissen soll nun einer breiten Öffentlichkeit vorgestellt werden. Wie können Trockenwiesen und –weiden erfasst werden? Welche Pflanzenarten sind bezeichnend für die verschiedenen Vegetationstypen? Wie werden die wertvollsten Wiesen und Weiden ermittelt? Welche Besonderheiten gibt es? Auf diese Fragen gibt die soeben erschienene Publikation des BUWAL « Kartierung und Bewertung der Trockenwiesen und -weiden von nationaler Bedeutung » Antworten, Erklärungen und Hintergrundwissen. Nebst ersten Resultaten stellt die Publikation in einem ersten Teil die Ziele und das Vorgehen im Projekt vor. Im Zentrum steht die Erläuterung der differenzierten Methode zur luftbildgestützten Vegetationskartierung. Aber nicht nur die Pflanzen, sondern auch die sogenannten Strukturelemente wie Bäume, Hecken

oder Trockensteinmauern werden erfasst, stellen sie doch wichtige Lebensgrundlagen für Vögel, Reptilien, Schmetterlinge und zahlreiche weitere Kleintiere dar. In einem weiteren Teil wird das differenzierte Bewertungs- und Klassierungsverfahren vorgestellt.

Mit der vorliegenden Publikation liegt nun ein umfangreiches Handbuch für Fachleute, aber auch ein eigentliches Nachschlagewerk rund um den faszinierenden Lebens-

raum Trockenwiese und -weide vor. Die Publikation ist in französischer, italienischer, englischer und deutscher Sprache zum Preis von Fr. 40.- erhältlich.

Bestelladresse :

BUWAL, Dokumentation, CH-3003 Bern,
E-mail: docu@buwal.admin.ch



Actualités de la chimie

Un nouveau supraconducteur

Dans les années 1980, on a découvert que les mélanges d'oxydes dits perovskites formaient des supraconducteurs qui conservaient cette propriété aux environs de 100 K. Malheureusement les espoirs fous que cette découverte a fait naître à l'époque n'ont jamais pu se réaliser, car ces semi-conducteurs ont le défaut majeur de ne tolérer que des courants très petits. Dès qu'on essaie de faire croître le courant qui les traverse, ils perdent leur supraconductivité.

Un nouvel espoir vient de surgir dans cette direction, avec la découverte d'un nouveau matériau, le borure de magnésium MgB_2 , qui reste semi-conducteur jusqu'à 39 K. C'est évidemment beaucoup moins que les perovskites, mais c'est deux fois mieux que tous les supraconducteurs qu'on avait réussi à fabriquer à base de métaux jusqu'ici. Et surtout le borure de magnésium accepte des courants comparables à ceux que donnent les autres métaux supraconducteurs.

Au moins trois groupes de recherche se sont lancés dans l'étude de ce nouveau matériau, selon M. Cooper, New Scientist 2293, p. 21, du 2 juin 2001.

Synthèse chimique du diamant

Aujourd'hui on produit du diamant synthétique de manière quasi industrielle par dépôt sur un support métallique à partir de Carbone en phase gazeuse à haute température et basse pression. Mais le rendement est mauvais, et le diamant est produit en film fin.

Il semble qu'on ait trouvé une méthode inédite pour produire du diamant par voie chimique. A en croire Nature 411, p. 283, du 17.5.2001, on peut obtenir de la poudre de diamant microcristallin en l'extrayant du carbure de silicium SiC . Si on porte du carbure de silicium à 900°C, dans un courant de gaz chlore Cl_2 , le Silicium est volatilisé et transformé en $SiCl_4$. Il reste le carbone qui est d'habitude amorphe. Mais si le gaz Chlore contient un peu d'Hydrogène, on obtient de la poudre de carbone cristallisé dans le système cubique, et d'une très grande dureté. C'est de la poudre de diamant.

Vaste duperie

L'industrie du tabac induit délibérément sa clientèle en erreur, en annonçant des niveaux de nicotine et de goudron plus bas que la réalité. Selon Stella Bialous de l'OMS (*Tobacco Control*, Vol. 10, p.96), les fabricants ont „réduit“ leur teneur en nicotine simplement en modifiant le fonctionnement des machines à fumer. Il est bien connu que les fumeurs absorbent plus de nicotine et de goudron que ces machines n'enregistrent. Mais c'est la première fois que l'OMS est en mesure de révéler comment les fabricants de tabac contournent les réglementations. Par exemple, l'OMS cite un rapport de Manuel Bourlas, Directeur de Philip Morris, indiquant comment l'industrie se conforme aux nouvelles directives américaines imposant un maximum de 15 mg pour le goudron. La compagnie a passé trois ans d'efforts pour modifier la machine, sans modifier le tabac, afin de faire en sorte que la machine annonce une teneur en goudron de 14.5 mg, alors que, normalement ce tabac dégage plus de 15 mg de goudron.

Un autre rapport de l'employé J.B. Boder de Philip Morris à son chef Manuel Bour-

las, daté de 1990, est extrêmement révélateur sur la stratégie utilisée. „Il existe deux organisations internationales qui contrôlent la qualité du tabac : CORESTA et ISO (International Standardization Organization). La meilleure façon de collaborer avec ces organisations est de faire effectuer les mesures par CORESTA et de faire ensuite avancer le tout par ISO.“

Or ce n'est un secret pour personne que CORESTA (Cooperation Center for Scientific Research on Tobacco) est soutenue par l'industrie du tabac. Mais les régulations ISO veulent que les comités ISO doivent accepter des représentants des agences impliquées dans les mesures. Et en fait presque tous les membres des comités ISO relatifs au tabac viennent de l'industrie, selon François Jacob, secrétaire général de CORESTA. Ils se jugent donc eux-mêmes. Le résultat est que les comités ISO acceptent sans sourciller les standards proposés par CORESTA. L'industrie du tabac a donc les standards qu'elle veut depuis des années. Et il est peu probable que cela change dans un avenir proche, selon J. Marchand, *New Scientist* 2294, p. 4, du 9 juin 2001.



L'homéopathie et la grippe

La revue Prescrire de Novembre 2000 (Tome 20 No. 211, page 779) cite les résultats d'une vaste étude entreprise par A.J. Vickers et C. Smith en Angleterre pour déterminer si les médicaments homéopathiques ont un effet significativement supérieurs à celui des placebos.

Pour le traitement de la grippe, les essais ont été faits en double aveugle sur 1194 malades, en utilisant la spécialité Oscillo-coccinum de la firme Boiron. Cette préparation est un autolysat filtré de foie et de cœur de canard de Barbarie, dynamisé à la 200ème dilution korsakovienne.

L'analyse de ces essais montre que Oscillo-coccinum a réduit la durée du syndrome grippal de 0.28 jour, et le nombre de jours d'arrêt de travail de 0.49 jour. Ces résultats sont statistiquement significatifs, mais de pertinence clinique limitée : la durée moyenne du syndrome grippal sous placebo a été de 4.9 jours, et de 4.6 jours sous Oscillococcinum. Le nombre moyen d'arrêt de travail a été respectivement de 4.1 et de 3.6 jours.

Compte tenu de la difficulté de juger avec précision de la durée du syndrome grippal, l'intérêt de la thérapie homéopathique dans le traitement de la grippe reste à démontrer.

En matière de prévention, on a effectué des essais sur 2265 sujets, en donnant tous les soirs (ou une fois par semaine dans un autre groupe) de l'Oscillococcinum à la moitié des sujets et un placebo à l'autre moitié. L'analyse des résultats n'a pas montré de différence significative entre les deux grou-

pes de patients concernant la survenue de la grippe.

L'article dont un court extrait est publié ici cite encore un grand nombre d'autres études faites dans différents pays entre 1989 et 2000 sur l'effet des médicaments homéopathiques contre la grippe. Aucune de ces études n'est parvenue à montrer qu'un médicament homéopathique est vraiment plus efficace qu'un placebo.

Le scoop de l'année : Les éléments 116 et 118 n'existent pas

Annoncés à grand fracas en 1999, les éléments 116 et 118 n'existent peut-être pas. En tout cas ils n'ont pas été fabriqués à Berkeley par collision entre des ions de krypton accélérés et une cible de plomb. L'équipe de Berkeley qui a prétendu les avoir synthétisés, vient d'annoncer avec humilité qu'ils se sont trompés. Ils ont mal interprété les données enregistrées dans l'ordinateur central qui suit toutes les trajectoires issues des collisions Krypton - Plomb.

Comme l'annonce Charles Shank, Directeur du laboratoire de Berkeley, l'équipe a été incapable de reproduire les résultats de 1999 dans des mesures ultérieures. De plus, les équipes concurrentes du GSI en Allemagne et du RIKEN au Japon ont elles aussi été incapables de reproduire les résultats originaux.

Devant cette suite d'échecs, l'équipe de Berkeley a repris l'analyse de toutes les mesures de 1999 à partir de zéro. Après avoir réexaminé tout le dossier, ils se sont aper-

çus avec embarras que les mesures avaient été mal interprétées. Rien n'indique que ni les éléments 116 et 118 ont été formés par la méthode indiquée.

Pour l'instant donc l'atome le plus lourd formé est le 114, créé en Russie par Victor Ninov.

Voir le rapport plus complet : Nature 412, 465 (2.8.2001) ou

<http://enews.lbl.gov/Science-Articles/Archive/118-retraction.html>.

réserves sont estimées à 2930 Mt, les USA les auront épuisé dans 8 ans, en 2009. Aïe ! Les réserves prouvées dans le monde se montent à 139'700 Mt, dont le 80% se trouve au Moyen-Orient. Donc elles devraient suffire à satisfaire la consommation mondiale actuelle jusqu'en l'an 2040.

Quant au gaz naturel, les plus grands producteurs sont, en milliards de mètres cubes :

Russie	590
USA	544
Canada	178
Grande-Bretagne	115
Algérie	85
Pays-Bas	72
Indonésie	68
Iran	56
Norvège	52
Total mondial :	1597

Pétrole 2001

Selon la revue Oeldorfado, la production totale de pétrole dans le monde en l'an 2000 se monte à 3571 Mt (millions de tonnes). Cette production se décompose de la manière suivante entre les principaux pays :

Arabie séoudite	440
USA	352
Russie	272
Iran	178
Venezuela	173
Mexique	173
Chine	161
Norvège	159
Irak	133
Grande-Bretagne	128
Emirats arabes	120

Il peut être intéressant de noter que ces chiffres varient assez peu d'une année à l'autre, sauf pour l'Irak, qui produisait seulement 27 Mt en 1995, contre 133 aujourd'hui.

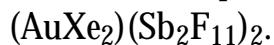
Le seul pays dont la production diminue est les USA, qui produisaient 491 Mt de pétrole en 1985, 417 en 1990 et 384 en 1995, et 352 aujourd'hui. Comme leurs

Comme les réserves mondiales sont de 114'300 milliards de mètres cubes, ce gaz devrait suffire à couvrir les besoins actuels de notre planète pendant 71 ans, jusqu'en l'an 2072, donc. Le tiers de ces réserves se trouve en Russie, et un autre tiers au Moyen-Orient.

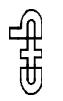


Composé de Xénon et d'Or

Le premier composé contenant un gaz noble et un métal noble vient d'être synthétisé, selon C&EN 7/8/2000. Une équipe de chimistes allemands l'a synthétisé accidentellement en essayant de „réduire“ AuF_3 dissous dans SbF_5 . par le gaz Xénon. Ils n'ont pas obtenu AuF comme ils l'espéraient, mais le ion complexe $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ Ce ion est formé d'un complexe plan carré, avec un atome d'or Au(III) au centre, entouré de 4 atomes de xénon. Le composé est assez stable, et a pour formule



Notizen:



Impressum

Redaktion,

Satz & Graphik: Dr. Rocco Ciorciaro, Vazerolgasse 14,
7000 Chur

◆ 081/250 79 55

078/713 24 61

Kantonsschule Chur, Arosastraße 2,
7000 Chur

◆ 081/256 51 51

Internet e-mail: rciorc@spin.ch
oder ciorciaro_rocco@bks-campus.ch

Achtung neuer Redaktor:

Paul Burkhalter
Gutenbergstrasse 50
3011 Bern
Tel.: 031 / 381 12 87
Natel: 079 / 350 66 39

Suisse Romande:

Dr. Maurice Cosandey,
Chemin des Etourneaux 1, 1162 Saint-Prex

◆ 021/806 12 20

Druck:

Aeschbacher AG, Worb
<http://www.aeschbacher.ch>
Erscheint vierteljährlich/paraît quatre fois par an.
Redaktionsschluß für die nächste Ausgabe: 10.9.2001
Délai pour le prochain numéro: 10-9-2001

Offsetdruck, weiß 100% chlorfrei gebleicht.

Gesetzt aus der Adobe Garamond
auf Apple® Power Macintosh G4.

c+b im Internet: <http://educeth.ethz.ch/chemie>

