

IChO 1987

Theorieaufgaben und Lösungen · Veszprém – Budapest, Ungarn · 5 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1987/

Aufgabe 1: Kohlenhydratoxidation und Gärung in einer Kläranlage

Bei der Behandlung von Abwasser in einer Kläranlage werden 45 % des darin enthaltenen Kohlenhydrats $(\text{CH}_2\text{O})_n$ vollständig oxidiert, 10 % werden durch Gärung anaerob zersetzt (zwei Komponenten), und der Rest verbleibt im Klärschlamm. Die gesamte Gasbildung beträgt 16 m^3 pro Tag (25°C , 100 kPa).

1.1 Welche Menge an Kohlenhydrat verbleibt im Klärschlamm, gemessen in kg pro Tag?

1.2 Berechnen Sie mithilfe der Verbrennungswärme von Methan (-882 kJ mol^{-1}) die Energiemenge, die durch Verbrennung des pro Tag gebildeten Methans gewonnen werden kann.

1.3 Berechnen Sie aus der Kohlenhydratkonzentration im Abwasser von 250 mg dm^{-3} die täglich in der Anlage behandelte Abwassermenge in m^3 Wasser pro Tag.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Auf zwei signifikante Stellen gerundet:

- **1.1:** 16 kg day^{-1} Kohlenhydrat verbleiben im Klärschlamm.
- **1.2:** Bei der Verbrennung des Methans werden 52 MJ day^{-1} freigesetzt.
- **1.3:** Die Anlage behandelt $1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ Abwasser.

Lösung

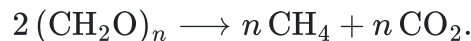
Die beteiligten molekularen Spezies sind Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$, Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, Wasser O und Methan C . Die Kohlenhydratformel $(\text{CH}_2\text{O})_n$ gibt eine empirische Zusammensetzung an, sodass ihr keine eindeutige Molekülstruktur oder SMILES-Darstellung zugeordnet werden kann. Eine „ CH_2O -Einheit“ ist hier eine stöchiometrische Zähleinheit und kein eigenständiges Molekül.

1.1 — Im Klärschlamm verbleibendes Kohlenhydrat

Bei der vollständigen Oxidation entstehen Kohlenstoffdioxid und Wasser:



Teil 1.2 nennt Methan als Gärungsprodukt; das andere gasförmige Produkt ist Kohlenstoffdioxid. Die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs im Kohlenhydrat ist null. Die Bildung von Methan, in dem der Kohlenstoff die Oxidationszahl -4 besitzt, wird durch die Bildung der gleichen Stoffmenge an Kohlenstoffdioxid ausgeglichen, in dem der Kohlenstoff die Oxidationszahl $+4$ besitzt:



Somit entstehen aus jedem Mol der Formeleinheiten des Kohlenhydrats:

- Durch vollständige Oxidation: 1 mol CO_2 .
- Durch Gärung: 0.5 mol CH_4 und 0.5 mol CO_2 .

Sei F die zugeführte Stoffmenge an CH_2O -Einheiten in mol day^{-1} . Wird die angegebene Gasbildung als Summe aus Kohlenstoffdioxid und Methan aufgefasst, gilt

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{CO}_2) &= (0.45 + 0.10/2)F = 0.50F, \\ \dot{n}(\text{CH}_4) &= (0.10/2)F = 0.05F,\end{aligned}$$

also

$$\dot{n}_{\text{gas}} = 0.55F.$$

Mit dem idealen Gasgesetz und $T = 298.15 \text{ K}$ ergibt sich

$$\dot{n}_{\text{gas}} = \frac{p\dot{V}}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(16 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 645.5 \text{ mol day}^{-1}.$$

Daher gilt

$$F = \frac{645.5}{0.55} = 1.174 \times 10^3 \text{ mol day}^{-1}.$$

Der im Klärschlamm verbleibende Anteil beträgt

$$1 - 0.45 - 0.10 = 0.45.$$

Mit $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\dot{m}_{\text{sludge}} = 0.45F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 15.84 \text{ kg day}^{-1}.$$

Damit folgt

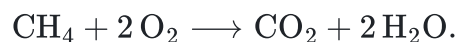
$$\boxed{\dot{m}_{\text{sludge}} \approx 16 \text{ kg day}^{-1}}.$$

1.2 — Energie aus der Methanverbrennung

Die Methanbildungsrate beträgt

$$\dot{n}(\text{CH}_4) = 0.05F = 58.68 \text{ mol day}^{-1}.$$

Die Verbrennungsreaktion lautet



Mit der gegebenen Verbrennungsenthalpie ergibt sich die pro Tag freigesetzte Wärmemenge als positiver Wert zu

$$\dot{E} = -\dot{n}(\text{CH}_4)\Delta_c H = (58.68 \text{ mol day}^{-1})(882 \text{ kJ mol}^{-1}) = 5.175 \times 10^4 \text{ kJ day}^{-1}.$$

Somit gilt

$$\boxed{\dot{E} \approx 52 \text{ MJ day}^{-1}}.$$

1.3 — Täglich behandeltes Abwasservolumen

Die insgesamt zugeführte Kohlenhydratmasse beträgt

$$\dot{m}_0 = F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 35.21 \text{ kg day}^{-1}.$$

Die angegebene Konzentration wird umgerechnet:

$$250 \text{ mg dm}^{-3} = 250 \text{ g m}^{-3} = 0.250 \text{ kg m}^{-3}.$$

Der gesuchte Abwasservolumenstrom beträgt daher

$$\dot{V}_{\text{water}} = \frac{\dot{m}_0}{c} = \frac{35.21 \text{ kg day}^{-1}}{0.250 \text{ kg m}^{-3}} = 140.8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Damit folgt

$$\dot{V}_{\text{water}} \approx 1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Identifizierung eines hydratisierten Natriumphosphats durch Säure-Base-Titration

500 mg eines hydratisierten Natriumsalzes der Phosphorsäure werden in 50.0 cm³ 0.1-molarer Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 100.0 cm³ verdünnt, und 20.0 cm³ davon werden mit 0.100-molarer NaOH-Lösung unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator titriert. Der Mittelwert der Bürettenablesungen beträgt 26.53 cm³. Der pH-Wert am Endpunkt beträgt 10.00.

Aufgaben:

2.1 Berechnen Sie die prozentuale Stoffmengenverteilung aller protonierten $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ -Spezies am Endpunkt.

2.2 Wie lautet die stöchiometrische Formel des Salzes?

Die kumulativen Protonierungskonstanten sind gegeben durch

$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n}$$

wobei $\log \beta_1 = 11.70$; $\log \beta_2 = 18.6$; $\log \beta_3 = 20.6$.

Die relativen Atommassen sind: Na = 23.0; P = 31.0; H = 1.0; O = 16.0.

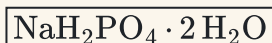
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1:** Die Verteilung am Endpunkt unter Einbeziehung des unprotonierten Phosphats beträgt näherungsweise:

Spezies	Name	SMILES	Stoffmengenanteil in Prozent
PO_4^{3-}	Phosphat	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.95%
HPO_4^{2-}	Hydrogenphosphat	<chem>O=P(O)([O-])[O-]</chem>	97.97%
H_2PO_4^-	Dihydrogenphosphat	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>	0.078%
H_3PO_4	Phosphorsäure	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	$7.8 \times 10^{-10}\%$

• **2.2: Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat,**

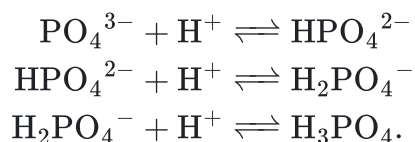


SMILES: [Na+].O=P(O)(O)[O-].O.O. Dies stellt die ionische Zusammensetzung und zwei Kristallwassermoleküle dar; die Anordnung im Kristall ist nicht angegeben.

Lösung

2.1 — Phosphatverteilung

Die aufeinanderfolgenden Protonierungsgleichgewichte lauten



Hier hat das Wasserstoffion, also das Proton, die SMILES-Darstellung [H+].

Bei pH 10.00 gilt

$$h = [\text{H}^+] = 10^{-10.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

Mit $\beta_0 = 1$ ist der Stoffmengenanteil der Spezies mit n gebundenen Protonen

$$\alpha_n = \frac{\beta_n h^n}{D}, \quad D = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3.$$

Die relativen Stoffmengen betragen daher

$$\begin{aligned}\text{PO}_4^{3-} &: 1, \\ \text{HPO}_4^{2-} &: 10^{11.70-10.00} = 50.1187, \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- &: 10^{18.6-20.00} = 0.0398107, \\ \text{H}_3\text{PO}_4 &: 10^{20.6-30.00} = 3.98107 \times 10^{-10}.\end{aligned}$$

Somit ist $D = 51.1585$. Division jeder relativen Stoffmenge durch D und Multiplikation mit 100 ergibt die oben aufgeführten Prozentanteile.

Für die Titrationsrechnung beträgt die mittlere Anzahl gebundener Protonen pro Phosphatgruppe

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \\ &= 0.979674736 + 2(0.000778183) + 3(7.78183 \times 10^{-12}) \\ &= 0.981231.\end{aligned}$$

2.2 — Identifizierung des hydratisierten Salzes

Die Formel des Salzes wird geschrieben als



Das Aliquot von 20.0 cm³ enthält

$$m = 0.500 \text{ g} \times \frac{20.0}{100.0} = 0.100 \text{ g}$$

des ursprünglichen Salzes sowie

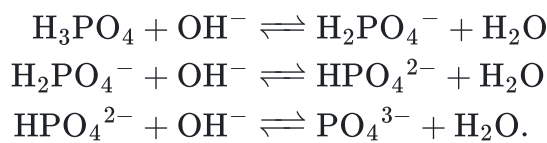
$$n_S = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0500 \text{ L}) \frac{20.0}{100.0} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Schwefelsäure.

Bei pH 10 hat Schwefelsäure (O=S(=O)(O)O) beide sauren Protonen abgegeben, wobei Sulfat (O=S(=O)([O-])[O-]) entsteht:



Natriumhydroxid ([Na+].[OH-]) liefert Hydroxidionen ([OH-]), die bei der Neutralisation Wasser (O) bilden. Die Neutralisationsgleichgewichte des Phosphats lauten



Die Stoffmenge des zugegebenen Natriumhydroxids beträgt

$$n_B = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.02653 \text{ L}) = 2.653 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Nach Berücksichtigung der beiden sauren Protonen der Schwefelsäure beträgt der verbleibende Basenverbrauch

$$n_B - 2n_S = 2.653 \times 10^{-3} - 2.000 \times 10^{-3} = 6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Jede Phosphatgruppe trägt ursprünglich 3 - x saure Protonen und behält am Endpunkt im Mittel $\bar{n} = 0.981231$ Protonen. Werden freie Wasserstoff- und Hydroxidionen in der Bilanz am Endpunkt vernachlässigt, beträgt der Nettobasenverbrauch pro Mol Phosphat folglich

$$(3 - x) - \bar{n} = 2.018769 - x.$$

Ist n_P die Stoffmenge des Phosphats im Aliquot, gilt

$$6.530 \times 10^{-4} = (2.018769 - x)n_P.$$

Die molare Masse des hydratisierten Salzes muss daher betragen:

$$M = \frac{0.100 \text{ g}}{n_P} = \frac{(0.100 \text{ g})(2.018769 - x)}{6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

Die drei möglichen Natriumgehalte ergeben:

x	Abgeleitete molare Masse	Beurteilung
1	156.0 g mol ⁻¹	Möglich
2	2.874 g mol ⁻¹	Unmöglich: Bereits das wasserfreie Salz hat eine molare Masse von 142.0 g mol ⁻¹
3	Würde eine negative Phosphatstoffmenge erfordern	Unmöglich

Somit ist $x = 1$. Der wasserfreie Anteil hat die molare Masse

$$M_{\text{anhydrous}} = 23.0 + 2(1.0) + 31.0 + 4(16.0) = 120.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Hydratationszahl beträgt

$$y = \frac{156.0 - 120.0}{18.0} = 2.00.$$

Damit ergibt sich



Zur Kontrolle ergibt sich aus dieser Formel

$$n_{\text{P}} = \frac{0.100}{156.0} = 6.41026 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

und damit

$$V_{\text{B}} = \frac{2.000 \times 10^{-3} + (1.018769)(6.41026 \times 10^{-4})}{0.100} = 0.0265306 \text{ L} = 26.53 \text{ cm}^3,$$

in Übereinstimmung mit dem angegebenen Titrationsverbrauch.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Potentiometrische Titration eines Chlorid-Cyanid-Gemisches mit Silbernitrat

25.00 cm³ einer neutralen Lösung, die Kaliumchlorid und Kaliumcyanid enthält, werden bei 25 °C mit einer 0.1000-molaren Silbernitrat-Maßlösung unter Verwendung einer Silberelektrode und einer Normalkalomelektrode mit einer KNO₃-Salzbrücke potentiometrisch titriert. Die Protonierung der Cyanidionen ist vernachlässigbar. Die erhaltene potentiometrische Kurve (EMK (V)) in Abhängigkeit vom Bürettenstand (in cm³) ist in Abb. 1 dargestellt.

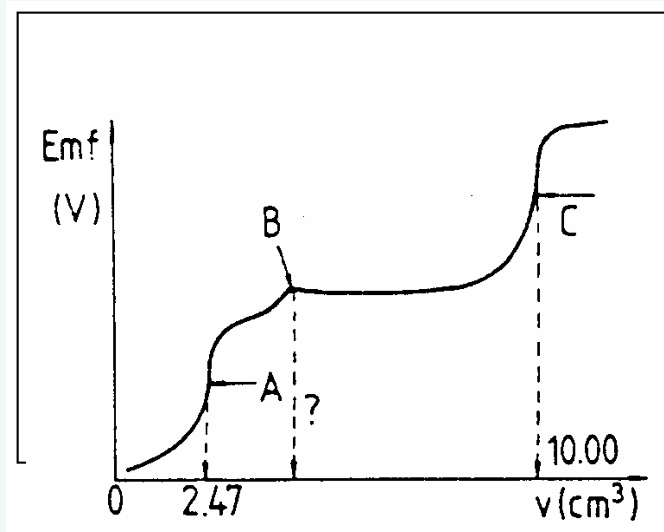


Abb. 1

3.1 Die Endpunkte der während der Titration ablaufenden Reaktionen sind mit A, B und C gekennzeichnet. Geben Sie für jede Reaktion die ausgeglichene Ionengleichung an.

3.2 Welches Volumen der Maßlösung ist erforderlich, um Punkt B zu erreichen?

3.3 Berechnen Sie die Konzentrationen von KCl und KCN (in mol dm^{-3}) in der Probelösung.

3.4 Berechnen Sie die EMK-Messwerte an den Punkten A und C in Volt.

3.5 Wie groß ist das Stoffmengenverhältnis Cl^-/CN^- in der Lösung und im Niederschlag am Punkt C?

Daten:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Kalomel}) = 0.285 \text{ V}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) = 10^{-15.8}$$

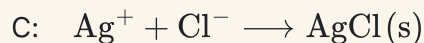
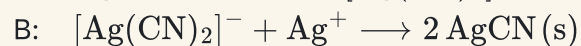
$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.75}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• **3.1**



• **3.2** $V_B = 4.94 \text{ cm}^3$.

• **3.3** Die berechneten Konzentrationen betragen

$$c(\text{KCl}) = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{KCN}) = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}$$

• **3.4**

$$E_A = 0.0467 \text{ V} \approx 0.047 \text{ V},$$

$$E_C = 0.2287 \text{ V} \approx 0.229 \text{ V}.$$

• **3.5** Bei C:

• Verhältnis der freien Ionen in Lösung: $[\text{Cl}^-]/[\text{CN}^-] = 1.12 \times 10^6$.

• Verhältnis von insgesamt gelöstem Chlorid zu insgesamt gelöstem Cyanid, einschließlich des komplex gebundenen Cyanids: 2.81 .

• Chlorid/Cyanid-Verhältnis im Niederschlag: $\approx 1.024 \approx 1.02$.

Lösung

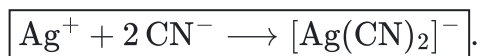
Die im Folgenden verwendeten chemischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	Name	SMILES
Ag^+	Silber(I)-Ion	[Ag+]
Cl^-	Chloridion	[Cl-]
CN^-	Cyanidion	[C-]#N
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Dicyanoargentat(I)-Ion	N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N
AgCN	Silbercyanid	[Ag+] . [C-]#N
AgCl	Silberchlorid	[Ag+] . [Cl-]
KCN	Kaliumcyanid	[K+] . [C-]#N
KCl	Kaliumchlorid	[K+] . [Cl-]
AgNO_3	Silbernitrat	[Ag+] . [O-][N+](=O)[O-]
KNO_3	Kaliumnitrat	[K+] . [O-][N+](=O)[O-]

Die SMILES des Komplexes verwendet Pfeile für koordinative Bindungen; seine beiden Cyanidliganden binden über Kohlenstoff, wodurch sich am Silber eine lineare Koordination ergibt. Die SMILES der Salze mit getrennten Komponenten geben ionische Formeleinheiten an, keine Kristallgitter. Die Elektrodenmaterialien sind Silber, [Ag], und Kalomel (Quecksilber(I)-chlorid), [Cl-] . [Hg+] [Hg+] . [Cl-]; auch diese Darstellungen beschreiben nicht die ausgedehnten Festkörperstrukturen.

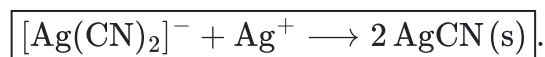
3.1 — Identifizierung der Reaktionen

Die große Bildungskonstante von Dicyanoargentat(I) bedeutet, dass zugesetztes Silber stark im löslichen Komplex gebunden wird, solange Cyanid verfügbar ist:



In der vorgesehenen stöchiometrischen Interpretation kennzeichnet **A** die Umwandlung des ursprünglich vorhandenen Cyanids in diesen Komplex. Dann wurde pro zwei Mol ursprünglich vorhandenem Cyanid ein Mol Silber zugesetzt.

Weiteres Silber wandelt den Komplex in unlösliches Silbercyanid um:

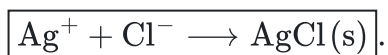


Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion beträgt

$$K = \frac{1}{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} = \frac{1}{10^{21.1} (10^{-15.8})^2} = 10^{10.5},$$

sodass die Fällung stark begünstigt ist. **B** ist ihr stöchiometrischer Endpunkt: Das gesamte ursprünglich vorhandene Cyanid wird als Silbercyanid bilanziert.

Das verbleibende Silber fällt Chlorid aus:



C kennzeichnet den Abschluss dieser letzten Fällung.

3.2 — Volumen bei B

Die ursprüngliche Stoffmenge an Cyanid sei $n_{\text{CN},0}$, und die Konzentration der Maßlösung sei c_t . Bei A gilt

$$c_t V_A = \frac{n_{\text{CN},0}}{2}.$$

Die zweite Reaktion erfordert nochmals die gleiche Stoffmenge an Silber. Daher gilt

$$V_B = 2V_A = 2(2.47) = 4.94 \text{ cm}^3.$$

3.3 — Anfangskonzentrationen

Aus A folgt

$$n_{\text{CN},0} = 2c_t V_A = 2(0.1000)(2.47 \times 10^{-3}) = 4.94 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Bei C wurde pro Mol ursprünglich vorhandenem Cyanid oder Chlorid ein Mol Silber verbraucht:

$$n_{\text{CN},0} + n_{\text{Cl},0} = c_t V_C = (0.1000)(10.00 \times 10^{-3}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$n_{\text{Cl},0} = 1.000 \times 10^{-3} - 4.94 \times 10^{-4} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Division durch das ursprüngliche Probenvolumen ergibt

$$c(\text{KCl}) = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

und

$$c(\text{KCN}) = \frac{4.94 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.4 — Elektromotorische Kräfte

Bei 25 °C gilt unter Verwendung der Konzentrationen als ideale Aktivitäten

$$E_{\text{cell}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{calomel}} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Somit gilt

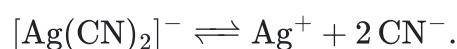
$$E_{\text{cell}} = 0.515 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Bei A.

Bei der idealisierten Behandlung der Titrationskurve wird angenommen, dass bei A kein Niederschlag vorliegt. Die Komplekonzentration wird als die zugesetzte Stoffmenge an Silber dividiert durch das Gesamtvolumen angesetzt:

$$D_A = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]_A \approx \frac{(0.1000)(2.47 \times 10^{-3})}{(25.00 + 2.47) \times 10^{-3}} = 8.9916 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Dissoziation erfolgt gemäß



Mit $s_A = [\text{Ag}^+]_A$ ergibt die stöchiometrische Bilanz

$$[\text{CN}^-]_A = 2s_A.$$

Daher gilt

$$\beta_2 = \frac{D_A}{s_A(2s_A)^2} = \frac{D_A}{4s_A^3},$$

und somit

$$s_A = \left(\frac{8.9916 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{21.1}} \right)^{1/3} = 1.2132 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Einsetzen in die Nernst-Gleichung ergibt

$$E_A = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.2132 \times 10^{-8}) = 0.0467 \text{ V}.$$

Bei C.

Beide Niederschläge liegen vor, sodass beide Löslichkeitsproduktbeziehungen gelten. Wir definieren

$$s = [\text{Ag}^+], \quad \ell = [\text{Cl}^-], \quad c = [\text{CN}^-], \quad d = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-].$$

Dann gilt

$$\ell = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{s}, \quad c = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})}{s},$$

und

$$d = \beta_2 s c^2 = \frac{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2}{s}.$$

Am stöchiometrischen Gesamtpunkt heben sich die Ladungen der Zuschauerionen auf. Die Elektroneutralität erfordert daher

$$s = \ell + c + d.$$

Beachten Sie, dass der Komplex eine negative Ladung beiträgt, obwohl er zwei Cyanidliganden enthält. Einsetzen ergibt

$$s^2 = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) + K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + \beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2.$$

Numerisch ergibt sich

$$s = \sqrt{10^{-9.75} + 10^{-15.8} + 10^{21.1-31.6}} = 1.4472 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Somit gilt

$$E_C = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.4472 \times 10^{-5}) = 0.2287 \text{ V}.$$

3.5 – Chlorid/Cyanid-Verhältnisse bei C

Für die **freien Ionen** wird durch Division der beiden Löslichkeitsproduktgleichungen die Silberkonzentration eliminiert:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})} = 10^{-9.75+15.8} = 10^{6.05} = 1.12 \times 10^6.$$

Der größte Teil des gelösten Cyanids ist jedoch komplex gebunden. Die oben berechneten Konzentrationen ergeben

$$\begin{aligned} &= 1.2287 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{CN}^-] &= 1.0951 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] &= 2.1850 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Wenn das gesuchte Verhältnis in Lösung **das gesamte gelöste Cyanid** berücksichtigt, muss jeder Komplex zwei Cyanideinheiten beitragen:

$$\begin{aligned}
 R_{\text{dissolved}} &= \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \\
 &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + 2\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} \\
 &= \boxed{2.81}.
 \end{aligned}$$

Im **Niederschlag** enthält jede Formeleinheit Silberchlorid ein Chloridion und jede Formeleinheit Silbercyanid ein Cyanidion. Unter Vernachlässigung der kleinen gelösten Anteile, wie in der vorgesehenen stöchiometrischen Behandlung, gilt

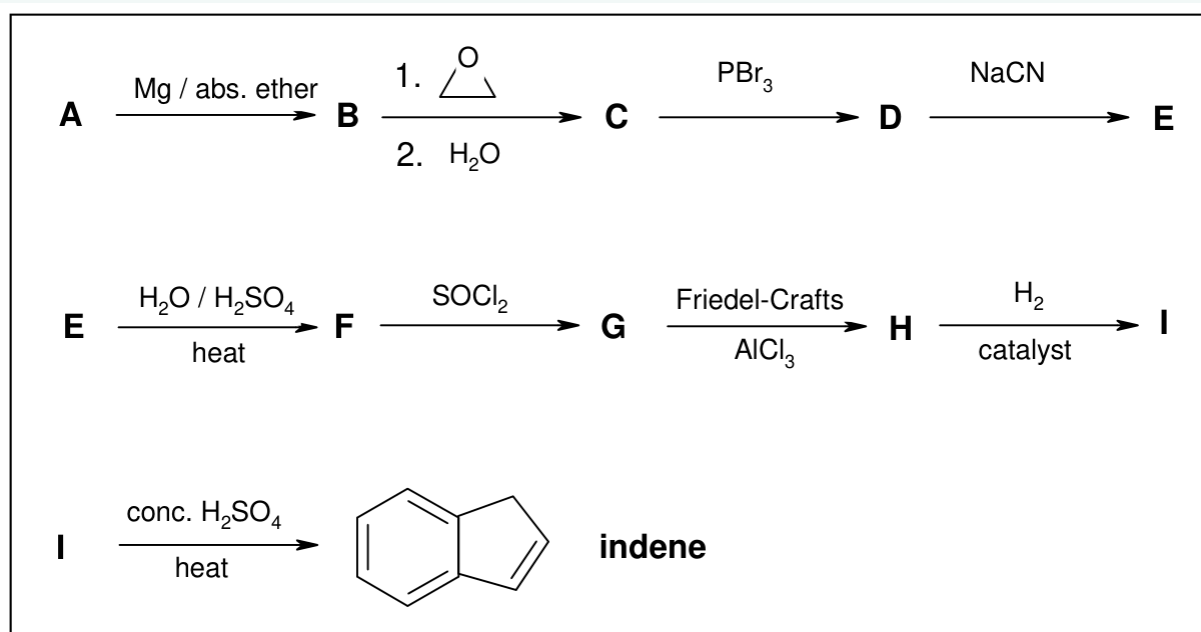
$$R_{\text{precipitate}} \approx \frac{n_{\text{Cl},0}}{n_{\text{CN},0}} = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{4.94 \times 10^{-4}} = 1.0243 \approx 1.02.$$

Durch Subtraktion der berechneten gelösten Stoffmengen würde man 1.02374 erhalten, was gerundet dasselbe Ergebnis ergibt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Reaktionsfolge zur Herstellung von Inden (Verbindungen A-I)

Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **I** in der folgenden Reaktionsfolge an.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Aufgabe 4 — Verbindungen A–I. Bei Verwendung von Brombenzol als Ausgangshalogenid:

- **A:** Brombenzol, C_6H_5Br . SMILES: BrC1CCCCC1.
- **B:** Phenylmagnesiumbromid, C_6H_5MgBr . SMILES: Br[Mg]C1CCCCC1.
- **C:** 2-Phenylethan-1-ol, $C_6H_5CH_2CH_2OH$. SMILES: OCCc1ccccc1.
- **D:** (2-Bromethyl)benzol, $C_6H_5CH_2CH_2Br$. SMILES: BrCCc1ccccc1.
- **E:** 3-Phenylpropannitril, $C_6H_5CH_2CH_2CN$. SMILES: N#CCCc1ccccc1.
- **F:** 3-Phenylpropansäure, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$. SMILES: O=C(O)CCc1ccccc1.
- **G:** 3-Phenylpropanoylchlorid, $C_6H_5CH_2CH_2COCl$. SMILES: O=C(Cl)CCc1ccccc1.
- **H:** Indan-1-on, C_9H_8O . SMILES: O=C1CCc2ccccc21.
- **I:** Indan-1-ol, $C_9H_{10}O$. SMILES ohne Angabe der Stereochemie: OC1CCc2ccccc21. Bei Verwendung eines achiralen Hydrierkatalysators liegt ein racemisches Gemisch aus O[C@H]1CCc2ccccc21 und O[C@@H]1CCc2ccccc21 vor.

Das Halogen der Ausgangsverbindung ist nicht eindeutig festgelegt; die Wahl des Bromids ergibt eine in sich stimmige vollständige Reaktionsfolge.

Lösung

Aufgabe 4

Das Endprodukt ist **Inden**, SMILES C1C=Cc2ccccc21. Sein Fünfring enthält neben den beiden mit dem aromatischen Ring gemeinsamen Kohlenstoffatomen drei weitere Kohlenstoffatome. Die angegebene Friedel–Crafts–Cyclisierung erfordert daher einen aromatischen Ring, der die Kette $-CH_2CH_2COCl$ trägt. Die Reaktion mit Ethylenoxid liefert zwei Kohlenstoffatome der Seitenkette, Cyanid liefert das dritte.

A → B: Bildung des Grignard-Reagenzes

Magnesium wird in wasserfreiem Ether in die Kohlenstoff–Brom–Bindung von Brombenzol eingeschoben:



Somit ist **A** Brombenzol und **B** Phenylmagnesiumbromid.

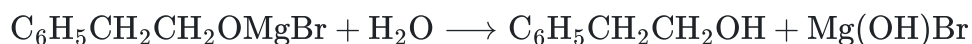
Der SMILES-Ausdruck für **B** stellt die formale Bindungsverknüpfung dar. In Ether ist das Magnesiumzentrum von Lösungsmittelmolekülen koordiniert, und das Reagenz kann in Form assoziierter Spezies vorliegen.

B → C: Verlängerung um zwei Kohlenstoffatome mithilfe von Ethylenoxid

Der dreigliedrige sauerstoffhaltige Ring ist **Ethylenoxid (Oxiran)**, SMILES C1CO1. Die Phenylgruppe greift ein Kohlenstoffatom des Rings an, wobei sich der Ring öffnet und ein Magnesiumalkoholat entsteht:



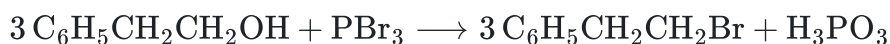
Das Zwischenprodukt ist **Magnesiumbromid-2-phenylethanolat**, formal dargestellt durch den SMILES-Ausdruck Br[Mg]OCCc1ccccc1. Wasser protoniert dessen Sauerstoffatom:



Folglich ist **C** 2-Phenylethan-1-ol. Die beiden äquivalenten Kohlenstoffatome des Ethylenoxids bilden die beiden Methylengruppen zwischen der Phenylgruppe und der Hydroxygruppe.

C → D: Ersatz der Hydroxygruppe durch Brom

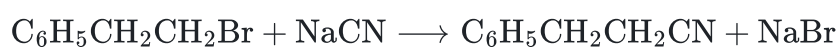
Phosphortribromid wandelt den primären Alkohol in das entsprechende Bromid um:



Somit ist **D** (2-Bromethyl)benzol.

D → E: Substitution durch Cyanid

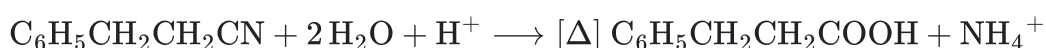
Das Cyanidion greift über sein Kohlenstoffatom an und verdrängt Bromid in einer S_N2 -Reaktion:



Dadurch wird die Seitenkette um ein Kohlenstoffatom verlängert. Daher ist **E** 3-Phenylpropannitril.

E → F: saure Hydrolyse des Nitrils

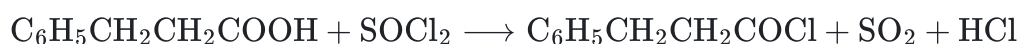
Beim Erhitzen mit wässriger Schwefelsäure wird das Nitril zu einer Carbonsäure hydrolysiert. Die ausgeglichene Netto-Ionengleichung lautet:



Das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe wird zum Kohlenstoffatom der Carboxygruppe, während der Stickstoff in der sauren Lösung als **Ammonium**, SMILES [NH4+], vorliegt. Somit ist **F** 3-Phenylpropansäure.

F → G: Bildung des Carbonsäurechlorids

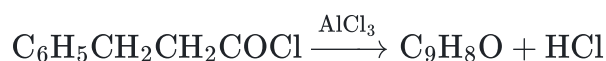
Thionylchlorid wandelt die Carbonsäure in ihr Carbonsäurechlorid um:



Somit ist **G** 3-Phenylpropanoylchlorid.

G → H: intramolekulare Friedel–Crafts–Acylierung

Aluminiumchlorid aktiviert das Carbonsäurechlorid. Der aromatische Ring bildet an einer Position ortho zur vorhandenen Seitenkette eine Bindung zum Acylkohlenstoffatom, wodurch sich ein Fünfring schließt:

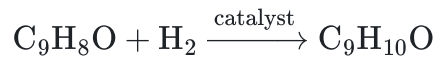


Der neue Ring umfasst das Carbonylkohlenstoffatom, die beiden Methylenkohlenstoffatome und zwei benachbarte aromatische Kohlenstoffatome. Sein Carbonylkohlenstoffatom liegt unmittelbar neben einem aromatischen Kohlenstoffatom an der Ringverknüpfungsstelle, wodurch **H** als **Indan-1-on** identifiziert wird.

Die beiden verfügbaren ortho-Positionen sind äquivalent und ergeben dasselbe Produkt.

H → I: Reduktion des Ketons

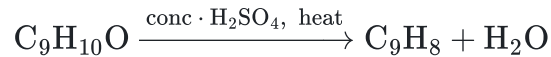
Durch katalytische Hydrierung wird die Carbonylgruppe zu einem sekundären Alkohol reduziert:



Daher ist **I Indan-1-ol**. Das Kohlenstoffatom, das die Hydroxygruppe trägt, ist stereogen. Bei Verwendung eines achiralen Katalysators liefert die Hydrierung von beiden Seiten der Carbonylgruppe die beiden Enantiomere in gleichen Mengen.

I → Inden: Dehydratisierung

Beim Erhitzen von Indan-1-ol mit konzentrierter Schwefelsäure wird Wasser abgespalten:



Die Hydroxygruppe wird vom Kohlenstoffatom 1 und ein Wasserstoffatom vom benachbarten Methylenkohlenstoffatom abgespalten, wodurch die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 entsteht. Dabei bildet sich die in der Aufgabe gezeigte Indenstruktur.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 5: Fragen zur organischen Chemie: Chlorierung, Alkohole, Aldohexosen, C₄H₈-Isomere, Lecithin, Citratzyklus, NAD⁺

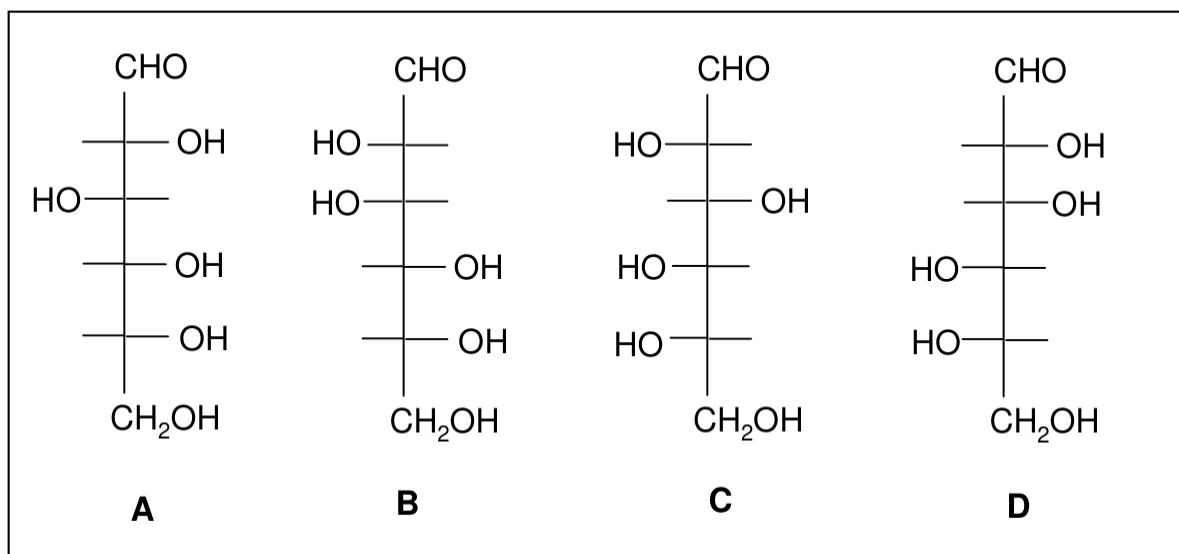
5.1 Welches Verhältnis von primären / sekundären / tertiären Produkten ist bei der Hochtemperaturchlorierung von Methylbutan statistisch zu erwarten? Nehmen Sie an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution für alle C-H-Bindungen gleich ist.

5.2 Welche der folgenden Alkohole: Pentan-1-ol, Pentan-2-ol und 2-Methylbutan-2-ol reagieren mit den nachstehend aufgeführten Reagenzien?

1) kalte, konzentrierte Schwefelsäure; 2) CrO₃ / H₂SO₄; 3) ZnCl₂ / HCl; 4) I₂ / NaOH

5.3 Welche der folgenden Aldohexosestrukturen bilden:

1) Enantiomerenpaare, 2) Diastereomerenpaare?



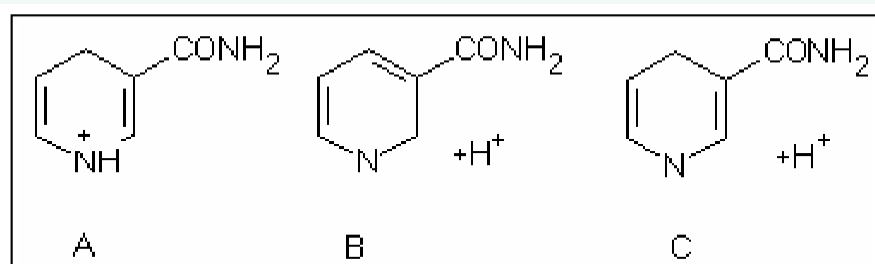
5.4 Zwei Kohlenwasserstoffverbindungen mit derselben Summenformel, C_4H_8 , reagieren in Gegenwart eines Platinkatalysators leicht mit Wasserstoff. Bei der Ozonolyse entsteht in beiden Fällen ausschließlich Ethanal (Acetaldehyd). Die ^1H -NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen zwei Arten von Protonen im Verhältnis 3 zu 1. Zeichnen Sie die Strukturen der beschriebenen Verbindungen.

5.5 Wählen Sie aus der nachstehenden Gruppe diejenigen Bestandteile aus, die bei der vollständigen Hydrolyse von Lecithin (einem Phospholipid) erhalten werden können: Serin, Phosphorsäure, Sphingosin, Cholin, Glycerin, myo-Inositol, Phosphatidsäure und Fettsäuren).

5.6 Welche der folgenden Carbonsäuren können im Tricarbonsäurezyklus (Krebs-Citratzyklus) gebildet werden:

Maleinsäure (cis-Butendisäure), Mandelsäure (α -Hydroxyphenylelessigsäure), Äpfelsäure (2-Hydroxybutendisäure), Tricarallylsäure (Propan-1,2,3-tricarbonsäure), Oxalessigsäure (2-Oxobutendisäure), Ketoglutarensäure (2-Oxopentendisäure), Fumarsäure (trans-Butendisäure) und Acetessigsäure (3-Oxobutansäure).

5.7 In welche Struktur wird der Nicotinamidrest (Teil) von NAD^+ bei der Aufnahme von Wasserstoff unter Bildung von $NADH$ umgewandelt (A, B oder C)?



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 5.1:** Primäre : sekundäre : tertiäre Monochlorierungsprodukte = $9 : 2 : 1$, entsprechend 75.0%, 16.7% und 8.33%.
- 5.2:** Die Ergebnisse sind:

Alkohol	1) Kalte, konzentrierte H_2SO_4	2) CrO_3/H_2SO_4	3) $ZnCl_2/HCl$, übliche Lucas-Probe bei Raumtemperatur	4) $I_2/NaOH$
Pentan-1-ol CCCCCO	Reagiert	Reagiert	Keine beobachtbare Reaktion innerhalb der üblichen Prüfzeit; reagiert beim Erhitzen	Negativ
Pentan-2-ol CC(O)CCC	Reagiert	Reagiert	Reagiert langsamer	Positiv
2-Methylbutan-2-ol CC(C)(O)C	Reagiert	Keine normale Oxidation	Reagiert rasch	Negativ

Alkohol	1) Kalte, konzentrierte H_2SO_4	2) $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	3) ZnCl_2/HCl , übliche Lucas-Probe bei Raumtemperatur	4) I_2/NaOH
(C)CC				

- **5.3:** Enantiomerenpaare: **A–C und B–D**. Diastereomerenpaare: **A–B, A–D, B–C und C–D**.
- **5.4:** **cis-(Z)-But-2-en** $\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}$ und **trans-(E)-But-2-en** $\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{C}$.
- **5.5:** **Phosphorsäure** $\text{OP}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$, **Cholin** $\text{C}[\text{N}^+](\text{C})(\text{C})\text{CCO}$, **Glycerin** $\text{OCC}(\text{O})\text{CO}$ und **Fettsäuren** $[\ast]\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Dabei bezeichnet $[\ast]$ einen nicht näher bestimmten Kohlenwasserstoffrest einer Fettsäure.
- **5.6:** **L-(S)-Äpfelsäure** $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, **Oxalessigsäure** $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, **2-Oxoglutarinsäure** $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$ und **Fumarsäure** $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$.
- **5.7:** **C**, der **1,4-Dihydronicotinamidrest von NADH**, $[\ast]\text{N1C}=\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{N})\text{CC}=\text{C1}$. Dabei steht $[\ast]$ für den unveränderten Substituenten, der den Ringstickstoff mit dem übrigen Cofaktor verbindet.

Lösung

5.1 — Statistische Chlorierung

Methylbutan ist **2-Methylbutan**, $\text{CC}(\text{C})\text{CC}$, mit der Halbstrukturformel $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

Bei gleicher Substitutionsgeschwindigkeit für jede C–H-Bindung ist die Wahrscheinlichkeit einer Substitution an einer bestimmten Art von Kohlenstoffatom proportional zur Anzahl der an diese Art von Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome.

Kohlenstoffumgebung	Anzahl der gebundenen Wasserstoffatome	Produktklasse
Drei Methylgruppen	$3 \times 3 = 9$	Primär
Eine Methylengruppe	2	Sekundär
Eine Methingruppe	1	Tertiär
Insgesamt	12	

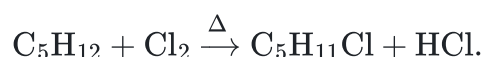
Daher gilt:

$$n(1^\circ) : n(2^\circ) : n(3^\circ) = 9 : 2 : 1.$$

Die entsprechenden Anteile sind

$$\frac{9}{12} = 75.0\%, \quad \frac{2}{12} = 16.7\%, \quad \frac{1}{12} = 8.33\%.$$

Die ausgeglichene Gleichung der Monochlorierung lautet



Chlor hat den SMILES-Code ClCl ; Chlorwasserstoff hat den SMILES-Code Cl .

Es gibt vier konstitutionsisomere Monochlorierungsprodukte:

Produkt	SMILES	Statistisches Gewicht
Racemisches 1-Chlor-2-methylbutan	<chem>C1C[C@H](C)CC</chem> und <chem>C1C[C@@H](C)CC</chem>	6
1-Chlor-3-methylbutan	<chem>C1CCC(C)C</chem>	3
Racemisches 2-Chlor-3-methylbutan	<chem>C[C@H](C1)C(C)C</chem> und <chem>C[C@@H](C1)C(C)C</chem>	2
2-Chlor-2-methylbutan	<chem>CC(C1)(C)CC</chem>	1

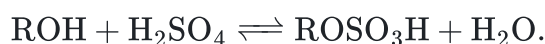
Auf die beiden primären Produkte entfallen zusammen $6 + 3 = 9$ Wasserstoffatome. Die Enantiomere innerhalb jedes racemischen Produkts haben gleiche statistische Ausbeuten.

5.2 — Reaktionen der Alkohole

Die drei Alkohole sind in der angegebenen Reihenfolge primär, sekundär und tertiär. Ihr unterschiedliches Oxidations- und Substitutionsverhalten ergibt sich aus dem Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms, das die Hydroxygruppe trägt.

1) Kalte, konzentrierte Schwefelsäure

Alle drei Alkohole reagieren mit Schwefelsäure, OS(=O)(=O)O. Protonierung und die Bildung von Alkylhydrogensulfaten sind möglich:

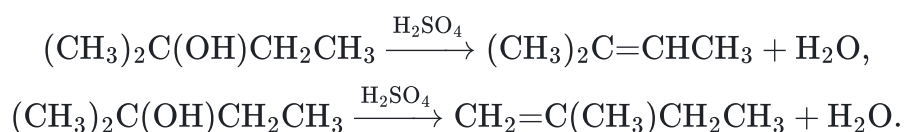


Wasser hat den SMILES-Code o.

Für die drei Alkohole lauten die entsprechenden Sulfatesterstrukturen:

Vom Alkohol abgeleiteter Sulfatester	SMILES
Pentylhydrogensulfat	<chem>CCCCCOS(=O)(=O)O</chem>
Pentan-2-ylhydrogensulfat	<chem>CC(OS(=O)(=O)O)CCC</chem>
2-Methylbutan-2-ylhydrogensulfat	<chem>CC(C)(OS(=O)(=O)O)CC</chem>

Diese Strukturen bedeuten nicht, dass bei jeder Säurekonzentration und Temperatur ein einzelner Sulfatester das ausschließliche Produkt ist. Insbesondere wird der tertiäre Alkohol auch leicht säurekatalysiert dehydratisiert:

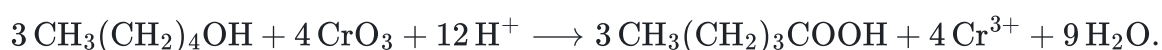


Die Alkene sind **2-Methylbut-2-en**, CC(C)=CC, und **2-Methylbut-1-en**, C=C(C)CC. Somit fällt die qualitative Antwort für alle drei Alkohole positiv aus.

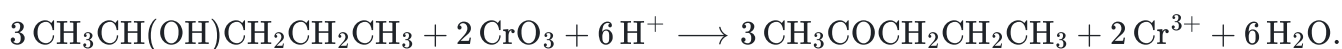
2) Chromtrioxid in Schwefelsäure

Chromtrioxid, O=[Cr](=O)=O, oxidiert unter den üblichen wässrig-sauren Bedingungen die primären und sekundären Alkohole.

Pentan-1-ol wird über **Pentanal**, CCCC=O, zu **Pentansäure**, CCCC(=O)O, oxidiert. Die ausgeglichene Gesamtgleichung in Ionenschreibweise lautet



Pentan-2-ol wird zu **Pentan-2-on**, CC(=O)CCC, oxidiert:

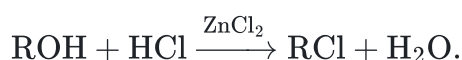


Dabei ist das Wasserstoffion $[\text{H}^+]$ und das Chrom(III)-Ion $[\text{Cr}^{3+}]$; Sulfationen als Zuschauerionen wurden weggelassen.

Der tertiäre Alkohol besitzt kein Wasserstoffatom an seinem hydroxygruppentragenden Kohlenstoffatom. Daher kann er die normale Oxidation eines Alkohols zur Carbonylverbindung nicht ohne Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eingehen.

3) Zinkchlorid und Salzsäure: das Lucas-Reagenz

Zinkchlorid, $[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, fördert den Ersatz der Hydroxygruppe durch Chlorid:



Die entsprechenden Chloride sind:

Ausgangsalkohol	Chloridprodukt	SMILES
Pentan-1-ol	1-Chlorpentan	<chem>CCCCC1</chem>
Pentan-2-ol	2-Chlorpentan	<chem>CC(Cl)CCC</chem>
2-Methylbutan-2-ol	2-Chlor-2-methylbutan	<chem>CC(Cl)(C)CC</chem>

Der tertiäre Alkohol reagiert rasch, da die Bildung eines tertiären Carbokations relativ günstig ist. Der sekundäre Alkohol reagiert langsamer. Der primäre Alkohol ergibt bei Raumtemperatur nicht die übliche positive Lucas-Probe; seine Substitution verläuft wesentlich langsamer und lässt sich durch Erhitzen erreichen.

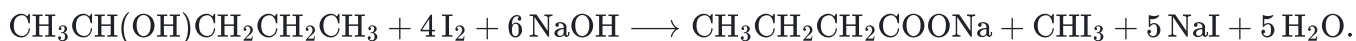
Die Aufgabe gibt für Pentan-2-ol keine Konfiguration vor; daher bleibt diese Stereochemie in den SMILES-Codes seiner Derivate unbestimmt.

4) Iod und Natriumhydroxid: die Iodoformreaktion

Iod, I_2 , und Natriumhydroxid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, ergeben mit einem Methylketon oder einem Alkohol, der zu einem solchen oxidiert werden kann, eine positive Iodoformreaktion.

Nur Pentan-2-ol besitzt die erforderliche CH_3CH(OH)--Gruppe. Es bildet zunächst Pentan-2-on; durch Iodierung und Spaltung entstehen anschließend **Iodoform**, IC(I)I, und **Natriumbutanoat**, CCCC(=O)[O-] \cdot [Na+].

Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



Natriumiodid hat den SMILES-Code $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

Ein positiver Nachweis zeigt sich durch einen gelben Iodoformniederschlag. Pentan-1-ol besitzt nicht das erforderliche Kohlenstoffgerüst, und der tertiäre Alkohol kann die notwendige Oxidation zu einem Methylketon nicht eingehen.

5.3 — Enantiomere und Diastereomere

Lesen Sie jede Fischer-Projektion vom Aldehydende aus und notieren Sie die Positionen der Hydroxygruppen an C2, C3, C4 und C5. Horizontale Bindungen in der Fischer-Projektion zeigen zum Betrachter hin; vertikale Bindungen zeigen von ihm weg.

Struktur	Positionen der Hydroxygruppen, C2 bis C5	Identität	Stereochemischer SMILES-Code der offenkettigen Form
A	Rechts, links, rechts, rechts	D-Glucose	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
B	Links, links, rechts, rechts	D-Mannose	<chem>O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
C	Links, rechts, links, links	L-Glucose	<chem>O=C[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO</chem>
D	Rechts, rechts, links, links	L-Mannose	<chem>O=C[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO</chem>

Enantiomere haben an **jedem** stereogenen Zentrum entgegengesetzte Konfigurationen.

Dementsprechend gilt:

Enantiomere: A–C und B–D.

Diastereomere unterscheiden sich an einigen, aber nicht allen stereogenen Zentren:

Diastereomere: A–B, \ A–D, \ B–C, \ C–D.

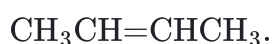
Genauer gesagt unterscheiden sich A–B und C–D nur an C2 und sind **C2-Epimere**. A–D und B–C unterscheiden sich an C3, C4 und C5.

5.4 – Identifizierung der beiden Kohlenwasserstoffe

Aus der Summenformel ergibt sich ein Doppelbindungsäquivalent:

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

Hydrierung und Ozonolyse zeigen, dass diese Ungesättigtheit auf eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung zurückgeht. Da die Ozonolyse nur **Ethanal**, CC=O, liefert, muss jedes Doppelbindungskohlenstoffatom eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom tragen. Die Verknüpfung der Atome ist daher

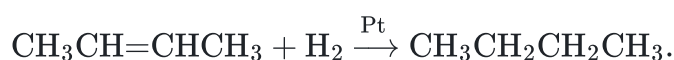


Bei dieser Verknüpfung gibt es zwei geometrische Isomere:

- **cis-(Z)-But-2-en**, C/C=C\C: Zeichnen Sie die beiden Methylgruppen auf **derselben Seite** der Doppelbindung.
- **trans-(E)-But-2-en**, C/C=C/C: Zeichnen Sie die beiden Methylgruppen auf **gegenüberliegenden Seiten** der Doppelbindung.

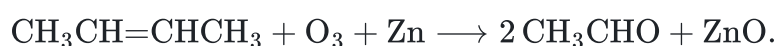
In jeder Zeichnung trägt jedes Alkenkohlenstoffatom außerdem ein Wasserstoffatom.

Beide Verbindungen werden zu **Butan**, CCCC, hydriert:



Wasserstoff hat den SMILES-Code [H][H]; Platin wird durch [Pt] dargestellt.

Beispielsweise lässt sich ihre Ozonolyse bei reduktiver Aufarbeitung mit Zink wie folgt schreiben:



Die zusätzlichen Spezies sind Ozon, $[O-][O+]=O$; Zink, $[Zn]$; und Zinkoxid, $[Zn+2] \cdot [O-2]$.

In beiden Isomeren sind aufgrund der Symmetrie die beiden Methylgruppen untereinander und die beiden Alkenwasserstoffatome untereinander äquivalent. Die durch Integration bestimmten Protonenzahlen stehen daher im Verhältnis

$$6 : 2 = \boxed{3 : 1},$$

wie gefordert.

5.5 — Vollständige Hydrolyse von Lecithin

Mit Lecithin ist hier **Phosphatidylcholin** gemeint. Es enthält ein Glyceringerüst, zwei Fettsäureestergruppen und einen Phosphatdiester, der Glycerin mit Cholin verbindet.

Ein allgemeiner SMILES-Code für die Verknüpfung der Atome lautet C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OCC(OC(=O)[* : 2])COC(=O)[* : 1].

Die nummerierten Platzhalter stehen für die beiden nicht näher bestimmten Kohlenwasserstoffreste. Die Stereochemie des Glycerins ist für die Identifizierung der Produkte der vollständigen Hydrolyse unerheblich.

Bei der vollständigen Hydrolyse werden die beiden Carbonsäureesterbindungen und beide Phosphatesterbindungen gespalten. Folglich liefert ein Mol Lecithin:

Bestandteil	Stoffmenge pro Mol Lecithin
Glycerin	1 mol
Fettsäuren	2 mol
Phosphorsäure	1 mol
Cholin	1 mol

Bezeichnet man das neutrale zwitterionische Phosphatidylcholin als PC, so lautet eine ausgeglichene Gleichung der sauren Hydrolyse



Das Proton auf der linken Seite berücksichtigt die Ladung des Cholin-kations, wenn das phosphorhaltige Produkt als neutrale Phosphorsäure geschrieben wird.

Phosphatidsäure, mit dem allgemeinen SMILES-Code der neutralen Säure O=P(O)(O)OCC(OC(=O)[* : 2])COC(=O)[* : 1], kann bei partieller Hydrolyse entstehen. Sie enthält noch Esterbindungen und ist daher kein Endprodukt der **vollständigen** Hydrolyse.

5.6 — Säuren des Citratzyklus

Vier der aufgeführten Säuren entsprechen Zwischenprodukten des Zyklus:

Ausgewählte Säure	Begründung
L-(S)-Äpfelsäure	Ihre konjugierte Base, L-Malat, entsteht durch stereospezifische Hydratisierung von Fumarat.
Oxallessigsäure	Oxalacetat entsteht durch Oxidation von Malat und wird am Ende des Zyklus regeneriert.
2-Oxoglutarinsäure	Auch als α -Ketoglutarinsäure bezeichnet; sie ist das 2-Oxodicarbonsäure-Zwischenprodukt des Zyklus mit fünf Kohlenstoffatomen.

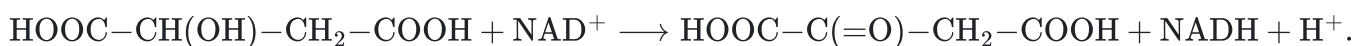
Ausgewählte Säure	Begründung
Fumarsäure	Ihre konjugierte Base, Fumarat, ist das trans-ungesättigte Dicarboxylat des Zyklus.

Verwendet man beispielsweise die Säureformen zur Darstellung ihrer Kohlenstoffgerüste, so lautet die Hydratisierung



wobei das Substrat trans-konfiguriert ist und das Produkt die L-(S)-Konfiguration besitzt.

Die anschließende Oxidation lautet



Die übrigen Auswahlmöglichkeiten werden aus folgenden Gründen ausgeschlossen:

Ausgeschlossene Säure	SMILES	Begründung
Maleinsäure	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>	Sie besitzt cis-Geometrie; der Zyklus enthält trans-Fumarat.
Mandelsäure	<chem>O=C(O)C(O)c1ccccc1</chem>	Diese aromatische Hydroxysäure ist kein Zwischenprodukt des Zyklus.
Tricarballysäure	<chem>O=C(O)CC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	Sie ist kein Zwischenprodukt des Zyklus; im Gegensatz zu Citronensäure fehlt ihr die Hydroxygruppe.
Acetessigsäure	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	Sie gehört zum Ketonkörperstoffwechsel und ist kein Zwischenprodukt des Zyklus selbst.

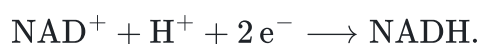
Zum Vergleich: **Citronensäure** hat den SMILES-Code O=C(O)CC(O)(CC(=O)O)C(=O)O.

5.7 — Reduktion des Nicotinamidrings

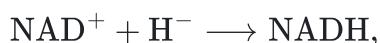
Die richtige Struktur ist **C**.

Nummerieren Sie den Ringstickstoff des Nicotinamids als Position 1. Bei der Reduktion wird ein **Hydridäquivalent** — ein Wasserstoffkern zusammen mit zwei Elektronen — auf **C4**, das dem Stickstoff gegenüberliegende Kohlenstoffatom, übertragen.

Die ausgeglichene Reduktionshalbreaktion lautet



Gleichwertig lässt sich die Hydridübertragung formal wie folgt bilanzieren:



wobei Hydrid den SMILES-Code [H-] hat; diese Schreibweise impliziert kein freies Hydridion in wässriger Lösung.

Die relevanten Ringstrukturen sind:

Zustand	SMILES-Code des Nicotinamidrests
Oxidierter Pyridiniumrest von NAD^+	<chem>[*][n+]1cc(C(=O)N)ccc1</chem>
Reduzierter 1,4-Dihydronicotinamidrest von NADH	<chem>[*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1</chem>

Dabei steht [*] für die unveränderte Ribosylverknüpfung mit dem übrigen Cofaktor.

Die Hydridaddition und die Umlagerung der π -Elektronen des Rings neutralisieren den Stickstoff. C4 wird zu einem Methylenkohlenstoffatom, und die verbleibenden Doppelbindungen sind C2=C3 und C5=C6. Genau diese Merkmale sind in **C** dargestellt.

Bei einer Substratdehydrierung, wie der obigen Malatoxidation, wird das zweite Wasserstoffatom als H^+ an das Medium abgegeben; dies erklärt das neben C eingezeichnete Proton. Struktur A zeigt stattdessen einen protonierten, positiv geladenen Stickstoff; B weist die falsche Anordnung der Doppelbindungen auf.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.