

IChO 1989

Theorieaufgaben und Lösungen · Halle, Deutsche Demokratische Republik · 6

Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1989/

Aufgabe 1: Löslichkeitsprodukt von Kupfer(II)-iodat durch iodometrische Titration

Zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Kupfer(II)-iodat, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, durch iodometrische Titration in saurer Lösung (25 °C) werden 30.00 cm³ einer 0.100-molaren Natriumthiosulfatlösung benötigt, um 20.00 cm³ einer gesättigten wässrigen Lösung von $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ zu titrieren.

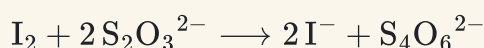
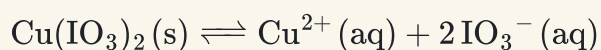
1.1 Geben Sie die Abfolge der ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die oben beschriebenen Reaktionen an.

1.2 Berechnen Sie die Anfangskonzentration von Cu^{2+} und das Löslichkeitsprodukt von Kupfer(II)-iodat. Aktivitätskoeffizienten können vernachlässigt werden.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• **1.1**



• **1.2**

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}$$

Das entsprechende Konzentrationsprodukt beträgt $6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.

Lösung

1.1

Beim Lösen von Kupfer(II)-iodat entstehen pro Formeleinheit ein Kupfer(II)-Ion und zwei Iodat-Ionen, wie das erste der oben angegebenen Gleichgewichte zeigt.

Für die iodometrische Bestimmung wird der angesäuerten Probe Iodid im Überschuss zugesetzt. **Beide gelösten Bestandteile setzen Iod frei:**

- Iodat oxidiert Iodid in saurer Lösung. Pro Mol Iodat entstehen drei Mol Iod.
- Auch Kupfer(II) oxidiert Iodid. Kupfer(II) wird zu Kupfer(I) reduziert, das als Kupfer(I)-iodid ausfällt. Pro Mol Kupfer(II) entsteht ein halbes Mol Iod.

Das freigesetzte Iod wird anschließend mit Thiosulfat titriert. Iod wird zu Iodid reduziert, während Thiosulfat zu Tetrathionat oxidiert wird. Pro Mol Iod werden zwei Mol Thiosulfat verbraucht.

Die in diesen Gleichungen verwendeten Spezies haben die folgenden Namen und SMILES. Die Darstellungen der Salze zeigen die einzelnen Ionen ohne Bindungen zwischen ihnen; SMILES beschreiben weder ihre Kristallgitter noch ihre Hydratation in wässriger Lösung.

Spezies	SMILES
Kupfer(II)-iodat	[Cu+2] . [O-] I(=O)=O . [O-] I(=O)=O
Kupfer(II)-Ionen	[Cu+2]
Iodat-Ionen	[O-] I(=O)=O
Iodid-Ionen	[I-]
Wasserstoff-Ionen (Protonen)	[H+]
Iod	II
Wasser	O
Kupfer(I)-iodid	[Cu+] . [I-]
Thiosulfat-Ionen	[O-] S(=O)(=O) [S-]
Tetrathionat-Ionen	[O-] S(=O)(=O) SSS(=O)(=O) [O-]
Natriumthiosulfat	[Na+] . [Na+] . [O-] S(=O)(=O) [S-]

1.2

Es sei s die molare Löslichkeit von Kupfer(II)-iodat in der ursprünglichen gesättigten Lösung. Aus der Stöchiometrie des Lösungsvorgangs folgt

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = s, \quad [\text{IO}_3^-]_0 = 2s.$$

Für jedes Mol gelöstes Kupfer(II)-iodat gilt:

- Die beiden Iodat-Ionen ergeben $2 \times 3 = 6$ Mol Iod, wobei 12 Mol Thiosulfat verbraucht werden.
- Das Kupfer(II)-Ionen ergibt ein weiteres $\frac{1}{2}$ Mol Iod, wobei 1 Mol Thiosulfat verbraucht wird.

Daher gilt

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 13 n(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2).$$

Die verbrauchte Stoffmenge an Thiosulfat beträgt

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(30.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Somit enthält das ursprüngliche Aliquot von 20.00 cm^3

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{3.00 \times 10^{-3}}{13} = 2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Seine anfängliche Kupfer(II)-Konzentration beträgt folglich

$$s = \frac{2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.0115385 \text{ mol dm}^{-3},$$

also

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit dem ungerundeten Wert ergibt sich

$$[\text{IO}_3^-]_0 = 2s = 0.0230769 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Das Löslichkeitsprodukt auf Konzentrationsbasis ist

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{IO}_3^-]_0^2 = s(2s)^2 = 4s^3,$$

woraus sich ergibt

$$4(0.0115385)^3 = 6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}.$$

Wenn die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt und die Konzentrationen auf die Standardkonzentration $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ normiert werden, beträgt das dimensionslose Löslichkeitsprodukt daher

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Synthesegas: Kompressionsarbeit und das CO-Konvertierungsgleichgewicht

Ein Gasgemisch, das hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff enthält, wird durch die Reaktion von Alkanen mit Wasserdampf hergestellt:



2.1 Stellen Sie mithilfe der Gleichungen (1) und (2) eine Gesamtreaktion (3) auf, sodass die gesamte Enthalpieänderung null beträgt.

2.2 Die Synthese von Methanol aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff erfolgt entweder

a) in zwei Schritten, wobei das Ausgangsgemisch gemäß Gleichung (3) von $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ auf $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ komprimiert wird und das daraus entstehende Produktgemisch anschließend nochmals von $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ auf $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ komprimiert wird

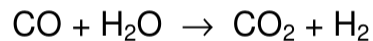
oder

b) in einem Schritt, wobei das Produktgemisch gemäß Gleichung (3) von $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ auf $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ komprimiert wird.

Berechnen Sie die Kompressionsarbeit W_a für die zweistufige Reaktion für 100 cm^3 Ausgangsgemisch und berechnen Sie die Differenz der Kompressionsarbeiten zwischen den Reaktionen 1 und 2.

Nehmen Sie für die Berechnungen einen vollständigen Umsatz bei konstantem Druck an. Die Temperatur bleibt konstant bei 500 K ; ideales Gasverhalten wird vorausgesetzt.

Zur Herstellung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese wird ein Gemisch aus 40.0 mol CO und $40.0 \text{ mol Wasserstoff}$, $18.0 \text{ mol Kohlenstoffdioxid}$ und $2.0 \text{ mol Stickstoff}$ in einem Reaktor mit $200.0 \text{ mol Wasserdampf}$ in Kontakt gebracht, wobei sich das Konvertierungsgleichgewicht einstellt.

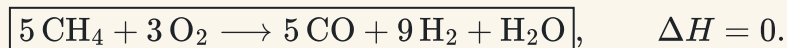


2.3 Berechnen Sie die Stoffmenge jedes Gases, das den Reaktor verlässt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

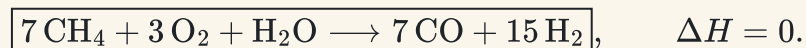
Antworten

- **2.1 — Bei Verwendung der Enthalpien genau wie abgedruckt:**



Dies entspricht $6(1) - (2)$ und erfordert die Umkehrung von Reaktion (2). Mit den abgedruckten positiven Werten hat keine von null verschiedene Kombination beider Reaktionen **in Vorwärtsrichtung** die Enthalpie null.

Falls in Gleichung (1) $\Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$ gemeint war:



- **2.2 — Reversible isotherme Kompression, wobei dem Gas zugeführte Arbeit positiv gezählt wird:**

Interpretation der Enthalpien	W_a	W_b	Einsparung, $W_b - W_a$
Werte wie abgedruckt	47.0 J	76.8 J	29.8 J
Falls $\Delta H_1 = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$	47.9 J	81.9 J	34.0 J

- **2.3 — Aus den gegebenen Daten lässt sich keine zahlenmäßige Zusammensetzung bestimmen:** Es fehlt eine Gleichgewichtskonstante oder eine gleichwertige Angabe. Wenn x mol in Vorwärtsrichtung umgesetzt werden,

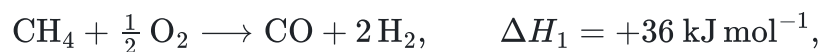
$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= (40.0 - x) \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2} &= (40.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{CO}_2} &= (18.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{N}_2} &= 2.0 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= (200.0 - x) \text{ mol}. \end{aligned}$$

Lösung

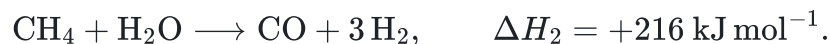
Die hier verwendeten Molekülnamen und SMILES sind: Methan C; molekularer Sauerstoff O=O; Kohlenstoffmonoxid [C-]#[O+]; Wasserstoff [H][H]; Wasser, einschließlich Wasserdampf, O; Methanol CO; Kohlenstoffdioxid O=C=O; Stickstoff N#N; und Ammoniak N.

2.1

Die angegebenen Reaktionen lauten



und

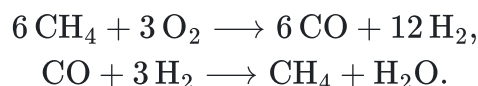


Damit eine Linearkombination $a(1) + b(2)$ die Enthalpie null hat, muss gelten:

$$36a + 216b = 0.$$

Somit gilt $a = -6b$: Die beiden Koeffizienten müssen entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Wählt man $a = 6$ und $b = -1$, multipliziert man Reaktion (1) mit sechs und kehrt Reaktion (2) um:



Addition und Kürzen ergeben



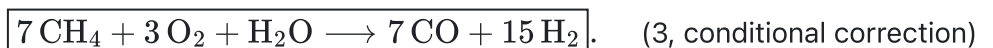
Die zugehörige Enthalpie ist

$$\Delta H = 6(36) - 216 = 0.$$

Falls die erste Enthalpie **negativ** gemeint war, liefern stattdessen sechs in Vorwärtsrichtung ablaufende Partialoxidationsreaktionen die Wärme für eine in Vorwärtsrichtung ablaufende Dampfreformierungsreaktion:

$$6(-36) + 216 = 0.$$

Dann ergibt $6(1) + (2)$



2.2

Die Methanolbildung lautet



Der Vergleich der Kompressionen bezieht sich ausdrücklich auf die Edukt- und Produktgemische von Reaktion (3). Dementsprechend gilt:

- Bei Weg (a) werden die Edukte auf 3×10^6 Pa komprimiert, Reaktion (3) wird bei diesem Druck vollständig durchgeführt, und anschließend werden ihre Produkte auf 6×10^6 Pa komprimiert.
- Bei Weg (b) wird Reaktion (3) beim Anfangsdruck vollständig durchgeführt, und anschließend werden ihre Produkte direkt auf 6×10^6 Pa komprimiert.

Beide Wege werden für dieselbe anfängliche Eduktmenge mit einem Volumen von 100 cm^3 verglichen.

Bei der reversiblen isothermen Kompression eines idealen Gases beträgt die zugeführte Arbeit

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right).$$

Sei n_0 die anfängliche Stoffmenge und $r = n_{\text{products}}/n_0$ das Stoffmengenverhältnis bei vollständigem Ablauf von Reaktion (3). Aus dem Anfangszustand folgt

$$n_0 RT = p_0 V_0 = (0.1 \times 10^6 \text{ Pa})(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 10 \text{ J}.$$

Die angegebene Temperatur muss daher nicht gesondert eingesetzt werden.

Für Weg (a) gilt

$$\begin{aligned} W_a &= n_0 RT \ln \left(\frac{3 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) + r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{3 \times 10^6} \right) \\ &= (10 \text{ J}) [\ln 30 + r \ln 2]. \end{aligned}$$

Für Weg (b) gilt

$$W_b = r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) = (10 \text{ J}) r \ln 60.$$

Daher gilt

$$\boxed{W_b - W_a = (10 \text{ J})(r - 1) \ln 30}.$$

Weg (a) spart Arbeit, da bei der ersten Kompression eine geringere Stoffmenge komprimiert wird.

Mit den **abgedruckten Enthalpien** werden in Reaktion (3) $5 + 3 = 8$ Mol Edukte in $5 + 9 + 1 = 15$ Mol Produkte umgewandelt, sodass

$$r = \frac{15}{8}.$$

Folglich gilt

$$W_a = 10 \left[\ln 30 + \frac{15}{8} \ln 2 \right] \text{ J} = \boxed{47.0 \text{ J}},$$

$$W_b = 10 \left(\frac{15}{8} \right) \ln 60 \text{ J} = 76.8 \text{ J},$$

$$\boxed{W_b - W_a = 29.8 \text{ J}}.$$

Mit dem **unter Vorbehalt angenommenen negativen Vorzeichen für ΔH_1** werden in Reaktion (3) $7 + 3 + 1 = 11$ Mol in $7 + 15 = 22$ Mol umgewandelt, woraus sich $r = 2$ ergibt. Somit gilt

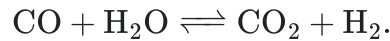
$$\boxed{W_a = 10 [\ln 30 + 2 \ln 2] \text{ J} = 47.9 \text{ J}},$$

$$W_b = 20 \ln 60 \text{ J} = 81.9 \text{ J}, \quad \boxed{W_b - W_a = 34.0 \text{ J}}.$$

Dies sind die Kompressorarbeiten; sie enthalten nicht die Expansionsarbeit während der chemischen Reaktion bei konstantem Druck.

2.3

Das Wassergas-Shift-Gleichgewicht lautet



Es sollen x mol in Vorwärtsrichtung reagieren. Aus der Stöchiometrie ergibt sich:

Gas	Anfängliche Stoffmenge / mol	Änderung / mol	Stoffmenge am Austritt / mol
Kohlenstoffmonoxid, CO	40.0	$-x$	$40.0 - x$
Wasserstoff, H ₂	40.0	$+x$	$40.0 + x$
Kohlenstoffdioxid, CO ₂	18.0	$+x$	$18.0 + x$
Stickstoff, N ₂	2.0	0	2.0
Wasserdampf, H ₂ O	200.0	$-x$	$200.0 - x$

Die Stickstoffmenge bleibt unverändert. Die gesamte Gasstoffmenge bleibt bei 300.0 mol, da die Reaktion insgesamt keine Änderung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe bewirkt.

Für ideale Gase lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(18.0 + x)(40.0 + x)}{(40.0 - x)(200.0 - x)}.$$

Der Gesamtdruck kürzt sich heraus. Gleichwertig dazu gilt

$$(1 - K_p)x^2 + (58.0 + 240.0K_p)x + 720.0 - 8000.0K_p = 0.$$

Ein vorgegebener Wert für K_p würde die physikalisch zulässige Lösung bestimmen, wobei für eine endliche positive Gleichgewichtskonstante

$$-18.0 < x < 40.0$$

gilt. Ein negatives x würde einen Nettoumsatz in Rückwärtsrichtung bedeuten.

Die **Aufgabe gibt jedoch weder K_p noch gleichwertige Daten an, aus denen sich diese Konstante berechnen ließe**. Der anfängliche Reaktionsquotient

$$Q_{p,0} = \frac{18.0 \times 40.0}{40.0 \times 200.0} = 0.0900,$$

legt die Gleichgewichtskonstante nicht fest. Daher lassen sich die Stoffmengen am Austritt nur in der oben angegebenen parametrisierten Form angeben. Die Annahme eines vollständigen Umsatzes in 2.2 legt dieses gesondert vorgegebene Gleichgewicht nicht fest.

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

Aufgabe 3: Entfernung von Schwefeldioxid aus Kraftwerksrauchgasen

Schwefeldioxid wird aus den Abgasen von Kohlekraftwerken durch Waschen mit wässrigen Suspensionen von Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid entfernt. Der dabei entstehende Rückstand wird gewonnen.

3.1 Geben Sie alle Reaktionen als ausgeglichene Reaktionsgleichungen an.

3.2 Wie viele Kilogramm Calciumcarbonat werden täglich verbraucht, um 95 % des Schwefeldioxids zu entfernen, wenn $10000 \text{ m}^3/\text{h}$ Abgas (auf 0°C und Normaldruck umgerechnet) mit einem Schwefeldioxid-Volumenanteil von 0.15 % behandelt werden? Wie viele Kilogramm Gips werden dabei gewonnen?

3.3 Angenommen, das Schwefeldioxid wird nicht entfernt, verteilt sich gleichmäßig in einem Vorrat an flüssigem Wasser in der Atmosphäre von 5000 m^3 und gelangt vollständig als Regen zur Erde zurück: Welcher pH-Wert des kondensierten Wassers ist zu erwarten?

3.4 Wird zur Absorption eine Natriumsulfitlösung verwendet, können Schwefeldioxid und die Sulfitlösung zurückgewonnen werden. Geben Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen an und nennen Sie mögliche Wege, die Rückgewinnung von Schwefeldioxid aus einer wässrigen Lösung zu erhöhen.

Hinweis:

Die Protolyse von Schwefeldioxid in wässrigen Lösungen lässt sich durch die erste Dissoziationsstufe der schwefligen Säure beschreiben. Die Dissoziationskonstante beträgt $K_{a,1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-2.25}$.

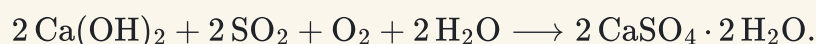
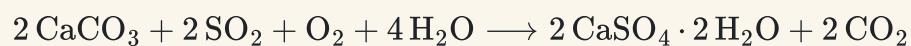
Nehmen Sie ideale Gase und eine konstante Temperatur von 0°C bei Normaldruck an.

$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{CaSO}_4) = 172 \text{ g mol}^{-1}$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1** Bei der Absorption entsteht Calciumsulfit, das oxidiert und als Gips gewonnen wird. Die Gesamtgleichungen lauten



- 3.2** Verbrauchtes Calciumcarbonat: ungefähr $1.53 \times 10^3 \text{ kg}$ **pro Tag**. Gewonnener Gips: ungefähr $2.63 \times 10^3 \text{ kg}$ **pro Tag**.
- 3.3** Für die unbehandelten Emissionen einer Stunde gilt $\text{pH} \approx 3.88$.

• 3.4



Die Absorption verläuft nach rechts, die Regeneration nach links. Erwärmen und Absenken des Schwefeldioxidpartialdrucks fördern die Rückgewinnung. Auch Ansäuern setzt Schwefeldioxid frei; anschließend ist jedoch eine Neutralisation erforderlich, um das Absorptionsmittel wiederherzustellen.

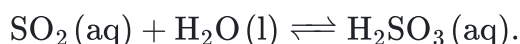
Lösung

Die im Folgenden verwendeten Spezies haben die nachstehenden Namen und SMILES. Bei Salzen geben nicht miteinander verbundene SMILES-Komponenten die Zusammensetzung an; sie beschreiben weder das Kristallgitter noch die Koordination des Wassers im Gips. Schweflige Säure ist die formale wässrige Spezies, die im Dissoziationsmodell der Aufgabe verwendet wird.

Spezies	Name	SMILES
SO ₂	Schwefeldioxid	O=S=O
H ₂ O	Wasser	O
H ₂ SO ₃	Schweflige Säure	OS(=O)O
CaCO ₃	Calciumcarbonat	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid	[Ca+2].[OH-].[OH-]
CaSO ₃	Calciumsulfid	[Ca+2].[O-]S(=O)[O-]
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
O ₂	Sauerstoff	O=O
CaSO ₄	Calciumsulfat	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Gips; Calciumsulfat-Dihydrat	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O
H ₃ O ⁺	Oxoniumion	[OH3+]
HSO ₃ ⁻	Hydrosulfation; Bisulfation	OS(=O)[O-]
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfid	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-]
NaHSO ₃	Natriumhydrosulfid; Natriumbisulfid	[Na+].OS(=O)[O-]

3.1 — Absorption und Gipsbildung

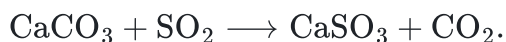
Gelöstes Schwefeldioxid verhält sich wie eine Säure, was formal durch folgende Gleichung dargestellt wird:



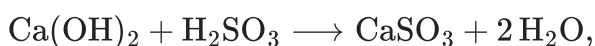
Bei der Neutralisation mit Calciumcarbonat wird Kohlenstoffdioxid freigesetzt:



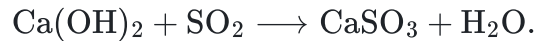
Durch Kombination mit dem formalen Hydratationsschritt ergibt sich



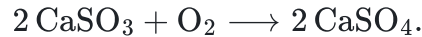
Die Neutralisation mit Calciumhydroxid ergibt



oder, nach Kombination mit der Hydratation,



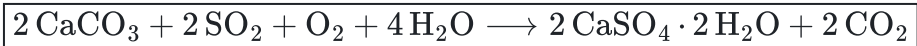
Sauerstoff aus dem Rauchgas oder aus zugeführter Luft oxidiert Calciumsulfid zu Calciumsulfat:



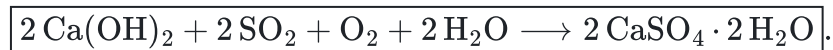
Die Oxidationszahl des Schwefels steigt von +4 auf +6. Der gewonnene wasserhaltige Feststoff ist Gips:



Somit lauten die Gesamtgleichungen



und



3.2 — Täglicher Calciumcarbonatverbrauch und Gipsgewinnung

Bei 0 °C und konventionellem Normaldruck beträgt das molare Volumen eines idealen Gases

$$V_m \approx 22.4 \text{ L mol}^{-1} = 22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

Das pro Stunde eintretende Schwefeldioxidvolumen beträgt

$$\dot{V}_{\text{SO}_2} = (10000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(0.0015) = 15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}.$$

Das pro Tag abgeschiedene Volumen beträgt daher

$$V_{\text{captured}} = (15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(24 \text{ h day}^{-1})(0.95) = 342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Die zugehörige Stoffmenge beträgt

$$n_{\text{captured}} = \frac{342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}}{22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}} = 15.27 \text{ kmol day}^{-1}.$$

Die Gesamtreaktion zeigt, dass ein Mol abgeschiedenes Schwefeldioxid ein Mol Calciumcarbonat verbraucht und ein Mol Gips erzeugt. Daher gilt

$$m_{\text{CaCO}_3} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(100 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx 1.53 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}.$$

Gips ist $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; die angegebene molare Masse von 172 g mol^{-1} gilt für dieses Dihydrat. Somit gilt

$$m_{\text{gypsum}} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(172 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx 2.63 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}.$$

3.3 — pH-Wert des Regenwassers

Legt man die unbehandelten Emissionen **einer Stunde** zugrunde, so gelangen die gesamten 15.0 m^3 Schwefeldioxid in das Wasser:

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{15.0 \text{ m}^3}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 669.6 \text{ mol}.$$

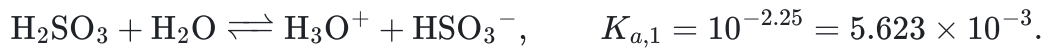
Das Wasservolumen beträgt

$$5000 \text{ m}^3 = 5.000 \times 10^6 \text{ L}.$$

Folglich beträgt die analytische Konzentration des gelösten Schwefeldioxids, ausgedrückt als schweflige Säure,

$$C = \frac{669.6 \text{ mol}}{5.000 \times 10^6 \text{ L}} = 1.339 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Das vorgegebene Dissoziationsgleichgewicht lautet



Unter Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers und unter ausschließlicher Berücksichtigung der vorgegebenen ersten Dissoziationsstufe setzen wir

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-], \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = C - x.$$

Mit den Zahlenwerten der Konzentrationen in mol L^{-1} gilt

$$K_{a,1} = \frac{x^2}{C - x}.$$

Die physikalisch sinnvolle Lösung ist

$$x = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 + 4K_{a,1}C}}{2} = 1.309 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

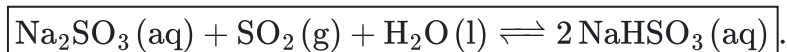
Daher gilt

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 3.88}.$$

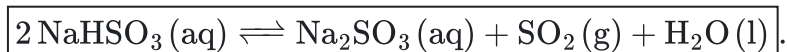
Ungefähr 97.7% durchlaufen die erste Dissoziationsstufe. Somit ist die übliche Näherung für schwache Säuren $x \ll C$ hier nicht geeignet; die quadratische Gleichung muss gelöst werden.

3.4 — Reversible Absorption in Natriumsulfit

Natriumsulfit absorbiert das saure Schwefeldioxid unter Bildung von Natriumhydrogensulfit:



Erwärmen und Entfernen des entstehenden Gases kehren die Absorption um, wobei Natriumsulfit regeneriert wird:



Schwefel verbleibt in der Oxidationsstufe +4, wodurch die Rückgewinnung durch diesen reversiblen Absorptionsprozess möglich ist.

Die folgenden Änderungen erhöhen die Freisetzung von Schwefeldioxid:

- **Temperatur erhöhen.** Erwärmen verringert die Gaslöslichkeit und fördert die Regeneration aus Natriumhydrogensulfit.
- **Schwefeldioxidpartialdruck über der Lösung senken.** Der Betrieb unter Vakuum oder die kontinuierliche Entfernung durch Wasserdampf oder ein Inertgas fördert die Desorption und verschiebt das Regenerationsgleichgewicht zur Produktseite.
- **Lösung ansäuern.** Durch Protonierung wird Hydrogensulfit in gelöstes Schwefeldioxid umgewandelt, das entweichen kann:

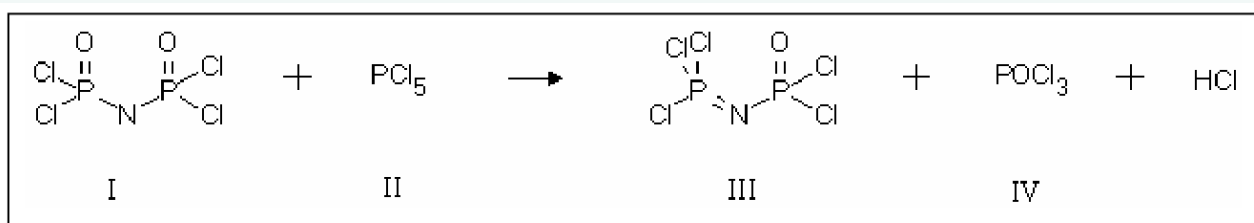


Dabei wird die Alkalinität des Absorptionsmittels verbraucht, sodass eine zusätzliche Neutralisation erforderlich ist, bevor Natriumsulfit wiederverwendet werden kann.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: ^{32}P -markiertes PCl_5 : Reaktionsmechanismus und Löslichkeit von $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

Mit ^{32}P markiertes Phosphorpentachlorid (Halbwertszeit $t_{1/2} = 14.3$ Tage) wird verwendet, um den elektrophilen Angriff eines PCl_4^+ -Kations am Stickstoff oder am Sauerstoff zu untersuchen.



Die Reaktion wird in CCl_4 durchgeführt, und das Lösungsmittel sowie das Produkt **IV** werden abdestilliert. Proben von **III** (das im Destillationskolben zurückbleibt), von **IV** (im Destillat) sowie Proben des Ausgangsstoffs **II** werden durch Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge hydrolysiert. Die gebildeten Phosphationen werden als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Gereinigte Proben der drei Niederschläge werden anschließend in bekannten Wasservolumina gelöst, und ihre Radioaktivität wird gemessen.

4.1 Geben Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Bildung von PCl_5 aus rotem Phosphor an.

4.2 Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die vollständige Hydrolyse der Verbindungen **II** und **III** mit Natriumhydroxid an.

4.3 Wie lange dauert es, bis die anfängliche Radioaktivität auf 10^{-3} des Anfangswerts abgesunken ist?

4.4 Geben Sie zwei alternative Mechanismen für die Reaktion von markiertem PCl_4^- mit dem Anion von **I** an.

4.5 Nach der Hydrolyse weisen die gefällten Magnesiumammoniumphosphate folgende Radioaktivitätswerte auf:

II. 2380 Bq für 128 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

III. 28 Bq für 153 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

IV. 2627 Bq für 142 mg $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

Welche Aussage lässt sich anhand dieser Daten über das von PCl_4^- angegriffene nukleophile Zentrum treffen?

Daten: Für H_3PO_4 : $pK_1 = 2.2$; $pK_2 = 7.2$; $pK_3 = 12.4$

Löslichkeitsprodukt von $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$: $pK_s = 12.6$

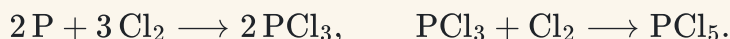
Gleichgewichtskonzentration von $\text{NH}_4^+ = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

4.6 Berechnen Sie die Löslichkeit von $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ bei einem pH-Wert von 10 unter idealisierten Bedingungen (Aktivitätskoeffizienten können vernachlässigt werden).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

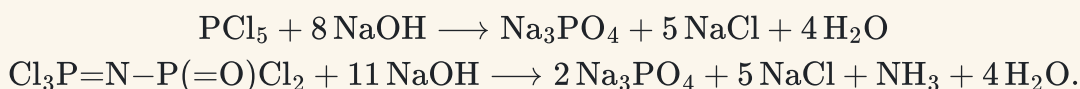
Antworten

- **4.1**



Insgesamt: $2 \text{P} + 5 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{PCl}_5$, mit rotem Phosphor als elementarem Reaktanden.

- **4.2**



- **4.3** $t = 142.5 \text{ days} \approx \boxed{143 \text{ days}}$.

- **4.4** Beim Angriff am Stickstoff gelangt das eintretende ^{32}P in **III**; beim Angriff am Sauerstoff gelangt es in **IV**, Phosphoroxychlorid. Die alternativen Mechanismen sind unten ausdrücklich dargestellt.

- **4.5** Die Messungen zeigen, dass **Sauerstoff das überwiegend angegriffene nukleophile Zentrum** ist.

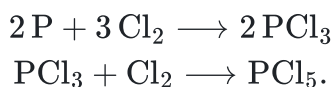
- **4.6** Die molare Löslichkeit beträgt

$$\boxed{s \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

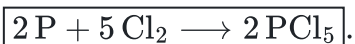
Lösung

4.1 — Bildung von Phosphorpentachlorid

Durch Chlorierung entsteht zunächst Phosphortrichlorid; weitere Chlorierung liefert Phosphorpentachlorid:



Multiplikation der zweiten Gleichung mit zwei und anschließende Addition ergeben



Die Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES
Cl_2	Chlor	<chem>ClCl</chem>
PCl_3	Phosphortrichlorid	<chem>ClP(Cl)Cl</chem>
PCl_5	Phosphorpentachlorid	<chem>ClP(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
$^{32}\text{PCl}_5$	Mit Phosphor-32 markiertes Phosphorpentachlorid	<chem>Cl[32P](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>

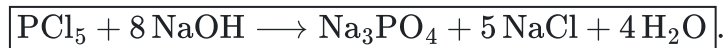
Roter Phosphor ist eine kovalent vernetzte allotrope Form und besitzt daher keine eindeutige endliche molekulare SMILES-Darstellung. [P] stellt lediglich ein einzelnes Phosphoratom für die stöchiometrische Bilanzierung dar. Das neutrale molekulare Pentachlorid hat eine trigonal-bipyramidale Geometrie, die durch seine SMILES-Darstellung nicht festgelegt wird.

4.2 — Vollständige alkalische Hydrolyse

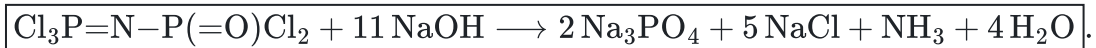
Verbindung **III** ist N-(Dichlorphosphoryl)trichlorphosphazen, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$, SMILES $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{N}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Bei vollständiger Hydrolyse wird jedes Phosphoratom in Orthophosphat und jedes Chloratom in Chlorid überführt. In stark alkalischer Lösung wird der Stickstoff von **III** zu Ammoniak.

Für **II**:



Für **III**:



Die zweite Gleichung enthält auf jeder Seite zwei Phosphoratome, fünf Chloratome, ein Stickstoffatom, zwölf Sauerstoffatome und elf Wasserstoffatome und ist damit ausgeglichen.

Die zusätzlichen Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES
NaOH	Natriumhydroxid	[Na+] . [OH-]
Na_3PO_4	Trinatriumorthophosphat	[Na+] . [Na+] . [Na+] . [O-]P(=O)([O-])[O-]
NaCl	Natriumchlorid	[Na+] . [Cl-]
NH_3	Ammoniak	N
H_2O	Wasser	O

Die durch Punkte getrennten ionischen SMILES beschreiben die einzelnen Ionen, nicht deren Kristallgitter.

4.3 — Radioaktiver Zerfall

Die Aktivität ist proportional zur Anzahl der noch nicht zerfallenen radioaktiven Kerne:

$$\frac{A(t)}{A_0} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Daher gilt

$$10^{-3} = 2^{-t/(14.3 \text{ days})},$$

und

$$t = (14.3 \text{ days}) \frac{\ln(10^3)}{\ln 2} = 142.5 \text{ days}.$$

Somit sind ungefähr zehn Halbwertszeiten erforderlich:

$$t \approx 143 \text{ days}.$$

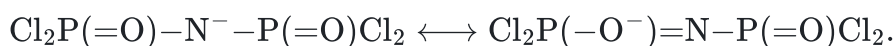
4.4 — Alternative Mechanismen und Isotopenpositionen

Als reagierendes Elektrophil wird in Übereinstimmung mit der Einleitung PCl_4^+ angenommen.

Verbindung **I** ist Bis(dichlorphosphoryl)amin, $\text{HN}[\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2]_2$, SMILES O=P(Cl)(Cl)NP(=O)(Cl)Cl. Sein N–H-Wasserstoff ist im Schema implizit enthalten und erklärt die Bildung des Nebenprodukts Chlorwasserstoff.

Verbindung **IV** ist Phosphoroxychlorid, POCl_3 , SMILES O=P(Cl)(Cl)Cl. Chlorwasserstoff hat die SMILES-Darstellung [H]Cl; das Lösungsmittel Tetrachlormethan hat die SMILES-Darstellung ClC(Cl)(Cl)Cl.

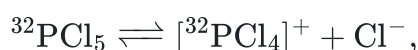
Durch Abspaltung des N–H-Protons entsteht das Bis(dichlorphosphoryl)amid-Anion. Seine Ladung kann am Stickstoff oder an einem der beiden äquivalenten Sauerstoffatome dargestellt werden:



Dies sind mesomere Grenzstrukturen desselben Ions:

- N-zentrierte Grenzstruktur: O=P(Cl)(Cl)[N-]P(=O)(Cl)Cl.
- O-zentrierte Grenzstruktur: [O-]P(Cl)(Cl)=NP(=O)(Cl)Cl.

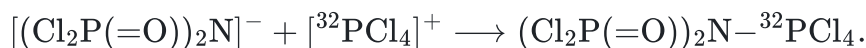
Das markierte Tetrachlorphosphonium-Kation ist $[\text{}^{32}\text{PCl}_4]^+$, SMILES [32P+](Cl)(Cl)(Cl)Cl. Es ist tetraedrisch und entsteht formal gemäß



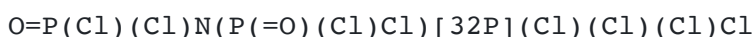
wobei Chlorid die SMILES-Darstellung [Cl-] hat.

Alternative 1: Angriff am Stickstoff.

Das Elektronenpaar des Stickstoffs greift das markierte Phosphoratom an:



Das neutrale, über N gebundene Addukt ist Tetrachlor[bis(dichlorphosphoryl)amino]phosphoran, das am Phosphoratom der Tetrachlorphosphoran-Einheit markiert ist:

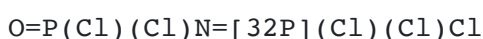


Es kann wie folgt zerfallen:



Bei dieser formalen Eliminierung wird ein Chloridligand vom markierten Phosphoratom auf ein ursprüngliches Phosphoratom einer Dichlorphosphorylgruppe übertragen. Die Spaltung dieser ursprünglichen Phosphor–Stickstoff-Bindung geht mit der Bildung der $\text{N}=\text{}^{32}\text{P}$ -Doppelbindung einher.

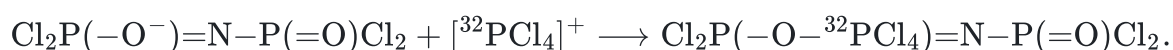
Folglich erscheint die eintretende Markierung in **III**, an dessen Phosphoratom der Trichlorphosphazenen-Einheit:



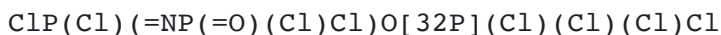
Der Phosphor von **IV** stammt aus **I** und ist unmarkiert.

Alternative 2: Angriff am Sauerstoff.

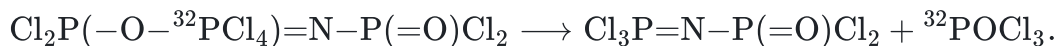
Die O-zentrierte mesomere Grenzstruktur greift das markierte Phosphoratom an:



Das über O gebundene Addukt ist ein Dichlor[(dichlorphosphoryl)imino] [(tetrachlorphosphoranyl)oxy]phosphoran, das am Phosphoratom der Tetrachlorphosphoranylgruppe markiert ist:

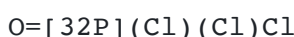


Es kann gemäß folgender Gleichung zerfallen:



Hier wird Chlorid vom markierten Phosphoratom auf das ursprüngliche Phosphoratom übertragen, das an den verbrückenden Sauerstoff gebunden ist. Die Spaltung der ursprünglichen Phosphor–Sauerstoff-Bindung geht mit der Bildung der $\text{O}=\text{}^{32}\text{P}$ -Doppelbindung einher.

Somit behält **III** beide ursprünglichen, unmarkierten Phosphoratome, während die eintretende Markierung in **IV**, dem mit Phosphor-32 markierten Phosphoroxychlorid, erscheint:



Diese Schemata legen alternative formale Elektronenverschiebungen und Atomzuordnungen fest. Ihre SMILES-Darstellungen kodieren die Konnektivität und die Isotopenpositionen, jedoch weder die Elektronenpaarfeile noch die Geometrie des Übergangszustands.

4.5 – Identifizierung des angegriffenen Zentrums

Jede Formeleinheit des Niederschlags enthält ein Phosphoratom. Da alle drei Niederschläge dieselbe Zusammensetzung haben, ermöglicht die Aktivität pro Masseneinheit des Niederschlags einen direkten Vergleich der Aktivität pro Phosphoratom.

Man definiert $a_i = A_i/m_i$:

Herkunft	Spezifische Aktivität a_i , Bq mg^{-1}	Relativ zu II
II	$2380/128 = 18.6$	1
III	$28/153 = 0.183$	0.00984
IV	$2627/142 = 18.5$	0.995

Die beiden Mechanismen sagen unterschiedliche Isotopenverteilungen voraus:

- **Angriff am Stickstoff:** Ein eintretendes Phosphoratom gelangt in jedes Molekül von **III**, das zwei Phosphoratome enthält. Der daraus gewonnene Phosphatniederschlag sollte daher ungefähr die Hälfte der spezifischen Aktivität des aus **II** gewonnenen Niederschlags aufweisen. **IV** sollte unmarkiert sein.
- **Angriff am Sauerstoff:** Das eintretende Phosphoratom gelangt in **IV**, sodass dessen spezifische Aktivität der von **II** entsprechen sollte. **III** sollte eine vernachlässigbare Aktivität aufweisen.

Das beobachtete Muster stimmt weitgehend mit der zweiten Vorhersage überein:

$$a_{\text{IV}} \approx a_{\text{II}}, \quad a_{\text{III}} \ll a_{\text{II}}.$$

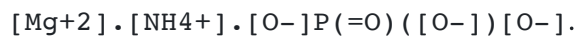
Daher gilt:

Das Elektrophil greift überwiegend am Sauerstoff an.

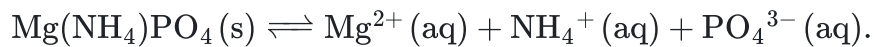
Die geringe Restaktivität in **III** belegt für sich genommen keinen eindeutigen untergeordneten Reaktionsweg über einen Angriff am Stickstoff.

4.6 — Löslichkeit bei pH 10

Die ionische SMILES-Darstellung von Magnesiumammoniumphosphat lautet



Sein Lösungsgleichgewicht lautet



Die beteiligten Ionen und Protonierungsstufen des Phosphats sind:

Spezies	Name	SMILES
Mg^{2+}	Magnesiumion	$[\text{Mg}^{2+}]$
NH_4^+	Ammoniumion	$[\text{NH}_4^+]$
H^+	Wasserstoffion	$[\text{H}^+]$
H_3PO_4	Phosphorsäure	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$
H_2PO_4^-	Dihydrogenphosphation	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$
HPO_4^{2-}	Hydrogenphosphation	$\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$
PO_4^{3-}	Orthophosphation	$\text{O}=\text{P}([\text{O}^-])([\text{O}^-])[\text{O}^-]$

Es sei s die molare Löslichkeit. Unter Verwendung der angegebenen Gleichgewichte gilt

$$[\text{Mg}^{2+}] = s,$$

und die Gesamtkonzentration des gelösten Phosphats beträgt

$$c_{\text{P}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = s.$$

Nur ein Anteil α_3 dieses Phosphats liegt als PO_4^{3-} vor. Aus den drei Säuredissoziationsgleichgewichten folgt

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c_{\text{P}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3}}.$$

Bei pH 10 ergibt das Einsetzen der angegebenen pK_i -Werte

$$\alpha_3 = \frac{1}{1 + 10^{2.4} + 10^{-0.4} + 10^{-8.2}} = 3.959 \times 10^{-3}.$$

Somit liegen nur etwa 0.396% des gelösten Phosphats als freies Orthophosphat vor; der größte Teil liegt als Hydrogenphosphat vor.

Das Löslichkeitsprodukt lautet

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}].$$

Wenn die angegebene Ammonium-Gleichgewichtskonzentration direkt verwendet wird und die Konzentrationen als Zahlenwerte in mol dm^{-3} eingesetzt werden, gilt

$$10^{-12.6} = s(0.1)(\alpha_3 s).$$

Daraus folgt

$$s = \sqrt{\frac{10^{-12.6}}{0.1(3.959 \times 10^{-3})}} = 2.519 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Auf eine sinnvolle Anzahl signifikanter Stellen gerundet ergibt sich

$$s = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Isomere Cyclobutandicarbonsäuren

Carbonsäuren sind eine chemisch und biologisch wichtige Klasse organischer Verbindungen.

5.1 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln (Strukturformeln) aller isomeren Cyclobutandicarbonsäuren und geben Sie die systematischen Namen dieser Verbindungen an.

5.2 Es gibt drei Stereoisomere, I, II und III, der Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure. Zeichnen Sie perspektivische Formeln oder Stereoformeln von I, II und III, aus denen die relative Konfiguration jedes Moleküls hervorgeht.

5.3 Welche Paare der Stereoisomere I, II und III sind Diastereomere und welche sind Enantiomere voneinander?

5.4 Mit welcher Reaktion lässt sich die relative Konfiguration von Diastereomeren bestimmen?

5.5 Wie lassen sich die Enantiomere der Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure trennen?

5.6 Geben Sie an den Strukturen der Stereoisomere I, II und III die absolute Konfiguration jedes asymmetrischen Zentrums mithilfe der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln (*R*, *S*-System) an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die Aufgabenstellung ordnet I–III keine bestimmten Strukturen zu; im Folgenden werden durchgehend die nachstehenden Zuordnungen verwendet.

- **5.1** Die drei Konstitutionsisomere sind:
 - **Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure:** O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1
 - **Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure:** O=C(O)C1C(C(=O)O)CC1
 - **Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure:** O=C(O)C1CC(C(=O)O)C1
- **5.2** Die drei Stereoisomere der Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure sind:
 - **I:** cis, meso, (*1R*, *2S*); O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
 - **II:** trans, (*1R*, *2R*); O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1
 - **III:** trans, (*1S*, *2S*); O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
- **5.3** II und III sind Enantiomere. I und II sowie I und III sind Diastereomere.
- **5.4** Man nutzt die **intramolekulare Wasserabspaltung zu einem cyclischen Anhydrid**. I bildet leicht **cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäureanhydrid**, O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12. II und III können dieses Anhydrid unter Beibehaltung ihrer Konfigurationen nicht bilden.

- **5.5** Man bildet diastereomere Salze mit einer geeigneten enantiomerenreinen Base, beispielsweise (*S*)-**1-Phenylethan-1-amin**, C[C@H](N)c1ccccc1. Die Salze werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt; anschließend wird jede Fraktion angesäuert, um die einzelnen Säureenantiomere zurückzugewinnen.
- **5.6 I:** *1R, 2S*, gleichbedeutend mit *1S, 2R*; **II:** *1R, 2R*; **III:** *1S, 2S*.

Lösung

5.1 — Konstitutionsisomere

Man legt eine Carboxylgruppe am Kohlenstoffatom 1 eines Cyclobutanrings fest. Die zweite Carboxylgruppe kann sich an folgenden Positionen befinden:

1. **Am selben Kohlenstoffatom:** Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure.
2. **An einem benachbarten Kohlenstoffatom:** Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure.
3. **Am gegenüberliegenden Kohlenstoffatom:** Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure.

Position 4 ist bei Umkehrung der Ringnummerierung zu Position 2 äquivalent und ergibt daher kein zusätzliches Konstitutionsisomer.

Zum Zeichnen der Strukturen zeichnet man ein Quadrat, das den Ring aus vier Kohlenstoffatomen darstellt, und fügt zwei —C(=O)OH -Gruppen an einer Ecke, an zwei benachbarten Ecken beziehungsweise an zwei gegenüberliegenden Ecken an. Die SMILES zur Darstellung der Konnektivität sind in den Antworten angegeben. Alle drei haben die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

5.2 — Stereoisomere und ihre Zeichnungen

Man verwendet eine quadratische Projektion mit **C1 oben links, C2 oben rechts, C3 unten rechts und C4 unten links**. Die Bindungen zu den Carboxylgruppen werden nach außen gezeichnet: von C1 aus nach oben links und von C2 aus nach oben rechts.

Ein **ausgefüllter Keil** weist zum Betrachter hin; ein **gestrichelter Keil** weist von ihm weg. Der Wasserstoff wird an jedem Stereozentrum mit dem jeweils entgegengesetzten Keiltyp zur Carboxylgruppe gezeichnet.

Isomer	Bindung zur Carboxylgruppe an C1	Bindung zur Carboxylgruppe an C2	Relative Konfiguration
I	Ausgefüllter Keil	Ausgefüllter Keil	cis: beide Gruppen auf derselben Seite
II	Ausgefüllter Keil	Gestrichelter Keil	trans: Gruppen auf entgegengesetzten Seiten
III	Gestrichelter Keil	Ausgefüllter Keil	trans: Gruppen auf entgegengesetzten Seiten

Diese Beschreibungen entsprechen den stereochemischen SMILES in den Antworten. Der tatsächliche Cyclobutanring kann eine gefaltete Form annehmen; die quadratische Projektion legt die Konfigurationen fest, ohne eine bestimmte gefaltete Konformation vorzugeben.

Es gibt zwei stereogene Zentren, woraus sich die folgenden möglichen Zuordnungen ergeben:

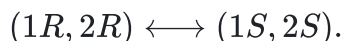


Die beiden Zentren nehmen symmetrieäquivalente Positionen ein. Daher beschreiben die cis-Zuordnungen (R, S) und (S, R) **dieselbe meso-Verbindung**, I. Zeichnet man beide Carboxylgruppen mit gestrichelten Keilen, erhält man somit eine weitere Darstellung von I.

Die trans-Zuordnungen (R, R) und (S, S) beschreiben zwei verschiedene chirale Verbindungen, II und III. Es gibt somit **drei Konfigurationsisomere**.

5.3 — Stereochemische Beziehungen

Durch Spiegelung werden beide Stereozentren invertiert:



Daher sind **II und III nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbilder: Enantiomere**.

I ist cis-substituiert, während II und III trans-substituiert sind. I ist von keiner der beiden trans-Formen das Spiegelbild. Daher gilt:

- **I/II:** Diastereomere.
- **I/III:** Diastereomere.

5.4 — Chemische Bestimmung der relativen Konfiguration

Man nutzt die **Bildung eines cyclischen Anhydrids unter wasserabspaltenden Bedingungen, bei denen die Stereozentren erhalten bleiben**.

In der cis-Säure I liegen die beiden Carboxylgruppen auf derselben Seite und können unter intramolekularer Wasserabspaltung reagieren. Der entstehende fünfgliedrige Anhydridring enthält die beiden benachbarten Kohlenstoffatome des Cyclobutanrings, die beiden Carbonylkohlenstoffatome und das verbrückende Sauerstoffatom.

Das Produkt ist **cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäureanhydrid**, auch **cis-3-Oxabicyclo[3.2.0]heptan-2,4-dion** genannt, mit dem SMILES O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Wasserabspaltung lautet



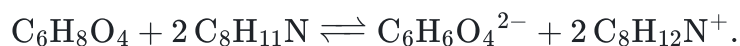
Das abgespaltene Molekül ist **Wasser**, H_2O .

Bei den trans-Säuren befinden sich die Carboxylgruppen auf entgegengesetzten Seiten. Der entsprechende direkte Ringschluss zu diesem cis-anellierten Anhydrid ist unter Erhaltung beider Stereozentren nicht möglich. Somit unterscheidet die leichte Bildung eines cyclischen Anhydrids **cis-I** von **trans-II und -III**. Bedingungen, die eine Epimerisierung verursachen, müssen vermieden werden, da eine Anhydridbildung nach einer Epimerisierung keinen Nachweis der ursprünglichen Konfiguration liefern würde.

5.5 — Trennung der Enantiomere

II und III haben in einer achiralen Umgebung identische physikalische Eigenschaften, einschließlich der Löslichkeit in einem achiralen Lösungsmittel. Zu ihrer Trennung setzt man ein enantiomerenreines Reagenz ein, das sie in **diastereomere Salze** überführt.

Beispielsweise verwendet man (S)-**1-Phenylethan-1-amin**, C[C@H](N)c1ccccc1, als Base zur Racematspaltung. Mit zwei Äquivalenten Base pro Äquivalent Dicarbonsäure lautet die ausgeglichene Gleichung der Protonenübertragung, die für jedes der beiden Säureenantiomere gilt,

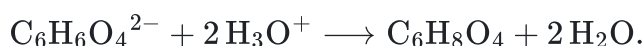


Die Bestandteile der Salze sind:

Ion	Stereochemischer SMILES
(<i>S</i>)-1-Phenylethylammonium-Ion	<chem>C[C@H]([NH3+])c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)-Cyclobutan-1,2-dicarboxylat	<chem>O=C([O-])[C@H]1[C@H](C(=O)[O-])CC1</chem>
(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)-Cyclobutan-1,2-dicarboxylat	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@@H](C(=O)[O-])CC1</chem>

Jedes Salz enthält zwei Kationen der zur Racematspaltung verwendeten Base und ein Säuredianion. Die beiden Salze sind diastereomer, da die Konfiguration der Base unverändert bleibt, während beide Stereozentren der Säure invertiert sind.

Man wählt ein Lösungsmittel, in dem sich die Löslichkeiten der Salze hinreichend unterscheiden, und trennt sie durch **fraktionierte Kristallisation**. Jedes gereinigte Salz wird getrennt angesäuert, um das entsprechende Säureenantiomer zurückzugewinnen. Unter Verwendung des **Oxonium-Ions**, $[\text{OH}_3^+]$, lautet die ausgeglichene Netto-Ionengleichung



Dadurch werden II und III getrennt zurückgewonnen, ohne ihre Stereozentren zu verändern.

5.6 — Absolute Konfigurationen nach den CIP-Regeln

An jedem der beiden Stereozentren sind die direkt gebundenen Atome drei Kohlenstoffatome und ein Wasserstoffatom. Wasserstoff hat daher die niedrigste Priorität. Man vergleicht die an die jeweiligen konkurrierenden Kohlenstoffatome gebundenen Atome und behandelt dabei eine Doppelbindung gemäß der CIP-Konvention für Duplikatatom:

Gebundene Gruppe oder Richtung entlang des Rings	Auf der nächsten Ebene verglichene Atome	Priorität
Carboxylkohlenstoffatom	(O, O, O)	1
Ringweg über das andere substituierte Kohlenstoffatom	(C, C, H)	2
Ringweg über das benachbarte Methylenkohlenstoffatom	(C, H, H)	3
Wasserstoff	—	4

Somit ergeben sich folgende Prioritäten:

- **An C1:** $-\text{COOH} > \text{Weg über C2} > \text{Weg über C4} > \text{H}$.
- **An C2:** $-\text{COOH} > \text{Weg über C1} > \text{Weg über C3} > \text{H}$.

Wenn die Gruppe mit Priorität 4 vom Betrachter weggerichtet ist, entspricht eine Folge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ im Uhrzeigersinn der Konfiguration *R* und eine Folge gegen den Uhrzeigersinn der Konfiguration *S*. Weist die Gruppe mit Priorität 4 zum Betrachter hin, kehrt man die Zuordnung um.

Die Anwendung auf die in 5.2 angegebenen Zeichnungen ergibt:

Isomer	C1	C2	Vollständige Zuordnung
I	<i>R</i>	<i>S</i>	cis-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>), meso

Isomer	C1	C2	Vollständige Zuordnung
II	<i>R</i>	<i>R</i>	trans-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
III	<i>S</i>	<i>S</i>	trans-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Fette, Fettsäuren und Phospholipide

Fette (Lipide) enthalten eine unpolare (hydrophobe) und eine polare (hydrophile) Gruppe. Die in Wasser unlöslichen Lipide haben wichtige biologische Funktionen.

6.1 Zeichnen Sie die Strukturen von Z-Octadec-9-ensäure (Ölsäure), Octadecansäure (Stearinsäure) und Hexadecansäure (Palmitinsäure).

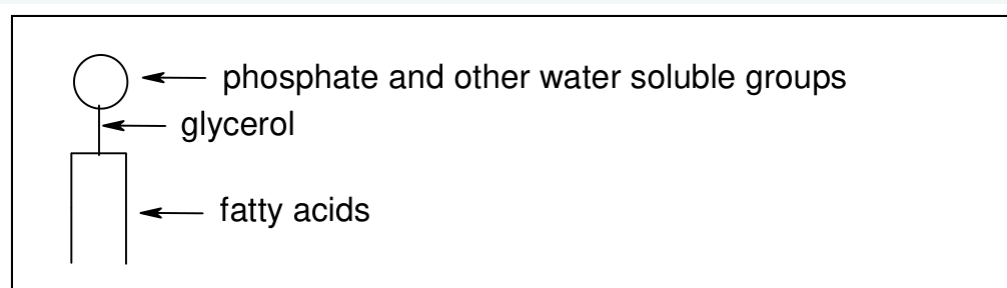
6.2 Zeichnen Sie unter Verwendung dieser drei Fettsäuren aus Teil 6.1 eine mögliche Struktur eines Triacylglycerids.

6.3 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse Ihres Triacylglycerids aus Teil 6.2 in wässriger NaOH-Lösung. Geben Sie den Mechanismus der hydrolytischen Abspaltung einer der Fettsäuren aus Ihrem Glycerid an.

6.4 Welche der folgenden Fettsäuren, $C_{21}H_{43}COOH$, $C_{17}H_{35}COOH$ oder $C_5H_{11}COOH$, ist in Wasser am wenigsten löslich?

6.5 Phospholipide sind eine wichtige Klasse bioorganischer Verbindungen. Zeichnen Sie die Struktur der Phosphatidsäure, die sich von Ihrem Triacylglycerid aus Teil 6.2 ableitet.

6.6 Phospholipide werden häufig durch das folgende Schema dargestellt:



i) Kennzeichnen Sie die hydrophilen und hydrophoben Gruppen in einer Kopie des obigen Schemas.

ii) Zeichnen Sie mithilfe des obigen Schemas zwei Möglichkeiten für die Assoziation von sechs identischen Molekülen eines Phospholipids in Wasser.

iii) Biomembranen bestehen aus einer Phospholipid-Doppelschicht. Zeichnen Sie mithilfe des obigen Schemas ein solches Membranmodell.

iv) Ein solches Modell (iii) ist unvollständig. Welche weiteren Biomakromoleküle sind in solchen Biomembranen enthalten?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1**
- **Ölsäure, (9Z)-Octadec-9-ensäure:** CCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)O
- **Stearinsäure, Octadecansäure:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O
- **Palmitinsäure, Hexadecansäure:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O
- **6.2** Eine mögliche Struktur ist **1-Oleoyl-2-stearoyl-3-palmitoyl-sn-glycerol**:
CCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC
- **6.3** Die vollständige alkalische Hydrolyse lautet:
 $C_{55}H_{104}O_6 + 3 NaOH \rightarrow HOCH_2CH(OH)CH_2OH + C_{17}H_{33}COONa + C_{17}H_{35}COONa + C_{15}H_{31}COONa$.
Die Produkte sind:
 - **Glycerol:** OCC(O)CO
 - **Natriumoleat:** CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]
 - **Natriumstearat:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]
 - **Natriumpalmitat:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]

Der Mechanismus besteht aus der Addition von Hydroxid an eine Ester-Carbonylgruppe, dem Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts unter Abspaltung eines vom Glycerol abgeleiteten Alkoholats und einer Protonenübertragung unter Bildung des Carboxylats.

- **6.4 Docosansäure (Behensäure),** $C_{21}H_{43}COOH$, ist am wenigsten löslich:
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O
- **6.5** Bei Beibehaltung der Oleoyl- und Stearoylgruppen erhält man **1-Oleoyl-2-stearoyl-sn-glycero-3-phosphorsäure**, eine Phosphatidsäure:
CCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COP(=O)(O)O
- **6.6(i)** Der polare Kopf ist **hydrophil**; die beiden Kohlenwasserstoffschwänze sind **hydrophob**.
- **6.6(ii)** Zwei schematische Anordnungen sind ein **mizellenartiges Aggregat**, bei dem sechs Köpfe nach außen und die Schwänze nach innen weisen, und ein **Doppelschichtfragment** mit drei Molekülen in jeder der beiden einander gegenüberliegenden Einzelschichten.
- **6.6(iii)** In einer Membrandoppelschicht weisen die polaren Köpfe auf beiden Seiten zum wässrigen Medium, während die Kohlenwasserstoffschwänze im Inneren dicht aneinander gepackt sind.
- **6.6(iv) Proteine** sind die wichtigsten zusätzlichen Biomakromoleküle. Membranen tragen außerdem Kohlenhydratketten, die an Proteine und Lipide gebunden sind.

Lösung

6.1

Nummerieren Sie jede Fettsäure ausgehend von ihrem Carboxylkohlenstoffatom, das C1 ist.

Fettsäure	Halbstrukturformel	Interpretation der Struktur
Ölsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Achtzehn Kohlenstoffatome mit einer <i>Z</i> -Doppelbindung zwischen C9 und C10.
Stearinsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	Achtzehn Kohlenstoffatome und keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.
Palmitinsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	Sechzehn Kohlenstoffatome und keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Ordnen Sie in der Zeichnung der Ölsäure die beiden Kohlenstoffketten als Substituenten auf **derselben Seite** der Doppelbindung an; die beiden gebundenen Wasserstoffatome befinden sich folglich auf der anderen Seite. Die Schreibweise $/\text{C}=\text{C}\backslash$ in ihrem SMILES legt diese *Z*-Geometrie fest. Sie schreibt keine Konformationen bezüglich der übrigen Einfachbindungen vor.

6.2

In einem Triacylglycerol sind alle drei Hydroxylgruppen des Glycerols verestert. Verwenden Sie je einen Rest jeder Säure:

Position am Glycerol	Gebundene Acylgruppe
C1	Oleoyl
C2	Stearoyl
C3	Palmitoyl

Um die gewählte Struktur zu zeichnen, ordnen Sie die Kohlenstoffkette des Glycerols senkrecht an, mit C1 oberhalb und C3 unterhalb von C2. Jedes Sauerstoffatom des Glycerols ist über eine Esterbindung, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, mit seinem Fettsäurerest verbunden.

Um das in der Antwort codierte Stereoisomer anzugeben, verwenden Sie eine Fischer-Projektion mit dem Wasserstoffatom am mittleren Kohlenstoffatom rechts und dem Stearoyloxy-Substituenten an diesem Kohlenstoffatom links. Horizontale Bindungen weisen zum Betrachter hin, vertikale Bindungen vom Betrachter weg. Behalten Sie die *Z*-Konfiguration der Oleoyl-Doppelbindung bei.

Die resultierende Summenformel ist $\text{C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_6$. Andere Anordnungen der drei Acylgruppen sind ebenfalls zulässig.

6.3

In Wasser, O , liefert Natriumhydroxid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, das angreifende **Hydroxidion**, $[\text{OH}^-]$. Jede Estergruppe verbraucht ein Hydroxidion, sodass bei vollständiger Hydrolyse drei Äquivalente verbraucht werden.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung im Abschnitt Antworten liefert Glycerol und die drei **Natriumcarboxylate**. Freie Fettsäuren bleiben in wässriger alkalischer Lösung nicht als Endprodukte bestehen.

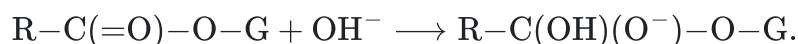
Betrachten Sie die Spaltung des **Palmitolesters an C3 des Glycerols**. Für den Mechanismus gelte:

- R bezeichnet die Kohlenwasserstoffkette des Palmitoylrests, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-$.
- G-OH bezeichnet **1-Oleoyl-2-stearoyl-sn-glycerol**, das Produkt nach Abspaltung der Acylgruppe an C3:

CCCCCCC/C=C\CCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)CO

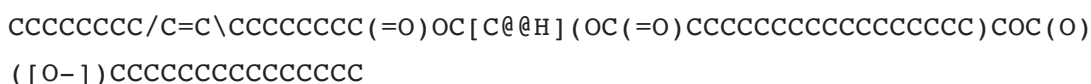
Der reagierende Ester kann dann als $R-C(=O)-O-G$ geschrieben werden.

1. Nukleophile Addition



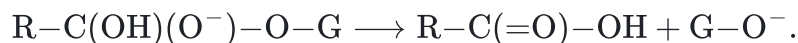
Zeichnen Sie einen Elektronenverschiebungspfeil von einem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom des Hydroxidions zum Carbonylkohlenstoffatom und einen weiteren von der π -Bindung der Carbonylgruppe zu deren Sauerstoffatom.

Das entstehende **tetraedrische Oxyanion-Zwischenprodukt** ist:



Der Angriff kann von beiden Seiten der Carbonylgruppe erfolgen; an diesem vorübergehend gebildeten tetraedrischen Zentrum wird keine Konfiguration festgelegt.

2. Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts

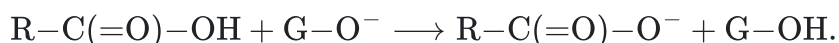


Zeichnen Sie einen Pfeil vom freien Elektronenpaar des negativ geladenen Sauerstoffatoms zum Carbonylkohlenstoffatom, um die Carbonylbindung wiederherzustellen. Verschieben Sie gleichzeitig die Elektronen der Bindung zwischen dem Acylkohlenstoffatom und dem Glycerol-Sauerstoffatom auf das austretende Sauerstoffatom.

Dabei entstehen Palmitinsäure, deren SMILES in 6.1 aufgeführt ist, und das **C3-Alkoholat von 1-Oleoyl-2-stearoyl-sn-glycerol**:



3. Protonenübertragung



Das Sauerstoffatom des Alkoholats nimmt das Proton der Carbonsäure auf; die Elektronen der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung der Säure verbleiben an deren Sauerstoffatom.

Die Produkte dieser Spaltung sind das oben definierte Diacylglycerol und das **Palmitation**:



Die Bildung des mesomeriestabilisierten Carboxylats macht die Verseifung unter diesen Bedingungen praktisch irreversibel. Die analoge Spaltung der beiden verbleibenden Estergruppen liefert schließlich Glycerol, Oleat und Stearat. **Natriumionen**, $[Na^+]$, dienen als Gegenionen.

6.4

Unter Einbeziehung des Carboxylkohlenstoffatoms enthalten die drei Säuren 22, 18 beziehungsweise 6 Kohlenstoffatome. Es handelt sich um Docosansäure, Stearinsäure und **Hexansäure**, CCCCC(=O)O.

Alle besitzen dieselbe polare Carboxylgruppe, ihre unpolaren Kohlenwasserstoffketten unterscheiden sich jedoch stark in ihrer Länge. Mit zunehmender Kettenlänge wird die Hydratation weniger günstig. Daher ist die Säure mit der längsten Kette, **Docosansäure**, $C_{21}H_{43}COOH$, in Wasser am wenigsten löslich.

6.5

Eine Phosphatidsäure enthält zwei Fettsäureestergruppen und einen Phosphatmonoester am Glycerolgerüst.

Gehen Sie vom gewählten Triacylglycerol aus:

- Behalten Sie den Oleoylester an C1 bei.
- Behalten Sie den Stearoyl ester an C2 bei.
- Ersetzen Sie den Palmitoylester an C3 durch einen Phosphatester, sodass die endständige Gruppe zu $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ wird.

Verwenden Sie dieselbe stereochemische Anordnung des Glycerols wie in 6.2 und behalten Sie die *Z*-Doppelbindung des Oleoylrests bei. So erhalten Sie die Phosphatidsäure, deren SMILES im Abschnitt Antworten angegeben ist.

Dieser SMILES stellt die vollständig protonierte Säure dar. Ihre Phosphatkopfgruppe kann in wässriger Lösung ionisieren.

6.6(i)

Im vorgegebenen Symbol:

- Beschriften Sie den **Kreis**, der Phosphat und andere polare Kopfgruppen darstellt, mit **hydrophil**.
- Beschriften Sie die **beiden langen Schwanzlinien**, die die Kohlenwasserstoffanteile der Fettsäurereste darstellen, mit **hydrophob**.

Der Glycerol- und Esterbereich bildet die Grenzfläche zwischen dem polaren Kopf und den Kohlenwasserstoffschwänzen.

6.6(ii)

Beschreiben Sie die beiden Zeichnungen wie folgt:

1. **Mizellare Anordnung:** Ordnen Sie sechs Kopfkreise in gleichen Abständen auf einem Kreis an. Richten Sie von jedem Kopf aus beide Schwänze nach innen zum gemeinsamen zentralen Bereich. So weisen alle sechs polaren Köpfe zum umgebenden Wasser, während sich die Schwänze im Inneren zusammenlagern.
2. **Doppelschichtfragment:** Ordnen Sie drei Kopfkreise in einer oberen horizontalen Reihe an, wobei ihre Schwänze nach unten weisen. Ordnen Sie drei weitere Kopfkreise in einer unteren Reihe an, wobei ihre Schwänze nach oben weisen. Die beiden Gruppen von Schwänzen treffen in der Mitte aufeinander; die oberen und unteren Kopfgruppen stehen auf gegenüberliegenden Seiten mit Wasser in Kontakt.

Dies sind schematische Assoziate. Phospholipide mit zwei Schwänzen bilden im Allgemeinen bevorzugt Doppelschichten statt kleiner kugelförmiger Mizellen.

6.6(iii)

Erweitern Sie die zweite Anordnung zu zwei durchgehenden, einander gegenüberliegenden Einzelschichten. Von oben nach unten sollte die Zeichnung Folgendes zeigen:

1. Das wässrige Medium.

2. Eine Reihe polarer Köpfe.
3. Nach unten gerichtete Schwänze.
4. Nach oben gerichtete Schwänze der gegenüberliegenden Einzelschicht, die im hydrophoben Inneren auf die erste Gruppe treffen.
5. Eine zweite Reihe polarer Köpfe.
6. Das wässrige Medium auf der anderen Seite.

Die Membran bietet somit beiden wässrigen Kompartimenten hydrophile Oberflächen und schließt ihre Kohlenwasserstoffketten im Inneren der Doppelschicht ein.

6.6(iv)

Die wichtigsten fehlenden Biomakromoleküle sind **Proteine**. Integrale Membranproteine sind in die Doppelschicht eingebettet, und einige durchspannen sie vollständig; periphere Proteine lagern sich an ihre Oberflächen an.

Kohlenhydratketten kommen außerdem als Bestandteile von Glykoproteinen und Glykolipiden vor, häufig auf der nichtzytosolischen Oberfläche. Diese Bezeichnungen beschreiben Stoffklassen und keine festgelegten Molekülstrukturen, sodass ohne Kenntnis ihrer Sequenzen und Verknüpfungen kein eindeutiger SMILES zugeordnet werden kann.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.