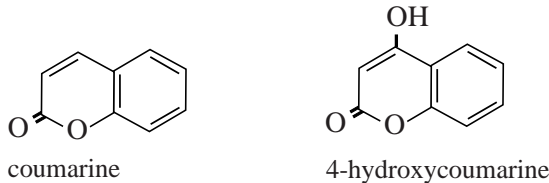


## Dicoumarol

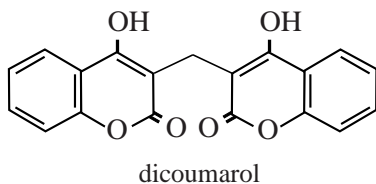
In de periode 1920-1930 werden verschillende delen van de VS en Canada geteisterd door een veeziekte. Koeien stierven aan inwendige bloedingen. Dierenartsen ontdekten dat bedorven honingklaver die de dieren te eten hadden gekregen, de oorzaak hiervan was. De in de klaver aanwezige coumarine werd omgezet tot 4-hydroxycoumarine.



De vorming van 4-hydroxycoumarine uit coumarine is een redoxreactie.

- 2p 1 Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van coumarine tot 4-hydroxycoumarine in structuurformules. In deze vergelijking komen onder andere  $H^+$  en  $H_2O$  voor.

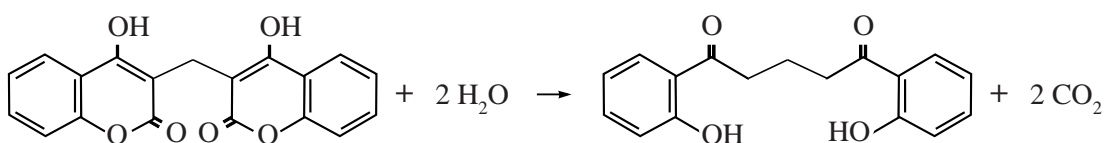
In de bedorven klaver reageerde 4-hydroxycoumarine in de molverhouding 2 : 1 met een andere stof tot dicoumarol en water. De stof dicoumarol bleek verantwoordelijk voor de bloedingen.



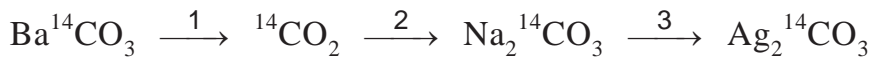
- 2p 2 Geef de structuurformule van de stof die met 4-hydroxycoumarine reageert tot dicoumarol en water.

Uit vervolgonderzoek bleek dat dicoumarol geschikt was als geneesmiddel om het ontstaan van bloedstolsels in bloedvaten tegen te gaan. Om inzicht te krijgen in de risico's van het gebruik van dicoumarol is onderzocht welke reacties deze stof in het menselijk lichaam ondergaat. Een onderzoek ging uit van een bekende reactie van dicoumarol met water. Deze reactie is hieronder weergegeven.

### reactie van dicoumarol met water



Om te onderzoeken of deze reactie van dicoumarol met water in het lichaam plaatsvindt, werd C-14 dicoumarol bereid. Dit is dicoumarol waarin twee C-14 atomen per molecuul aanwezig zijn. C-14 is radioactief en verbindingen met C-14 kunnen daardoor in een mengsel worden aangetoond. Voor de synthese van C-14 dicoumarol gebruikte men  $\text{Ag}_2^{14}\text{CO}_3$  dat in drie reactiestappen werd gevormd uit  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ . Deze stappen zijn hieronder schematisch weergegeven.



In stap 1 wordt aan  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  een oplossing toegevoegd. Het ontstane  ${}^{14}\text{CO}_2$  wordt in stap 2 in een andere oplossing geleid.

Aan de oplossing van  $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$  die dan ontstaat, wordt in stap 3 een oplossing toegevoegd waarbij  $\text{Ag}_2^{14}\text{CO}_3$  ontstaat.

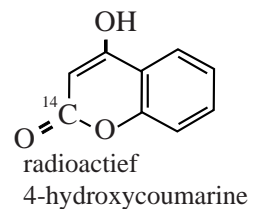
- 3p **3** Geef voor elk van deze drie reactiestappen de naam van een stof die (in water opgelost) met de genoemde stof tot het volgende product kan reageren. Noteer je antwoord als volgt:  
 stap 1: ..... stap 2: ..... stap 3: .....

$\text{Ag}_2^{14}\text{CO}_3$  werd vervolgens gebruikt voor de bereiding van radioactief 4-hydroxycoumarine.

Hiernaast is weergegeven op welke plaats het C-14 atoom zich in het molecuul bevindt.

Het gevormde 4-hydroxycoumarine werd omgezet tot C-14 dicoumarol.

Uit 100 mg  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  kon op deze wijze 12,2 mg C-14 dicoumarol worden bereid.



- 4p **4** Bereken het rendement van deze bereiding. Ga er hierbij vanuit dat uit één mol  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  maximaal één mol 4-hydroxycoumarine ontstaat.

Wanneer de reactie van dicoumarol met water (zie bladzijde 2, onderaan) in het lichaam zou plaatsvinden, wordt het gevormde koolstofdioxide uitgedemd. Het andere reactieproduct wordt in de lever omgezet tot een stof die in de urine wordt uitgescheiden.

Een muis werd geïnjecteerd met een kleine hoeveelheid C-14 dicoumarol. Van deze muis werden gedurende 18 uur apart opgevangen:

- de uitgedemde lucht;
- de uitwerpselen;
- de urine.

Na afloop bleek de uitgedemde lucht niet radioactief, de uitwerpselen en de urine wel.

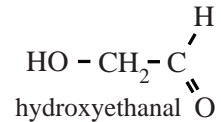
- 2p **5** Leid uit de onderzoeksresultaten af of de reactie van dicoumarol met water in de muis heeft plaatsgevonden.

## Leven buiten de Melkweg?

In de zoektocht naar het ontstaan van leven hebben astronomen voor het eerst een koolhydraat ontdekt in een gebied van het heelal waar sterren en mogelijk ook planeten ontstaan.

Het gaat om hydroxyethanal.

De stof is interessant omdat er aanwijzingen zijn dat deze kan reageren tot een groter koolhydraat:



ribose, een belangrijke bouwsteen voor RNA.

Een bekend mechanisme voor de vorming van ribose is een reeks van opeenvolgende reacties, de zogenoemde formosereacties.

In de eerste formosereactie vindt een additiereactie plaats: uit twee methanalmoleculen wordt een molecuul hydroxyethanal gevormd.

In de tweede formosereactie vindt ook een additiereactie plaats, nu tussen methanal en hydroxyethanal. Bij deze additiereactie zijn de aldehydegroepen van beide soorten moleculen betrokken. De moleculen die ontstaan, bezitten twee hydroxylgroepen per molecuul.

- 1p 6 Geef de vergelijking van de eerste formosereactie in structuurformules.
- 3p 7 Leg uit hoeveel verschillende producten in de tweede formosereactie kunnen ontstaan.
- Geef de structuurformules van de stoffen die kunnen ontstaan.
  - Houd in je uitleg ook rekening met eventuele spiegelbeeldisomeren.

De ontdekking van hydroxyethanal in de ruimte was een doorbraak. Wetenschappers waren het er al over eens dat in het heelal methanal voorkomt. Maar kan dit daar ook tot hydroxyethanal reageren?

Aan het einde van de 20ste eeuw passeerde de komeet Hale-Bopp de aarde. Deze komeet bleek behalve veel stoffen met kleine moleculen, zoals water en methanol, ook de stof 1,2-ethaandiol te bevatten. Deze stof is interessant, omdat deze een andere mogelijke verklaring biedt voor het ontstaan van hydroxyethanal.

Onderzoekers uit Connecticut en Florida probeerden aan te tonen dat in de ruimte hydroxyethanal kan ontstaan uit 1,2-ethaandiol.

Ze brachten 1,2-ethaandiol in een reactor onder condities die in twee opzichten leken op de omstandigheden in bepaalde delen van het heelal: de temperatuur was erg laag (10 K) en de stof werd bestraald met protonen.

De onderzoekers namen verschillende IR-spectra op. Deze zijn in de bijlage bij dit examen weergegeven:

- spectrum a is het IR-spectrum van 1,2-ethaandiol;
- spectra b, c en d zijn opgenomen na bestraling met steeds oplopende doses protonen.

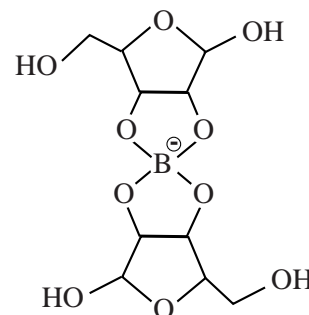
In de spectra is te zien dat bij oplopende protonendoses de pieken met een golfgetal tussen de 1000 en 1100  $\text{cm}^{-1}$  kleiner worden, maar niet verdwijnen. Dit is in overeenstemming met de hypothese dat onder deze omstandigheden 1,2-ethaandiol tot hydroxyethanal reageert.

- 2p **8** Leg dit uit.  
2p **9** Leg uit of deze spectra nog een aanwijzing geven dat onder deze omstandigheden hydroxyethanal ontstaat.

Als er aanwijzingen zijn dat methanal en/of 1,2-ethaandiol in de ruimte tot hydroxyethanal kan/kunnen reageren, betekent dit nog niet dat hydroxyethanal daar tot ribose kan reageren.

Onderzoekers uit de VS hebben onderzocht of formosereacties waarin hydroxyethanal uiteindelijk leidt tot de vorming van ribose, mogelijk zijn in de aanwezigheid van boorverbindingen die in ruimtestof zouden kunnen voorkomen. Ze brachten hydroxyethanal en een reactieproduct van de tweede formosereactie samen met een boorverbinding. Van het mengsel dat ontstond maakten zij een massaspectrum, waarbij de apparatuur zodanig was ingesteld dat uitsluitend negatieve ionen werden gemeten. Dit massaspectrum is in de bijlage bij dit examen weergegeven.

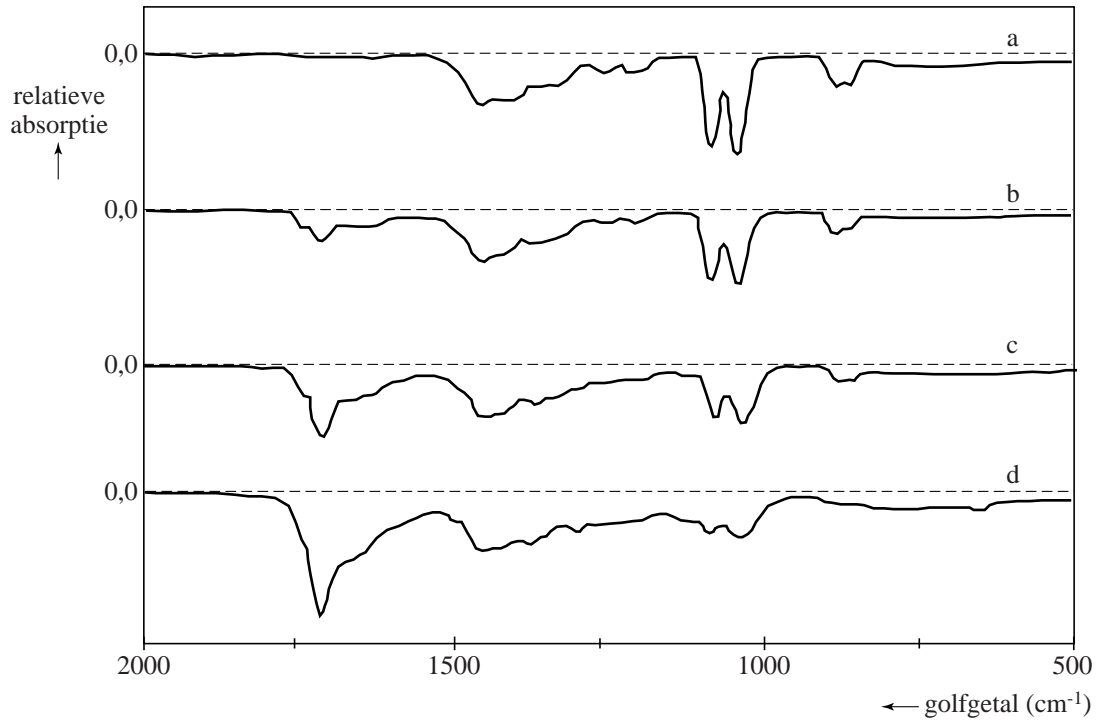
De onderzoekers leidden uit het massaspectrum af dat er een pentose-boor verbinding was ontstaan. Zij vonden namelijk pieken die zij toekenden aan het hiernaast weergegeven negatieve ion  $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5)_2^-$ : de molecuulionpieken met  $m/z = 306$  en  $m/z = 307$ . Ook de relatieve intensiteit van deze pieken is in overeenstemming met dit ion.



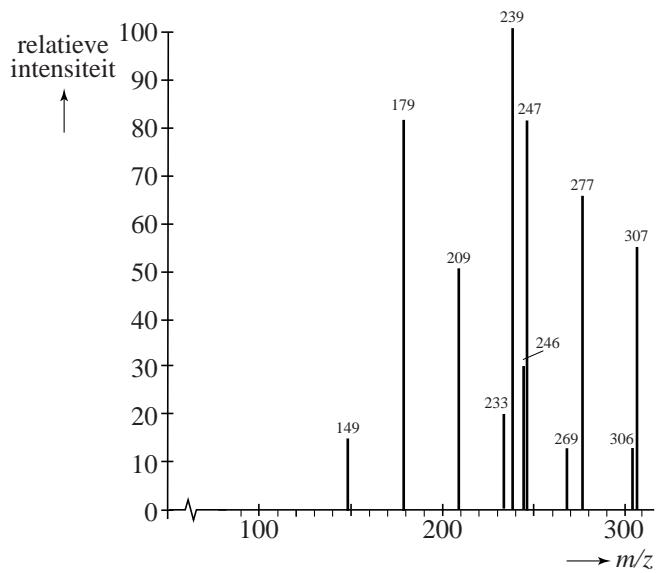
- 3p **10** Leg uit dat aanwezigheid van de pieken met  $m/z = 306$  en  $m/z = 307$  én de relatieve intensiteit van deze pieken in overeenstemming zijn met het weergegeven ion.  
Maak hierbij gebruik van Binas-tabel 25 en houd voor C, H en O alleen rekening met de meest voorkomende isotopen.

# Leven buiten de Melkweg?

## IR-spectra



## massaspectrum



## Waterstof

---

Waterstof kan worden gebruikt om in een brandstofcel elektrische energie te produceren. Op de bijlage is een waterstof-brandstofcel schematisch weergegeven. De elektroderuimtes A en B bevatten een zure elektrolyt en zijn gescheiden door een membraan dat uitsluitend  $H^+$  ionen doorlaat.

- 2p 11 Geef de namen van de stoffen die met 1, 2 en 3 zijn aangegeven. Noteer je antwoord als volgt: 1: ..... 2: ..... 3: .....
- 2p 12 Beredeneer in welke richting de  $H^+$  ionen bewegen wanneer de brandstofcel stroom levert, van elektroderuimte A naar elektroderuimte B of omgekeerd.

In de industrie wordt veel waterstof bereid met behulp van propaan afkomstig uit aardolie. Hierbij treden twee reacties op.

Reactie 1: De reactie van propaan met water onder vorming van koolstofmonoïoxide en waterstof.

Reactie 2: De reactie van het gevormde koolstofmonoïoxide met water tot koolstofdioxide en eveneens waterstof.

- 4p 13 Leid af in welke molverhouding koolstofdioxide en waterstof ontstaan bij deze bereiding van waterstof uit propaan. Noteer deze verhouding als  $CO_2 : H_2$ . Ga ervan uit dat zowel reactie 1 als reactie 2 volledig verlopen.

De bereiding van waterstof uit een koolwaterstof als propaan heeft bepaalde bezwaren. Daarom worden methodes onderzocht om waterstof te bereiden uit grondstoffen van plantaardige oorsprong.

Onderzochte grondstoffen zijn onder andere glucose en glycol. Ook bij deze methode om waterstof te bereiden, spelen twee reacties een rol.

Reactie 3: De reactie van glucose of glycol tot koolstofmonoïoxide en waterstof.

Reactie 4: De reactie van het gevormde koolstofmonoïoxide met water tot koolstofdioxide en eveneens waterstof (dit is dezelfde reactie als reactie 2).

Zowel bij deze bereiding als bij de bereiding met behulp van propaan ontstaat dus behalve waterstof ook koolstofdioxide. Koolstofdioxide is één van de gassen die bijdragen aan de versterking van het broeikas effect. Bij de bereiding van waterstof met behulp van glucose ontstaat, bij volledige omzetting, per mol waterstof zelfs meer mol koolstofdioxide dan bij de bereiding van waterstof uit propaan. Voor de bereiding van waterstof verdient toch glucose de voorkeur boven propaan.

- 2p 14 Leg uit dat de bereiding van waterstof met behulp van glucose minder bijdraagt aan de versterking van het broeikas effect dan de bereiding van waterstof met behulp van propaan afkomstig uit aardolie.

De reacties 3 en 4 vinden onder 300 °C uitsluitend plaats met behulp van een katalysator. Er zijn verschillende metalen getest om na te gaan of ze geschikt zijn als katalysator voor deze reacties. In tabel 1 zijn de resultaten vermeld van een onderzoek, waarbij glycol als grondstof diende en de metalen palladium en ruthenium als mogelijke katalysator.

**tabel 1**

metaal	temperatuur (°C)	percentage omgezet glycol	percentage CO	percentage CO <sub>2</sub>
palladium	275	100	100	0
ruthenium	275	100	0	100

Met 'percentage CO' respectievelijk 'percentage CO<sub>2</sub>' wordt hier bedoeld het percentage van de koolstofatomen van de glycolmoleculen dat in de CO respectievelijk CO<sub>2</sub> moleculen is terechtgekomen.

Twee leerlingen, Simone en Gerard, bespreken de gegevens van tabel 1. Zij nemen aan dat geen andere reacties dan de reacties 3 en 4 een rol spelen. Beide leerlingen zijn het met elkaar eens dat het voor reactie 4 veel uitmaakt welk metaal wordt gebruikt. Over de werking van palladium of ruthenium als katalysator voor reactie 3 zijn zij het niet eens.

Volgens Simone werken beide metalen even goed als katalysator voor reactie 3.

Maar Gerard vindt dat je dit op basis van de gegevens uit tabel 1 niet kunt zeggen.

- 2p **15** Geef voor het standpunt van beide leerlingen een argument. Noteer je antwoord als volgt:

Argument voor Simone: ...

Argument voor Gerard: ...

Neem aan dat er geen andere reacties dan reactie 3 en reactie 4 een rol spelen.

Onder de omstandigheden waarbij de reacties zijn onderzocht, is reactie 4 exotherm. Het verloop van een reactie kan met behulp van een energiediagram worden weergegeven. Op de uitwerkbijlage bij dit examen zijn twee energiediagrammen voor reactie 4 gedeeltelijk weergegeven: één voor de reactie met palladium en één voor de reactie met ruthenium. Van beide energiediagrammen is slechts het energieniveau van de beginstoffen aangegeven met het bijschrift 'koolstofmonoöxide en water'.

- 3p **16** Maak op de uitwerkbijlage de energiediagrammen voor reactie 4 af, door het plaatsen van energieniveaus met bijbehorende bijschriften, zodat duidelijk wordt wat de invloed van beide metalen is op het verloop van de reactie. Houd voor de y-assen dezelfde schaal aan.

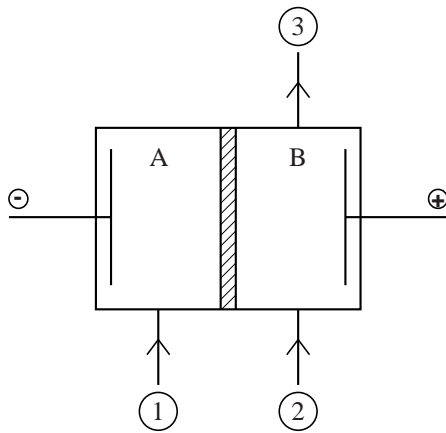
In het onderzoek om waterstof te bereiden uit glucose is gewerkt met oplossingen die gemiddeld 3,0 massaprocent glucose bevatten. Het is economisch niet handig om met zulke verdunde oplossingen te werken.

- 4p 17 Bereken hoeveel liter glucose-oplossing met 3,0 massaprocent glucose minstens nodig is voor de bereiding van  $1,0 \text{ m}^3$  waterstof ( $298 \text{ K}$ ,  $p = p_0$ ). Bij de bereiding van waterstof met glucose ontstaat per mol glucose maximaal 12 mol waterstof; de dichtheid van de glucose-oplossing is  $1,0 \cdot 10^3 \text{ g L}^{-1}$ .

## Waterstof

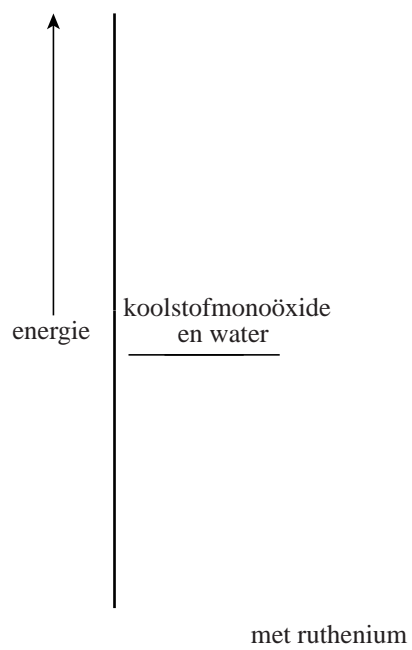
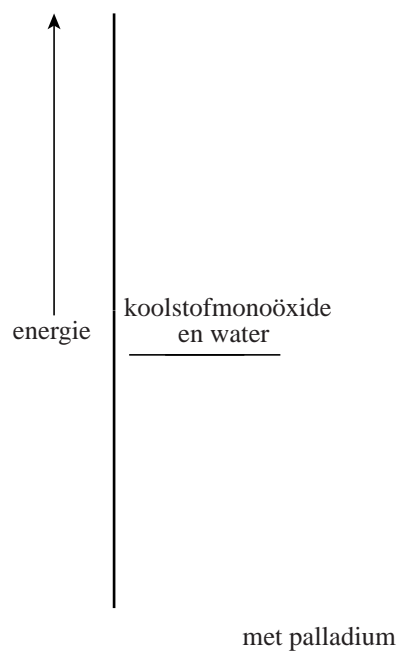
---

### waterstof-brandstofcel





16



## De productie van lithium

---

De vraag naar lithium neemt sterk toe. Het wordt steeds meer verwerkt in batterijen en in accu's van elektrische auto's. Drooggevallen zoutmeren in het Andesgebergte bevatten het grootste deel van de winbare wereldvoorraad lithium. Diep onder het oppervlak van deze zoutlagen bevinden zich holtes die zich gevuld hebben met water dat verzadigd is met natriumchloride. De oplossing bevat tevens magnesium-, kalium- en lithiumzouten. Het lithiumgehalte van de oplossing kan wel  $1 \text{ g L}^{-1}$  bedragen. De oplossing wordt opgepompt en in bassins door zonnewarmte langzaam ingedampt totdat het lithiumgehalte van de oplossing minstens  $5 \text{ g L}^{-1}$  bedraagt. Door het indampen stijgt ook de verhouding tussen de concentraties van de lithium- en natriumionen.

- 3p 18 Leg uit dat door indampen de verhouding  $\frac{[\text{Li}^+]}{[\text{Na}^+]}$  toeneemt. Neem aan dat de ingedampte en opgepompte oplossing dezelfde temperatuur hebben.

In de bijlage bij dit examen is in een blokschema vereenvoudigd weergegeven hoe in een continu proces zuiver lithiumcarbonaat verkregen wordt uit de ingedampte oplossing.

In het proces wordt onder andere gebruikgemaakt van de eigenschap dat de oplosbaarheid van lithiumcarbonaat bij  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  kleiner is dan bij  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Het blokschema bevat reactoren (R) en filters (F). Bij elk filter geeft de pijl omlaag het filtraat weer en de horizontale pijl het residu.

De reacties in R1 en R2 vinden plaats bij  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

In R1 worden vooral de magnesiumionen uit de oplossing verwijderd. In R2 wordt vast lithiumcarbonaat toegevoegd aan de oplossing die uit F1 komt zodat de calciumionen uit de oplossing worden verwijderd.

Aan de oplossing die uit F2 komt, wordt natriumcarbonaat toegevoegd en R3 wordt op een hogere temperatuur gebracht. Daardoor ontstaat in R3 vast lithiumcarbonaat. Het residu uit F3 bestaat uit vast lithiumcarbonaat met een hoge zuiverheid. Een deel van dit lithiumcarbonaat wordt teruggevoerd in R2. De rest van het lithiumcarbonaat wordt opgeslagen en geleverd aan fabrieken die daaruit lithium produceren.

Wanneer in R2 te weinig lithiumcarbonaat wordt toegevoegd verloopt de omzetting in R2 onvolledig.

- 3p 19 Leg uit wat het effect is op
- het rendement van de productie van lithiumcarbonaat
  - de zuiverheid van lithiumcarbonaat
- wanneer in R2 te weinig lithiumcarbonaat wordt toegevoegd.

De winning van lithium uit lithiumhoudende ertslagen is economisch ook weer interessant geworden. Het belangrijkste lithiumerz is spodumeen,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ . Volgens de formule  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  zou het massapercentage lithium in spodumeen 3,7% bedragen. Meestal bevat spodumeen een lager massapercentage lithium doordat in het rooster van spodumeen een deel van de lithiumionen is 'vervangen' door natriumionen. Het werkelijke massapercentage lithium in spodumeen bedraagt gemiddeld 3,2%.

- 4p **20** Bereken hoeveel procent van de lithiumionen is 'vervangen' door natriumionen in spodumeen dat 3,2 massa% lithium bevat. Maak gebruik van de volgende molaire massa's: voor  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  186,10 g mol<sup>-1</sup>; voor  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  202,15 g mol<sup>-1</sup>.

Om lithium te produceren uit spodumeen wordt spodumeen eerst vermalen en vervolgens verhit tot boven 1100 °C. Door het verhitten verpulvert het spodumeen. Vervolgens wordt het (afgekoelde) spodumeen vermengd met zwavelzuur en verhit tot 250 °C. Hierbij vindt een zuur-basereactie plaats die als volgt kan worden weergegeven:



- 1p **21** Geef de formule van de negatieve ionsoort die in deze reactie als base optreedt.

Door het toevoegen van extra water lossen lithiumsulfaat en aluminiumsulfaat op. Uit deze oplossing kan ook lithiumcarbonaat worden bereid volgens het blokschema op de bijlage. Vergeleken met de oplossing die onder de zoutlaag wordt opgepompt, bevat de oplossing veel minder natrium-, magnesium- en chloride ionen en veel meer waterstof-, aluminium- en sulfaationen.

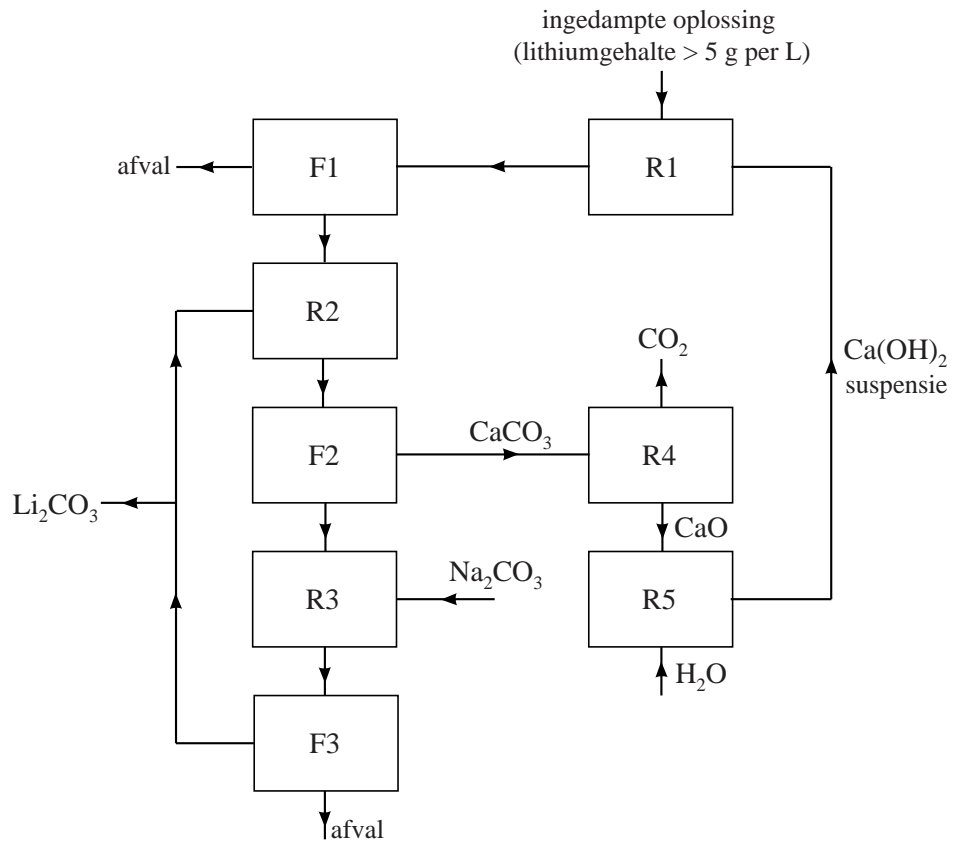
- 3p **22** Leg uit voor elk van de drie ionsoorten (waterstof, aluminium en sulfaat) waar in het blokschema deze ionen worden verwijderd. Gebruik hierbij onder andere Binas-tabel 45.

Uit gegevens in deze opgave kan worden afgeleid dat de productie van lithiumcarbonaat uit de opgepompte oplossing goedkoper is dan uit spodumeen.

- 2p **23** Noem twee factoren waardoor de productie uit de opgepompte oplossing goedkoper is dan de productie uit spodumeen.

# De productie van lithium

## blokschema



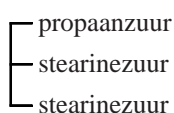
## Salatrim, een vetvervanger

---

Omdat het eten van te veel vet schadelijk is voor de gezondheid, is de voedingsmiddelenindustrie al geruime tijd op zoek naar zogenoemde vetvervangers. Dit zijn stoffen die in de mond aanvoelen als plantaardige of dierlijke vetten, maar bij vertering in het lichaam minder energie leveren. Salatrim is zo'n vetvervanger en wordt verwerkt in koekjes en chocolade.

Salatrim bestaat uit een mengsel van triglyceriden. In de moleculen van deze triglyceriden is glycerol op minstens één positie veresterd met een verzadigd vetzuur met een lange koolstofketen en op minstens één positie met een (vet)zuur met een korte koolstofketen.

Hieronder is zo'n triglyceride schematisch weergegeven:



triglyceride A

- 2p **24** Geef de structuurformule van dit triglyceride.
- Maak hierbij gebruik van Binas-tabel 67B.
  - De koolwaterstofrest van stearinezuur mag worden weergegeven met  $C_{17}H_{35}$ .

Triglyceride A kan worden gevormd uit glyceryltristearaat (een triglyceride dat uitsluitend vetzuren met een lange koolstofketen bevat) en glyceryltripropanoaat (een triglyceride dat uitsluitend (vet)zuren met een korte koolstofketen bevat).

Deze twee soorten triglyceriden worden toegevoegd aan een oplossing van het enzym lipase. Er treedt dan een zogenoemde om-estering op: De triglyceriden worden gehydrolyseerd tot glycerol en (vet)zuren en daaruit worden vervolgens nieuwe triglyceriden gevormd.

Na afloop is een mengsel ontstaan van triglyceriden waarbij de verschillende soorten (vet)zuren random zijn verdeeld over de verschillende triglyceriden. In dit mengsel komen onder andere glyceryltristearaat, glyceryltripropanoaat en triglyceride A voor.

- 3p **25** Geef op eenzelfde wijze als voor triglyceride A is gedaan, de schematische aanduiding van drie andere triglyceriden die in dit mengsel voorkomen. Laat hierbij spiegelbeeldisomerie buiten beschouwing.

Het mengsel van triglyceriden dat na de om-estering uit het reactiemengsel wordt afgescheiden, is een homogeen mengsel en heeft nog een vrij groot smelttraject. Dat wil zeggen dat het verschil tussen de temperatuur waarbij het mengsel begint te smelten en de temperatuur waarbij het gehele mengsel is gesmolten vrij groot is. Om het smelttraject te verkleinen wordt glyceryltripropanoaat door destillatie gescheiden van de rest van het mengsel. Dit resterende deel heet Salatrim en is door de verwijdering van glyceryltripropanoaat geschikt voor toepassingen in voedingsmiddelen.

- 3p **26** Is glyceryltripropanoaat het destillaat of het residu bij de hierboven genoemde destillatie? Geef een verklaring op microniveau voor je antwoord.