

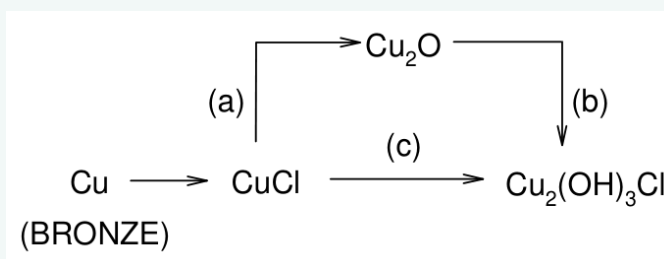
IChO 1995

Theorieaufgaben und Lösungen · Peking, China · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1995/

Aufgabe 1: Korrosion antiker Bronze und einer Cu-Zn-Legierung

1.1 Ein ausgegrabenes antikes chinesisches Musikinstrument aus Bronze, ein Glockenspiel, war vollständig mit Rost bedeckt. Eine chemische Analyse ergab, dass der Rost CuCl , Cu_2O und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ enthält. Simulationsexperimente zeigten, dass sich unter der gemeinsamen Einwirkung von Luft und einer Cl-haltigen wässrigen Lösung zunächst CuCl bildete und anschließend $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ auf den folgenden zwei unterschiedlichen Wegen entstand:



Beantworten Sie anhand der molaren Standard-Gibbs-Bildungsenergien der beteiligten Spezies die folgenden Fragen:

Spezies	$\text{Cu}_2\text{O (s)}$	CuO (s)	CuCl (s)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl (s)}$	Cl (aq)	OH (aq)	$\text{H}_2\text{O (l)}$
$\Delta_f G^0(298 \text{ K}) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-146	-130	-120	-1338	-131	-157	-237

- Stellen Sie die ausgeglichenen Gleichungen für die Reaktionen (a), (b) und (c) auf.
- Berechnen Sie die molare Standard-Gibbs-Energie $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$ für die Reaktionen (a), (b) und (c).
- Bestimmen Sie durch Berechnung die spontane Reaktionsrichtung der Reaktion (a) an Luft bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\text{HCl}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

1.2 In einem Simulationsexperiment wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_c der Reaktion (c) bei verschiedenen Temperaturen gemessen, um ihre kinetischen Parameter zu bestimmen. Beantworten Sie anhand der folgenden Daten die nachstehenden Fragen:

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	25	40
$k_c / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.29×10^{-4}	2.50×10^{-4}

- Geben Sie die Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Reaktion (c) an und bestimmen Sie deren Wert.
- Geben Sie die Gesamtreaktionsordnung der Reaktion (c) an.

iii) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion (c) ist die Adsorption von $O_2(g)$ in einer Monoschicht auf festem $CuCl$. Stellen Sie unter dieser Voraussetzung das Gesamtgeschwindigkeitsgesetz dieser heterogenen Reaktion (c) auf. Unter welcher Bedingung könnte die Reaktionsordnung mit der von Ihnen in ii) angegebenen übereinstimmen? Nehmen Sie an, dass nur O_2 adsorbiert werden kann.

1.3 Eine Kupferplatte wurde in zwei Teile, $Cu(1)$ und $Cu(2)$, geteilt. Anschließend wurde $Cu(1)$ gehämmert, sodass sich $Cu(1)$ und $Cu(2)$ in bestimmten thermodynamischen Eigenschaften unterscheiden.

i) Eine galvanische Zelle mit $Cu(1)$ und $Cu(2)$ wurde gemäß $Cu(1)|CuSO_4(aq)|Cu(2)$ aufgebaut. Die elektromotorische Kraft E dieser Zelle wurde als $E = \Phi_R - \Phi_L$ ausgedrückt, wobei Φ_R und Φ_L das rechte bzw. linke Elektrodenpotential (d. h. Halbzellenpotential) sind. Wählen Sie aus den folgenden Möglichkeiten den richtigen Wert für E aus und begründen Sie Ihre Wahl thermodynamisch.

(A) $E < 0$ (B) $E = 0$ (C) $E > 0$ (D) Es lässt sich nicht entscheiden

ii) Geben Sie die Nettoreaktion der Zelle an.

1.4 In einer $Cu-Zn$ -Legierung betragen die Stoffmengenanteile von Cu und Zn 0.750 bzw. 0.250. Der Strukturtyp der Legierung ist derselbe wie der von reinem Kupfer, mit dem Unterschied, dass Zn -Atome einige Cu -Atome zufällig und statistisch ersetzen; d. h., an jeder Atomposition ist die Wahrscheinlichkeit der Besetzung durch Cu bzw. Zn proportional zur Zusammensetzung der Legierung. In diesem Sinne kann die Legierung als aus statistischen Atomen Cu_xZn_{1-x} aufgebaut betrachtet werden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die Atome in der Legierung in einer kubisch flächenzentrierten dichtesten Packung angeordnet sind. Die Dichte der Legierung beträgt $d = 8.51 \text{ g cm}^{-3}$. Berechnen Sie den Radius der statistischen Atome in der Legierung.

Gegeben: $A_r(Cu) = 63.5$, $A_r(Zn) = 65.4$.

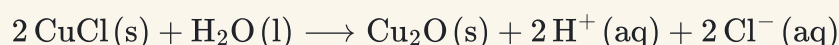
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

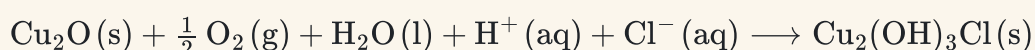
Die nachstehenden Gibbs-Reaktionsenergien beziehen sich auf die Gleichungen **in der angegebenen Form**, an denen jeweils zwei Kupferatome beteiligt sind.

- **1.1(i)**

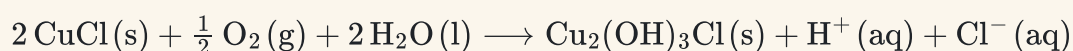
(a)



(b)



(c)



- **1.1(ii)**

$\Delta_r G_a^\circ = +69, \quad \Delta_r G_b^\circ = -824, \quad \Delta_r G_c^\circ = -755 \text{ kJ mol}^{-1}$
--

- 1.1(iii) $\Delta_r G_a = -22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Reaktion (a) läuft spontan **in Richtung** Cu_2O ab.

- 1.2(i)

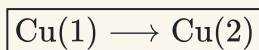
$$E_a = \frac{R \ln(k_{c,2}/k_{c,1})}{1/T_1 - 1/T_2} = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- 1.2(ii) Die gemessene Gesamtreaktionsordnung ist 0 .
- 1.2(iii) Das hier gemeinte Langmuir-Sättigungsgeschwindigkeitsgesetz lautet

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}.$$

Für $K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \gg 1$ ergibt sich eine Reaktion nullter Ordnung mit $k_c = k_{\text{sat}}$.

- 1.3(i) $(C) E > 0$, da gehämmertes Kupfer das höhere chemische Potential besitzt.
- 1.3(ii)



Kupfer löst sich an der gehämmerten Elektrode auf und scheidet sich an der ungehämmerten Elektrode ab.

- 1.4

$$r = 1.30 \times 10^{-8} \text{ cm} = 130 \text{ pm}.$$

Lösung

Chemische Namen und SMILES

Diese Namen und Darstellungen gelten für die gesamte Lösung.

Spezies	Name	SMILES
H_2O	Wasser	O
O_2	Disauerstoff	O=O
H^+	Wasserstoffion unter Verwendung der thermodynamischen Protonenkonvention	[H+]
Cl^-	Chloridion	[Cl-]
OH^-	Hydroxidion	[OH-]
Cu^{2+}	Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
SO_4^{2-}	Sulfation	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HCl(aq)	Salzsäure, als dissoziierte Ionen dargestellt	[H+] . [Cl-]
CuCl	Kupfer(I)-chlorid	[Cu+] . [Cl-]
Cu_2O	Kupfer(I)-oxid	[Cu+] . [Cu+] . [O-2]
CuO	Kupfer(II)-oxid	[Cu+2] . [O-2]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Kupfer(II)-hydroxychlorid oder basisches Kupfer(II)-chlorid	[Cu+2] . [Cu+2] . [OH-] . [OH-] . [OH-] . [Cl-]
CuSO_4	Kupfer(II)-sulfat	[Cu+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]

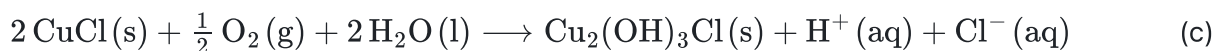
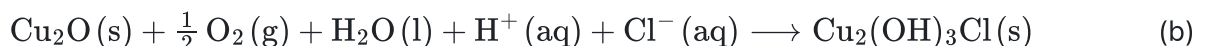
Die SMILES-Darstellungen mit getrennten Komponenten für ionische Feststoffe geben die Zusammensetzung und die Formalladungen an; sie beschreiben weder die Verknüpfungen im Kristall noch die Koordinationsgeometrie. Kupfer und Zink besitzen die atomaren Darstellungen [Cu] und [Zn], doch diese kodieren weder metallische Gitter noch Verformungen. Ein statistisches Legierungsatom ist eine gemittelte Beschreibung eines Gitterplatzes und besitzt keine molekulare SMILES-Darstellung.

1.1(i) Ausgeglichene Reaktionsgleichungen

In Reaktion (a) bleibt Kupfer in der Oxidationsstufe +1: Kupfer(I)-chlorid hydrolysiert zu Kupfer(I)-oxid.



In $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ haben drei Hydroxidionen und ein Chloridion die Gesamtladung -4 , sodass beide Kupferatome die Oxidationsstufe $+2$ aufweisen. Daher erfordern die Reaktionen (b) und (c) eine Oxidation von Kupfer(I). Disauerstoff dient als Oxidationsmittel.



In jeder Gleichung sind sowohl die Atome als auch die Ladungen bilanziert. Addiert man (a) und (b) und kürzt anschließend die auf beiden Seiten vorkommenden Spezies, erhält man (c).

1.1(ii) Standard-Gibbs-Reaktionsenergien

Für eine ausgeglichene Reaktion gilt

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \Delta_{\text{f}}G_i^{\circ} - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_{\text{f}}G_i^{\circ}.$$

Wir verwenden die konventionellen Werte

$$\Delta_{\text{f}}G^{\circ}[\text{H}^+(\text{aq})] = 0, \quad \Delta_{\text{f}}G^{\circ}[\text{O}_2(\text{g})] = 0,$$

und den angegebenen Wert $-1338 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$.

Für (a) gilt

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G_a^{\circ} &= [-146 + 2(-131)] - [2(-120) + (-237)] \\ &= \boxed{+69 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Für (b) gilt

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G_b^{\circ} &= -1338 - [(-146) + (-237) + (-131)] \\ &= \boxed{-824 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Für (c) gilt

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G_c^{\circ} &= [-1338 + (-131)] - [2(-120) + 2(-237)] \\ &= \boxed{-755 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die unabhängigen Berechnungen erfüllen den Satz von Hess:

$$69 - 824 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Werden die Gleichungen (b) und (c) verdoppelt, um ganzzahlige Koeffizienten zu erhalten, verdoppeln sich auch ihre Gibbs-Reaktionsenergien auf -1648 bzw. $-1510 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1.1(iii) Spontane Reaktionsrichtung bei der angegebenen Säurekonzentration

Für Reaktion (a) werden die Aktivitäten der reinen Feststoffe und des flüssigen Wassers gleich eins gesetzt. Daher gilt

$$Q_a = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Wird die verdünnte Salzsäure als vollständig dissoziiert betrachtet und werden die Aktivitäten durch die Konzentrationen dividiert durch $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ angenähert, gilt

$$a_{\text{H}^+} \simeq a_{\text{Cl}^-} \simeq 1.0 \times 10^{-4},$$

also

$$Q_a = (10^{-4})^2 (10^{-4})^2 = 10^{-16}.$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta_r G_a &= \Delta_r G_a^\circ + RT \ln Q_a \\ &= 69.0 + \frac{(8.314)(298) \ln(10^{-16})}{1000} \\ &= 69.0 - 91.3 \\ &= \boxed{-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Unter den angegebenen Bedingungen läuft Reaktion (a) somit spontan nach rechts ab, wobei Kupfer(I)-oxid entsteht. Der Sauerstoffdruck geht nicht in diese Berechnung ein, da Reaktion (a) selbst keinen Sauerstoff verbraucht.

1.2(i) Aktivierungsenergie

Die Arrhenius-Gleichung lautet

$$k_c = A e^{-E_a/(RT)}.$$

Durch Bildung des Verhältnisses bei zwei Temperaturen wird A eliminiert:

$$\ln \left(\frac{k_{c,2}}{k_{c,1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Mit $T_1 = 298.15 \text{ K}$ und $T_2 = 313.15 \text{ K}$ ergibt sich

$$\begin{aligned}E_a &= \frac{(8.314) \ln [(2.50 \times 10^{-4}) / (1.29 \times 10^{-4})]}{1/298.15 - 1/313.15} \\ &= 3.424 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Dies ist die scheinbare Aktivierungsenergie, die der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zugeordnet ist.

1.2(ii) Gesamtreaktionsordnung

Bei einer Gesamtordnung n hat eine konzentrationsbezogene Geschwindigkeitskonstante die Dimension

$$[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{ s}^{-1}.$$

Die angegebenen Einheiten sind

$$[k_c] = \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Somit gilt $1 - n = 1$, woraus folgt:

$$\boxed{n = 0}.$$

Unter den Messbedingungen gilt daher $v = k_c$.

1.2(iii) Geschwindigkeitsgesetz der Oberflächenreaktion und Grenzfall nullter Ordnung

Das hier gemeinte Modell ist die Langmuir-Adsorption einer einzelnen Komponente an einer festen Anzahl von Oberflächenplätzen. Es sei $p = p_{O_2}$, und K_{ads} sei ein Adsorptionsparameter mit der Einheit eines reziproken Drucks.

Bei molekularer Adsorption beträgt der besetzte Anteil der Oberfläche

$$\theta = \frac{K_{ads}p}{1 + K_{ads}p}.$$

Das entsprechende phänomenologische Sättigungsgeschwindigkeitsgesetz lautet

$$\boxed{v = k_{sat} \frac{K_{ads}p}{1 + K_{ads}p}}.$$

Äquivalent lässt es sich als $v = k'p/(1 + K_{ads}p)$ schreiben, wobei $k' = k_{sat}K_{ads}$. Der Koeffizient k_{sat} schließt die verfügbare reaktive Oberfläche pro Einheit des Reaktionsvolumens ein.

Bei hinreichend hohem Sauerstoffdruck oder hinreichend starker Adsorption gilt

$$K_{ads}p \gg 1, \quad \theta \simeq 1,$$

und daher

$$v \simeq k_{sat} = k_c.$$

Die Oberfläche ist praktisch gesättigt, und die Reaktion ist bezüglich Sauerstoff von nullter Ordnung, in Übereinstimmung mit Teil (ii). Diese Schlussfolgerung setzt voraus, dass die zugängliche Oberfläche praktisch konstant bleibt.

Bei geringem Bedeckungsgrad gilt

$$K_{ads}p \ll 1, \quad v \simeq k_{sat}K_{ads}p,$$

sodass dasselbe Modell eine Abhängigkeit erster Ordnung vom Sauerstoffdruck vorhersagt.

1.3(i) Vorzeichen der elektromotorischen Kraft der Zelle

Durch das Hämmern wird im Kupfer aufgrund von Gitterverzerrungen und Defekten Verformungsenergie gespeichert. Folglich besitzt das gehämmerte Kupfer ein höheres chemisches Potential:

$$\mu_1 > \mu_2.$$

Für die Überführung von Kupfer aus dem gehämmerten in den ungehämmerten Zustand gilt

$$\Delta_r G = \mu_2 - \mu_1 < 0.$$

Beim Elektrodenprozess werden zwei Elektronen pro Kupferatom übertragen, sodass gilt

$$\Delta_r G = -2FE.$$

Somit ist

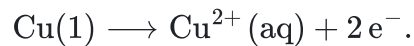
$$E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2F} > 0.$$

Die rechte Elektrode aus ungehämmertem Kupfer besitzt das höhere Reduktionspotential:

$$\boxed{\Phi_R > \Phi_L, \quad E > 0, \quad \text{Antwort (C)}}.$$

1.3(ii) Nettoreaktion der Zelle

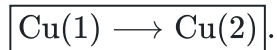
An der linken Elektrode löst sich gehämmertes Kupfer auf:



An der rechten Elektrode scheidet sich Kupfer ab:



Die Addition dieser Teilreaktionen ergibt



Das Sulfation ist ein Zuschauerion.

1.4 Radius der statistischen Atome

Die mittlere molare Masse pro Mol besetzter Atomplätze beträgt

$$\begin{aligned}\overline{M} &= x_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}}M_{\text{Zn}} \\ &= (0.750)(63.5) + (0.250)(65.4) \\ &= 63.975 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle enthält

$$8\left(\frac{1}{8}\right) + 6\left(\frac{1}{2}\right) = 4$$

statistische Atome. Ihre mittlere Masse beträgt daher

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_{\text{A}}}.$$

Bezeichnet man ihre Kantenlänge mit a , gilt

$$d = \frac{m_{\text{cell}}}{a^3} = \frac{4\overline{M}}{N_{\text{A}}a^3}.$$

Mit $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned}a &= \left[\frac{4(63.975)}{(8.51)(6.022 \times 10^{23})} \right]^{1/3} \text{ cm} \\ &= 3.682 \times 10^{-8} \text{ cm}.\end{aligned}$$

Im Modell der kubisch flächenzentrierten dichtesten Packung berühren sich die Atome entlang einer Flächendiagonalen. Diese Diagonale erstreckt sich über vier Radien:

$$\sqrt{2}a = 4r.$$

Damit folgt

$$\begin{aligned}r &= \frac{a}{2\sqrt{2}} \\ &= 1.302 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= \boxed{130 \text{ pm}}.\end{aligned}$$

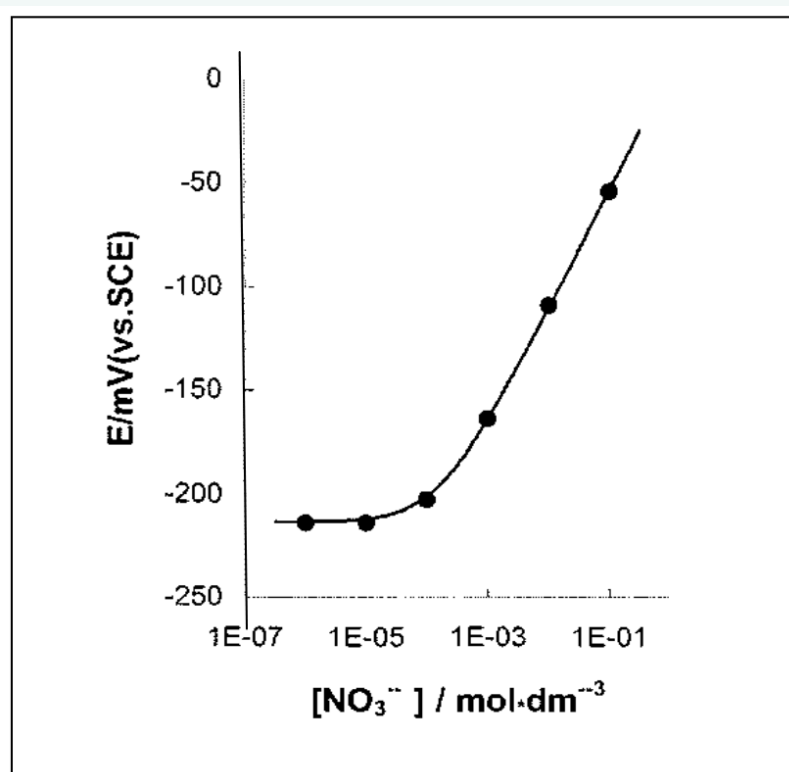
Dies ist der effektive Radius des gemittelten statistischen Atoms und kein für jedes Element separat bestimmter Radius.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Nitrat in Milchserum: ionenselektive Elektrode

Zur Qualitätskontrolle von Milchserum, einem Nebenprodukt der Milchverarbeitung, wird die Konzentration der NO_3^- -Ionen im Serum mithilfe einer ionenselektiven Elektrode überwacht. Im Allgemeinen enthält Serum etwa 15 mg NO_3^- -Ionen pro Liter, bezogen auf die Stickstoffmasse.

2.1 Für eine nitratselektive Elektrode wurde die unten dargestellte Kalibrierkurve mithilfe einer Reihe von Nitratstandardlösungen aufgenommen, die als Hintergrundelektrolyt $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ und $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ -Ionen enthielten. Entscheiden Sie, ob es unter den oben genannten Bedingungen möglich ist, die Konzentration von NO_3^- im Serum zu messen.



2.2 Die Selektivitätskoeffizienten von Cl^- , SO_4^{2-} und ClO_4^- gegenüber NO_3^- sind wie folgt gegeben:

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{Cl}^-}} = 4.9 \times 10^{-2} \quad K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{ClO}_4^-}} = 1.0 \times 10^{-3}$$

Dabei werden die Konzentrationen in mol dm^{-3} angegeben. Welches der folgenden Salze eignet sich am besten, um die Störung der NO_3^- -Bestimmung durch Cl^- so weit zu verringern, dass der Fehler der NO_3^- -Konzentration höchstens 1 % beträgt, wenn das Serum $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$ und $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ enthält:

- (a) AgNO_3 (b) Ag_2SO_4 (c) AgClO_4

Berechnen Sie die Menge des Salzes, die zu 1 dm^3 der zu messenden Probelösung gegeben werden sollte.

2.3 Die Konzentration der NO_3^- -Ionen wurde mit dieser Methode bei 298 K bestimmt. Für 25.00 cm^3 Probelösung wird das elektrische Potential E zu -160 mV gemessen. Nach Zugabe von 1.00 cm^3 einer $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NO_3^- -Standardlösung zu dieser Lösung ändert sich E auf -130 mV . Bestimmen Sie den pNO_3 -Wert des Serums.

2.4 Der Selektivitätskoeffizient von CH_3COO^- gegenüber NO_3^- beträgt $K(\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2.7 \times 10^{-3}$. Wenn der Probelösung aus Teilaufgabe 2.2 anstelle von Ag_2SO_4 AgCH_3COO zugesetzt wird, bestimmen Sie die obere Grenze des pH-Werts, unterhalb derer dieselbe Anforderung wie in Teilaufgabe 2.2 erfüllt werden kann.

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) &= 3.2 \times 10^{-10} & K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) &= 8.0 \times 10^{-5} \\ K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}) &= 8.0 \times 10^{-3} & K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 2.2 \times 10^{-5} \\ A_{\text{r}}(\text{N}) &= 14.00 \end{aligned}$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1: Ja.** Die erwartete Nitratkonzentration beträgt $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ und liegt nahe dem Beginn des annähernd linearen Bereichs der Kalibrierkurve.
- **2.2:** Zu wählen ist **Silbersulfat**, Ag_2SO_4 , SMILES $[\text{Ag}+] \cdot [\text{O-}] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O-}]$. Die Mindestzugabe zu 1 dm^3 beträgt $7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}$, entsprechend etwa 2.45 g .
- **2.3:** $\text{pNO}_3 = 4.77$, entsprechend $c_{\text{NO}_3^-} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **2.4:** Die übliche Näherung einer quantitativen Fällung ergibt $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34$. Werden sowohl die Störung durch verbleibendes Chlorid als auch die durch Acetat berücksichtigt, ergibt sich die etwas strengere Grenze $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.33$.

Lösung

2.1 — Durchführbarkeit der Messung

Nitrat, NO_3^- , hat den SMILES-Code $[\text{O-}] [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O-}]$. Jedes Nitration enthält ein Stickstoffatom. Da die angegebene Konzentration **auf die Stickstoffmasse bezogen** ist, gilt

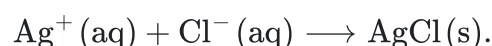
$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{14.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Auftragung von E gegen $\log c_{\text{NO}_3^-}$ wird bei etwa $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ annähernd linear und bleibt es bei höheren Konzentrationen. Die erwartete Konzentration im Serum liegt somit im nutzbaren, konzentrationsempfindlichen Bereich.

Damit ist **die Messung mithilfe der vorgegebenen Kalibrierung möglich**.

2.2 — Auswahl und Mindestmenge des Silbersalzes

Das Silber(I)-Ion, $[\text{Ag}+]$, fällt Chlorid, $[\text{Cl-}]$, als Silberchlorid, $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl-}]$, aus:



Die zur Auswahl stehenden Salze sind:

Salz	Name und SMILES	Beurteilung
AgNO ₃	Silbernitrat, [Ag+] · [O-] [N+] (=O) [O-]	Führt den Analyten selbst in großer Menge zu.
Ag ₂ SO ₄	Silbersulfat, [Ag+] · [Ag+] · [O-] S (=O) (=O) [O-]	Geeignet, da Sulfat bereits den in hoher Konzentration vorhandenen, bei der Kalibrierung berücksichtigten Hintergrund bildet.
AgClO ₄	Silberperchlorat, [Ag+] · [O-] Cl (=O) (=O)=O	Verursacht eine zu große zusätzliche Störung durch Perchlorat.

Hier steht [O-] S (=O) (=O) [O-] für Sulfat und [O-] Cl (=O) (=O)=O für Perchlorat. Diese SMILES-Codes der Oxoanionen stellen einzelne mesomere Grenzstrukturen dar. Die durch Punkte getrennten SMILES-Codes der Salze geben deren ionische Zusammensetzung an; sie beschreiben keine Kristallgitter.

Bei Verwendung von Silberperchlorat würde die nahezu vollständige Entfernung des ursprünglich vorhandenen Chlorids etwa $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ Perchlorat einbringen. Allein dessen nitratäquivalenter Beitrag wäre

$$(1.0 \times 10^{-3})(1.60 \times 10^{-2}) = 1.60 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

und würde damit den zulässigen Fehler überschreiten:

$$B = 0.01(1.40 \times 10^{-3}) = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mehr Chlorid in der Lösung zu belassen, kann dieses Problem nicht lösen, da Chlorid den größeren Selektivitätskoeffizienten besitzt.

Bei **Silbersulfat** wird das Ansprechen auf Sulfat als Teil des bereits vorhandenen Hintergrunds von 0.5 mol dm^{-3} behandelt, da die Lösung bereits 0.5 M Kaliumsulfat enthält. Die Fällungsreaktion lautet



Die maximal zulässige Restkonzentration an Chlorid erfüllt die Bedingung

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} \leq B.$$

Folglich gilt

$$c_{\text{Cl}^-, \text{max}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-2}} = 2.857 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

An dieser Grenze beträgt die Konzentration des gelösten Silbers

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{2.857 \times 10^{-4}} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Das zugesetzte Silber muss sowohl das ausgefällte Silberchlorid als auch diesen kleinen gelösten Rest liefern. Unter Vernachlässigung der Volumenänderung bei Zugabe des festen Salzes gilt

$$2n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = V(c_{\text{Cl}^-, 0} - c_{\text{Cl}^-, \text{max}} + c_{\text{Ag}^+}).$$

Für $V = 1 \text{ dm}^3$ ergibt sich

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = \frac{1}{2} (1.60 \times 10^{-2} - 2.857 \times 10^{-4} + 1.12 \times 10^{-6}) = 7.8577 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Daher gilt

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = 7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Mit $M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \approx 311.8 \text{ g mol}^{-1}$ entspricht dies etwa 2.45 g.

Diese Zugabemenge ist mit einer vollständigen Auflösung des zugesetzten Silbersulfats vereinbar: Am berechneten Endpunkt gilt

$$c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (1.12 \times 10^{-6})^2 (0.51) \approx 6.4 \times 10^{-13} \ll 8.0 \times 10^{-5}.$$

Die Sättigung bezüglich festen Silbersulfats bestimmt somit nicht die Mindestzugabemenge.

2.3 — Standardaddition

Für ein einwertiges Ion bei 298 K beträgt der Betrag der Nernst-Steigung

$$S = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

Bei der in der Aufgabe angegebenen Polarität des gemessenen Potentials steigt E mit zunehmender Nitratkonzentration. Daher gilt

$$E_2 - E_1 = S \log_{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

Da $\Delta E = 30 \text{ mV}$, gilt

$$r = \frac{c_2}{c_1} = 10^{30/59.13} = 3.216.$$

Sei c die ursprüngliche Nitratkonzentration. Unter Berücksichtigung der Verdünnung durch die zugesetzte Standardlösung gilt

$$c_2 = \frac{cV_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s}.$$

Daraus folgt

$$c = \frac{c_s V_s}{r(V_0 + V_s) - V_0}.$$

Einsetzen ergibt

$$c = \frac{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(0.00100 \text{ dm}^3)}{3.216(0.02600 \text{ dm}^3) - 0.02500 \text{ dm}^3} = 1.706 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

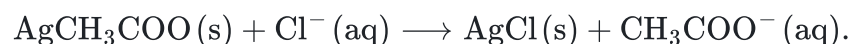
Somit gilt

$$\boxed{\text{pNO}_3 = -\log_{10} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = 4.77}.$$

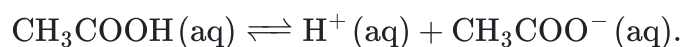
2.4 — Unterdrückung der Acetatstörung durch Protonierung

Die relevanten Spezies sind Silberacetat, AgCH_3COO , $[\text{Ag}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; Acetat, CH_3COO^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; Essigsäure, CH_3COOH , $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; und das Wasserstoffion, H^+ , $[\text{H}^+]$.

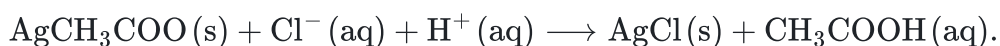
Silberacetat entfernt Chlorid gemäß



Durch Ansäuern wird die Konzentration des störenden Acetats verringert:



Die Gesamtreaktion lässt sich schreiben als



Übliche Näherung einer quantitativen Fällung. Die Entfernung von etwa $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ Chlorid führt die gleiche Gesamtkonzentration an Acetatspezies zu:

$$C_{\text{Ac}} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Wird die Störung durch verbleibendes Chlorid vernachlässigt, beträgt die maximale Konzentration an freiem Acetat

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}} = \frac{B}{K_{\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{2.7 \times 10^{-3}} = 5.185 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

ergibt sich die minimale Wasserstoffionenkonzentration zu

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+, \text{min}} &= K_a \frac{C_{\text{Ac}} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}} \\ &= (2.2 \times 10^{-5}) \frac{0.0160 - 0.005185}{0.005185} = 4.589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34}.$$

Ein niedrigerer pH-Wert verstärkt die Protonierung und verringert die Störung durch Acetat.

Berücksichtigung beider Störungen. Die bei der Mindestzugabe von Sulfat in 2.2 zulässige Chloridkonzentration schöpft bereits den gesamten zulässigen Fehler von 1 % aus. In Gegenwart von Acetat muss Chlorid vollständiger ausgefällt werden.

Zur Bestimmung des streng berechneten maximalen pH-Werts sei $x = c_{\text{Cl}^-}$, und

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + c_{\text{H}^+}}$$

sei der Anteil des Gesamtacetats, der als Acetation vorliegt. Aus dem Silberchloridgleichgewicht und der Silberbilanz folgt

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}^+} &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x}, \\ C_{\text{Ac}} &= 0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x}. \end{aligned}$$

Die gesamte nitratäquivalente Störung beträgt folglich

$$\Delta c = k_{\text{Cl}} x + k_{\text{Ac}} \alpha \left(0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}}{x} \right),$$

wobei $k_{\text{Cl}} = 0.049$ und $k_{\text{Ac}} = 0.0027$.

Mit $b = k_{\text{Ac}} \alpha$ lässt sich dies schreiben als

$$\Delta c = 0.0160b + (k_{\text{Cl}} - b)x + \frac{bK_{\text{sp}}}{x}.$$

Bei einem festen pH-Wert beträgt ihr Minimum bei Variation der Silberacetatzugabe

$$\Delta c_{\text{min}} = 0.0160b + 2\sqrt{(k_{\text{Cl}} - b)bK_{\text{sp}}}.$$

Setzt man diesen Ausdruck gleich $B = 1.40 \times 10^{-5}$, ergibt sich

$$\alpha = 0.31874, \quad c_{\text{H}^+} = K_a \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 4.702 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

und damit

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} = 4.3277 \approx 4.33}.$$

Diese Grenze ist erreichbar bei etwa

$$c_{\text{Cl}^-} = 2.39 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{Ac}} = 0.01613 \text{ mol dm}^{-3},$$

entsprechend 0.01613 mol Silberacetat pro Liter. Das Ionenprodukt der gelösten Ionen beträgt dabei nur

$$c_{\text{Ag}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 6.9 \times 10^{-7} < K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}),$$

sodass die Löslichkeit von Silberacetat dieses Ergebnis nicht verhindert.

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: Glycerinaldehyd und sein cyclisches Dimer

1,3-Dihydroxyaceton kann in Glycerinaldehyd umgewandelt werden. Beim Stehenlassen wandelt sich dieser Glycerinaldehyd spontan in ein sechsgliedriges cyclisches Dimer $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ um. Das Infrarotspektrum des Dimers zeigt keine Absorptionsbande zwischen $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, und das Dipolmoment des Dimers wird zu null bestimmt.

3.1 Geben Sie die Strukturformel(n) des entstehenden Glycerinaldehyds in der Fischer-Projektion an und kennzeichnen Sie die Konfiguration mit D(+) und/oder L(-).

3.2 Geben Sie die Strukturformel des Reaktionszwischenprodukts bei der Umwandlung von 1,3-Dihydroxyaceton in Glycerinaldehyd an.

3.3 Geben Sie die Strukturformel des Dimers an.

3.4 Stellen Sie mithilfe der Haworth-Projektion die möglichen Stereoisomere dar, die mit den Angaben zum Dipolmoment vereinbar sind.

3.5 Kennzeichnen Sie jedes chirale Kohlenstoffatom in den obigen Formeln mit *R* oder *S*.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1:** Ein racemisches Gemisch aus **D(+)-Glycerinaldehyd**, (2R)-2,3-Dihydroxypropanal, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$, und **L(-)-Glycerinaldehyd**, (2S)-2,3-Dihydroxypropanal, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$. In den Fischer-Projektionen steht CHO oben und CH_2OH unten; OH steht bei D(+) rechts und bei L(-) links.
- 3.2:** Das **1,2-Endiol**, Prop-1-en-1,2,3-triol, $\text{HO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{OC}=\text{C}(\text{O})\text{CO}$.

- **3.3:** Das cyclische Bis-Halbacetal **3,6-Bis(hydroxymethyl)-1,4-dioxan-2,5-diol**, $\text{O1C(O)C(CO)OC(O)C1CO}$. Die Abfolge der Ringatome ist O1–C2–C3–O4–C5–C6; C2 und C5 tragen OH, während C3 und C6 CH_2OH tragen.
- **3.4:** Zwei zentrosymmetrische meso-Stereoisomere erfüllen die Bedingung für das Dipolmoment:

I: (2R,3R,5S,6S)-3,6-Bis(hydroxymethyl)-1,4-dioxan-2,5-diol, $\text{O1[C@@H](O)[C@@H](CO)O[C@@H](O)[C@@H]1CO}$. Jedes benachbarte Hydroxy-/Hydroxymethylgruppenpaar ist **cis** angeordnet.

II: (2S,3R,5R,6S)-3,6-Bis(hydroxymethyl)-1,4-dioxan-2,5-diol, $\text{O1[C@H](O)[C@@H](CO)O[C@@H](O)[C@@H]1CO}$. Jedes benachbarte Hydroxy-/Hydroxymethylgruppenpaar ist **trans** angeordnet.

- **3.5:** D(+)-Glycerinaldehyd ist *R*; L(-)-Glycerinaldehyd ist *S*. Für die Ringpositionen **C2, C3, C5, C6** in dieser Reihenfolge hat Dimer **I** die Konfiguration *R, R, S, S* und Dimer **II** die Konfiguration *S, R, R, S*. Das Endiol besitzt keine chiralen Kohlenstoffatome.

Lösung

3.1 — Bildung von Glycerinaldehyd und Fischer-Projektionen

Die Ausgangsverbindung **1,3-Dihydroxyaceton** (1,3-Dihydroxypropan-2-on), OCC(=O)CO , ist achiral. Die Umwandlung ihrer Ketogruppe in eine endständige Aldehydgruppe erzeugt an C2 ein stereogenes Zentrum. Da kein chirales Reagenz und kein chiraler Katalysator angegeben ist, entstehen die beiden Enantiomere in gleichen Mengen.

Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen mit senkrechter Kohlenstoffkette:

Position	D(+)-Glycerinaldehyd	L(-)-Glycerinaldehyd
Oben	CHO	CHO
Links vom zentralen Kohlenstoffatom	H	OH
Rechts vom zentralen Kohlenstoffatom	OH	H
Unten	CH_2OH	CH_2OH

Wie bei Fischer-Projektionen üblich, weisen die horizontalen Bindungen zum Betrachter hin und die vertikalen Bindungen vom Betrachter weg. Das Gemisch ist racemisch und zeigt daher insgesamt keine optische Drehung.

3.2 — Das Reaktionszwischenprodukt

Die Ketose-Aldose-Umwandlung verläuft über das Endiol:



Jede Spezies hat die Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, sodass beide Schritte stöchiometrisch ausgeglichene Tautomerisierungen sind.

Im ersten Schritt entstehen durch Protonenübertragungen und Umlagerung der π -Elektronen der Carbonylgruppe die C1–C2-Doppelbindung und die zweite Hydroxygruppe. Im zweiten Schritt bildet das Sauerstoffatom der endständigen Hydroxygruppe die Aldehyd-Carbonylgruppe, während C2 ein Proton aufnimmt.

C2 ist im Endiol planar. Die Protonierung von seinen beiden Seiten erzeugt die beiden Glycerinaldehyd-Konfigurationen in gleichem Maße. Für diese Schlussfolgerung muss die E/Z-Geometrie des Zwischenprodukts nicht festgelegt werden.

3.3 — Konnektivität des cyclischen Dimers

Die fehlende Carbonylabsorption zeigt, dass die Aldehydgruppen umgesetzt wurden. Jedes Glycerinaldehydmolekül liefert:

- Sein Aldehyd-Kohlenstoffatom als Halbacetal-Kohlenstoffatom.
- Das Sauerstoffatom seiner C2-Hydroxygruppe als Ether-Sauerstoffatom im Ring.

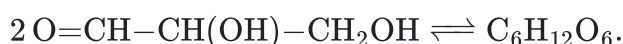
Das Sauerstoffatom der C2-Hydroxygruppe eines Moleküls greift das Aldehyd-Kohlenstoffatom des anderen an; die π -Elektronen der Carbonylgruppe werden auf das Sauerstoffatom verschoben, und durch Protonenübertragung entsteht ein Halbacetal. Die entsprechende Reaktion zwischen den verbleibenden Hydroxy- und Aldehydgruppen schließt den Ring.

Jedes Molekül trägt zwei Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom zum Ring bei, sodass sich sechs Ringatome ergeben. Die Konnektivität, bei der das letzte Kohlenstoffatom wieder an das erste Sauerstoffatom gebunden ist, lautet



Das Produkt ist somit das in Antwort 3.3 angegebene **cyclische Bis-Halbacetal**. Seine beiden ehemaligen Carbonyl-Sauerstoffatome sind nun Hydroxy-Sauerstoffatome.

Die ausgeglichene Dimerisierungsgleichung lautet



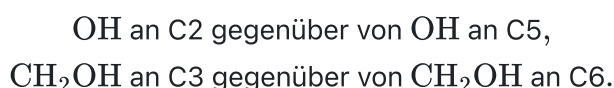
Es wird kein Wasser abgespalten. Bei der Bildung der beiden Halbacetalverknüpfungen bleiben alle Atome der beiden Monomere erhalten.

3.4 — Haworth-Projektionen und das Dipolmoment null

Verwenden Sie die folgende präzise Haworth-Konvention:

- Von oben auf den Ring gesehen verlaufen die Atome **im Uhrzeigersinn** in der Reihenfolge O1–C2–C3–O4–C5–C6.
- Zeichnen Sie O1 oben rechts, C2 rechts, C3 unten rechts, O4 unten links, C5 links und C6 oben links.
- „Oben“ und „unten“ bedeuten oberhalb und unterhalb der Ringebene. An jedem substituierten Kohlenstoffatom zeigt das Wasserstoffatom auf die entgegengesetzte Seite.

Ein Inversionszentrum in der Ringmitte vertauscht **O1 mit O4, C2 mit C5 und C3 mit C6**. Daher müssen entsprechende Substituenten auf entgegengesetzten Seiten liegen:



Die beiden unterschiedlichen Haworth-Projektionen sind:

Dimer	C2–OH	C3–CH ₂ OH	C5–OH	C6–CH ₂ OH
I	Oben	Oben	Unten	Unten
II	Unten	Oben	Oben	Unten

In **I** liegt jedes benachbarte Hydroxy-/Hydroxymethylgruppenpaar auf derselben Seite; in **II** liegen die beiden Gruppen jedes Paares auf entgegengesetzten Seiten. Die Umkehrung aller vier Oben/Unten-Einträge ergibt keine zusätzlichen Stereoisomere: Die resultierenden Konfigurationen sind nach Vertauschung der beiden identischen Hälften äquivalent.

Diese Konfigurationen ermöglichen zentrosymmetrische Sesselkonformationen, bei denen auch die entsprechenden Seitenketten durch Inversion ineinander übergehen. Da eine Inversion einen Dipolvektor umkehrt, ein solches Molekül jedoch unverändert lässt, gilt

$$\mu = -\mu \implies \mu = 0.$$

Beide Strukturen sind meso-Verbindungen und enthalten einen D-Glycerinaldehydest und einen L-Glycerinaldehydest. Haworth-Projektionen und stereochemische SMILES legen ihre Konfigurationen fest; sie bedeuten nicht, dass der tatsächliche Ring eben ist.

3.5 — Absolute Konfigurationen

Für Glycerinaldehyd lauten die Prioritäten an C2



Das Aldehyd-Kohlenstoffatom hat eine höhere Priorität als das Hydroxymethyl-Kohlenstoffatom, da die Carbonyl-Doppelbindung beim CIP-Vergleich als Bindung an zwei Sauerstoffatome behandelt wird. Die Anwendung dieser Prioritäten auf die Fischer-Projektionen ergibt **D(+): R** und **L(-): S**.

Für das Dimer gilt:

- **An C2 und C5:** Ring-Sauerstoffatom > Hydroxy-Sauerstoffatom > benachbartes Ring-Kohlenstoffatom > Wasserstoffatom. Das Ring-Sauerstoffatom hat eine höhere Priorität als das Hydroxy-Sauerstoffatom, da es an Kohlenstoff statt an Wasserstoff gebunden ist.
- **An C3 und C6:** Ring-Sauerstoffatom > benachbartes Halbacetal-Kohlenstoffatom > Hydroxymethyl-Kohlenstoffatom > Wasserstoffatom. Das Halbacetal-Kohlenstoffatom hat zwei benachbarte Sauerstoffatome, während das Hydroxymethyl-Kohlenstoffatom nur eines hat.

Bei der oben definierten Haworth-Konvention mit Anordnung im Uhrzeigersinn ergibt eine nach oben gerichtete Hydroxygruppe an C2/C5 die Konfiguration *R*, und eine nach oben gerichtete Hydroxymethylgruppe an C3/C6 ergibt ebenfalls *R*. Eine Ausrichtung nach unten ergibt *S*.

Struktur	C2	C3	C5	C6
Dimer I	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Dimer II	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

Die ursprünglichen Stereozentren des Glycerinaldehyds werden zu C3 und C6, ohne ihre Konfiguration zu ändern. Die beiden zusätzlichen Stereozentren C2 und C5 entstehen bei der Halbacetalbildung.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Bakterielle Poly(3-hydroxyalkansäuren)

Poly[(R)-3-hydroxyalkansäuren], PHAs, werden von einer Vielzahl von Bakterien synthetisiert und dienen als intrazelluläre Kohlenstoff- und Energiespeicher. Diese Polymere sind auch in Umgebungen wie Böden, anaeroben Abwässern und Meerwasser biologisch abbaubar. Die ihnen

eigene biologisch vermittelte Abbaubarkeit in der Umwelt, nützliche physikalische Eigenschaften, langsamer hydrolytischer Abbau und weitere günstige Eigenschaften machen bakterielle Polyester zu vielversprechenden Materialien sowohl für biologisch abbaubare Einwegkunststoffe (gut für eine saubere Umwelt) als auch für spezielle Medizinprodukte.

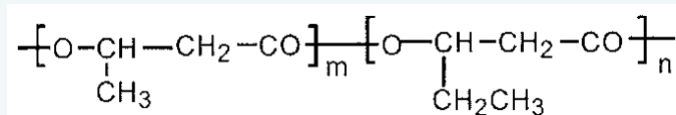
4.1 PHB, Poly(3-hydroxybutansäure), das von Bakterien produziert wird, enthält ausschließlich (R)-HB-Wiederholungseinheiten, während das von Polymerchemikern synthetisierte PHB ausschließlich (R)-HB oder ausschließlich (S)-HB oder sowohl (R)- als auch (S)-HB in alternierender Anordnung oder beide in zufälliger Verteilung enthalten kann. Skizzieren Sie die Kettenstrukturen von ataktischem PHB, syndiotaktischem PHB und isotaktischen PHBs und kennzeichnen Sie jedes chirale Kohlenstoffatom mit (R) oder (S). Fünf Monomereinheiten reichen für jede Kette aus.

{Hinweis: In „PHB“ bedeutet P „Poly“ oder „Polymer aus“, HB bezeichnet die in Poly(3-hydroxybutansäure)-Molekülen enthaltenen Monomereinheiten.}

4.2 Schlagen Sie zwei Monomertypen vor, die Polymerchemiker zur Synthese eines PHB verwenden könnten, unabhängig von der Stereochemie der Produkte.

4.3 Poly[(R)-3-hydroxybutansäure] kann synthetisiert werden, indem man Bakterien (wie *Alcaligenes Eutrophus*) in einem stickstofffreien Medium mit Natriumacetat versorgt. Man nimmt an, dass die entscheidenden Schritte bei der Umwandlung von Acetat in PHB die Aktivierung der Acetatmoleküle durch Coenzym A und die anschließende Bildung von durch Coenzym A aktiviertem Acetoacetat sind, das dann durch eine Reduktase zum durch Coenzym A aktivierten Monomer 3-Hydroxybutyrat reduziert wird. Die Polymerisation des Monomers erfolgt durch eine Polymerase, die die Polymermoleküle mit eindeutiger Stereospezifität aufbaut. Skizzieren Sie diese Schritte mit Strukturformeln. Für Coenzym A sollte in der Skizze die übliche Abkürzung -S-CoA (-CoA ist ebenso zulässig) verwendet werden.

4.4 Wird im Nährmedium anstelle von Natriumacetat Natriumpropanoat (als einzige Kohlenstoffquelle) verwendet, so ist das Hauptprodukt ein Copolymer aus 3-Hydroxybutansäure und 3-Hydroxypentansäure mit der folgenden allgemeinen Struktur:



Begründen Sie dieses Ergebnis.

(Hinweis: Für die Bildung des Copolymers werden zwei verschiedene Monomere benötigt. Die Buchstaben m und n in der Strukturformel geben die Anzahlen der Einheiten an und haben mit der Antwort nichts zu tun; mit anderen Worten, Sie können sie in Ihrer Antwort weglassen.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

In den nachstehenden abgekürzten CoA-SMILES steht * für den unveränderten CoA-Rest jenseits des Schwefelatoms, entsprechend der in der Aufgabe geforderten Abkürzung.

- **4.1:** Entlang der PHB-Hauptkette lauten repräsentative Konfigurationen für fünf Einheiten:
- **Ataktisch:** *R, R, S, S, R*, als Beispiel für eine unregelmäßige Sequenz.

- **Syndiotaktisch:** R, S, R, S, R .
- **Isotaktisch:** R, R, R, R, R oder S, S, S, S, S .

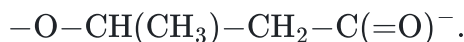
Explizite Strukturen mit fünf Einheiten sind unten angegeben.

- **4.2: 3-Hydroxybutansäure**, CC(O)CC(=O)O, durch Polykondensation; und **β -Butyrolacton (4-Methyloxetan-2-on)**, CC1CC(=O)O1, durch ringöffnende Polymerisation.
- **4.3:** Die Aktivierung ergibt **Acetyl-CoA**, CC(=O)S*. Die Kondensation zweier Moleküle ergibt **Acetoacetyl-CoA**, CC(=O)CC(=O)S*; die stereoselektive Reduktion ergibt **(R)-3-Hydroxybutanoyl-CoA**, C[C@H](O)CC(=O)S*, das zu ausschließlich (*R*)-konfiguriertem PHB polymerisiert.
- **4.4:** Propanoat liefert **Propionyl-CoA**, CCC(=O)S*, und über den Stoffwechsel Acetyl-CoA. Die Verknüpfung zweier Acetyleinheiten ergibt das Monomer mit vier Kohlenstoffatomen; die Verknüpfung von Acetyl- und Propionyleinheiten ergibt **(R)-3-Hydroxypentanoyl-CoA**, CC[C@H](O)CC(=O)S*. Der Einbau beider aktivierter Hydroxysäuren führt zum Copolymer.

Lösung

4.1 — Taktizität und Strukturen mit fünf Einheiten

Die PHB-Hauptkette besteht aus Wiederholungen von



Das Kohlenstoffatom, das die Methylgruppe trägt, ist das stereogene Kohlenstoffatom. Die Prioritätsreihenfolge seiner Substituenten ist Sauerstoff > die Kette über CH2C(=O) > Methyl > Wasserstoff.

Für eine explizite Skizze zeichnen Sie fünf aufeinanderfolgende Wiederholungen dieser Hauptketteneinheit und kennzeichnen deren stereogene Kohlenstoffatome von links nach rechts mit den nachstehenden Konfigurationen. Die folgenden SMILES stellen Ketten aus fünf Einheiten mit Hydroxy- und Carboxy-Endgruppen dar; diese Endgruppen machen jedes Beispiel lediglich zu einem vollständigen Molekül.

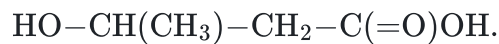
- **Ataktisches PHB, beispielhafte Sequenz R, R, S, S, R :**
O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O
- **Syndiotaktisches PHB, Sequenz R, S, R, S, R :**
O[C@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O
- **Isotaktische Poly[(R)-3-hydroxybutansäure], Sequenz R, R, R, R, R :**
O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O
- **Isotaktische Poly[(S)-3-hydroxybutansäure], Sequenz S, S, S, S, S :**
O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O

Ataktisch bedeutet, dass die Konfigurationen zufällig entlang des Polymers verteilt sind; die dargestellte Sequenz aus fünf Einheiten ist ein Beispiel. Syndiotaktisch bedeutet alternierende Konfigurationen, während isotaktisch durchgehend identische Konfigurationen bedeutet. Diese Beschreibungen legen die Konfiguration unabhängig von der Konformation der Kette fest.

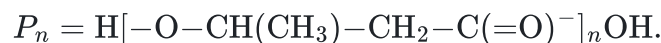
4.2 — Zwei geeignete Monomertypen

Syntheseweg über die Hydroxysäure.

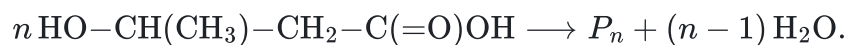
3-Hydroxybutansäure, CC(O)CC(=O)O , enthält sowohl die Alkohol- als auch die Carbonsäuregruppen, die für die Polyesterbildung benötigt werden:



Eine PHB-Kette mit Hydroxy- und Carboxy-Endgruppen, die n Einheiten enthält, sei definiert als



Ihre Polykondensationsbilanz lautet



Zwischen n Monomeren gibt es $n-1$ Esterbindungen, sodass $n-1$ Moleküle Wasser, O , abgespalten werden.

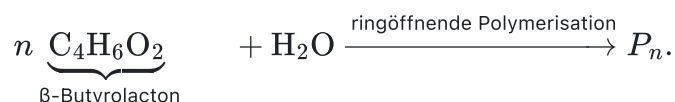
Syntheseweg über das Lacton.

β -Butyrolacton oder 4-Methyloxetan-2-on, CC1CC(=O)O1 , ist der entsprechende cyclische Ester. Sein viergliedriger Ring weist die Reihenfolge



auf, mit einer ringschließenden Bindung vom letzten Kohlenstoffatom zurück zum Sauerstoffatom. Die Öffnung dieses Rings liefert genau die Verknüpfungsfolge der PHB-Hauptkette.

Für dieselben Hydroxy- und Carboxy-Endgruppen lautet die Gesamtbilanz einschließlich der Aufarbeitung zur Bildung der Endgruppen



Das Wasser berücksichtigt die gewählten Endgruppen. Die Stereochemie beider Monomere unterliegt in diesem Aufgabenteil keiner Einschränkung.

4.3 — Biosynthese aus Acetat

Natriumacetat, CC(=O)[O-].[Na+] , liefert das Acetation, CC(=O)[O-] ; das Natriumion, $[\text{Na+}]$, ist ein Zuschauerion.

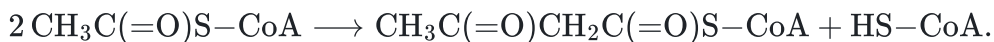
Coenzym A in seiner Thiolform wird als $\text{HS}-\text{CoA}$ geschrieben, mit dem abgekürzten SMILES s^* . Im Folgenden wird die Aktivierung durch ihren stöchiometrisch ausgeglichenen Kondensationsanteil dargestellt, der durch energetische Kopplung im Stoffwechsel angetrieben wird. Die Reduktion wird als ausgeglichene Halbreaktion dargestellt: Protonen, $[\text{H+}]$, und Elektronen repräsentieren die von zellulären Cofaktoren bereitgestellten Reduktionsäquivalente.

Aktivierung zu Acetyl-CoA



Das Produkt ist **Acetyl-CoA**, CC(=O)S^* , ein Thioester, der die vom Acetat stammende Acylgruppe aktiviert.

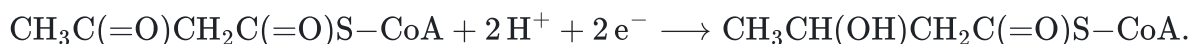
Kondensation zu Acetoacetyl-CoA



Das Produkt ist **Acetoacetyl-CoA (3-Oxobutanoyl-CoA)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$.

Dies ist eine Kondensation vom Claisen-Typ. Das an der Methylgruppe eines Acetyl-CoA gebildete Kohlenstoffnucleophil greift die Thioester-Carbonylgruppe eines anderen an. Durch Acylsubstitution wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebildet und Coenzym A freigesetzt. Zwei Vorstufen mit jeweils zwei Kohlenstoffatomen ergeben somit das erforderliche Gerüst aus vier Kohlenstoffatomen.

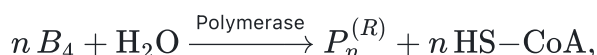
Stereoselektive Reduktion



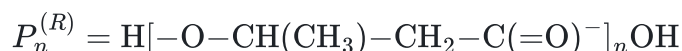
Die Reduktase erzeugt spezifisch **(R)-3-Hydroxybutanoyl-CoA**, $\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$, bezeichnet als B_4 . Durch die Reduktion des Ketons entsteht das stereogene Kohlenstoffatom; der Thioester bleibt für die Polymerisation verfügbar.

Polymerisation

Die Hydroxygruppe und die aktivierte Carboxygruppe verschiedener Monomere bilden unter Freisetzung von Coenzym A Esterbindungen. Für die oben verwendete Kette mit Hydroxy- und Carboxy-Endgruppen lautet die Gesamtbilanz einschließlich des hydrolytischen Kettenabbruchs



wobei

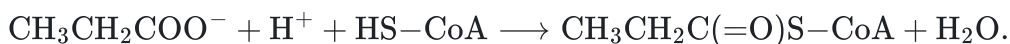


an jedem stereogenen Kohlenstoffatom die Konfiguration (R) aufweist.

Das Wasser berücksichtigt die Hydrolyse des letzten aktivierten Kettenendes. Die Esterbildung erfolgt am Acyl-Kohlenstoffatom, sodass die (R)-Konfigurationen der eingebauten Monomere erhalten bleiben.

4.4 — Warum Propanoat Wiederholungseinheiten mit sowohl vier als auch fünf Kohlenstoffatomen ergibt

Natriumpropanoat, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, liefert das Propanoat, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Seine Aktivierung ergibt **Propionyl-CoA**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{S}^*$:

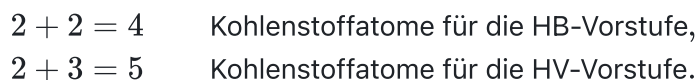


Die Kohlenstoffquelle wird vor dem Einbau in das Polymer verstoffwechselt. Ein Teil des aus Propanoat stammenden Materials liefert durch oxidativen Stoffwechsel Acetyl-CoA. Eine ausgeglichene Nettogleichung der Oxidation, die diese Verkürzung der Kohlenstoffkette ausdrückt, lautet



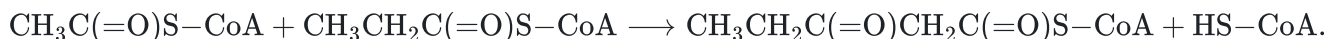
Hier ist Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Diese Gleichung gibt die gesamte Kohlenstoff- und Redoxbilanz einer mehrstufigen Umwandlung wieder.

Folglich stehen den Zellen sowohl Acetyl-CoA mit zwei Kohlenstoffatomen als auch Propionyl-CoA mit drei Kohlenstoffatomen zur Verfügung:

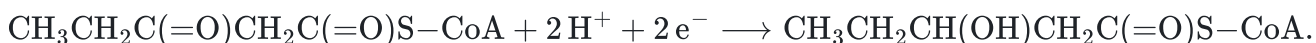


Der Syntheseweg zum Monomer mit vier Kohlenstoffatomen besteht aus der bereits in 4.3 gezeigten Selbstkondensation von Acetyl-CoA und der anschließenden Reduktion.

Beim Syntheseweg zum Monomer mit fünf Kohlenstoffatomen liefert Acetyl-CoA das Kohlenstoffnucleophil und Propionyl-CoA die Acylgruppe:



Das Produkt ist **3-Oxopentanoyl-CoA**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$. Die stereoselektive Reduktion ergibt anschließend



Das Produkt ist **(R)-3-Hydroxypentanoyl-CoA**, $\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$, bezeichnet als B_5 .

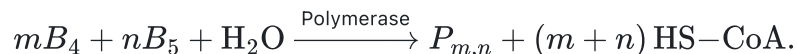
Die beiden aktivierten Monomere entsprechen:

Hydroxysäure	SMILES	Entstehende Polyester-Wiederholungseinheit
(R)-3-Hydroxybutansäure	<chem>C[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$
(R)-3-Hydroxypentansäure	<chem>CC[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$

Ihr Einbau führt zu **Poly[(R)-3-hydroxybutyrat-co-(R)-3-hydroxyvalerat]**, üblicherweise PHBV genannt. Ein beispielhaftes HB-HV-Paar, dargestellt als Dimer mit Hydroxy- und Carboxy-Endgruppen, hat den SMILES:



Für eine Kette mit m HB-Einheiten und n HV-Einheiten lautet die entsprechende Gesamtbilanz der Polymerisation



Somit kann eine einzige zugeführte Kohlenstoffquelle über den Stoffwechsel zwei unterschiedliche aktivierte Monomere hervorbringen. Die allgemeine Formel kennzeichnet die beiden Arten von Wiederholungseinheiten; sie legt weder deren Reihenfolge noch deren relative Mengen fest.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Stickstoffmonoxid in der Biologie und Eisen-Schwefel-Nitrosylkomplexe

Stickstoffmonoxid hat eine zweifache Wirkung auf den menschlichen Körper. Das in Nervenzellen gebildete Stickstoffmonoxid schädigt die Zellen, während das in den Endothelzellen der Blutgefäße gebildete Stickstoffmonoxid die Gefäße entspannen und den Blutdruck regulieren kann.

5.1 Geben Sie das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des NO-Moleküls mithilfe eines der Symbole π , σ , π^* oder σ^* an und kennzeichnen Sie das Elektron bzw. die Elektronen im jeweiligen Orbital mit den Symbolen $\uparrow$ und/oder $\downarrow$.

5.2 Die Entspannung der Blutgefäße wird durch eine Reihe von Veränderungen verursacht, die durch die Koordination des NO-Moleküls an ein Eisenion vermittelt werden; dieses ist Bestandteil eines hämhaltigen Enzyms. Es war bekannt, dass sich das koordinierte NO wie ein CO-Molekül verhält

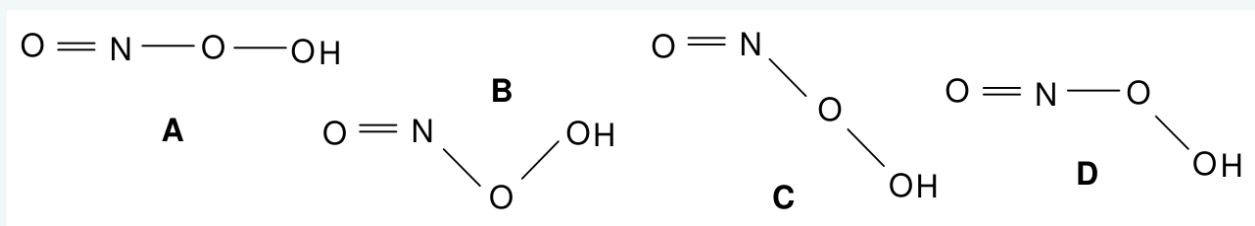
(isoelektronisch). Welche der folgenden Spezies liegt tatsächlich im Eisenkomplex vor?

- a) NO b) NO⁺ c) NO⁻

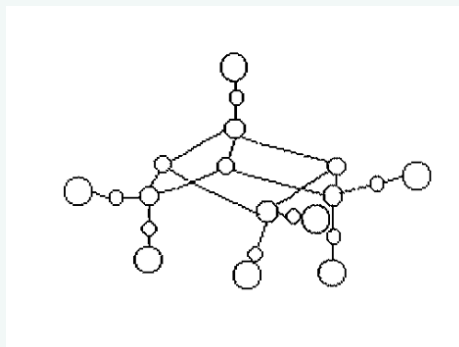
5.3 Die Zellschädigung wird durch das freie Radikal OH[•] verursacht, das eines der Produkte der Reaktion zwischen O₂⁻ und NO ist:



Dabei entsteht ein Zwischenprodukt mit der Zusammensetzung HOONO. HOONO ist eine schwache Säure. Wählen Sie die Strukturformel mit den richtigen Bindungswinkeln für das Zwischenprodukt aus.



5.4 Zur Konservierung von Fleisch wird üblicherweise Natriumnitrit zugesetzt, wodurch anschließend NO entsteht. Daraufhin reagiert NO mit den beim Abbau von Proteinen freigesetzten Schwefel- und Eisenatomen unter Bildung von [Fe₄S₃(NO)₇]⁻. Das Komplexanion wirkt bakteriostatisch und antiseptisch. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das Komplexanion die nachstehend dargestellte Struktur aufweist:



- i) Schwärzen Sie alle Kreise, die Eisenatomen entsprechen, und schreiben Sie die Symbole Fe(A), Fe(B), Fe(C) und Fe(D) neben die Kreise in der Reihenfolge oben → links → rechts.
- ii) Die Konfiguration der 3d-Elektronenschale der Eisenatome wurde mit modernen Methoden der Strukturanalyse untersucht. Geben Sie unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die mittlere Oxidationszahl der vier Eisenatome -0.5 beträgt, ihre jeweiligen Konfigurationen der 3d-Schale an. Nehmen Sie an, dass jedes Eisenatom eine sp-Hybridisierung aufweist.

5.5 Das [Fe₄S₃(NO)₇]⁻-Anion kann reduziert werden, wobei ein neuer Komplex [Fe₂S₂(NO)₄]²⁻ entsteht, der eine cyclische Struktureinheit Fe₂S₂ enthält.

- i) Geben Sie die Strukturformel des Anions [Fe₂S₂(NO)₄]²⁻ an.
- ii) Geben Sie die Oxidationszahl jedes Eisenatoms mit arabischen Ziffern an.

iii) $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ kann in $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]^n$, eine krebserregende Verbindung, umgewandelt werden. Welche der folgenden drei Spezies wird zu $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ hinzugefügt: CH_3^+ , $\bullet\text{CH}_3$ oder CH_3^- ? Bestimmen Sie den Wert von n .

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

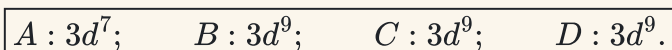
Antworten

Die nachstehenden Komplexstrukturen verwenden erweiterte Koordinations-SMILES: Pfeile kennzeichnen Donor-Metall-Bindungen, und Fe-Fe-Einfachbindungen stellen das in der Lösung erläuterte lokalisierte Bindungsmodell dar. Diese Zeichenketten legen weder die Koordinationsgeometrie noch die Spinkopplung fest.

- **5.1:** Stickstoffmonoxid, NO, $[\text{N}]=\text{O}$: **HOMO** = π^* , **besetzt mit $\uparrow$** ; **LUMO** = π^* , **leer**, nämlich das andere Orbital des entarteten Paares.
- **5.2: b)** NO^+ , das Nitrosoniumion, $\text{N}\#[\text{O}^+]$.
- **5.3: B**, Peroxosalpetrige Säure, HOONO , $\text{O}=\text{N}-\text{O}$. Sowohl die $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ - als auch die $\text{N}-\text{O}-\text{O}$ -Anordnung ist gewinkelt.
- **5.4(i):** Schwärzen Sie die vier Kreise, die NO-Liganden tragen: Beschriften Sie das obere Eisen mit **A**, anschließend die drei Eisenatome der Basis **von links nach rechts mit B, C, D**. Dies ist das **Anion des Roussinschen schwarzen Salzes**, $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$, mit dem Koordinations-SMILES:

$[\text{Fe}^+]12456(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{[S-2]}3->[\text{Fe-}]4(<-\text{N}\#[\text{O}^+])(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{[S-2]}->1->[\text{Fe-}]5(<-\text{N}\#[\text{O}^+])(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{[S-2]}->2->[\text{Fe-}]6<-3(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{N}\#[\text{O}^+]$

- **5.4(ii):** Im üblichen lokalisierten Bindungsmodell gilt:



Die entsprechenden formalen Oxidationszahlen sind +1, -1, -1, -1.

- **5.5(i): Anion des Roussinschen roten Salzes**, $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: ein alternierender viergliedriger Fe-S-Fe-S-Ring mit zwei terminalen, über N gebundenen NO-Liganden an jedem Eisen und einer Fe-Fe-Bindung quer durch den Ring. Koordinations-SMILES:

$[\text{S-2}]1->[\text{Fe-}]2(<-\text{N}\#[\text{O}^+])(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{[S-2]}->[\text{Fe-}]2<-1(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{N}\#[\text{O}^+]$

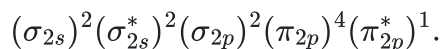
- **5.5(ii):** Jedes Eisen hat die Oxidationszahl -1.
- **5.5(iii):** Fügen Sie **zwei Methylikationen**, CH_3^+ , $[\text{CH}_3^+]$, hinzu, formal eines an jedem Schwefel. $n = 0$. Das Produkt ist der **Methylester des Roussinschen roten Salzes**, $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]$, mit dem Koordinations-SMILES:

$\text{C}[\text{S-}]1->[\text{Fe-}]2(<-\text{N}\#[\text{O}^+])(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{[S-]}(\text{C})->[\text{Fe-}]2<-1(<-\text{N}\#[\text{O}^+])<-\text{N}\#[\text{O}^+]$

Lösung

5.1

Stickstoffmonoxid besitzt $5 + 6 = 11$ Valenzelektronen. Die Besetzung seiner Valenzmolekülorbitale lautet:



Das höchste besetzte Niveau ist das zweifach entartete antibindende π^* -Niveau, das nur ein Elektron enthält:



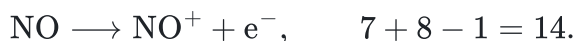
Das HOMO ist somit einfach besetzt, während das andere räumliche Orbital desselben π^* -Paars unbesetzt ist. Welches der beiden Orbitale das Elektron enthält, kann beliebig gewählt werden.

5.2

Kohlenstoffmonoxid, CO, $[\text{C}^-] \# [\text{O}^+]$, besitzt

$$6 + 8 = 14 \text{ Elektronen insgesamt.}$$

Neutrales Stickstoffmonoxid besitzt $7 + 8 = 15$. Durch Entfernen eines Elektrons entsteht daher das isoelektronische Nitrosoniumion:



Gleichbedeutend damit besitzen sowohl Kohlenstoffmonoxid als auch Nitrosonium zehn Valenzelektronen. Folglich ist **Option b**, NO^+ , die gesuchte formale Beschreibung des koordinierten Liganden.

5.3

Peroxosalpetrige Säure besitzt die Konnektivität

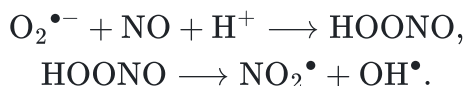


Die relevanten Anzahlen der Elektronendomänen sind:

- Am Stickstoff: Eine Doppelbindung, eine Einfachbindung und ein freies Elektronenpaar ergeben drei Elektronendomänen. Die Anordnung der Elektronendomänen ist näherungsweise trigonal-planar, und die $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ -Bindungsanordnung ist gewinkelt.
- Am Sauerstoff zwischen dem Stickstoff und dem Hydroxylsauerstoff: Zwei Einfachbindungen und zwei freie Elektronenpaare ergeben vier Elektronendomänen. Die Anordnung der Elektronendomänen ist näherungsweise tetraedisch, und auch die $\text{N}-\text{O}-\text{O}$ -Anordnung ist gewinkelt.

Die idealen Referenzwinkel für diese Anordnungen der Elektronendomänen betragen 120° bzw. 109.5° ; die Aufgabe gibt keine exakten molekularen Bindungswinkel an. **Nur B zeigt beide erforderlichen gewinkelten Anordnungen.** Der zugehörige SMILES gibt die Konnektivität an, ohne eine bestimmte Torsionskonformation festzulegen.

Die ausgeglichene Reaktionsfolge lautet:



Die zusätzlichen Spezies sind das **Superoxid-Radikalanion**, $[\text{O}^-][\text{O}]$; ein **Proton**, $[\text{H}^+]$; das **Stickstoffdioxidradikal**, $\text{O}=[\text{N}^+][\text{O}^-]$; und das **Hydroxylradikal**, $[\text{OH}]$.

Bei der homolytischen Spaltung der peroxidischen O—O-Bindung erhält jedes Fragment ein Elektron, wodurch die beiden Radikale entstehen.

5.4(i)

Identifizieren Sie jedes Eisen anhand seines direkt gebundenen NO-Liganden bzw. seiner direkt gebundenen NO-Liganden:

Bezeichnung	Zu schwärzender Kreis	An dieses Eisen gebundene Liganden
Fe(A)	Oberer mittlerer Kreis, unmittelbar unter der senkrechten NO-Gruppe	Ein NO und drei Schwefelatome
Fe(B)	Linker Kreis der Basis, der nach links und nach unten gerichtete NO-Gruppen trägt	Zwei NO und zwei Schwefelatome
Fe(C)	Unterer mittlerer/vorderer Kreis, der die kurzen, nach rechts und nach links unten gerichteten NO-Gruppen trägt	Zwei NO und zwei Schwefelatome
Fe(D)	Rechter Kreis der Basis, der nach rechts und nach unten gerichtete NO-Gruppen trägt	Zwei NO und zwei Schwefelatome

Die übrigen drei Atome des Kerns sind verbrückende **Sulfidionen**, formal S^{2-} , $[\text{S}^{2-}]$. Jedes verbrückt drei Eisenatome. Ihre Verknüpfungen sind:

$$(A, B, C), \quad (A, B, D), \quad (A, C, D).$$

Somit ist A an alle drei Schwefelatome gebunden, während jedes Eisenatom der Basis an zwei gebunden ist. Jedes NO bindet über Stickstoff mit einer näherungsweise linearen Fe—N—O-Geometrie. Die vier Ligandenrichtungen an jedem Eisen bilden eine verzerrt tetraedrische Anordnung.

5.4(ii)

Die gedruckte Annahme einer sp -Hybridisierung muss offenbar zu sp^3 korrigiert werden, um diese vier Ligandenrichtungen zu beschreiben.

Mit den formalen Zuordnungen als Nitrosonium und Sulfid ergibt die Ladungsbilanz

$$\sum_i x_i + 3(-2) + 7(+1) = -1,$$

also

$$\sum_i x_i = -2, \quad \bar{x} = -0.5.$$

Eisen ist ein Element der Gruppe 8; daher besitzt ein Eisenatom mit der formalen Oxidationszahl x die d -Elektronenzahl

$$d^{8-x}.$$

Die übliche lokalisierte Bindungsbeschreibung enthält drei Fe—Fe-Bindungen: A—B, A—C und A—D. Jedes Eisen erhält acht Elektronen aus seinen vier Liganden-Donorelektronenpaaren; jede Fe—Fe-Bindung trägt an jedem ihrer beiden Enden ein Elektron zur Elektronenzahl bei.

Die Anwendung der 18-Elektronen-Regel ergibt für A:

$$(8 - x_A) + 8 + 3 = 18 \implies x_A = +1, \quad d_A^7.$$

Für jedes Eisenatom der Basis gilt:

$$(8 - x_{\text{basal}}) + 8 + 1 = 18 \implies x_{\text{basal}} = -1, \quad d_{\text{basal}}^9.$$

Die mittlere Oxidationszahl beträgt daher

$$\frac{(+1) + 3(-1)}{4} = -0.5,$$

wie gefordert. Die formalen Besetzungen der $3d$ -Orbitale vor der Paarung durch die Metall-Metall-Wechselwirkungen lauten:

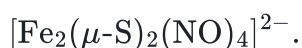
$$\begin{aligned} A : \quad 3d^7 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow][\uparrow], \\ B, C, D : \quad 3d^9 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow]. \end{aligned}$$

Dies sind lokale Beschreibungen der Elektronenzählung und keine Aussage, dass der gesamte Cluster sechs unabhängige ungepaarte Elektronen besitzt.

5.5(i)

Zeichnen Sie einen viergliedrigen Ring mit Eisenatomen an zwei gegenüberliegenden Ecken und Schwefelatomen an den beiden anderen. Beide Schwefelatome verbrücken beide Eisenatome. Fügen Sie an jedem Eisen zwei terminale, über N gebundene NO-Liganden hinzu und zeichnen Sie die übliche Fe-Fe-Bindung ein, welche die gegenüberliegenden Eisenecken verbindet.

Dies ergibt die Konnektivität



Die Zeichnung des viergliedrigen Rings legt die Konnektivität fest; der Koordinations-SMILES legt die dreidimensionale Geometrie nicht fest.

5.5(ii)

Die beiden gleichwertigen Eisenatome besitzen die Oxidationszahl x . Mit zwei Sulfid- und vier Nitrosoniumliganden gilt:

$$2x + 2(-2) + 4(+1) = -2.$$

Somit

$$2x = -2 \implies \boxed{x = -1}.$$

Jedes Eisen besitzt folglich neun d -Elektronen. Seine Elektronenzahl einschließlich der Fe-Fe-Bindung beträgt

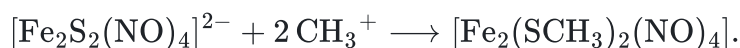
$$9 + 4(2) + 1 = 18.$$

5.5(iii)

Jedes verbrückende Sulfid wird methyliert und dadurch zu einem verbrückenden

Methanthiolatliganden, SCH_3^- , $\text{C}[\text{S-}]$. Zur Bildung der S-C-Bindung werden ein freies Elektronenpaar des Schwefels und eine elektrophile Methylgruppe verwendet, die unter den Auswahlmöglichkeiten durch CH_3^+ dargestellt wird.

Die ausgeglichene formale Methylierungsgleichung lautet:



Die resultierende Ladung beträgt

$$n = -2 + 2(+1) = \boxed{0}.$$

Dasselbe Ergebnis folgt aus den Ligandenladungen des Produkts, wobei beide Eisenoxidationszahlen unverändert bleiben:

$$n = 2(-1) + 2(-1) + 4(+1) = 0.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Das Tensid AOT und die mizellare Extraktion von Proteinen

Ein Tensidmolekül lässt sich im Allgemeinen wie in Abb. 1 modellhaft darstellen, wobei ein Kreis den polaren Kopf (PH), d. h. den hydrophilen Teil des Moleküls, und ein Rechteck den unpolaren Schwanz (NT), d. h. den hydrophoben Teil des Moleküls, darstellt.

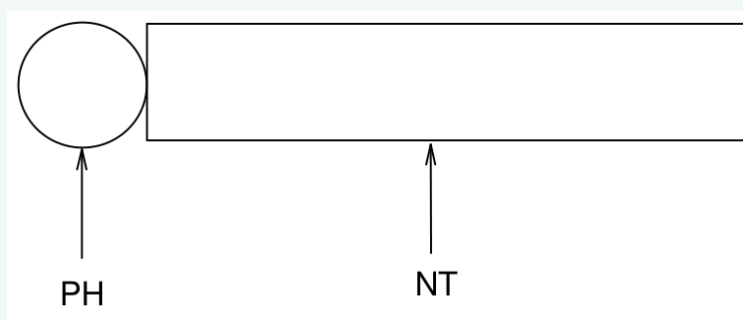


Abb. 1

6.1 AOT ist ein Tensid. Sein systematischer Name (IUPAC-Name) lautet Sulfobutandisäure-1,4-bis(2-ethylhexyl)ester-Natriumsalz (Formel $C_{20}H_{37}NaO_7S$).

i) Geben Sie die Strukturformel von AOT an und tragen Sie seinen PH und NT in den Kreis bzw. das Rechteck auf Ihrem Antwortblatt ein.

ii) Wählen Sie aus den folgenden Tensidtypen denjenigen aus, zu dem AOT gehört.

a) Nichtionisch; b) Anionisch; c) Kationisch; d) Sonstige.

6.2 Beim Mischen einer wässrigen Lösung von 50 mmol AOT mit Isooctan (Volumenverhältnis 1 : 1) entsteht in der Isooctanphase (organischen Phase) ein mizellares Extraktionssystem.

i) Zeichnen Sie anhand des in Abb. 1 dargestellten Modells eine Mizelle aus 10 AOT-Molekülen unter den gegebenen Bedingungen.

ii) Welche Spezies befinden sich im inneren Hohlraum dieser Mizelle? Geben Sie ihre chemischen Formeln an.

6.3 Es liegt eine wässrige Lösung vor, die die nachstehend aufgeführten Proteine enthält:

Protein	Molekülmasse (M_r) $\times 10^4$	Isoelektronischer Punkt (PI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

Die Trennung der Proteine kann durch Mischen des mizellaren AOT-Extraktionssystems mit der Lösung erfolgen. Wird der pH -Wert der Lösung auf 4.5 eingestellt, können nur drei der sechs oben aufgeführten Proteine in die Mizellen extrahiert werden. Welche Proteine werden extrahiert?

6.4 Die drei in die Mizellen aufgenommenen Proteine werden durch das folgende, in Abb. 2 dargestellte Verfahren voneinander getrennt. Jedes extrahierte Protein kann nacheinander in eine eigene Wasserphase überführt werden.

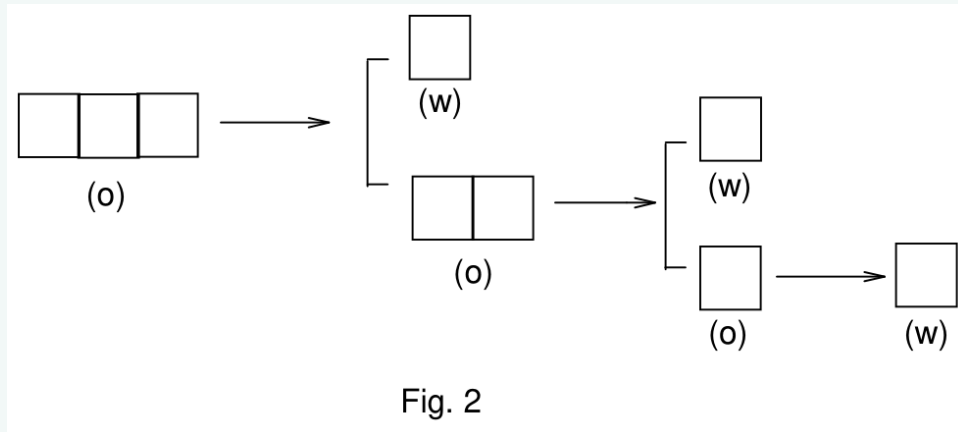


Abb. 2

Hinweis: (w) bezeichnet die Wasserphase; (o) bezeichnet die organische Phase

Tragen Sie zunächst die drei extrahierten Proteine in die linken Kästchen ein, trennen Sie sie anschließend nach dem angegebenen Verfahren und geben Sie außerdem über jedem Pfeil die Trennbedingungen an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

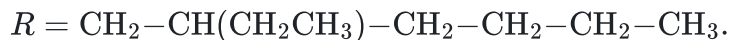
Antworten

- **6.1(i)** AOT ist **Natriumbis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat**, SMILES: CCCCC(CC)COC(=O)CC(S(=O)(=O)[O-])C(=O)OCC(CC)CCCC.[Na+]. Sein PH ist der sulfonathaltige polare Kern; sein NT besteht aus den beiden 2-Ethylhexyl-Kohlenwasserstoffketten.
- **6.1(ii) b) Anionisch.**
- **6.2(i)** Zeichnen Sie eine **inverse Mizelle**: Zehn Kreise für die polaren Köpfe umgeben einen wässrigen Hohlraum, wobei zehn Rechtecke für die Schwänze radial nach außen in das Isooctan ragen.
- **6.2(ii) Wasser**, H_2O , SMILES O, und **Natriumionen**, Na^+ , SMILES [Na+].
- **6.3** Proteine **A, B und E**.
- **6.4** Überführen Sie zunächst **E**, dann **B** und schließlich **A** in getrennte wässrige Phasen. Geeignete aufeinanderfolgende Bedingungen sind $4.7 < pH < 7.8$, dann $7.8 < pH < 11.1$, dann $pH > 11.1$; beispielsweise **pH 6.0, 9.0 bzw. 12.0**.

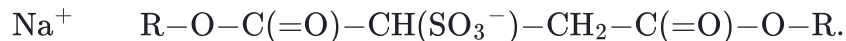
Lösung

6.1(i) Struktur und hydrophile/hydrophobe Bereiche

Mit R sei eine 2-Ethylhexylgruppe bezeichnet:



Die Halbstrukturformel von AOT lautet



Die beiden Estergruppen tragen jeweils eine 2-Ethylhexylkette, und die Sulfonatgruppe ist direkt an ein zentrales Kohlenstoffatom gebunden. Die beiden R -Gruppen tragen 16 Kohlenstoffatome bei; das zentrale Gerüst trägt vier bei, woraus sich die angegebene Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ ergibt.

Für das Modell auf dem Antwortblatt:

- **Kreis, PH:** Tragen Sie hier den sulfonathaltigen polaren Bereich ein. Die wichtigste ionische hydrophile Gruppe ist die gebundene Sulfonatgruppe, $-\text{SO}_3^-$, mit dem Fragment-SMILES `[ * ]S(=O)(=O)[O-]`. Auch die Estergruppen tragen zur Polarität bei. Natrium ist das Gegenion.
- **Rechteck, NT:** Tragen Sie hier die beiden 2-Ethylhexylgruppen ein, die jeweils durch den Fragment-SMILES `[ * ]CC(CC)CCCC` dargestellt werden. Diese Kohlenwasserstoffketten bilden den hydrophoben Bereich.

Hier kennzeichnet `[ * ]` die Bindungsstelle zum Rest des Moleküls. Obwohl AOT zwei Kohlenwasserstoffketten besitzt, stellt das vereinfachte Modell der Aufgabe seinen gesamten unpolaren Bereich durch ein einziges Rechteck dar.

Es ist keine stereochemische Konfiguration vorgegeben, daher bleibt die Stereochemie im SMILES von AOT unspezifiziert.

6.1(ii) Einordnung des Tensids

Das amphiphile organische Ion trägt eine negativ geladene Sulfonatgruppe. Das positive Natriumion ist das Gegenion. Daher ist AOT ein **anionisches Tensid**, Antwort **b**.

6.2(i) Anordnung in der organischen Phase

Isooctan ist **2,2,4-Trimethylpentan**, C_8H_{18} , SMILES `CC(C)(C)CC(C)C`. Es ist ein unpolares Lösungsmittel, daher sind die Kohlenwasserstoffschwänze in diese kontinuierliche organische Phase gerichtet. Die polaren Köpfe lagern sich um eingeschlossenes Wasser an und bilden eine **inverse Mizelle**.

Die geforderte Zeichnung lässt sich wie folgt beschreiben:

- Ordnen Sie genau **zehn Kreise** um einen zentralen wässrigen Hohlraum an, jeweils mit einem Winkelabstand von ungefähr 36° .
- Setzen Sie an die nach außen gerichtete Seite jedes Kreises ein Rechteck.
- Richten Sie alle zehn Rechtecke radial vom Hohlraum weg in das umgebende Isooctan aus.

Somit kleiden die negativ geladenen Köpfe die innere wässrige Oberfläche aus, und die unpolaren Schwänze bilden die Außenseite.

6.2(ii) Inhalt des Hohlraums

Der Hohlraum enthält **Wasser, H_2O , und hydratisierte Natrium-Gegenionen, Na^+** . Die polare Umgebung nimmt diese Ionen auf, während die gebundenen Sulfonatgruppen die Begrenzung des Hohlraums auskleiden.

Die Menge des eingeschlossenen Wassers ist nicht angegeben.

6.3 Auswahl der Proteine

PI in der Tabelle bezeichnet den **isoelektrischen Punkt**, der üblicherweise als pI geschrieben wird. Die maßgeblichen Beziehungen für die Ladung lauten

$$\begin{aligned} pH < pI &\Rightarrow \text{positive Nettoladung des Proteins,} \\ pH = pI &\Rightarrow \text{Nettoladung des Proteins gleich null,} \\ pH > pI &\Rightarrow \text{negative Nettoladung des Proteins.} \end{aligned}$$

Die nach innen gerichteten Köpfe von AOT sind negativ geladen und ziehen daher positiv geladene Proteine an. Für die Aufnahme muss ein Protein außerdem in den wässrigen Bereich der Mizelle passen.

Bei pH 4.5:

Protein	M_r	Nettoladung	Folge im vorgesehenen Modell
A	1.45×10^4	Positiv	Wird angezogen und ist ausreichend klein
B	1.37×10^4	Positiv	Wird angezogen und ist ausreichend klein
C	6.45×10^4	Positiv	Wird aufgrund seiner größeren Abmessungen ausgeschlossen
D	6.80×10^4	Positiv	Wird aufgrund seiner größeren Abmessungen ausgeschlossen
E	2.40×10^4	Positiv	Wird angezogen und ist ausreichend klein
F	2.38×10^4	Negativ	Elektrostatisch benachteiligt

Für Protein F gilt $pH > pI$, daher hat seine Ladung dasselbe Vorzeichen wie die der AOT-Köpfe. Die Proteine A–E besitzen alle die günstige positive Ladung, aber C und D haben wesentlich größere Molekülmassen als A, B und E.

Aus diesem Größenunterschied zusammen mit der angegebenen Tatsache, dass genau drei Proteine in die Mizellen aufgenommen werden, ergibt sich

A, B und E.

6.4 Schrittweise Rückextraktion

Erhöhen Sie den pH-Wert stufenweise. Wenn der pH-Wert den pI eines Proteins übersteigt, wird dessen Nettoladung negativ, was seinen Austritt aus dem negativ geladenen Mizelleninneren in die äußere wässrige Phase begünstigt.

Die drei maßgeblichen isoelektrischen Punkte sind

$$pI_E = 4.7 < pI_B = 7.8 < pI_A = 11.1.$$

Tragen Sie in die drei anfänglichen Kästchen der organischen Phase von links nach rechts **A, B, E** ein. Ergänzen Sie die übrigen Kästchen und die Bedingungen an den Pfeilen wie folgt:

Pfeil	Bedingung in der wässrigen Phase	Protein im neuen Kästchen der Wasserphase, (w)	In den Kästchen der organischen Phase verbleibende Proteine, (o)
Erster	$4.7 < pH < 7.8$, z. B. 6.0	E	A, B

Pfeil	Bedingung in der wässrigen Phase	Protein im neuen Kästchen der Wasserphase, (w)	In den Kästchen der organischen Phase verbleibende Proteine, (o)
Zweiter	$7.8 < \text{pH} < 11.1$, z. B. 9.0	B	A
Dritter	$\text{pH} > 11.1$, z. B. 12.0	A	Keine

In der ersten Stufe ist E negativ, während A und B positiv bleiben. In der zweiten Stufe wird B negativ, während A positiv bleibt. In der letzten Stufe wird auch A negativ.

Trennen Sie nach jeder Gleichgewichtseinstellung die wässrige Phase ab und sammeln Sie sie, bevor Sie die verbleibende organische Phase mit der nächsten wässrigen Lösung in Kontakt bringen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.