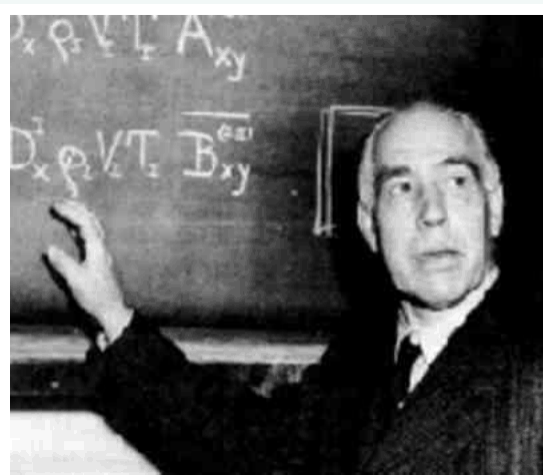


IChO 2001

Theorieaufgaben und Lösungen · Mumbai, Indien · 7 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2001/

Aufgabe 1: Wasserstoffatom und Wasserstoffmolekül



Niels Bohr (1885-1962)

Die im Linienspektrum des Wasserstoffatoms beobachteten Wellenlängen wurden erstmals von Johann Jakob Balmer, einem Schweizer Lehrer, durch eine Serienformel beschrieben. Balmers empirische Formel lautet

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

Dabei ist

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

die Rydberg-Konstante, und m_e ist die Masse eines Elektrons. Niels Bohr leitete diesen Ausdruck 1913 theoretisch her. Die Formel lässt sich leicht auf jedes Atom bzw. Ion mit einem Elektron verallgemeinern.

1.1 Berechnen Sie die längste Wellenlänge in Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) in der „Balmer-Serie“ des einfach ionisierten Heliums (He^+). Vernachlässigen Sie bei Ihrer Berechnung die Kernbewegung.

1.2 Eine zur Balmer-Formel analoge Formel gilt für die Serie von Spektrallinien, die bei Übergängen von höheren Energieniveaus zum niedrigsten Energieniveau des Wasserstoffatoms entstehen. Geben Sie diese Formel an und bestimmen Sie damit die Grundzustandsenergie eines Wasserstoffatoms in eV.

Ein „myonisches Wasserstoffatom“ gleicht einem Wasserstoffatom, in dem das Elektron durch ein schwereres Teilchen, das Myon, ersetzt ist. Die Masse eines Myons beträgt etwa das 207-Fache der Masse eines Elektrons, während seine Ladung der eines Elektrons entspricht. Ein Myon hat eine sehr kurze Lebensdauer, doch seine Instabilität wird hier vernachlässigt.

1.3 Bestimmen Sie die niedrigste Energie und den Radius der ersten Bohr'schen Bahn des myonischen Wasserstoffatoms. Vernachlässigen Sie bei Ihrer Berechnung die Bewegung des Kerns. Der Radius der ersten Bohr'schen Bahn eines Wasserstoffatoms (als Bohr-Radius bezeichnet, $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2 \pi}$) beträgt $0.53 \text{ \AA}$.

Das klassische Bild einer „Bahn“ in Bohrs Theorie ist inzwischen durch den quantenmechanischen Begriff des „Orbitals“ ersetzt worden. Das Orbital $\psi_{1s}(r)$ für den Grundzustand eines Wasserstoffatoms ist gegeben durch

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

wobei r der Abstand des Elektrons vom Kern und a_0 der Bohr-Radius ist.

1.4 Betrachten Sie eine Kugelschale mit dem Radius a_0 und der Dicke $0.001a_0$. Schätzen Sie die Wahrscheinlichkeit ab, das Elektron in dieser Schale anzutreffen. Das Volumen einer Kugelschale mit dem Innenradius r und einer kleinen Dicke Δr beträgt $4\pi r^2 \Delta r$.

Das H_2 -Molekül kann über zwei verschiedene Kanäle dissoziieren:

- (i) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ (two separate hydrogen atoms)
- (ii) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$ (a proton and a hydride ion)

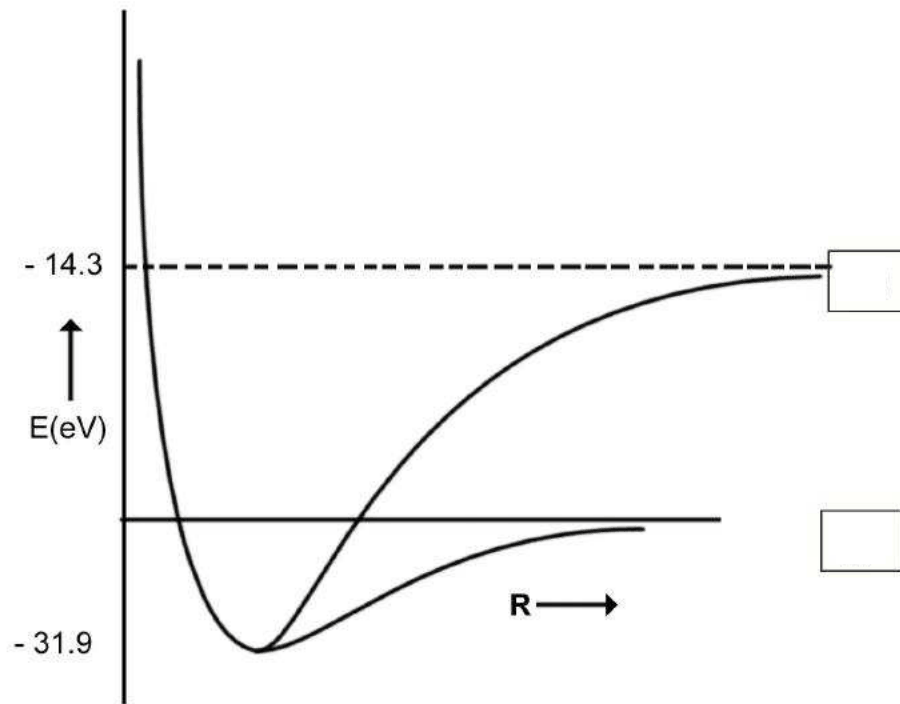
Der Verlauf der Energie (E) in Abhängigkeit vom Kernabstand (R) für H_2 ist in der Abbildung schematisch dargestellt. Die atomaren und molekularen Energien sind auf derselben Skala angegeben.

1.5 Tragen Sie die passenden Kanalbezeichnungen (i) oder (ii) in die unten stehenden Kästchen ein.

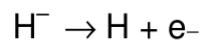
1.6 Bestimmen Sie die Werte der Dissoziationsenergien (D_e in eV) des H_2 -Moleküls für

Kanal (i)

Kanal (ii)



1.7 Berechnen Sie anhand der gegebenen Daten die Energieänderung für den Vorgang



1.8 H^- ist ein atomares Zweielektronensystem. Berechnen Sie Z_{eff} für H^- unter der Annahme, dass die Bohr'sche Energieformel für jedes Elektron gilt, wobei die Kernladungszahl Z durch Z_{eff} ersetzt wird.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1 $\lambda_{\text{max}} = 1.641 \times 10^3 \text{ \AA}$, für den Übergang $n = 3 \rightarrow 2$.
- 1.2 $\lambda^{-1} = R_{\text{H}}(1 - n^{-2})$, $n = 2, 3, \dots$; $E_1 = -13.6 \text{ eV}$.
- 1.3 $E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}$; $r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}$.
- 1.4 $P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%$.
- 1.5 Oberes Kästchen: (ii). Unterer Kästchen: (i).
- 1.6 Kanal (i): $D_e = 4.7 \text{ eV}$. Kanal (ii): $D_e = 17.6 \text{ eV}$.
- 1.7 $\Delta E = +0.7 \text{ eV}$; es muss Energie zugeführt werden.
- 1.8 $Z_{\text{eff}} = 0.725$.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten Spezies sind das Wasserstoffatom H , $[\text{H}]$; das Wasserstoffmolekül H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; einfach ionisiertes Helium He^+ , $[\text{He}+]$; das Proton H^+ , $[\text{H}+]$; und das Hydridion H^- , $[\text{H}-]$. Mit gewöhnlichen SMILES lassen sich weder ein freies Elektron noch der Ersatz eines Elektrons durch ein Myon oder eine Orbitalwellenfunktion darstellen.

Die Energien werden relativ zu voneinander getrennten Kernen und freien Elektronen in Ruhe gemessen. Für die numerische Umrechnung gilt $hc = 1.23984198 \times 10^{-4} \text{ eV cm}$.

1.1 — Längste Wellenlänge in der Balmer-Serie des Heliumions

Für ein Einelektronenion mit der Kernladungszahl Z gilt bei Vernachlässigung der Kernbewegung

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right).$$

Für die Balmer-Serie gilt $n_f = 2$. Ihre längste Wellenlänge entspricht ihrer kleinsten Übergangsenergie, also $n_i = 3$. Für einfach ionisiertes Helium ist $Z = 2$:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{max}}} = 4R_{\text{H}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{9} R_{\text{H}}.$$

Daher gilt

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{9}{5(109\,678)} \text{ cm} = 1.64117 \times 10^{-5} \text{ cm}.$$

Mit $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ Å}$ ergibt sich

$$\boxed{\lambda_{\text{max}} \approx 1641 \text{ Å}}.$$

1.2 — Übergänge in den Grundzustand und dessen Energie

Übergänge, die bei $n_f = 1$ enden, bilden die Lyman-Serie:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots}$$

An der Seriengrenze, $n \rightarrow \infty$, befindet sich das Elektron anfangs an der Ionisationsschwelle mit der Energie null. Somit gilt

$$0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{\text{limit}}} = hcR_{\text{H}}.$$

Folglich ist

$$E_1 = -hcR_{\text{H}} = -(1.23984198 \times 10^{-4})(109\,678) \text{ eV} = -13.5983 \text{ eV}.$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{E_1 \approx -13.6 \text{ eV}}.$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, dass das Elektron gebunden ist.

1.3 — Myonischer Wasserstoff

Für einen ruhenden Kern und ein umlaufendes Teilchen mit der Masse m und der Ladung $-e$ liefern die Bohr'schen Formeln

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}.$$

Der Betrag der Bindungsenergie ist somit proportional zu m , während der Radius umgekehrt proportional zu m ist. Einsetzen von $m_\mu = 207m_e$ ergibt

$$E_1^{(\mu)} = 207E_1^{(\text{H})} = 207(-13.5983) \text{ eV} \approx -2814.9 \text{ eV}.$$

Daher gilt

$$E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}.$$

Der Radius der ersten Bahn ist

$$r_1^{(\mu)} = \frac{a_0}{207} = \frac{0.53}{207} \text{ \AA} = 2.5604 \times 10^{-3} \text{ \AA}.$$

Mit der Genauigkeit des angegebenen Bohr-Radius ergibt sich

$$r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}.$$

1.4 — Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Kugelschale

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion:

$$|\Psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}.$$

Für eine hinreichend dünne Schale gilt

$$P \approx |\Psi_{1s}(r)|^2 4\pi r^2 \Delta r.$$

Bei $r = a_0$ und mit $\Delta r = 0.001a_0$ ergibt sich

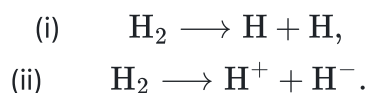
$$\begin{aligned} P &\approx \frac{e^{-2}}{\pi a_0^3} 4\pi a_0^2 (0.001a_0) \\ &= 0.004e^{-2} \\ &= 5.4134 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%.$$

1.5 — Zuordnung der Dissoziationskanäle

Die beiden ausgeglichenen Dissoziationsgleichungen lauten



Für Kanal (i) beträgt die Energie der beiden unendlich weit voneinander entfernten Wasserstoffatome im Grundzustand

$$E_\infty^{(i)} = 2E_1^{(\text{H})} \approx 2(-13.6) = -27.2 \text{ eV}.$$

Dies muss die untere Asymptote sein. Die obere Asymptote bei -14.3 eV entspricht daher Kanal (ii).

Tragen Sie in das **obere Kästchen (ii)** und in das **untere Kästchen (i)** ein.

Beim ionischen Kanal hat das nackte Proton die elektronische Energie null, sodass sich aus der oberen Asymptote auch ergibt:

$$E(\text{H}^-) = -14.3 \text{ eV}.$$

1.6 — Dissoziationsenergien

Das Minimum der potenziellen Energie des Moleküls beträgt

$$E_{\min}(\text{H}_2) = -31.9 \text{ eV}.$$

Jede Dissoziationsenergie ergibt sich aus der Energie der Produkταςymptote abzüglich dieses Minimums.

Für Kanal (i) gilt

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H} + \text{H}, \\ D_e^{(i)} &= -27.2 - (-31.9) = \boxed{4.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

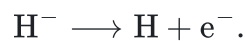
Für Kanal (ii) gilt

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-, \\ D_e^{(ii)} &= -14.3 - (-31.9) = \boxed{17.6 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Tragen Sie diese Werte in die entsprechenden Antwortkästchen für Kanal (i) und Kanal (ii) ein.

1.7 — Elektronenablösung vom Hydridion

Die ausgeglichene Gleichung für den Vorgang lautet



Setzt man die Energie des abgelösten freien Elektrons gleich null, ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{H}) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}^-) \\ &= -13.6 + 0 - (-14.3) \\ &= \boxed{+0.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Der Vorgang erfordert 0.7 eV pro Hydridion.

1.8 — Effektive Kernladungszahl des Hydridions

Im vorgegebenen Modell besetzen beide Elektronen das Niveau $n = 1$, und jedes hat die Energie

$$E_{\text{Elektron}} = -13.6 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

Die Gesamtenergie beträgt daher

$$E(\text{H}^-) = 2(-13.6 Z_{\text{eff}}^2) = -27.2 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

Gleichsetzen mit der aus dem Diagramm erhaltenen Energie ergibt

$$-27.2 Z_{\text{eff}}^2 = -14.3,$$

also

$$\boxed{Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{14.3}{27.2}} = 0.725}.$$

Der Wert unter 1 beschreibt in diesem Modell die Abschirmung der Anziehungskraft des Protons durch das jeweils andere Elektron.

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 2: Phosphorsäure

Phosphorsäure ist von großer Bedeutung für die Düngemittelindustrie. Darüber hinaus finden Phosphorsäure und ihre verschiedenen Salze zahlreiche Anwendungen in der Metallbehandlung sowie in der Lebensmittel-, Waschmittel- und Zahnpastaindustrie.

2.1 Die pK -Werte der drei aufeinanderfolgenden Dissoziationsstufen der Phosphorsäure bei 25 °C betragen:

$$pK_{1a} = 2.12$$

$$pK_{2a} = 7.21$$

$$pK_{3a} = 12.32$$

Geben Sie die konjugierte Base des Dihydrogenphosphat-Ions an und bestimmen Sie ihren pK_b -Wert.

Kleine Mengen Phosphorsäure werden häufig verwendet, um vielen Erfrischungsgetränken wie Cola und Root Beer einen sauren oder herben Geschmack zu verleihen. Eine Cola mit einer Dichte von 1.00 g cm^{-3} enthält 0.05 Massen-% Phosphorsäure.

2.2 Bestimmen Sie den pH-Wert der Cola (unter Vernachlässigung der zweiten und dritten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure). Nehmen Sie an, dass der Säuregehalt der Cola ausschließlich auf Phosphorsäure zurückzuführen ist.

2.3 Phosphorsäure wird als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Einer wässrigen Bodensuspension wird $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ Phosphorsäure zugesetzt, und es wird ein pH-Wert von 7.00 gemessen.

Bestimmen Sie die Konzentrationsanteile aller verschiedenen in der Lösung vorliegenden Phosphatspezies. Nehmen Sie an, dass kein Bestandteil des Bodens mit einer Phosphatspezies wechselwirkt.

2.4 Zink ist ein essenzieller Mikronährstoff für das Pflanzenwachstum. Pflanzen können Zink nur in wasserlöslicher Form aufnehmen. In einem gegebenen Bodenwasser mit $pH = 7.0$ wurde festgestellt, dass Zinkphosphat die einzige Quelle für Zink und Phosphat ist. Berechnen Sie die Konzentrationen der Ionen $[\text{Zn}^{2+}]$ und $[\text{PO}_4^{3-}]$ in der Lösung. K_{sp} für Zinkphosphat beträgt 9.1×10^{-33} .

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** Die konjugierte Base ist das **Hydrogenphosphat-Ion**, HPO_4^{2-} , SMILES O=P([O-])([O-])O.

$$pK_b = 6.79$$

- **2.2:**

$$\text{pH} \approx 2.46$$

- **2.3:** Mit C_T als Gesamtkonzentration des gelösten Phosphats ergeben sich folgende dimensionslose Anteile:

Spezies	SMILES	Anteil, $[\text{Spezies}]/C_T$
Phosphorsäure, H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	8.15×10^{-6}
Dihydrogenphosphat-Ion, H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>	$0.618578 \approx 0.619$
Hydrogenphosphat-Ion, HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>	$0.381412 \approx 0.381$
Phosphat-Ion, PO_4^{3-}	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.83×10^{-6}

- **2.4:** Für das Zink(II)-Ion, Zn^{2+} , SMILES [zn+2], und das Phosphat-Ion:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

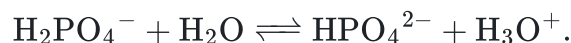
Lösung

Verwenden Sie Konzentrationen anstelle von Aktivitäten sowie $pK_w = 14.00$ bei 25°C . Die zusätzlich in den Gleichgewichten auftretenden Spezies sind Wasser, H_2O , SMILES O; das Oxonium-Ion, H_3O^+ , SMILES [OH3+]; und das Hydroxid-Ion, OH^- , SMILES [OH-].

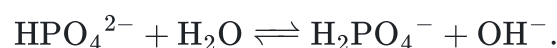
Die oben angegebenen Phosphat-SMILES stellen bestimmte Lewis-Strukturen dar; sie bilden die mesomere Delokalisierung nicht ab.

2.1

Eine konjugierte Base entsteht durch Abgabe eines Protons. Somit entsteht aus Dihydrogenphosphat Hydrogenphosphat:



Dies ist die **zweite** Dissoziationsstufe der Phosphorsäure, daher ist ihre Säurekonstante K_{2a} . Die zugehörige Basenreaktion lautet



Für dieses konjugierte Säure-Base-Paar gilt

$$K_{2a}K_b = K_w,$$

und damit

$$pK_b = pK_w - pK_{2a} = 14.00 - 7.21 = 6.79.$$

2.2

Ein Liter Cola hat die Masse

$$m = (1000 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 1000 \text{ g}.$$

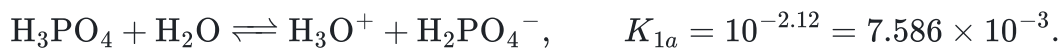
Die darin enthaltene Masse an Phosphorsäure beträgt

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0.05}{100}(1000 \text{ g}) = 0.50 \text{ g}.$$

Mit $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich die analytische Säurekonzentration zu

$$C = \frac{0.50 \text{ g}}{(98.0 \text{ g mol}^{-1})(1.00 \text{ L})} = 5.102 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Berücksichtigt man nur die erste Dissoziationsstufe, so gilt



Sei $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Vernachlässigt man den Beitrag des Wassers in dieser sauren Lösung, so gilt

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x, \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = C - x.$$

Somit ist

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

also

$$x^2 + K_{1a}x - K_{1a}C = 0.$$

Die positive Wurzel ergibt

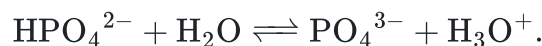
$$x = \frac{-K_{1a} + \sqrt{K_{1a}^2 + 4K_{1a}C}}{2} = 3.493 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Hier gilt $x/C \approx 0.685$, sodass die Näherung $C - x \approx C$ ungeeignet wäre. Daher ist

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.493 \times 10^{-3}) = 2.46}.$$

2.3

Die dritte Dissoziationsstufe, die die oben bereits aufgeführten Gleichgewichte vervollständigt, lautet



Der Kürze halber schreiben wir $K_1 = K_{1a}$, $K_2 = K_{2a}$ und $K_3 = K_{3a}$. Ihre Werte betragen

$$K_1 = 7.586 \times 10^{-3}, \quad K_2 = 6.166 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 4.786 \times 10^{-13}.$$

Beim angegebenen pH-Wert gilt

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Aus den aufeinanderfolgenden Gleichgewichten folgt

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1}{h}, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{h}, \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{h}.$$

Die Phosphatbilanz lautet

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

Mit der Definition

$$D = h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3,$$

ergeben sich die Anteile unmittelbar:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_T} = \frac{h^3}{D} = 8.15445 \times 10^{-6},$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_T} = \frac{K_1 h^2}{D} = 0.61857795,$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 h}{D} = 0.38141207,$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 K_3}{D} = 1.82555 \times 10^{-6}.$$

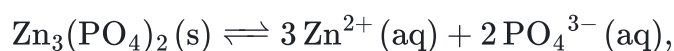
Die Summe dieser Anteile ist eins. Bei festem pH-Wert kürzt sich C_T aus den Konzentrationsanteilen heraus. Für das angegebene $C_T = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ergeben sich die folgenden Konzentrationen:

Spezies	Konzentration / mol L^{-1}
H_3PO_4	8.15×10^{-9}
H_2PO_4^-	6.19×10^{-4}
HPO_4^{2-}	3.81×10^{-4}
PO_4^{3-}	1.83×10^{-9}

2.4

Die Ladungsneutralität erfordert für Zinkphosphat die Formel $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: Drei Zink(II)-Ionen gleichen die Ladung von zwei Phosphat-Ionen aus. Die SMILES-Darstellung seiner Bestandteillionen lautet `[Zn+2].[Zn+2].[Zn+2].O=P([O-])([O-])[O-].O=P([O-])([O-])[O-]`; sie legt das Kristallgitter nicht fest.

Das Lösungsgleichgewicht lautet



mit

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Sei s die molare Löslichkeit von Zinkphosphat. Im Rahmen des vorgegebenen Gleichgewichtsmodells wird gelöstes Zink als Zn^{2+} behandelt. Da der Feststoff die einzige Quelle sowohl für Zink als auch für Phosphat ist, gilt

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s, \quad C_T = 2s.$$

Das gelöste Phosphat verteilt sich auf alle vier Protonierungsstufen. Bei pH 7.0 ergibt sich aus Teil 2.3

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = 1.82555 \times 10^{-6},$$

also

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3.$$

Folglich gilt

$$K_{\text{sp}} = (3s)^3(2s\alpha_3)^2 = 108\alpha_3^2 s^5.$$

Daher ist

$$s = \left[\frac{9.1 \times 10^{-33}}{108(1.82555 \times 10^{-6})^2} \right]^{1/5} = 3.02389 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Die gesuchten Konzentrationen betragen

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

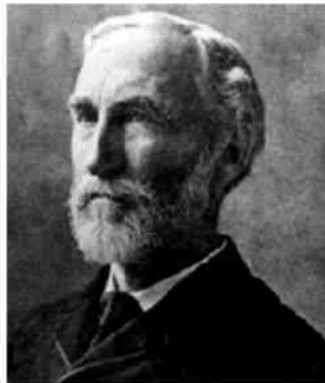
und

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Mit den ungerundeten Konzentrationen erhält man wieder $[\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9.1 \times 10^{-33}$.

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: Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik



J.W. Gibbs (1839 –1903)

J.W. Gibbs (1839 –1903)

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist ein grundlegendes Naturgesetz. In dieser Aufgabe betrachten wir die Thermodynamik eines idealen Gases, Phasenübergänge und das chemische Gleichgewicht.

3.00 mol gasförmiges CO_2 expandieren isotherm (im thermischen Kontakt mit der Umgebung; Temperatur = 15 °C) gegen einen konstanten äußeren Druck von 1.00 bar. Das Anfangs- und Endvolumen des Gases betragen 10.0 dm³ bzw. 30.0 dm³.

3.1 Wählen Sie die richtige Option für die Entropieänderung des Systems (ΔS_{sys}) und der Umgebung (ΔS_{sur}):

	ΔS_{sys}	ΔS_{sur}	
(a)	> 0	$= 0$	☐
(b)	< 0	> 0	☐
(c)	> 0	< 0	☐
(d)	$= 0$	$= 0$	☐

(Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.)

3.2 Berechnen Sie ΔS_{sys} unter der Annahme, dass CO_2 ein ideales Gas ist.

3.3 Berechnen Sie ΔS_{sur} .

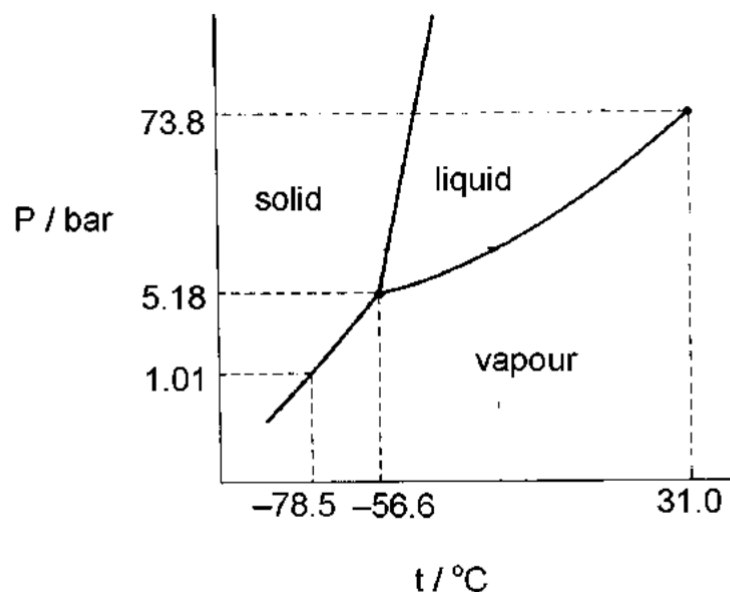
3.4 Berechnen Sie die Entropieänderung des Universums.

Stimmt Ihre Antwort mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik überein?

(Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.)

☐ Ja ☐ Nein

Das Druck-Temperatur-Phasendiagramm von CO_2 ist unten schematisch dargestellt. Das Diagramm ist nicht maßstabsgetreu.



Phase diagram of CO_2

Phasendiagramm von CO_2

3.5 Gasförmiges CO_2 , das sich anfangs bei einem Druck von 4.0 bar und einer Temperatur von 10.0 °C befindet, wird bei konstantem Druck abgekühlt. Dabei

(a) geht es zunächst in die flüssige Phase und anschließend in die feste Phase über. ☐

(b) geht es in die feste Phase über, ohne die flüssige Phase zu durchlaufen. ☐

3.6 Ausgehend von demselben Druck und derselben Temperatur wie oben (in 3.5) wird CO_2 isotherm komprimiert. Dabei

(a) geht es zunächst in die flüssige Phase und anschließend in die feste Phase über. ☐

(b) geht es in die feste Phase über, ohne die flüssige Phase zu durchlaufen. ☐

3.7 Berechnen Sie anhand der im Phasendiagramm angegebenen Daten die molare Sublimationsenthalpie von CO_2 . Geben Sie die verwendete Formel an.

3.8 Gasförmiges CO , das in großem Umfang in der organischen Synthese eingesetzt wird, kann durch die Reaktion von gasförmigem CO_2 mit Graphit gewonnen werden. Zeigen Sie anhand der unten angegebenen Daten, dass die Gleichgewichtskonstante bei 298.15 K kleiner als eins ist.

Bei 298.15 K

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	213.79
$\text{CO}(\text{g})$	-110.53	197.66
$\text{C}(\text{graphite})$		5.74

3.9 Schätzen Sie die Temperatur ab, bei der die Gleichgewichtskonstante der Reaktion gleich 1 wäre. Vernachlässigen Sie geringfügige Änderungen der thermodynamischen Daten mit der Temperatur.

3.10 Die obige Reaktion (in 3.8) wird zwischen CO_2 und überschüssigem heißem Graphit in einem Reaktor durchgeführt, der bei etwa 800 °C und einem Gesamtdruck von 5.0 bar gehalten wird. Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt unter diesen Bedingungen 10.0. Berechnen Sie den Partialdruck von CO im Gleichgewicht.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1: (c):** $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} < 0$. Markieren Sie Kästchen (c) mit X.
- **3.2:** $\Delta S_{\text{sys}} = +27.4 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.3:** $\Delta S_{\text{sur}} = -6.94 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.4:** $\Delta S_{\text{univ}} = +20.5 \text{ J K}^{-1}$. Markieren Sie **Ja** mit X.
- **3.5: (b):** Kohlenstoffdioxid ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) geht direkt vom gasförmigen in den festen Zustand über.
- **3.6: (a):** gasförmig $\rightarrow$ flüssig $\rightarrow$ fest, bei ausreichend starker Kompression.
- **3.7:** $\Delta_{\text{sub}} H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, unter Verwendung von
$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$
- **3.8:** $\Delta_r G^\circ = +120.04 \text{ kJ mol}^{-1}$, woraus $K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1$ folgt.
- **3.9:** $T \approx 981 \text{ K} \approx 708^\circ \text{C}$.
- **3.10:** Kohlenstoffmonoxid ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$): $p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}$.

Lösung

Die durchgehend verwendeten molekularen Spezies sind **Kohlenstoffdioxid**, CO_2 , SMILES $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, und **Kohlenstoffmonoxid**, CO , SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O+}]$. Graphit bildet ein ausgedehntes Kohlenstoffgitter und besitzt keine einzelne endliche molekulare SMILES-Darstellung.

Verwenden Sie $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $1 \text{ bar dm}^3 = 100 \text{ J}$.

3.1

Eine isotherme Expansion erhöht die Entropie eines idealen Gases, weil das ihm zugängliche Volumen zunimmt.

Das Gas verrichtet Arbeit gegen den äußeren Druck. Seine innere Energie bleibt bei konstanter Temperatur unverändert, sodass es Wärme aus der Umgebung aufnimmt. Die Entropie der Umgebung nimmt daher ab.

Somit gilt:

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0, \quad \Delta S_{\text{sur}} < 0.$$

Markieren Sie **Kästchen (c)** mit X.

3.2

Die Entropie ist eine Zustandsgröße, daher lässt sich die Entropieänderung des Systems entlang eines reversiblen isothermen Weges zwischen dem angegebenen Anfangs- und Endzustand berechnen:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= (3.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln\left(\frac{30.0}{10.0}\right) \\ &= \boxed{+27.4 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die tatsächliche Expansion ist irreversibel; die dabei tatsächlich ausgetauschte Wärme, dividiert durch die Temperatur, entspricht nicht der Entropieänderung des Systems.

3.3

Mit der Konvention, dass w die am Gas verrichtete Arbeit bezeichnet, gilt:

$$w = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i).$$

Somit gilt:

$$\begin{aligned} w &= -(1.00 \text{ bar})(30.0 - 10.0) \text{ dm}^3 \\ &= -20.0 \text{ bar dm}^3 \\ &= -2.00 \times 10^3 \text{ J}. \end{aligned}$$

Bei einem idealen Gas hängt die innere Energie nur von der Temperatur ab. Da die Expansion isotherm erfolgt, gilt

$$\Delta U = q_{\text{sys}} + w = 0,$$

und damit

$$q_{\text{sys}} = -w = +2.00 \times 10^3 \text{ J}.$$

Die Umgebung liefert diese Wärme bei der konstanten Temperatur

$$T_{\text{sur}} = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K.}$$

Folglich gilt:

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{-2.00 \times 10^3}{288.15} = \boxed{-6.94 \text{ J K}^{-1}}.$$

3.4

Die Entropieänderung des Universums ist die Summe der Beiträge des Systems und der Umgebung:

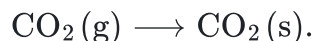
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= 27.4016 - 6.94083 \\ &= \boxed{+20.5 \text{ J K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Dieser positive Wert stimmt mit dem zweiten Hauptsatz überein und zeigt die Entropieerzeugung bei der irreversiblen Expansion an. Markieren Sie **Ja** mit X.

3.5

Der Druck 4.0 bar liegt unterhalb des Tripelpunktendrucks von 5.18 bar. Entlang dieses Abkühlungsweges bei konstantem Druck gibt es daher keine stabile flüssige Phase.

Bei einer Bewegung nach links im Phasendiagramm bei 4.0 bar wird die Phasengrenze zwischen Gas und Feststoff überschritten. Kohlenstoffdioxid resublimiert direkt zum Feststoff:

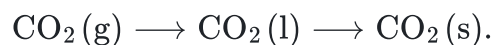


Markieren Sie **Kästchen (b)** mit X.

3.6

Die Temperatur 10.0 °C liegt oberhalb der Tripelpunkttemperatur von −56.6 °C und unterhalb der kritischen Temperatur von 31.0 °C.

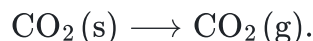
Bei einer Druckerhöhung bei dieser festen Temperatur wird zunächst die Dampf-Flüssigkeits-Phasengrenze überschritten, sodass das Gas kondensiert. Bei ausreichend starker weiterer Kompression wird die positiv geneigte Feststoff-Flüssigkeits-Phasengrenze überschritten, und die Flüssigkeit erstarrt:



Markieren Sie **Kästchen (a)** mit X.

3.7

Der Sublimationsvorgang lautet:



Der Dampf wird näherungsweise als ideales Gas behandelt, das molare Volumen des Feststoffs gegenüber dem des Dampfes vernachlässigt und die Sublimationsenthalpie über das Temperaturintervall als konstant angenommen. Die integrierte Clausius-Clapeyron-Gleichung lautet dann

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Die beiden Punkte auf der Feststoff-Dampf-Gleichgewichtskurve sind

$$\begin{aligned}P_1 &= 1.01 \text{ bar}, & T_1 &= -78.5 + 273.15 = 194.65 \text{ K}, \\P_2 &= 5.18 \text{ bar}, & T_2 &= -56.6 + 273.15 = 216.55 \text{ K}.\end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sub}}H_m &= \frac{R \ln(P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \\&= \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(5.18/1.01)}{(1/194.65 - 1/216.55) \text{ K}^{-1}} \\&= 2.6161 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Somit gilt:

$$\boxed{\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Das positive Vorzeichen entspricht der Wärmeaufnahme bei der Sublimation.

3.8

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet:



Graphit ist der Standardzustand des elementaren Kohlenstoffs, daher ist seine Standardbildungsenthalpie null. Die Standardreaktionsenthalpie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\&= 2(-110.53) - (-393.51) - 0 \\&= \boxed{+172.45 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die Standardreaktionsentropie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\&= 2(197.66) - 213.79 - 5.74 \\&= \boxed{+175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bei 298.15 K gilt:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\&= 172.45 - (298.15)(0.17579) \\&= \boxed{+120.04 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Da

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

gilt, folgt aus einer positiven Standardreaktions-Gibbs-Energie, dass $K < 1$ ist. Numerisch ergibt sich

$$\ln K = -\frac{120038.2}{(8.314)(298.15)} = -48.4256,$$

also

$$\boxed{K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1}.$$

3.9

Wenn $K = 1$ ist, gilt

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln 1 = 0.$$

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und -entropie gilt

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

und daher

$$\begin{aligned} T &= \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \\ &= \frac{172450 \text{ J mol}^{-1}}{175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &= \boxed{981 \text{ K}}. \end{aligned}$$

In Grad Celsius:

$$\boxed{t \approx 708^\circ \text{C}}.$$

3.10

Für



ist die Aktivität des reinen Graphits gleich eins. Unter Verwendung der Partialdrücke idealer Gase und von $p^\circ = 1 \text{ bar}$ gilt:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ}.$$

Das Gas enthält nur Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, daher gilt

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 5.0 \text{ bar}.$$

Sei $x = p_{\text{CO}}/p^\circ$. Dann ist $p_{\text{CO}_2}/p^\circ = 5.0 - x$, und mit der angegebenen Gleichgewichtskonstante ergibt sich

$$10.0 = \frac{x^2}{5.0 - x}.$$

Umstellen ergibt

$$x^2 + 10.0x - 50.0 = 0.$$

Die physikalisch zulässige Lösung ist

$$x = \frac{-10.0 + \sqrt{10.0^2 + 4(50.0)}}{2} = 3.66025.$$

Somit gilt:

$$\boxed{p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}}.$$

Der zugehörige Kohlenstoffdioxidpartialdruck beträgt 1.34 bar, und diese Werte erfüllen sowohl die Gesamtdruckbedingung als auch den Gleichgewichtsausdruck.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Thorium, Uran und Blei in Monazit



Beach Sand Mineral in Kerala

Mineral im Strandsand von Kerala

Das im Strandsand vorkommende Mineral Monazit ist eine ergiebige Thoriumquelle und kommt im indischen Bundesstaat Kerala in großen Mengen vor. Eine typische Monazitprobe enthält etwa 9 % ThO_2 und 0.35 % U_3O_8 . ^{208}Pb und ^{206}Pb sind die stabilen Endprodukte der radioaktiven Zerfallsreihen von ^{232}Th beziehungsweise ^{238}U . Das gesamte im Monazit enthaltene Blei (Pb) ist radiogenen Ursprungs.

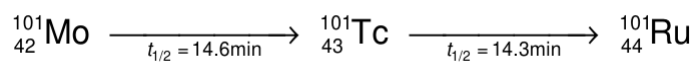
Das massenspektrometrisch gemessene Isotopen-Atomzahlverhältnis $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ in einer Monazitprobe beträgt 0.104. Die Halbwertszeiten von ^{232}Th und ^{238}U betragen 1.41×10^{10} Jahre beziehungsweise 4.47×10^9 Jahre. Nehmen Sie an, dass ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th und ^{238}U seit der Bildung des Minerals Monazit vollständig in der Monazitprobe verblieben sind.

4.1 Berechnen Sie das Alter (die seit ihrer Bildung verstrichene Zeit) der Monazitprobe.

4.2 Schätzen Sie das Isotopen-Atomzahlverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ in der Monazitprobe ab.

4.3 Thorium-232 ist ein Brutstoff zur Kernenergiegewinnung. Bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen absorbiert es ein Neutron, und das entstehende Isotop bildet durch aufeinanderfolgende β^- -Zerfälle ^{233}U . Geben Sie die Kernreaktionen für die Bildung von ^{233}U aus ^{232}Th an.

Bei der Kernspaltung von ^{233}U entsteht ein komplexes Gemisch radioaktiver Spaltprodukte. Das Spaltprodukt ^{101}Mo zerfällt zunächst radioaktiv wie unten dargestellt:



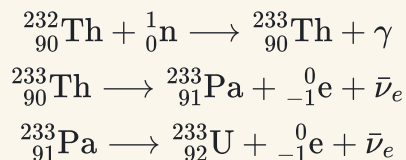
4.4 Eine frisch hergestellte, radiochemisch reine Probe von ^{101}Mo enthält anfangs 5000 Atome ^{101}Mo . Wie viele Atome von

- i) ^{101}Mo
- ii) ^{101}Tc
- iii) ^{101}Ru

sind nach 14.6 min in der Probe vorhanden?

Antworten

- **4.1:** 2.01×10^9 Jahre.
- **4.2:** $N(^{206}\text{Pb})/N(^{238}\text{U}) = 0.366$.
- **4.3:** Durch Neutroneneinfang entsteht Thorium-233, das durch zwei aufeinanderfolgende β^- -Zerfälle über Protactinium-233 in Uran-233 übergeht:



- **4.4:** Erwartete Atomzahlen, auf ganze Atome gerundet: **(i)** 2500 Atome ^{101}Mo ; **(ii)** 1720 Atome ^{101}Tc ; **(iii)** 780 Atome ^{101}Ru .

Lösung

4.1 — Alter des Monazits

Es wird angenommen, dass sich das radiogene Blei seit der Mineralbildung angesammelt hat, dass anfangs kein Blei vorhanden war und dass die Anreicherung von Zwischennukliden der Zerfallsreihe vernachlässigbar ist. Jeder Mutterkern, der seine Zerfallsreihe vollständig durchläuft, erzeugt einen Bleikern.

Sei P_0 die anfängliche Anzahl der Mutteratome, P die heutige Anzahl und D die Anzahl der radiogenen Tochteratome. Für den radioaktiven Zerfall gilt

$$P = P_0 e^{-\lambda t}, \quad D = P_0 - P, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Folglich ist

$$\frac{D}{P} = \frac{P_0 - P}{P} = e^{\lambda t} - 1,$$

und damit

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{D}{P} \right).$$

Für das System Thorium-232–Blei-208 ergibt sich

$$t = \frac{1.41 \times 10^{10} \text{ years}}{\ln 2} \ln(1 + 0.104) = 2.0126364 \times 10^9 \text{ years}.$$

Somit ist

$$t = 2.01 \times 10^9 \text{ years}.$$

4.2 — Atomzahlverhältnis Blei-206/Uran-238

Das Uransystem ist während derselben Zeit gealtert. Daher gilt

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = e^{\lambda_U t} - 1, \quad \lambda_U = \frac{\ln 2}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}.$$

Mit dem ungerundeten Alter aus 4.1 erhält man

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = \exp\left(\frac{\ln 2 (2.0126364 \times 10^9 \text{ years})}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}\right) - 1 = 0.366281.$$

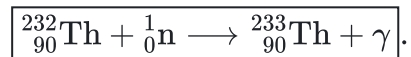
Damit ist

$$\boxed{\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0.366}.$$

Die Massenanteile der Oxide in Prozent werden für diese Berechnungen nicht benötigt, da die gesuchten Größen Atomzahlverhältnisse von Tochter- zu Mutternukliden sind.

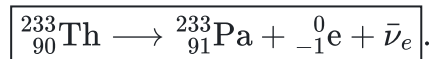
4.3 — Bildung von Uran-233

Durch Neutroneneinfang erhöht sich die Massenzahl um eins, ohne dass sich die Ordnungszahl ändert. Aus Thorium-232 entsteht daher Thorium-233:

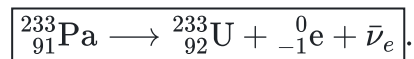


Bei jedem β^- -Zerfall wandelt sich ein Neutron unter Emission eines Elektrons und eines Elektron-Antineutrinos in ein Proton um. Die Massenzahl bleibt unverändert, während die Ordnungszahl um eins zunimmt.

Somit entsteht aus Thorium-233 ($Z = 90$) zunächst Protactinium-233 ($Z = 91$):



Aus Protactinium-233 entsteht anschließend Uran-233 ($Z = 92$):



Hier bezeichnet $\bar{\nu}_e$ das Elektron-Antineutrino. In jeder Gleichung bleiben Massenzahl und elektrische Ladung erhalten.

4.4 — Aufeinanderfolgender Zerfall von Molybdän-101 und Technetium-101

Mit N_1 , N_2 , N_3 werden die Anzahlen der ^{101}Mo -, ^{101}Tc - beziehungsweise ^{101}Ru -Atome bezeichnet. Anfangs gilt

$$N_1(0) = N_0 = 5000, \quad N_2(0) = N_3(0) = 0.$$

Die Zerfallskonstanten sind

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{14.6 \text{ min}} = 0.0474758 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{14.3 \text{ min}} = 0.0484718 \text{ min}^{-1}.$$

(i) Molybdän-101

Nach einer Halbwertszeit des Molybdäns gilt

$$N_1(14.6 \text{ min}) = N_0 e^{-\lambda_1 t} = 5000 \left(\frac{1}{2}\right).$$

Somit ist

$$N_1 = 2500 \text{ Atome}.$$

(ii) Technetium-101

Technetium wird gleichzeitig durch den Zerfall von Molybdän gebildet und durch seinen eigenen Zerfall verbraucht:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2.$$

Mit $N_2(0) = 0$ ergibt die Integration

$$N_2(t) = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

Für $t = 14.6 \text{ min}$ folgt daraus

$$N_2 = 5000 \frac{14.3}{14.6 - 14.3} \left(\frac{1}{2} - 2^{-14.6/14.3} \right) = 1720.3295.$$

Daher ist

$$N_2 \approx 1720 \text{ Atome}.$$

(iii) Ruthenium-101

Bei jedem Zerfallsschritt bleibt ein schwerer Kern erhalten, und Ruthenium ist das Endprodukt der angegebenen Zerfallsreihe. Somit gilt

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0.$$

Daher ist

$$N_3 = 5000 - 2500 - 1720.3295 = 779.6705,$$

also

$$N_3 \approx 780 \text{ Atome}.$$

Dies sind erwartete Atomzahlen; einzelne radioaktive Zerfälle sind stochastisch.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Halogenchemie

Halogene bilden bei ihren Reaktionen untereinander und mit einer Vielzahl anderer Elemente zahlreiche Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen, Bindungsverhältnissen und chemischen Eigenschaften. Metallhalogenide, Halogenderivate und Interhalogenverbindungen stellen wichtige Typen von Halogenverbindungen dar.

(A) Fotografie

Ein fotografischer Schwarzweißfilm enthält eine Schicht aus Silberbromid auf einem Trägermaterial wie Celluloseacetat.

5.1 Geben Sie die photochemische Reaktion an, die stattfindet, wenn Licht auf das auf einem Film aufgebrachte AgBr (s) fällt.

5.2 Während des Entwicklungsprozesses wird unbelichtetes AgBr durch Komplexierung von Ag(I) mit Natriumthiosulfatlösung ausgewaschen. Geben Sie diese chemische Reaktion an.

5.3 Diese Waschlösungen werden häufig als Abfall entsorgt. Metallisches Silber lässt sich jedoch daraus zurückgewinnen, indem zunächst Cyanid und anschließend Zink zugegeben wird. Geben Sie die dabei ablaufenden Reaktionen an.

(B) Molekülgestalten, Spektren und Reaktivität

Das reaktivste Halogen, Fluor, reagiert unter kontrollierten Bedingungen mit den anderen Halogenen Cl₂, Br₂ und I₂ unter Bildung eines vieratomigen, eines sechsatomigen beziehungsweise eines achttatomigen Moleküls.

5.4 Geben Sie auf Grundlage der VSEPR-Theorie die Formeln und dreidimensionalen Strukturen dieser Interhalogenmoleküle an. Zeigen Sie gegebenenfalls die Anordnung der freien Elektronenpaare am Zentralatom.

Ein Gemisch aus Ioddampf und Chlorgas ergab beim Einleiten in ein Massenspektrometer zwei Gruppen (A und B) massenspektrometrischer Peaks, die den Molekülionen zweier chemischer Spezies bei folgenden m/z -Werten entsprechen:

A: 162, 164

B: 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476

5.5 Identifizieren Sie die molekularen Spezies, die $m/z = 162$, 164 , 466 und 476 entsprechen. Zeichnen Sie die Struktur der schwersten Spezies ($m/z = 476$) und kennzeichnen Sie dabei deutlich die freien Elektronenpaare am Atom bzw. an den Atomen von I (Iod). Geben Sie die Isotopenzusammensetzung jeder Spezies an.

In wässrigem Medium oxidiert Chlorgas Natriumthiosulfat zu einem Ion, in dem Schwefel seine höchste Oxidationsstufe aufweist.

5.6 Geben Sie die chemische Gleichung für diese Reaktion an.

5.7 Zeichnen Sie die Lewis-Punktformel des Thiosulfat-Ions. Kreisen Sie das Schwefelatom mit der niedrigeren Oxidationsstufe ein.

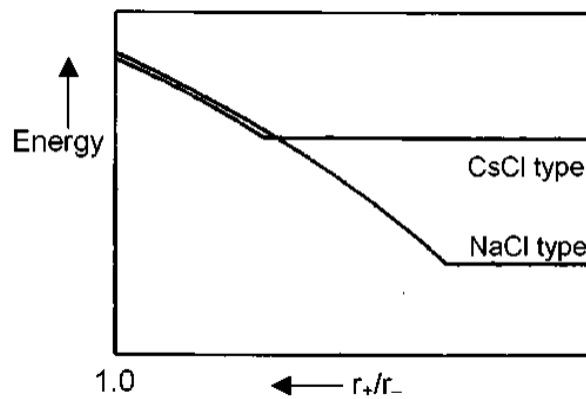
5.8 Chlordioxid reagiert mit Natriumhydroxid wie unten gezeigt. Identifizieren Sie die Produkte X und Y (beide enthalten Chlor) und gleichen Sie die Gleichung aus.

5.9 Die Reaktion von Chlor mit einer Lauge wird zur Herstellung von Bleichlauge genutzt. Geben Sie die chemische Reaktion für deren Bildung an.

5.10 Geben Sie die Oxidationsstufe(n) von Chlor in Bleichlauge an.

(C) Alkalimetallhalogenide und Röntgenkristallographie

Die Röntgenkristallographie liefert Aufschluss über viele Aspekte der Struktur von Metallhalogeniden. Das Radienverhältnis (r_+/r_-) ist ein nützlicher Parameter zur Erklärung ihrer Struktur und Stabilität. Eine Tabelle der Radienverhältnisse (r_+/r_-) einiger Alkalihalogenide ist angegeben; die Abhängigkeit vom Radienverhältnis (bei konstant gehaltenem r_-) ist für Kristallstrukturen vom NaCl-Typ und vom CsCl-Typ schematisch dargestellt.



	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻	0.33	0.52	0.74	0.82	0.93
Br ⁻	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I ⁻	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

5.11 Für ein gegebenes Anion geht die Kurve für die Struktur vom NaCl-Typ bei kleinen r_+/r_- - Werten in ein Plateau über, aufgrund von

- (a) Kation-Kation-Kontakt entlang der Flächendiagonalen. ☐
- (b) Anion-Anion-Kontakt entlang der Flächendiagonalen. ☐
- (c) Kation-Anion-Kontakt entlang der Kante der Elementarzelle. ☐

(Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.)

5.12 Welches der Halogenide LiBr, NaBr und RbBr wird bei einer Änderung der Temperatur und/oder des Drucks am ehesten einen Phasenübergang von einer Struktur vom NaCl-Typ zu einer Struktur vom CsCl-Typ durchlaufen?

5.13 Berechnen Sie das Radienverhältnis (r_+/r_-), bei dem die Energie der Struktur vom CsCl-Typ in ein Plateau übergeht.

5.14 Bei Verwendung von CuK α -Röntgenstrahlung ($\lambda = 154 \text{ nm}$) wird an einem KCl-Kristall (kubisch flächenzentrierte Struktur, fcc) Beugung unter einem Winkel (θ) von 14.2° beobachtet. Gegeben ist, dass (i) die Beugung an Ebenen mit $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ stattfindet, (ii) in einem kubischen Kristall $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ gilt, wobei „d“ der Abstand zwischen benachbarten hkl-Ebenen und „a“ ein Gitterparameter ist, und (iii) Reflexe in einer fcc-Struktur nur von Ebenen mit „ausschließlich ungeraden“ oder „ausschließlich geraden“ hkl-Indizes (Miller-Indizes) auftreten können. Berechnen Sie den Gitterparameter „a“ für KCl.

5.15 Tragen Sie in die folgende Tabelle die geforderten Angaben zu den 2nd und 3rd nächsten Nachbarn eines K⁺-Ions im KCl-Gitter ein.

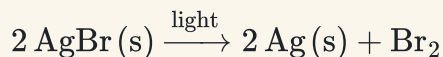
2 nd nächste Nachbarn			3 rd nächste Nachbarn		
Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)	Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)

5.16 Bestimmen Sie den kleinsten möglichen Wert des Beugungswinkels θ für die KCl-Struktur.

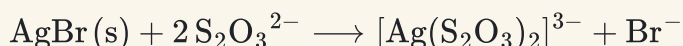
Antworten

Namen, SMILES, Strukturbeschreibungen und Herleitungen sind in den entsprechenden Lösungsteilen unten angegeben.

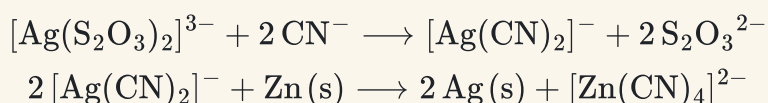
- 5.1



- 5.2



- 5.3



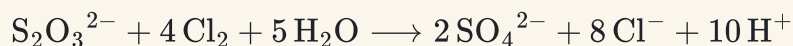
- 5.4 ClF_3 : T-förmig, zwei äquatoriale freie Elektronenpaare; BrF_5 : quadratisch-pyramidal, ein freies Elektronenpaar gegenüber dem apikalen Fluoratom; IF_7 : pentagonal-bipyramidal, keine freien Elektronenpaare am Iod.

- 5.5 Die Isotopenzusammensetzungen der Molekulationen sind

m/z	Zusammensetzung
162	$[\text{}^{127}\text{I } ^{35}\text{Cl}]^{+\bullet}$
164	$[\text{}^{127}\text{I } ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
466	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{35}\text{Cl}_5 \text{}^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
476	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{37}\text{Cl}_6]^{+\bullet}$

Die schwerere Spezies leitet sich vom planaren Iodtrichlorid-Dimer I_2Cl_6 mit zwei verbrückenden Chloratomen ab. Jedes Iodatome im neutralen Ausgangsmolekül besitzt zwei freie Elektronenpaare senkrecht zur Molekülebene.

- 5.6



- 5.7 Eine Lewis-Grenzstruktur ist $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$. Kreisen Sie das endständige Schwefelatom ein: Seine Oxidationsstufe ist -1 ; das zentrale Schwefelatom hat die Oxidationsstufe $+5$.

- 5.8 Die Produkte sind Natriumchlorit und Natriumchlorat:



- 5.9



bei Verwendung kalter, verdünnter Lauge.

- **5.10** Chlor hat im Hypochlorit die Oxidationsstufe +1 und im daneben vorliegenden Chlorid die Oxidationsstufe –1. In der bleichaktiven Verbindung NaClO selbst hat Chlor die Oxidationsstufe +1.
- **5.11 (b)** Anion-Anion-Kontakt entlang der Flächendiagonalen.
- **5.12** RbBr.
- **5.13**

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

- **5.14** Bei wörtlicher Verwendung des gedruckten Werts $\lambda = 154 \text{ nm}$:

$$a = 628 \text{ nm}.$$

Mit der offenbar gemeinten Wellenlänge $\lambda = 154 \text{ pm}$:

$$a = 628 \text{ pm}.$$

- **5.15** Zweitnächste Nachbarn: **12** K^+ -Ionen im Abstand $a/\sqrt{2}$. Drittnächste Nachbarn: **8** Cl^- -Ionen im Abstand $\sqrt{3}a/2$. Die Abstände betragen **444 pm** beziehungsweise **544 pm**, wenn $\lambda = 154 \text{ pm}$, oder $4.44 \times 10^5 \text{ pm}$ beziehungsweise $5.44 \times 10^5 \text{ pm}$ bei Verwendung der gedruckten Wellenlänge.
- **5.16**

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ$$

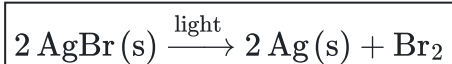
aus dem (111)-Reflex unter Verwendung der angegebenen fcc-Auswahlregel.

Lösung

SMILES geben die Konnektivität an, nicht die nachstehend beschriebenen räumlichen Anordnungen oder freien Elektronenpaare. Bei ionischen Feststoffen stellt ein SMILES mit durch Punkte getrennten Komponenten eine ionische Formeleinheit und nicht das Kristallgitter dar. Für Koordinationskomplexe wird die SMILES-Erweiterung $\rightarrow$ für koordinative Bindungen verwendet.

5.1

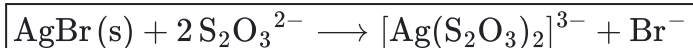
Licht bewirkt die photochemische Zersetzung von Silberbromid, AgBr, mit dem SMILES $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$ für die ionische Formeleinheit:



Silber(I)-Ionen ($[\text{Ag}^+]$) werden zu Silberatomen reduziert, während Bromid-Ionen ($[\text{Br}^-]$) zu Brom, Br_2 , BrBr , oxidiert werden. Das entstehende metallische Silber erzeugt die dunklen Bereiche des Bildes.

5.2

Natriumthiosulfat, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{S}^-]$, liefert Thiosulfat-Ionen, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{S}^-]$. Durch deren Komplexierung von Silber(I) kann sich unbelichtetes Silberbromid lösen:



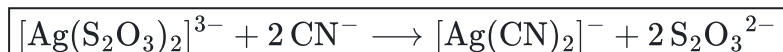
Das lösliche Produkt ist **Bis(thiosulfato)argentat(I)**:



Die Liganden binden über ihre endständigen Schwefelatome; die idealisierte Anordnung mit der Koordinationszahl zwei um das Silber ist linear. Die Gleichung erfüllt die Ladungserhaltung: Beide Seiten haben die Gesamtladung -4 .

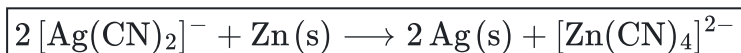
5.3

Cyanid, CN^- , $[\text{C}-]\# \text{N}$, ersetzt Thiosulfat unter Bildung des sehr stabilen **Dicyanidoargentat(I)**-Ions:



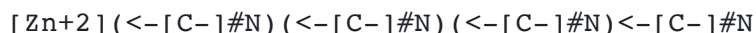
Dicyanidoargentat(I) hat den SMILES $[\text{C}-](\# \text{N}) \rightarrow [\text{Ag}^+] <- [\text{C}-]\# \text{N}$ und eine annähernd lineare Kohlenstoff–Silber–Kohlenstoff-Koordination.

Zink reduziert anschließend Silber(I) zu metallischem Silber:



Zink geht von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe $+2$ über und liefert dabei die beiden Elektronen, die zur Reduktion zweier Silber(I)-Zentren benötigt werden.

Das Zinkprodukt ist **Tetracyanidozinkat(II)**:



Seine vier Kohlenstoff-Donoratome sind annähernd tetraedrisch um das Zink koordiniert.

5.4

Aus den angegebenen Gesamtzahlen der Atome ergeben sich drei, fünf beziehungsweise sieben Fluoratome um Chlor, Brom beziehungsweise Iod.

Molekül und Name	SMILES	VSEPR-Beschreibung	Geforderte dreidimensionale Struktur
ClF_3 , Chlortrifluorid	$\text{FCl}(\text{F})\text{F}$	AX_3E_2 ; trigonal-bipyramidale Anordnung der Elektronendomänen	T-förmig. Zwei Fluoratome besetzen axiale Positionen und eines eine äquatoriale Position. Die beiden freien Elektronenpaare besetzen die beiden übrigen äquatorialen Positionen.
BrF_5 , Brompentafluorid	$\text{FBr}(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$	AX_5E ; oktaedrische Anordnung der Elektronendomänen	Quadratisch-pyramidal. Vier Fluoratome bilden eine quadratische Grundfläche, das fünfte bildet die Spitze, und das freie Elektronenpaar besetzt die Position gegenüber der Spitze.
IF_7 , Iodheptafluorid	$\text{FI}(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$	AX_7	Pentagonal-bipyramidal. Fünf Fluoratome bilden ein äquatoriales Fünfeck; zwei liegen auf der dazu senkrechten Achse auf gegenüberliegenden Seiten. Iod besitzt keine freien Elektronenpaare.

Bei ClF_3 minimieren äquatoriale freie Elektronenpaare die Anzahl der 90° -Wechselwirkungen. Im idealisierten IF_7 bilden benachbarte äquatoriale Bindungen einen Winkel von 72° , und jede axiale Bindung steht senkrecht auf der Äquatorialebene.

5.5

Die relevanten Isotope sind ^{127}I , ^{35}Cl und ^{37}Cl . Bei einfach geladenen Moleküllionen erhöht der Austausch eines Chlor-35-Atoms gegen ein Chlor-37-Atom den Wert von m/z um 2.

Für Gruppe A gilt:

$$127 + 35 = 162, \quad 127 + 37 = 164.$$

Somit ist Spezies A **Iodmonochlorid**, ICl , ICl^+ .

Gruppe B hat sieben Glieder, was mit sechs Chloratomen vereinbar ist, unter denen sich $0, 1, \dots, 6$ Chlor-37-Atome befinden. Für ihre niedrigste Masse gilt

$$464 - 6(35) = 254 = 2(127),$$

also ist Spezies B **Diiodhexachlorid**, I_2Cl_6 , das Iodtrichlorid-Dimer. Allgemein gilt

$$m/z = 2(127) + (6 - k)(35) + k(37) = 464 + 2k.$$

Die geforderten Zuordnungen lauten:

m/z	Isotopenzusammensetzung des Moleküllions	Ein formaler, lokalisierter Radikalkation-SMILES
162	$[^{127}\text{I} \ ^{35}\text{Cl}]^+\bullet$	<chem>[127I+][35Cl]</chem>
164	$[^{127}\text{I} \ ^{37}\text{Cl}]^+\bullet$	<chem>[127I+][37Cl]</chem>
466	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{35}\text{Cl}_5 \ ^{37}\text{Cl}]^+\bullet$	<chem>[127I]1([35Cl])([35Cl])[35Cl+][127I-]([35Cl])([37Cl])[35Cl+]</chem>
476	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{37}\text{Cl}_6]^+\bullet$	<chem>[127I]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]</chem>

Der Peak bei 466 legt nicht fest, an welcher Chlorposition sich Chlor-37 befindet; der SMILES wählt eine repräsentative Anordnung aus.

Für die geforderte Strukturzeichnung lässt sich das neutrale Ausgangsdimer wie folgt beschreiben:

- Zeichnen Sie einen planaren viergliedrigen Ring mit abwechselnden Iodaten und verbrückenden Chloratomen: Iod–Chlor–Iod–Chlor.
- Fügen Sie an jedes Iodatom zwei zusätzliche endständige Chloratome außerhalb des Rings an.
- Jedes Iodatom hat somit vier Chlornachbarn in einer annähernd quadratisch-planaren Anordnung.
- Zeichnen Sie **zwei freie Elektronenpaare an jedem Iodatom** ein, eines oberhalb und eines unterhalb der Molekülebene. Dies ist eine AX_4E_2 -Anordnung.
- Beschriften Sie beide Iodatome mit ^{127}I und alle sechs Chloratome mit ^{37}Cl .

Ein ladungsgetrennter Lewis-SMILES für dieses neutrale schwerste Ausgangsmolekül lautet:

[127I-]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]

Die Formalladungen in dieser Darstellung berücksichtigen die Brückenbindungen; sie sind keine Oxidationsstufen. Iod hat die Oxidationsstufe +3.

Das beobachtete Molekülion besitzt ein Elektron weniger als sein neutrales Ausgangsmolekül. In der obigen lokalisierten Ionendarstellung behält ein Iodatom zwei freie Elektronenpaare, während das andere ein freies Elektronenpaar und ein ungepaartes Elektron besitzt. Die Massendaten bestimmen nicht die tatsächliche Verteilung der Ladung oder des Spins des Ions.

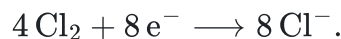
5.6

Die höchste Oxidationsstufe des Schwefels ist +6, daher ist das Produkt **Sulfat**, SO_4^{2-} , $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

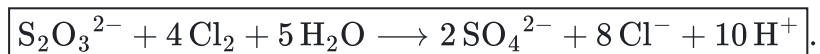
Die Oxidationsteilgleichung lautet



Chlor wird gemäß folgender Gleichung reduziert:



Durch Addition ergibt sich



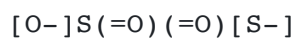
Hier wird Chlor durch ClCl , Wasser durch O , Chlorid durch $[\text{Cl}-]$ und das Wasserstoff-Ion durch $[\text{H}^+]$ dargestellt. Natrium-Ionen sind Zuschauerionen.

5.7

Das Thiosulfat-Ion enthält

$$2(6) + 3(6) + 2 = 32$$

Valenzelektronen. Eine geeignete Lewis-Grenzstruktur hat den SMILES:



Die Zeichnung lässt sich wie folgt präzise beschreiben:

- Platzieren Sie ein Schwefelatom im Zentrum, das an drei Sauerstoffatome und ein endständiges Schwefelatom gebunden ist.
- Zeichnen Sie zwei Schwefel–Sauerstoff-Doppelbindungen, eine Schwefel–Sauerstoff-Einfachbindung und eine Schwefel–Schwefel-Einfachbindung.
- Zeichnen Sie an jedem doppelt gebundenen Sauerstoffatom zwei freie Elektronenpaare ein.
- Zeichnen Sie am einfach gebundenen Sauerstoffatom drei freie Elektronenpaare und die Formalladung -1 ein.
- Zeichnen Sie am endständigen Schwefelatom drei freie Elektronenpaare und die Formalladung -1 ein.
- Das zentrale Schwefelatom besitzt keine freien Elektronenpaare. Setzen Sie die Struktur in eckige Klammern und geben Sie die Gesamtladung $2-$ an.

Es gibt drei äquivalente Grenzstrukturen, die sich darin unterscheiden, welches Sauerstoffatom die Einfachbindung und die negative Ladung trägt. Die vier Bindungsrichtungen um das zentrale Schwefelatom sind annähernd tetraedrisch angeordnet.

Zur Bestimmung der Oxidationsstufen werden die Bindungselektronen der Schwefel–Sauerstoff-Bindungen dem Sauerstoff zugeordnet und das bindende Elektronenpaar der Schwefel–Schwefel-Bindung gleichmäßig aufgeteilt. Daraus ergibt sich

$$\boxed{\text{zentrales S: } +5, \quad \text{endständiges S: } -1}.$$

Zur Kontrolle gilt

$$(+5) + (-1) + 3(-2) = -2.$$

Kreisen Sie das endständige Schwefelatom ein, das nur an das zentrale Schwefelatom gebunden ist.

5.8

Chlordioxid, ClO_2 , $\text{O}=[\text{Cl}]=\text{O}$, ist ein Radikal mit Chlor in der Oxidationsstufe +4. In alkalischer Lösung disproportioniert es zu Chlor in den Oxidationsstufen +3 und +5:

Produkt	Oxidationsstufe des Chlors	SMILES
Natriumchlorit, NaClO_2	+3	$[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$
Natriumchlorat, NaClO_3	+5	$[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$

Natriumhydroxid hat den SMILES $[\text{Na}+] \cdot [\text{OH}-]$ für die ionische Formeleinheit.

Ein Chloratom nimmt ein Elektron auf, während ein anderes ein Elektron abgibt, sodass gleiche Stoffmengen der beiden Produkte entstehen:



X und Y sind somit Natriumchlorit und Natriumchlorat. Die Zuordnung der Bezeichnungen lässt sich nicht rekonstruieren, da das Schema, auf das sich die Aufgabe bezieht, nicht abgedruckt ist.

5.9

Mit kalter, verdünnter Natronlauge disproportioniert Chlor zu Chlorid und Hypochlorit:



Die Produkte sind **Natriumchlorid**, $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$, und **Natriumhypochlorit**, $[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}$. Hypochlorit bewirkt die Bleichwirkung.

5.10

Im Chlorid, Cl^- , hat Chlor die Oxidationsstufe -1.

Für das Hypochlorit-Ion, ClO^- , $[\text{O}-]\text{Cl}$, sei die Oxidationsstufe des Chlors x :

$$x + (-2) = -1 \implies x = +1.$$

Das in 5.9 hergestellte Gemisch enthält daher Chlor in den Oxidationsstufen

$$\boxed{-1 \text{ und } +1}.$$

Die aktive Hypochloritkomponente selbst enthält Chlor nur in der Oxidationsstufe +1.

5.11

In der Natriumchloridstruktur bilden die Anionen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung. Ihr kleinster Abstand liegt entlang einer Flächendiagonalen und beträgt $a/\sqrt{2}$.

Wenn sich benachbarte Anionen berühren, gilt

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = 2r_-, \quad a = 2\sqrt{2}r_-.$$

Eine weitere Verringerung des Kationenradius kann den Gitterparameter in diesem Modell harter Kugeln nicht verkleinern, da sich die Anionen bereits berühren. Bei festem r_- bleiben die Gitterabmessungen — und damit die schematisch dargestellte Energie — konstant.

Markieren Sie daher **Kästchen (b): Anion-Anion-Kontakt entlang der Flächendiagonalen** mit X.

Zum Vergleich erfordert gleichzeitiger Kation–Anion-Kontakt

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} = \sqrt{2} r_-,$$

woraus sich das bekannte Grenzverhältnis $\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$ ergibt.

5.12

Die drei Kandidaten sind Lithiumbromid ($[\text{Li}^+] \cdot [\text{Br}^-]$), Natriumbromid ($[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$) und Rubidiumbromid ($[\text{Rb}^+] \cdot [\text{Br}^-]$).

Ihre angegebenen Radienverhältnisse betragen

$$0.31, \quad 0.49, \quad 0.76,$$

in dieser Reihenfolge. Das geometrische Grenzverhältnis für Caesiumchlorid mit der Koordinationszahl acht, $[\text{Cs}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, beträgt ungefähr 0.732, wie im Folgenden hergeleitet wird.

Rubidiumbromid liegt nahe diesem Wert, bei dem die beiden Anordnungen miteinander konkurrieren können. Es ist daher im vorgegebenen Modell der wahrscheinlichste Kandidat:



Dies ist eine vergleichende Vorhersage; das Radienverhältnismodell allein legt nicht jeden möglichen Hochdruck-Phasenübergang fest.

5.13

In der Caesiumchloridstruktur seien die Anionen an den Würfecken und das Kation im Würfelzentrum angeordnet.

Kation–Anion-Kontakt entlang der Raumdiagonalen ergibt

$$\sqrt{3} a = 2(r_+ + r_-).$$

Das Gitter schrumpft nicht weiter, sobald sich benachbarte Anionen an den Ecken entlang einer Kante berühren:

$$a = 2r_-.$$

Durch Kombination folgt

$$\sqrt{3}(2r_-) = 2(r_+ + r_-),$$

also

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732.$$

Unterhalb dieses Verhältnisses verhindern die Anionen mit fester Größe eine weitere Kontraktion der idealisierten Struktur.

5.14

Kaliumchlorid hat den SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ für die ionische Formeleinheit.

Da $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, gehört der Reflex zur $\{200\}$ -Familie, und es gilt

$$d_{200} = \frac{a}{2}.$$

Die Bragg-Beugung erster Ordnung erfüllt

$$\lambda = 2d_{200} \sin \theta = a \sin \theta.$$

Daher gilt

$$a = \frac{\lambda}{\sin 14.2^\circ}.$$

Bei wörtlicher Verwendung der gedruckten Wellenlänge:

$$a = \frac{154 \text{ nm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ nm} \approx \boxed{628 \text{ nm}}.$$

Die angegebene Wellenlänge scheint einen Einheitenfehler zu enthalten: CuK α -Strahlung entspricht ungefähr $154 \text{ pm} = 0.154 \text{ nm}$, was einen Gitterparameter in atomarer Größenordnung ergibt:

$$a = \frac{154 \text{ pm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ pm} \approx \boxed{628 \text{ pm}}.$$

Im Folgenden werden beide Interpretationen beibehalten.

5.15

Platzieren Sie ein Kalium-Ion, K^+ , $[\text{K}^+]$, im Ursprung. In der Steinsalzstruktur gilt:

- Seine nächsten Nachbarn sind sechs Chlorid-Ionen im Abstand $a/2$.
- Seine zweitnächsten Nachbarn liegen an den durch Permutation von $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$ entstehenden Positionen. Es sind $3 \times 4 = 12$, ausschließlich Kalium-Ionen.
- Seine drittnächsten Nachbarn liegen bei $(\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$. Es sind $2^3 = 8$, ausschließlich Chlorid-Ionen.

Somit gilt

$$r_2 = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

und

$$r_3 = \sqrt{3\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

Bei Verwendung der offenbar gemeinten Wellenlänge lauten die Einträge im Antwortbogen:

2 nd : Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)	3 rd : Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)
12	+	444	8	−	544

Die ungerundeten Abstände betragen 443.910 pm und 543.677 pm .

Wird die gedruckte Wellenlänge 154 nm wörtlich verwendet, betragen die entsprechenden Abstände stattdessen

$$\boxed{r_2 = 4.44 \times 10^5 \text{ pm}, \quad r_3 = 5.44 \times 10^5 \text{ pm}}.$$

Die Nachbarzahlen und die Vorzeichen der Ladungen bleiben unverändert.

5.16

Der kleinste Beugungswinkel entspricht dem größten erlaubten Netzebenenabstand und damit dem kleinsten von null verschiedenen erlaubten Wert von $h^2 + k^2 + l^2$.

Die Indizes (100) und (110) haben gemischte Parität und sind nach der angegebenen fcc-Regel verboten. Die erste erlaubte Familie ist $\{111\}$, für die gilt

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Daher gilt

$$\sin \theta_{\min} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{\sqrt{3} \lambda}{2a}.$$

Mit $\lambda/a = \sin 14.2^\circ$ aus 5.14 ergibt sich

$$\theta_{\min} = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 14.2^\circ \right) = 12.2655^\circ.$$

Somit gilt

$$\boxed{\theta_{\min} = 12.3^\circ}.$$

Das Problem mit der Wellenlängeneinheit beeinflusst diesen Winkel nicht, da er vom Verhältnis λ/a abhängt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Organische Chemie indischer Gewürze



Die Rhizome des Ingwers (*Zingiber officinale*) sind für ihre heilenden und würzenden Eigenschaften bekannt. Im Ayurveda (dem traditionellen Medizinsystem Indiens) werden verschiedene Ingwerzubereitungen zur Behandlung von Magen-Darm-Beschwerden, Erkältungen und anderen Erkrankungen verwendet. Mehrere Verbindungen sind für die Schärfe des Ingwers

verantwortlich. Viele davon sind einfach substituierte aromatische Verbindungen mit unterschiedlichen Seitenketten. Drei von ihnen, Zingeron, (+)[6]-Gingerol (im Folgenden nur als Gingerol bezeichnet) und Shogaol, sind besonders wichtig.

Zingeron: $C_{11}H_{14}O_3$

Gingerol: $C_{17}H_{24}O_4$

Shogaol: $C_{17}H_{24}O_3$

6.1 Zingeron ergibt positive Nachweise mit $FeCl_3$ und 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenylhydrazin). Es reagiert nicht mit Tollens-Reagenz. Daher enthält Zingeron die folgenden funktionellen Gruppen: (Markieren Sie die richtigen Kästchen mit X.)

(a) alkoholische Hydroxygruppe	☐	(e) Estergruppe	☐
(b) aldehydische Carbonylgruppe	☐	(f) Alkoxygruppe	☐
(c) ketonische Carbonylgruppe	☐	(g) Ungesättigtheit	☐
(d) phenolische Hydroxygruppe	☐		

Die aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Zingeron erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Einige weitere relevante Informationen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von Zingeron

Chemische Verschiebungen (δ)	Multiplizität	Relative Intensität
2.04	Singulett	3
2.69, 2.71	zwei (eng benachbarte) Triplets gleicher Intensität	4
3.81	Singulett	3
5.90	breites Singulett (mit D_2O austauschbar)	1
6.4 – 6.8	zwei Dubletts mit ähnlichen chemischen Verschiebungen und ein Singulett	3

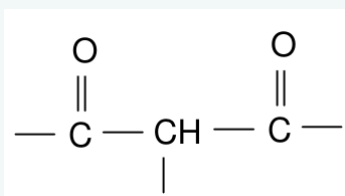
*) Zur besseren Übersicht wurden einige Daten geringfügig verändert.)

Tabelle 2: Ungefähre chemische ^1H -Verschiebungen (δ) und Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) einiger Protonen

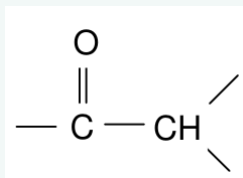
Chemische ^1H -Verschiebungen

Alkyl - H	0.9 - 1.5	[S1]	3.4 - 3.6
[S2]	2.0 - 2.7	[S3]	4.0 - 7.0
[S4]	2.3 - 2.9	[S5]	6.0 - 8.0
[S6]	3.3 - 3.9	[S7]	4.0 - 11.0

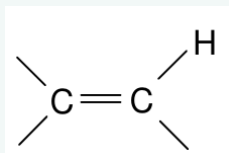
[S1]



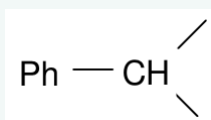
[S2]



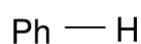
[S3]



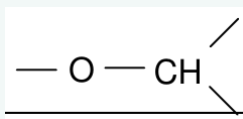
[S4]



[S5]



[S6]



[S7]



Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J)

Alkene	<i>cis</i>	5 – 14 Hz (gewöhnlich etwa 6 – 8 Hz)
	<i>trans</i>	11 – 19 Hz (gewöhnlich etwa 14 – 16 Hz)

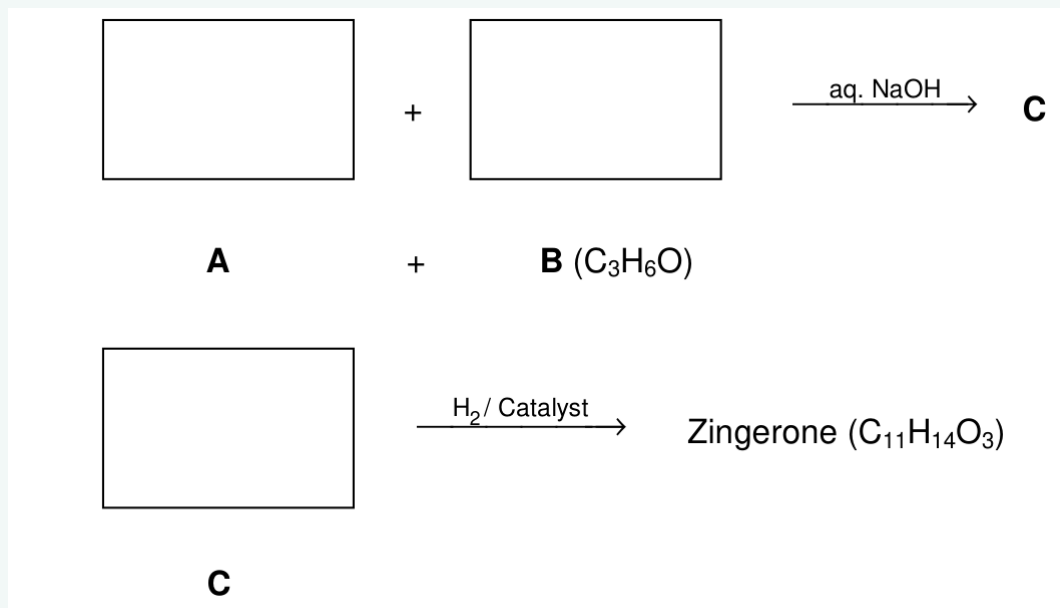
Bei der Bromierung mit Bromwasser ergibt Zingeron nur ein einziges am Ring monobromiertes Produkt. Das IR-Spektrum von Zingeron weist auf eine schwache *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung hin. Diese ist auch nach der Clemmensen-Reduktion (Zn – Hg/HCl) von Zingeron noch vorhanden.

6.2 Leiten Sie aus den obigen Informationen Folgendes ab:

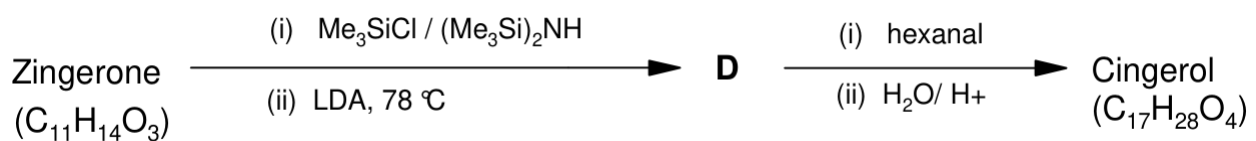
- die Seitenkette in Zingeron
- den Substituenten am aromatischen Ring
- die relativen Positionen der Substituenten am Ring

6.3 Zeichnen Sie auf der Grundlage der obigen Schlussfolgerungen eine mögliche Struktur von Zingeron.

6.4 Vervollständigen Sie die folgende Reaktionsfolge zur Synthese von Zingeron.



6.5 Zingeron lässt sich durch die folgende Reaktionsfolge leicht in Gingerol überführen:



Hinweise: (1) $\text{Me}_3\text{SiCl} / (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ wird verwendet, um OH in $-\text{OSiMe}_3$ umzuwandeln; die Gruppe $-\text{SiMe}_3$ kann durch saure Hydrolyse entfernt werden.

(2) LDA ist Lithiumdiisopropylamin, eine starke, stark sterisch gehinderte, nicht nukleophile Base.

i) Zeichnen Sie die Struktur von **D**.

ii) Zeichnen Sie die Struktur von Gingerol.

iii) Vervollständigen Sie die Fischer-Projektion des *R*-Enantiomers von Gingerol.

iv) In der obigen Reaktionsfolge (6.5) entstehen etwa 2 – 3 % eines weiteren Konstitutionsisomers (**E**) von Gingerol. Zeichnen Sie die wahrscheinliche Struktur von **E**.

v) Entsteht die Verbindung **E** als

(a) ein Enantiomerenpaar? ☐

(b) ein Gemisch von Diastereomeren? ☐

(c) ein Gemisch aus einem Enantiomerenpaar und einem meso-Isomer? ☐

(Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.)

vi) Beim Erhitzen mit einer milden Säure (wie KHSO_4) ergibt Gingerol ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$) Shogaol ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$). Zeichnen Sie die Struktur von Shogaol.

6.6 Kurkuma (*Curcuma longa*) ist ein häufig verwendetes Gewürz in der indischen Küche. Es wird auch in ayurvedischen Arzneizubereitungen verwendet. Curcumin ($C_{21}H_{20}O_6$), ein wirksamer Inhaltsstoff von Kurkuma, ist strukturell mit Gingerol verwandt. Es zeigt Keto-Enol-Tautomerie. Curcumin ist für die gelbe Farbe von Kurkuma und wahrscheinlich auch für den scharfen Geschmack verantwortlich.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Ketoform von Curcumin zeigt ein aromatisches Signal ähnlich dem von Gingerol. Es zeigt außerdem ein Singulett bei etwa δ 3.5 (2H) und zwei Dubletts (je 2H) im Bereich δ 6 – 7 mit $J = 16$ Hz. Es lässt sich durch Kondensation von ZWEI Mol **A** (siehe 6.4) mit einem Mol Pentan-2,4-dion synthetisieren.

i) Zeichnen Sie die stereochemische Struktur von Curcumin.

ii) Zeichnen Sie die Struktur der Enolform von Curcumin.

iii) Curcumin ist gelb, weil es Folgendes besitzt:

- (a) einen Phenylring ☐
- (b) eine Carbonylgruppe ☐
- (c) ein ausgedehntes konjugiertes System ☐
- (d) eine Hydroxygruppe ☐

(Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Im Folgenden bezeichnet Ar die **4-Hydroxy-3-methoxyphenylgruppe**, Fragment-SMILES [*]c1cc(OC)c(O)cc1. Der Platzhalter kennzeichnet die Bindung zur Seitenkette.

- **6.1:** Markieren Sie **(c) ketonische Carbonylgruppe** und **(d) phenolische Hydroxygruppe**.
- **6.2(i):** Eine **3-Oxobutylseitenkette**, $-CH_2CH_2COCH_3$; Fragment-SMILES [*]CCC(=O)C.
- **6.2(ii):** Eine **Methoxygruppe**, Fragment-SMILES [*]OC, zusätzlich zur bereits nachgewiesenen **phenolischen Hydroxygruppe**, Fragment-SMILES [*]O.
- **6.2(iii):** Wird die Verknüpfungsstelle der Seitenkette als Ring-C1 gewählt, befindet sich die Methoxygruppe an C3 und die Hydroxygruppe an C4. Somit stehen Hydroxy- und Methoxygruppe **ortho**, Hydroxygruppe und Seitenkette **para** sowie Methoxygruppe und Seitenkette **meta** zueinander.
- **6.3: Zingeron**, 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)butan-2-on:

$$ArCH_2CH_2COCH_3$$
SMILES: CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.
- **6.4 — A: Vanillin**, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd.
SMILES: O=Cc1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.4 — B: Aceton**, Propan-2-on.

SMILES: CC(=O)C.

- **6.4 — C: Dehydrozingeron**, dargestellt als das übliche *E*-Kondensationsprodukt, (3*E*)-4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)but-3-en-2-on.

SMILES: CC(=O)/C=C/c1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.5(i): D ist das auf der Methylseite gebildete Lithiumenolat von O-Trimethylsilylzingeron**. Der phenolische Sauerstoff ist geschützt, und die endständige Methylgruppe ist zur endständigen Enolat-Methylengruppe geworden.

SMILES: C=C([O-])CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1.[Li+].

- **6.5(ii): [6]-Gingerol**, 5-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)decan-3-on:



SMILES, Konfiguration nicht festgelegt: CCCCC(O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

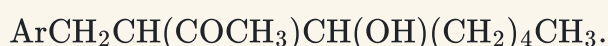
Seine korrekte Summenformel lautet $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Die angegebene achirale Synthese ergibt ein Racemat.

- **6.5(iii): (5*R*)-[6]-Gingerol**.

SMILES: CCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

In einer Fischer-Projektion mit $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ oberhalb und $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ unterhalb des Stereozentrums steht **H links und OH rechts**.

- **6.5(iv): E**, 3-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-4-hydroxynonan-2-on:



SMILES, Konfigurationen nicht festgelegt: CC(=O)C(Cc1cc(OC)c(O)cc1)C(O)CCCC.

- **6.5(v): Markieren Sie (b), ein Gemisch von Diastereomeren**. Es gibt zwei Enantiomerenpaare und keine meso-Form.

- **6.5(vi): [6]-Shogaol**, 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)dec-4-en-3-on:



Die als Hauptprodukt erwartete 4*E*-Form hat die SMILES

CCCC/C=C/C(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

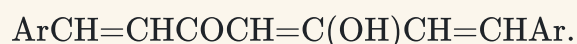
- **6.6(i): Diketo-Curcumin**, (1*E*,6*E*)-1,7-Bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)hepta-1,6-dien-3,5-dion:



wobei beide äußeren Doppelbindungen *E*-konfiguriert sind.

SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)CC(=O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

- **6.6(ii): Das durch eine Wasserstoffbrückenbindung stabilisierte Enolautomer von Curcumin**, (1*E*,4*Z*,6*E*)-5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)hepta-1,4,6-trien-3-on:



SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)/C=C(O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

Richten Sie die enolische OH-Gruppe zum verbleibenden Carbonylsauerstoff hin aus, sodass eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung entsteht.

- **6.6(iii):** Markieren Sie **(c)**, ein ausgedehntes konjugiertes System.

Lösung

6.1 — Nachweise funktioneller Gruppen

Eisen(III)-chlorid, $[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, ergibt den charakteristischen positiven Nachweis einer phenolischen Hydroxygruppe.

2,4-Dinitrophenylhydrazin, $\text{NNc1ccc}([N^+](=O)[O^-])\text{cc1}[N^+](=O)[O^-]$, weist eine Aldehyd- oder Ketoncarbonylgruppe nach. Die negative Tollens-Probe schließt bei der hier beabsichtigten Interpretation die Aldehydalternative aus. Die Carbonylgruppe ist daher ketonisch.

Das aktive Ion im Tollens-Reagenz ist **Diamminsilber(I)**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{NH}_3]$; seine Koordinationsgeometrie ist linear.

Folglich sind aufgrund dieser Nachweise die Kästchen **(c)** und **(d)** anzukreuzen. Die Methoxygruppe wird durch die nachfolgenden NMR-Befunde nachgewiesen.

6.2 — Seitenkette, Substituenten und ihre relativen Positionen

Für Zingeron, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, beträgt der Ungesättigtheitsgrad

$$\text{DBE} = \frac{2(11) + 2 - 14}{2} = 5.$$

Ein Benzolring trägt vier Ungesättigtheitsgrade bei, und die Ketongruppe liefert den fünften. Somit erfordert die Seitenkette keine zusätzliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und keinen zusätzlichen Ring.

Die NMR-Zuordnungen lauten:

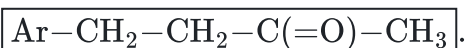
δ , ppm	Integral	Zuordnung und Schlussfolgerung
2.04	3	Eine direkt an eine Carbonylgruppe gebundene Methylgruppe, $-\text{COCH}_3$. Sie ergibt ein Singulett, weil sich am benachbarten Carbonylkohlenstoff kein Proton befindet.
2.69, 2.71	4	Zwei benachbarte Methylengruppen, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, die jeweils näherungsweise als Triplett erscheinen. Eine befindet sich in benzylicher Position, die andere neben der Ketongruppe.
3.81	3	Eine Methoxygruppe, $-\text{OCH}_3$.
5.90	1	Das austauschbare phenolische OH-Proton.
6.4–6.8	3	Drei aromatische Protonen: zwei benachbarte Protonen und ein im vereinfachten Spektrum praktisch isoliertes Proton.

Die aus den Integralen ermittelte Protonenzahl beträgt

$$3 + 4 + 3 + 1 + 3 = 14,$$

in Übereinstimmung mit der Summenformel.

6.2(i). Die Acetylmethylgruppe und die beiden gekoppelten Methylengruppen erfordern

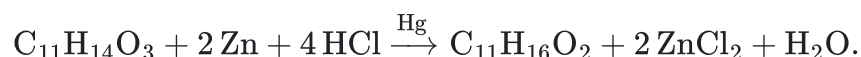


Die beiden eng benachbarten Methylenresonanzen lassen sich allein anhand der angegebenen Verschiebungen nicht einzeln der benzyllischen beziehungsweise der carbonylbenachbarten Position zuordnen.

6.2(ii). Das ^3H -Singulett bei $\delta 3.81$ identifiziert die Methoxygruppe. Zusammen mit der phenolischen OH-Gruppe und der Seitenkette ergeben sich damit drei Substituenten am aromatischen Ring.

6.2(iii). Die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bleibt nach der Entfernung des Ketonsauerstoffs durch Clemmensen-Reduktion bestehen. Ihr Akzeptor muss daher der Methoxysauerstoff sein. Die Hydroxy- und Methoxygruppen müssen benachbart sein, sodass die phenolische OH-Gruppe zum Ethersauerstoff hin ausgerichtet sein kann.

Der Vollständigkeit halber: Die reduzierte Verbindung ist **4-Butyl-2-methoxyphenol**, CCCCc1cc(OC)c(O)cc1. Eine ausgeglichene Darstellung der Clemmensen-Reduktion lautet

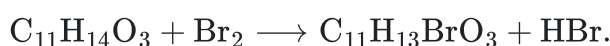


Das aromatische NMR-Muster und das Ergebnis der Bromierung vervollständigen die Zuordnung. Die phenolische OH-Gruppe dirigiert die Bromierung stark in ihre ortho- und para-Positionen. Damit nur eine dieser Positionen verfügbar bleibt, gilt:

- Eine ortho-Position ist durch die Methoxygruppe besetzt;
- die para-Position ist durch die Seitenkette besetzt;
- die andere ortho-Position bleibt für die Bromierung verfügbar.

Wird die Verknüpfungsstelle der Seitenkette als C1 nummeriert, befindet sich die Methoxygruppe daher an C3, die Hydroxygruppe an C4, und die Bromierung erfolgt an C5.

Das Produkt, **4-(3-Brom-4-hydroxy-5-methoxyphenyl)butan-2-on**, hat die SMILES CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)c(Br)c1. Seine Bildung lässt sich durch folgende ausgeglichene Gleichung beschreiben:



Bei der ursprünglichen Ringnummerierung ergeben H5 und H6 die beiden hauptsächlichen aromatischen Dubletts, während H2 das näherungsweise Singulett ergibt. Kleine Kopplungen über größere Entfernungen sind in den vereinfachten Daten nicht berücksichtigt.

6.3 — Zingeron

Alle Befunde werden durch



erfüllt, wobei Ar für 4-Hydroxy-3-methoxyphenyl steht.

Zum Zeichnen verbinden Sie eine Kette aus vier Kohlenstoffatomen in der Reihenfolge Methylen–Methylen–Carbonylkohlenstoff–Methyl mit Ring-C1, setzen die Methoxygruppe an Ring-C3 und die Hydroxygruppe an Ring-C4. Dies ist Zingeron; Name und SMILES sind unter Antworten angegeben.

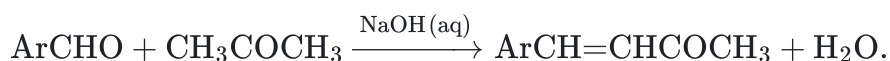
6.4 — Synthese von Zingeron

Die abschließende Hydrierung legt nahe, dass **C** das entsprechende konjugierte Enon ist:



Die retrosynthetische Spaltung seiner neu gebildeten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung liefert den Aldehyd **Vanillin, A**, und das Keton **Aceton, B**.

Die ausgeglichene Gleichung der Aldolkondensation lautet

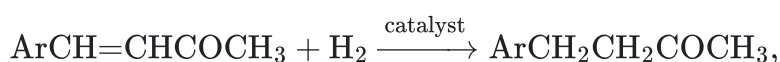


In Summenformeln:

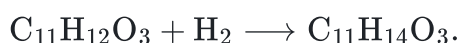


Hydroxid erzeugt eine geringe Gleichgewichtskonzentration an Acetonenolat. Dessen Kohlenstoff greift den Carbonylkohlenstoff des Aldehyds an, während die π -Elektronen der Aldehydgruppe auf den Sauerstoff verschoben werden. Protonenübertragung ergibt ein β -Hydroxyketon, und Wasserabspaltung liefert das konjugierte Enon **C**, Dehydrozingeron.

Die selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ergibt anschließend Zingeron:



oder



Das *E*-Enon ist das üblicherweise bevorzugte Kondensationsprodukt; beide Alkengeometrien würden bei der Hydrierung dasselbe gesättigte Produkt ergeben.

6.5(i) — Bildung und Struktur von D

Die phenolische OH-Gruppe muss zunächst geschützt werden, damit sie die starke Base nicht verbraucht.

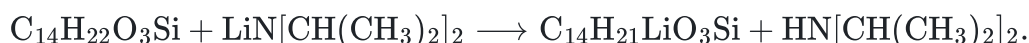
Die relevanten Reagenzien und die geschützte Zwischenstufe sind:

Name	SMILES
Chlortrimethylsilan	<chem>C[Si](C)(C)Cl</chem>
Hexamethyldisilazan	<chem>C[Si](C)(C)N[Si](C)(C)C</chem>
O-Trimethylsilylzingeron	<chem>CC(=O)CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1</chem>
Lithiumdiisopropylamid, LDA	<chem>CC(C)[N-]C(C)C.[Li+]</chem>
Diisopropylamin	<chem>CC(C)NC(C)C</chem>

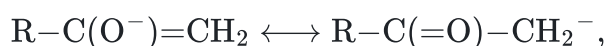
Eine ausgeglichene Nettodarstellung der Schutzgruppenbildung mit Hexamethyldisilazan lautet



Unter den vorgesehenen Bedingungen zur Bildung des kinetischen Enolats entfernt die sterisch anspruchsvolle Base bevorzugt ein Proton von der weniger gehinderten endständigen Methylgruppe. Die Deprotonierung lautet



Somit wird **D** durch die mesomeren Grenzstrukturen



mit einem Lithiumgegenion dargestellt, wobei **R** der geschützte Aromat-Ethyl-Rest ist.

Zum Zeichnen von D behalten Sie die aromatische Methoxygruppe bei, ersetzen die phenolische OH-Gruppe durch $-\text{OSiMe}_3$ und die endständige $-\text{COCH}_3$ -Einheit durch $-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}_2$, ergänzt durch Li^+ .

Die SMILES unter Antworten gibt das formale Ionenpaar an. Lithiumkoordination und Aggregation sind in der Aufgabe nicht näher festgelegt.

Die übliche Temperatur für diese kinetische Enolisierung beträgt -78°C ; im vorgegebenen Schema steht 78°C .

6.5(ii) — Bildung und Struktur von Gingerol

Hexanal, CCCCCC=O , liefert einen Aldehydkohlenstoff mit einem Pentylsubstituenten.

Der endständige Kohlenstoff von D greift den Carbonylkohlenstoff von Hexanal an. Die Aldehydcarbonylgruppe wird zu einem Alkoxid; die saure Aufarbeitung protoniert dieses und entfernt die phenolische Trimethylsilylschutzgruppe.

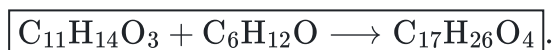
Das resultierende Kohlenstoffgerüst lautet



Die Nettoreaktion des Kohlenstoffgerüsts ist eine Aldoladdition:

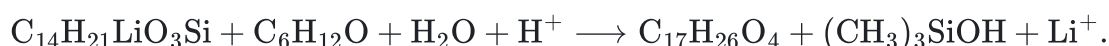


Daher gilt:



Damit ist die korrekte Summenformel von Gingerol unabhängig von den widersprüchlichen gedruckten Formeln bestimmt.

Unter Einbeziehung des Lithiumgegenions und der Hydrolyse der Silylgruppe lautet eine ausgeglichene Nettogleichung der Aufarbeitung



Das siliciumhaltige Produkt ist **Trimethylsilanol**, $\text{C}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{O}$.

In diesem Hauptprodukt entsteht nur ein Stereozentrum. Da die Ausgangsstoffe und Reagenzien achiral sind, liefert die Synthese gleiche Mengen der beiden Enantiomere, sofern keine Racematspaltung oder kein asymmetrischer Schritt hinzugefügt wird. Das Vorzeichen (+) in der Einleitung allein legt keine *R*- oder *S*-Konfiguration fest.

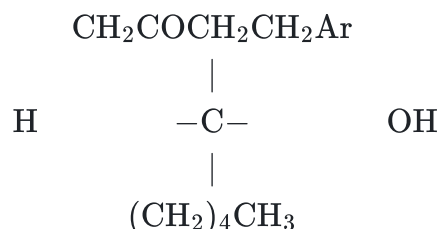
6.5(iii) — Fischer-Projektion des R-Enantiomers

Am C5 von Gingerol lauten die CIP-Prioritäten



Die beiden Kohlenstoffketten sind zunächst gleichrangig: Jede beginnt mit einem Methylenkohlenstoff. Beim nächsten Vergleich weist der Carbonylkohlenstoff die effektive Liste gebundener Atome (O, O, C) auf, die gegenüber der Liste der Alkylkette (C, H, H) Vorrang hat.

Eine geeignete Fischer-Projektion ist



Die horizontalen Bindungen zeigen zum Betrachter hin; die vertikalen Bindungen zeigen von ihm weg. Hier zeigt die Gruppe mit der niedrigsten Priorität, H, zum Betrachter hin, sodass der scheinbare Drehsinn der Folge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ umgekehrt wird und sich *R* ergibt.

Die entsprechende stereochemische SMILES lautet CCCCC[C@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

6.5(iv) — Konstitution des Nebenprodukts E

Zingeron besitzt auf der anderen Seite seiner Carbonylgruppe ebenfalls eine enolisierbare Methylengruppe. Die in geringem Umfang dort erfolgende Deprotonierung mit anschließender Addition an Hexanal ergibt



Die ausgeglichene Nettoaddition lautet



Dies ist **3-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-4-hydroxynonan-2-on**, E. Es besitzt dieselbe Summenformel, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$, wie Gingerol, jedoch eine andere Verknüpfung der Atome.

6.5(v) — Stereoisomere von E

E besitzt zwei stereogene Zentren, C3 und C4 seiner Nonan-2-on-Stammkette. Es gibt keine innere Symmetrie, die eine meso-Form ermöglichen könnte.

Die vier Konfigurationen und ihre expliziten SMILES sind:

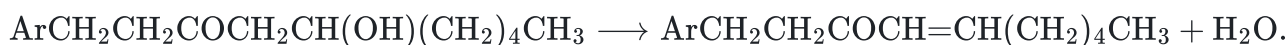
Stereoisomer von E	SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>

Die ersten beiden bilden ein Enantiomerenpaar, die letzten beiden ein weiteres. Vertreter unterschiedlicher Paare sind Diastereomere. Die relativen Mengen der beiden Paare müssen nicht gleich sein.

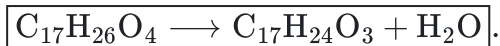
Somit ist die richtige Antwort **(b), ein Gemisch von Diastereomeren**.

6.5(vi) — Dehydratisierung zu Shogaol

Gingerol ist ein β -Hydroxyketon. Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung werden die Hydroxygruppe an C5 und ein Wasserstoff an C4 entfernt, wodurch eine mit der Ketongruppe konjugierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung entsteht:



Die Gleichung in Summenformeln lautet



Das Produkt ist **[6]-Shogaol**. Zeichnen Sie die Doppelbindung zwischen C4 und C5 der Seitenkette, unmittelbar neben der Carbonylgruppe an C3.

Das sterisch weniger gehinderte *E*-Enon ist das erwartete bevorzugte Produkt. Die vorgegebenen Daten belegen die Position der konjugierten Alkenbindung, liefern jedoch keine unabhängige Messung ihrer Geometrie.

6.6(i) — Struktur und Stereochemie von Diketo-Curcumin

Pentan-2,4-dion, auch Acetylaceton genannt, hat die SMILES CC(=O)CC(=O)C.

Die Kondensation seiner beiden endständigen Methylgruppen mit zwei Molekülen Vanillin ergibt



Die Bilanz in Summenformeln lautet



Die Struktur erklärt die NMR-Daten:

- Die beiden identischen substituierten aromatischen Ringe ergeben äquivalente Sätze aromatischer Signale, die denen von Gingerol ähneln.
- Die zentrale $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ -Gruppe ergibt ein 2H -Singulett bei etwa $\delta 3.5$, in Übereinstimmung mit dem angegebenen Bereich von 3.4–3.6 für einen Kohlenstoff zwischen zwei Carbonylgruppen.
- Aufgrund der Molekülsymmetrie treten die vier vinylischen Protonen als zwei Sätze von jeweils zwei Protonen auf und ergeben zwei 2H -Dubletts.
- $J = 16 \text{ Hz}$ liegt im angegebenen trans-Bereich und überschreitet den angegebenen cis-Bereich. Beide äußeren Doppelbindungen sind daher *E*-konfiguriert.

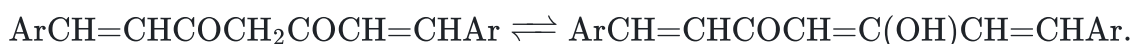
Auch der Ungesättigtheitsgrad stimmt überein:

$$\text{DBE} = \frac{2(21) + 2 - 20}{2} = 12.$$

Davon entfallen acht auf die beiden Benzolringe, zwei auf die Carbonylgruppen und zwei auf die zusätzlichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

6.6(ii) — Enolform

Die Enolisierung einer Carbonylgruppe unter Verwendung eines Wasserstoffs der zentralen Methylengruppe ergibt



Die Summenformel bleibt $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Durch säure- oder basenkatalysierte Protonenübertragung wird eine Carbonylgruppe in eine enolische OH-Gruppe umgewandelt, während die zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung entsteht.

Zeichnen Sie die enolische OH-Gruppe und den verbleibenden Carbonylsauerstoff auf derselben Seite des zentralen Gerüsts. Die günstige zentrale *Z*-Anordnung ermöglicht eine $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung, die einen sechsgliedrigen Pseudoring schließt. Die beiden äußeren Doppelbindungen behalten ihre *E*-Konfigurationen bei.

Die unter Antworten angegebene SMILES codiert $1E, 4Z, 6E$. Sie codiert selbst weder die Wasserstoffbrückenbindung noch die annähernd planare Konformation, die die Konjugation begünstigt.

6.6(iii) — Ursprung der gelben Farbe

Die richtige Wahl ist **(c), ein ausgedehntes konjugiertes System**.

Die aromatischen Ringe, Alkenbindungen und Carbonyl-/Enolgruppen bilden ausgedehnte konjugierte Systeme. Im Enolautomer erstreckt sich die Konjugation durchgehend über die zentrale Kette. Dadurch wird die Energie der elektronischen Anregung so weit abgesenkt, dass die Absorption den sichtbaren Bereich erreicht; die Absorption im violett-blauen Teil des Spektrums führt zur beobachteten gelben Farbe.

Der Vollständigkeit halber sind die Namen und SMILES der in den obigen Gleichungen verwendeten kleinen Spezies im Folgenden aufgeführt:

Spezies	SMILES
Wasser	<chem>O</chem>
Molekularer Wasserstoff	<chem>[H][H]</chem>
Natriumhydroxid	<chem>[Na+].[OH-]</chem>
Brom	<chem>BrBr</chem>
Bromwasserstoff	<chem>Br</chem>
Zink	<chem>[Zn]</chem>
Quecksilber	<chem>[Hg]</chem>
Chlorwasserstoff	<chem>Cl</chem>
Zinkchlorid	<chem>[Zn+2].[Cl-].[Cl-]</chem>
Ammoniak	<chem>N</chem>
Wasserstoffion	<chem>[H+]</chem>
Lithiumion	<chem>[Li+]</chem>
Kaliumhydrogensulfat	<chem>[K+].[O-]S(=O)(=O)O</chem>

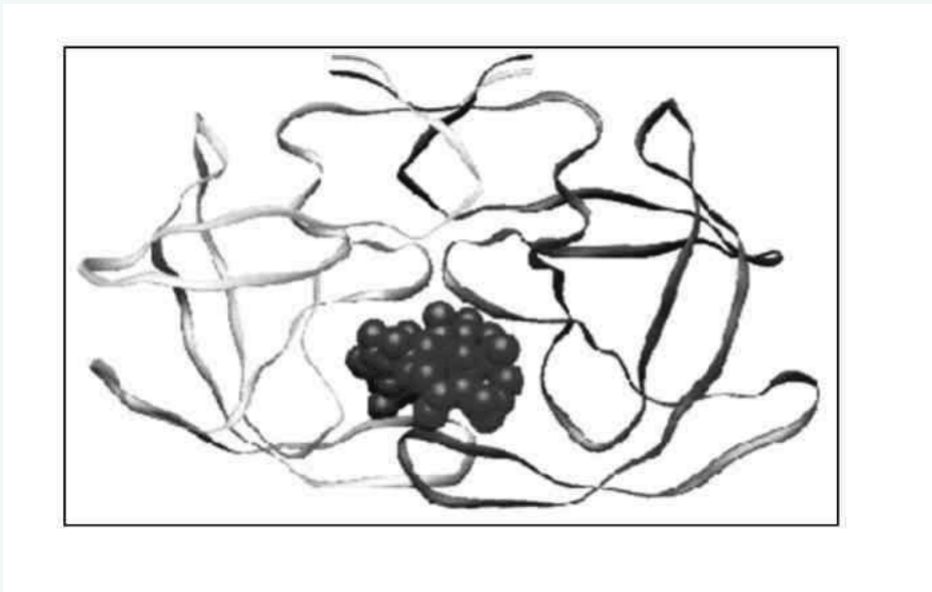
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Peptide und Proteine

[In den Aminosäuretabellen beziehen sich S1–S8 auf die Strukturabbildungen, die unmittelbar unter der jeweiligen Tabelle wiedergegeben sind.]

AUFGABE 7

Peptide und Proteine



Proteinfaltung

Proteine (Polypeptide) können bekanntlich verschiedene Konformationen des Peptidrückgrats annehmen. In einer Konformation ist das Rückgrat nahezu vollständig gestreckt (wie in einem parallelen oder antiparallelen β -Faltblatt), in einer anderen liegt es in einer vollständig gefalteten Anordnung vor (wie in einer α -Helix).

7.1 Der Abstand zwischen den beiden Enden eines Hexapeptids in vollständig gestreckter Konformation beträgt ungefähr:

- (a) 10 Å ☐
- (b) 15 Å ☐
- (c) 20 Å ☐
- (d) 25 Å ☐

(Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.)

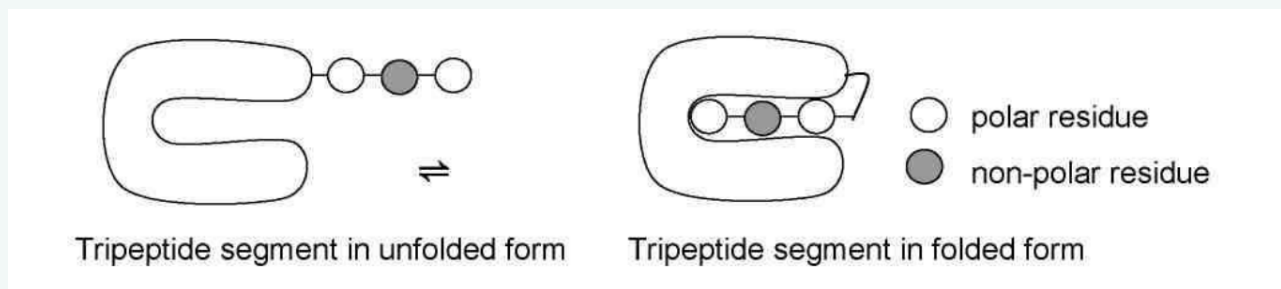
7.2 Nehmen Sie an, dass das folgende Hexapeptid in einer α -Helix-Konformation vorliegt. Zeichnen Sie einen Verbindungspfeil zwischen einem Sauerstoffatom und einer Amid-NH-Gruppe, mit der es eine Wasserstoffbrücke bildet.

7.3 Die folgenden Hexapeptide (**A** und **B**) zeigen in Wasser bei pH 7.0 unterschiedliche Konformationen, insbesondere wenn ihre Serin-Hydroxygruppen phosphoryliert sind. **A** ist mäßig helikal und bildet nach Phosphorylierung des Serins eine stärker ausgeprägte Helix. **B** ist schwach helikal und nach Phosphorylierung des Serins vollständig ungeordnet. Zeichnen Sie Verbindungspfeile ein, um die Wechselwirkungen zwischen den Resten anzugeben, die für dieses unterschiedliche Verhalten verantwortlich sind.

Betrachten Sie den folgenden Vorgang der Faltung/Entfaltung eines Tripeptidsegments in einem großen Protein. Die Änderung der freien Enthalpie (ΔG) hängt von der Wechselwirkung des entfalteten Tripeptids mit dem Lösungsmittel (Wasser) und im gefalteten Zustand mit dem übrigen

Protein ab (siehe unten). Nehmen Sie an, dass das Tripeptid aus einem unpolaren (hydrophoben; schattierten) und zwei polaren (hydrophilen; nicht schattierten) Resten besteht. Nehmen Sie die folgenden ungefähren Änderungen der freien Wechselwirkungsenthalpien an:

- (a) ein unpolarer Rest und das Lösungsmittel (Wasser): $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) ein unpolarer Rest und das übrige Protein: $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (c) ein polarer Rest und das Lösungsmittel (Wasser): $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (d) ein polarer Rest und das übrige Protein: $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$

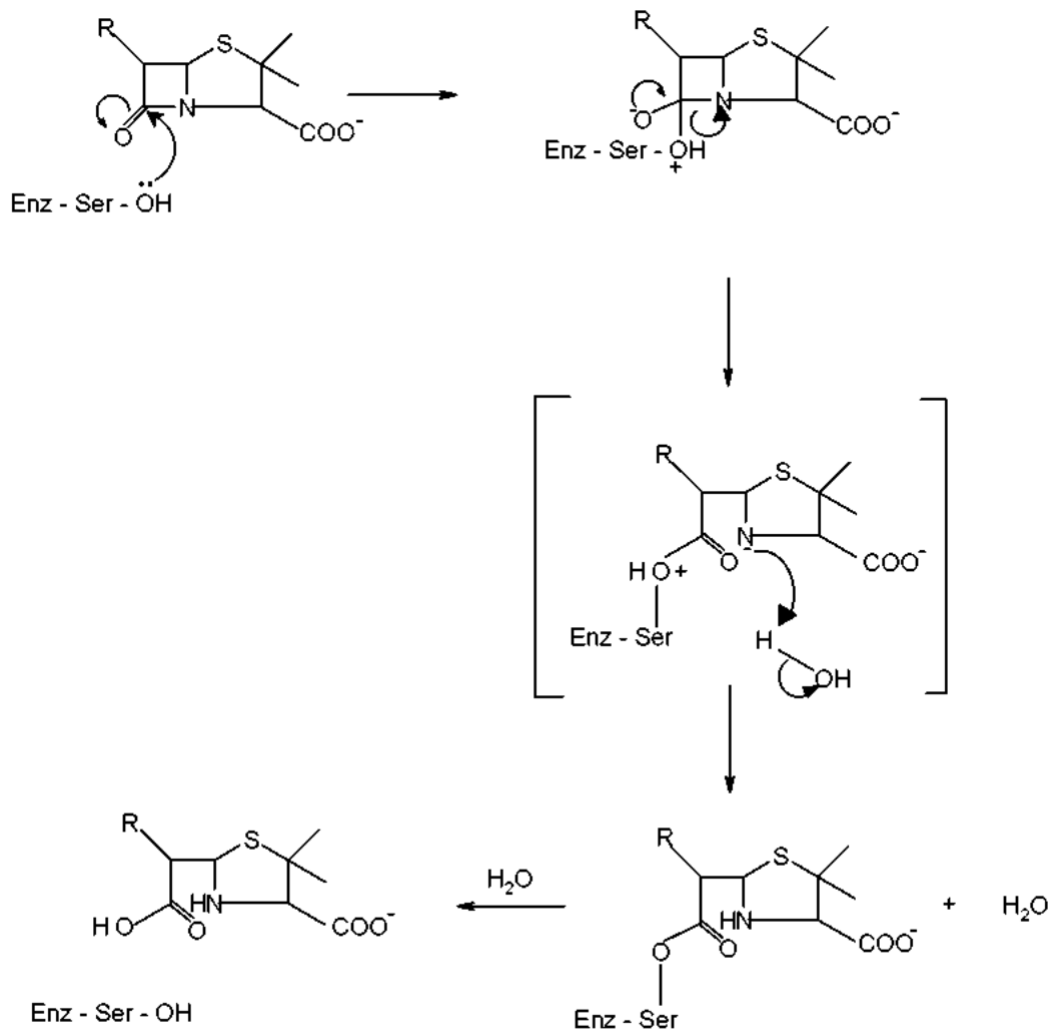


7.4 Berechnen Sie ΔG für die Faltung des Tripeptidsegments.

7.5 Berechnen Sie ΔG für die Faltung des Tripeptidsegments, wenn alle drei Reste polar sind.

β -Lactamase und Arzneimittelresistenz

Penicilline sind wirksame Arzneimittel zur Bekämpfung bakterieller Infektionen. Eine besorgniserregende Entwicklung im Laufe der Jahre ist jedoch das Auftreten arzneimittelresistenter Bakterien. Penicillinresistenz entsteht durch die Sekretion eines Enzyms namens β -Lactamase (auch als Penicillinase bekannt), das Penicillin durch Öffnung seines β -Lactamrings inaktiviert. Der Mechanismus dieser β -Lactamringöffnung umfasst den nukleophilen Angriff durch Serin-OH im aktiven Zentrum des Enzyms, wie unten gezeigt.



Es wurde versucht, die β -Lactamase aus *Staphylococcus aureus* zu charakterisieren. Bei der Behandlung des reinen Enzyms mit einem radioaktiv markierten [^{32}P] Phosphorylierungsreagenz wurde nur das Serin im aktiven Zentrum markiert. Die Analyse ergab, dass dieses Serin {Molekülmasse = 105 Masseneinheiten (Da)} einen Massenanteil von 0.35% an der β -Lactamase ausmachte.

7.6 Schätzen Sie die minimale Molekülmasse dieser β -Lactamase ab.

7.7 Die ungefähre Anzahl der Aminosäurereste in einem Protein dieser Größe beträgt:

- (a) 100 ☐
- (b) 150 ☐
- (c) 275 ☐
- (d) 375 ☐

[Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.]

Zur Untersuchung ihres aktiven Zentrums wurde die β -Lactamase mit Trypsin, einem spezifischen Enzym, hydrolysiert. Dabei entstand ein Hexapeptid P1, das das Serin des aktiven Zentrums enthielt. Die Aminosäureanalyse ergab die folgenden Aminosäuren in äquimolaren Anteilen: Glu,

Leu, Lys, Met, Phe und Ser. Die Behandlung von P1 mit dem Edman-Reagenz (Phenylisothiocyanat) lieferte das Phenylthiohydantoin-Derivat (PTH-Derivat) von Phenylalanin und ein Peptid P2.

Die Behandlung von P1 mit Bromcyan (CNBr) ergab ein saures Tetrapeptid P3 und ein Dipeptid P4.

Die Behandlung von P2 mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol mit anschließender vollständiger Hydrolyse ergab N-2,4-Dinitrophenyl-Glu. P1, P2 und P3 enthalten das Serin des aktiven Zentrums.

7.8 Leiten Sie aus den obigen Angaben die Aminosäuresequenzen von P1, P2, P3 und P4 ab.

7.9 Berechnen Sie anhand der Angaben in der beigefügten Tabelle die Molekülmasse von P3 in Masseneinheiten (Da).

Das aktive Zentrum der β -Lactamase bietet eine einzigartige Mikroumgebung, die das katalytische Serin-OH zu einem ungewöhnlich reaktiven Nukleophil macht. Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die durch β -Lactamase katalysierte Reaktion beträgt 350 s^{-1} . Für die Penicillinhydrolyse durch freies Serin-OH (bei 1 M) in Lösung beträgt die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung 0.5 s^{-1} .

7.10 Berechnen Sie anhand der obigen Angaben die effektive Konzentration dieses Nukleophils im aktiven Zentrum des Enzyms.

Ein Molekül, das mit Penicillin um die Bindung an das aktive Zentrum der β -Lactamase konkurriert, kann das Enzym hemmen. Die Dissoziationskonstanten (K_D) des Inhibitor-Lactamase-Komplexes für drei verschiedene Inhibitoren sind nachstehend angegeben:

Inhibitor	Dissoziationskonstante (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

7.11 Geben Sie an, welcher dieser Inhibitoren Penicillin am wirksamsten vor β -Lactamase schützt. [Markieren Sie das richtige Kästchen mit X.]

A ☐

B ☐

C ☐

Ein β -Lactamase-Inhibitor wurde gezielt auf rationaler Grundlage entwickelt. Nach der Bindung an das aktive Zentrum des Enzyms führte ein nukleophiler Angriff der OH-Gruppe des Serins zur Öffnung der β -Lactam-Einheit des Inhibitors und zur Abspaltung von Br^- . Dadurch entsteht ein reaktives Elektrophil, das einen Rest X im aktiven Zentrum bindet und so das Enzym inaktiviert.

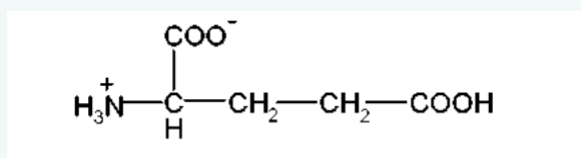
7.12 Identifizieren Sie anhand der obigen Angaben das gebildete Elektrophil (**A**) und das Endprodukt (**B**), das bei der Inaktivierung des Enzyms durch den gezeigten Inhibitor entsteht.

Tabelle

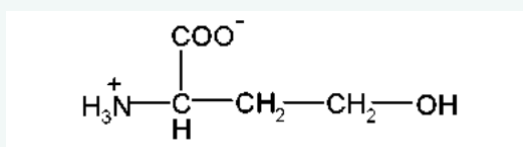
Aminosäure	Struktur	Molekülmasse (Da)
Glu – Glutaminsäure	S1	147

Aminosäure	Struktur	Molekülmasse (Da)
Hms – Homoserin	S2	119
Leu – Leucin	S3	131
Met – Methionin	S4	149
Lys – Lysin	S5	146
Phe – Phenylalanin	S6	165

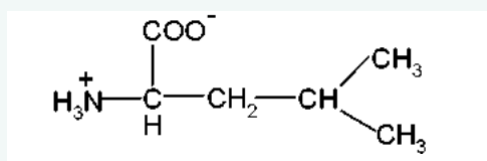
S1:



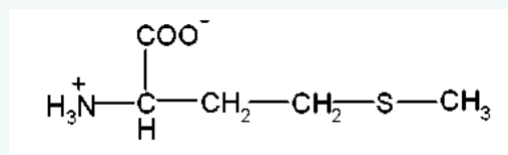
S2:



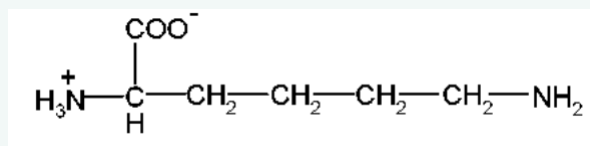
S3:



S4:



S5:



S6:

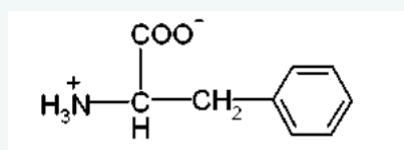
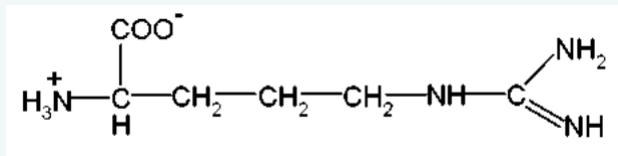


Tabelle (Fortsetzung)

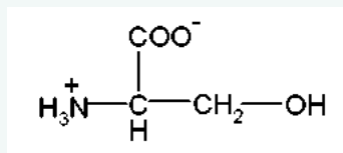
Aminosäure	Struktur	Molekülmasse (Da)
Arg – Arginin	S7	174

Aminosäure	Struktur	Molekülmasse (Da)
Ser – Serin	S8	105

S7:



S8:



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1: (c), ungefähr 20 Å.**
- **7.2:** Verbinden Sie den Carbonylsauerstoff des Restes i mit dem Amidwasserstoff des Restes $i + 4$. Für das Hexapeptid: $1 \rightarrow 5$ und $2 \rightarrow 6$.
- **7.3:** Durch Phosphorylierung wird eine negative Ladung eingeführt. Günstige Phosphat-Kation-Wechselwirkungen können die Helix von A verstärken; ungünstige elektrostatische Wechselwirkungen können die Helix von B destabilisieren. **Die genau miteinander wechselwirkenden Reste lassen sich ohne die fehlenden Sequenzen nicht bestimmen.**
- **7.4:** $\Delta G_{\text{fold}} = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.5:** $\Delta G_{\text{fold}} = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.6:** $M_{\text{min}} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da} = 30 \text{ kDa}$.
- **7.7: (c), ungefähr 275 Reste.**
- **7.8:** Sequenzen, vom N-Terminus zum C-Terminus geschrieben:
- **P1:** Phe–Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P2:** Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P3:** Phe–Glu–Ser–Hms, unter Verwendung der Homoserinform.
- **P4:** Leu–Lys.
- **7.9:** $M(\text{P3}) = 482 \text{ Da}$ für die in der Tabelle angegebene Homoserinform.
- **7.10:** $c_{\text{eff}} = 7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$.
- **7.11: C**, das den kleinsten Wert von K_D aufweist.
- **7.12: A** ist das vom Inhibitor abgeleitete elektrophile Zwischenprodukt, das nach Öffnung des β -Lactams und Abspaltung von Bromid entsteht; **B** ist das Produkt seiner kovalenten Bindung an den Rest X. **Ihre konkreten Strukturen lassen sich ohne die fehlende Zeichnung des Inhibitors nicht bestimmen.**

Lösung

7.1 — Länge des gestreckten Hexapeptids

Ein gestrecktes Peptidrückgrat trägt pro Rest ungefähr 3.3–3.5 Å zur Länge entlang der Kette bei. Die ungefähre Länge von sechs Resten beträgt somit

$$L \approx 6(3.3-3.5) \text{ Å} \approx 20-21 \text{ Å}.$$

Die passende Antwort ist daher **(c)**, 20 Å. Dies ist eine ungefähre Kettenlänge und kein Abstand zwischen genau festgelegten endständigen Atomen.

7.2 — Wasserstoffbrücken in einer α-Helix

Nummerieren Sie die Reste vom N-Terminus zum C-Terminus. Die für eine α-Helix charakteristische Wasserstoffbrücke verbindet



Bei sechs Resten sind die beiden möglichen internen Paare:

- Carbonylsauerstoff des Restes **1** mit dem Amidwasserstoff des Restes **5**.
- Carbonylsauerstoff des Restes **2** mit dem Amidwasserstoff des Restes **6**.

Zeichnen Sie in der Struktur auf dem Antwortblatt die Verbindungspfeile zwischen diesen Atomen ein. Der Carbonylsauerstoff ist der Wasserstoffbrückenakzeptor, die Amidgruppe der Donor. Diese Verbindungen beschreiben die räumliche Anordnung der Helix; gewöhnliche SMILES kodieren weder diese Konformation noch ihre Wasserstoffbrücken.

7.3 — Wirkung der Serinphosphorylierung

Bei pH 7 ist eine unmodifizierte Serinseitenkette neutral. Ihr Phosphatester ist negativ geladen und liegt überwiegend als dianionische Phosphatgruppe vor. Die Phosphorylierung verändert daher sowohl die Wasserstoffbrückenbildung als auch die elektrostatischen Wechselwirkungen.

Die relevanten Aminosäurestrukturen sind nachstehend als freie Aminosäureionen angegeben. In einem tatsächlichen Peptid sind ihre α-Amino- und α-Carboxylgruppen stattdessen am Aufbau des Rückgrats beteiligt.

Name	SMILES
L-Serin, Zwitterion	<chem>[NH3+][C@@H](CO)C(=O)[O-]</chem>
O-Phospho-L-serin, mit einer dianionischen Phosphatgruppe	<chem>[NH3+][C@@H](COP(=O)([O-])[O-])C(=O)[O-]</chem>
L-Arginin, protonierte Guanidiniumform	<chem>[NH3+][C@@H](CCCNC(=[NH2+])N)C(=O)[O-]</chem>
L-Lysin, protonierte Aminogruppe der Seitenkette	<chem>[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
L-Glutamat	<chem>[NH3+][C@@H](CCC(=O)[O-])C(=O)[O-]</chem>

Eine mit den Beobachtungen vereinbare elektrostatische Erklärung lautet:

- **A:** Die Phosphatgruppe nähert sich einer positiv geladenen Seitenkette, etwa der Guanidiniumgruppe von Arginin oder der Ammoniumgruppe von Lysin. Ein durch Wasserstoffbrücken verstärktes, anziehend wechselwirkendes Ionenpaar stabilisiert die helikale Anordnung.

- **B:** Die Phosphatgruppe nähert sich einer anderen negativ geladenen Gruppe, etwa der Carboxylatgruppe eines Glutamatrestes. Die Abstoßung destabilisiert diese Anordnung.

Reste, die in der Sequenz drei oder vier Positionen auseinanderliegen, können sich in einer α -Helix räumlich nahekomen; daher sind ihre Positionen in der Sequenz von Bedeutung.

Zeichnen Sie für eine solche Anordnung in A eine anziehende Verbindung von einem Phosphatsauerstoff zur benachbarten kationischen Seitenkette ein und kennzeichnen Sie in B die Abstoßung zwischen dem Phosphat und der benachbarten anionischen Gruppe. Vor der Phosphorylierung wären entsprechende Kontakte unter Beteiligung der Hydroxygruppe des Serins Wasserstoffbrücken anstelle von Phosphat-Salzbrücken.

Diese Zeichenanweisungen gelten unter den genannten Voraussetzungen. Da die Sequenzen von A und B fehlen, können weder bestimmte Restnummern zugeordnet noch das Vorhandensein dieser konkreten Seitenketten festgestellt werden. Auch Wechselwirkungen mit geladenen Termini oder dem Helixdipol könnten beitragen; allein aus den angegebenen Konformationsänderungen lassen sich die Kontakte nicht eindeutig bestimmen.

7.4 — Faltung mit einem unpolaren und zwei polaren Resten

Verwenden Sie

$$\Delta G_{\text{fold}} = G_{\text{folded}} - G_{\text{unfolded}}.$$

Im entfalteten Segment wechselwirken alle drei Reste mit Wasser:

$$G_{\text{unfolded}} = 8 + 2(-16) = -24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Im gefalteten Segment wechselwirken sie mit dem übrigen Protein:

$$G_{\text{folded}} = -4 + 2(-14) = -32 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\Delta G_{\text{fold}} = -32 - (-24) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Gleichwertig dazu trägt die Einlagerung des unpolaren Restes in das Proteininnere -12 kJ mol^{-1} bei, während die Einlagerung jedes polaren Restes $+2 \text{ kJ mol}^{-1}$ kostet.

7.5 — Faltung mit drei polaren Resten

Bei jedem polaren Rest ändert sich die freie Wechselwirkungsenthalpie um

$$-14 - (-16) = +2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$\Delta G_{\text{fold}} = 3(+2) = +6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Im Rahmen des in der Aufgabe vorgegebenen vereinfachten Modells der Wechselwirkungsenergien ist die Faltung ungünstig.

7.6 — Minimale Molekülmasse der β -Lactamase

Das kleinstmögliche Enzymmolekül enthält ein markiertes Serin im aktiven Zentrum. Mit der angegebenen Serinmasse von 105 Da gilt

$$\frac{105 \text{ Da}}{M_{\text{min}}} = \frac{0.35}{100} = 0.0035.$$

Somit ergibt sich

$$M_{\min} = \frac{105}{0.0035} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da}.$$

Gäbe es n markierte Serinreste pro Enzymmolekül, so wäre die daraus abgeleitete Masse das n -Fache dieses Wertes. Ein markiertes Serin liefert daher das Minimum.

7.7 — Ungefähre Anzahl der Reste

Die übliche Näherung für die mittlere Masse eines Aminosäurerestes in einem Protein beträgt 110 Da. Daher gilt

$$N \approx \frac{30\,000 \text{ Da}}{110 \text{ Da residue}^{-1}} \approx 273 \text{ Reste.}$$

Die nächstliegende Antwortmöglichkeit ist **(c), 275**.

7.8 — Sequenzen von P1–P4

Die Sequenz ergibt sich aus vier Beobachtungen zu Spaltung und Markierung.

1. Trypsin identifiziert den C-terminalen Rest.

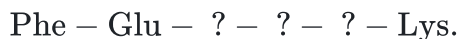
Trypsin spaltet Peptidbindungen auf der C-terminalen Seite von Lysin oder Arginin. P1 enthält Lysin und kein Arginin, daher ist sein C-terminaler Rest Lys.

2. Der Edman-Abbau identifiziert den ersten Rest.

Die Freisetzung des Phenylalaninderivats belegt, dass P1 mit Phe beginnt. P2 ist das verbleibende Pentapeptid.

3. Die N-terminale Markierung von P2 identifiziert den zweiten Rest von P1.

Das Dinitrophenyl-Glu-Produkt belegt, dass P2 mit Glu beginnt. P1 hat somit die Teilsequenz



4. Bromcyan lokalisiert Methionin.

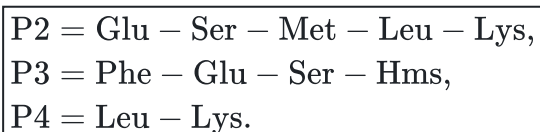
Bromcyan, $\text{BrC}\equiv\text{N}$, spaltet auf der C-terminalen Seite von Methionin. Ein Hexapeptid, das Fragmente mit vier und zwei Resten liefert, müsste Met an Position 4 oder Position 2 enthalten. Position 2 ist bereits durch Glu besetzt, daher muss Met Position 4 einnehmen.

P3 ist das N-terminale Fragment aus vier Resten und enthält das Serin des aktiven Zentrums. Dafür bleibt nur Position 3 frei. Leu besetzt folglich Position 5.

Damit gilt



Bei der Bromcyanspaltung wird das Methionin am Ende des N-terminalen Fragments in ein Homoserinderivat umgewandelt. Unter Verwendung der in der Tabelle angegebenen offenkettigen Homoserinform erhält man



Die Glutamatseitenkette erklärt den sauren Charakter von P3.

Die folgenden SMILES zeigen neutrale Peptidformen mit natürlicher L-Stereochemie und gewöhnlichen α -Peptidbindungen:

- **P1 — L-Phenylalanyl-L-glutamyl-L-seryl-L-methionyl-L-leucyl-L-lysin:**
N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCSC)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O
- **P2 — L-Glutamyl-L-seryl-L-methionyl-L-leucyl-L-lysin:**
N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCSC)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O
- **P3 — L-Phenylalanyl-L-glutamyl-L-seryl-L-homoserin:**
N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCO)C(=O)O
- **P4 — L-Leucyl-L-lysin:**
N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O

Für die Umsetzung bis zum offenkettigen Homoserin lautet die ausgeglichene Gesamtgleichung der Spaltung unter Verwendung dieser neutralen Peptidformen



Die zusätzlichen Spezies sind Wasser, O; Methylthiocyanat, $\text{CSC}\#N$; und Bromwasserstoff, $[\text{H}]\text{Br}$. Das zunächst gebildete Homoserinlacton erklärt die im Folgenden erörterte Unterscheidung.

7.9 — Molekülmasse von P3

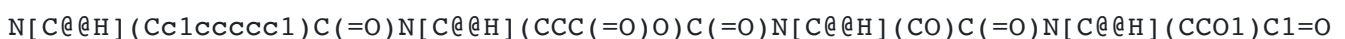
P3 enthält Phe, Glu, Ser und Hms. L-Homoserin ist N[C@@H](CCO)C(=O)O.

Ein lineares Tetrapeptid besitzt drei Peptidbindungen. Seine Masse entspricht daher der Summe der Massen der vier freien Aminosäuren abzüglich dreier Wassermoleküle:

$$\begin{aligned} M(P_3) &= 165 + 147 + 105 + 119 - 3(18) \\ &= \boxed{482 \text{ Da}}. \end{aligned}$$

Für den endständigen Rest nach der Bromcyanspaltung darf **nicht** die Masse von Methionin verwendet werden.

Chemisch entsteht bei der Bromcyanspaltung zunächst ein endständiges **Homoserin- γ -lacton**, das zu Homoserin hydrolysieren kann. Das entsprechende P3-Lacton ist L-Phenylalanyl-L-glutamyl-L-seryl-L-homoserin- γ -lacton:



Seine Hydrolyse lautet



Das Lacton hätte daher die Masse $482 - 18 = 464 \text{ Da}$. Der vorgegebene Tabelleneintrag für Homoserin spricht für **482 Da** als beabsichtigte Antwort.

7.10 — Effektive Konzentration des Nukleophils

Für die Reaktion mit freiem Serin lautet die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung

$$k_{\text{obs}} = k_2[\text{Serin}].$$

Bei 1 mol L^{-1} gilt

$$k_2 = \frac{0.5 \text{ s}^{-1}}{1 \text{ mol L}^{-1}} = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

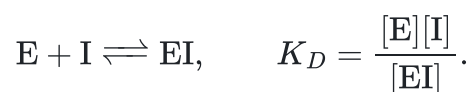
Definieren Sie die effektive Konzentration, indem Sie die enzymatische Geschwindigkeitskonstante mit $k_2 c_{\text{eff}}$ gleichsetzen:

$$c_{\text{eff}} = \frac{350 \text{ s}^{-1}}{0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \boxed{7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Dies ist eine **kinetische effektive Molarität**: die Konzentration in Lösung, die bei diesem Vergleich dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit ergeben würde. Sie ist keine tatsächliche Volumenkonzentration innerhalb des Enzyms.

7.11 — Wirksamster Inhibitor

Für die reversible Bindung gilt



Ein kleinerer Wert von K_D bedeutet eine stärkere Bindung. Bei gleicher freier Inhibitorkonzentration bedeutet dies außerdem, dass ein größerer Anteil des Enzyms an den Inhibitor gebunden ist:

$$f_{\text{bound}} = \frac{[\text{I}]}{K_D + [\text{I}]}.$$

Da

$$5.0 \times 10^{-9} < 1.0 \times 10^{-6} < 2.0 \times 10^{-3},$$

ist **Inhibitor C** unter vergleichbaren Konzentrationsbedingungen am wirksamsten. Seine Molekülstruktur ist nicht angegeben, daher lassen sich aus seinem K_D weder ein Molekülname noch SMILES ableiten.

7.12 — Elektrophilbildung und Enzyminaktivierung

Die fehlende Zeichnung des Inhibitors ist für die Zuordnung der Strukturen von A und B unverzichtbar. Die vorliegenden Angaben legen den folgenden mechanistischen Rahmen fest:

1. **Serin greift die β -Lactam-Carbonylgruppe an.** Zeichnen Sie einen gebogenen Pfeil vom freien Elektronenpaar des Serinsauerstoffs zum Carbonylkohlenstoff und einen weiteren von der Carbonyl- π -Bindung zum Sauerstoff.
2. **Der β -Lactamring öffnet sich.** Beim Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts wird die Bindung zwischen dem Acylkohlenstoff und dem Stickstoff des Lactams unter den erforderlichen Protonenübertragungen gespalten. Das erste Produkt ist ein Serin-Acyl-Enzym-Ester. Seine Esterbindung lässt sich allgemein als $[*]\text{C}(=\text{O})\text{O}[*]$ darstellen, wobei die Platzhalter für die vom Inhibitor beziehungsweise vom Enzym stammenden Anteile stehen.
3. **Bromid wird abgespalten.** Das Bromidion ist $[\text{Br}^-]$. Durch seinen Austritt entsteht das Elektrophil **A**. Die nicht angegebene Verknüpfung der Atome im Inhibitor bestimmt, welche Bindung gespalten wird, welche neue Bindung oder welches π -System entsteht und wo das elektrophile Zentrum liegt.

4. **Rest X fängt A ab.** Zeichnen Sie einen Pfeil vom nukleophilen freien Elektronenpaar an X zum elektrophilen Atom von A sowie die entsprechende Elektronenverschiebung. Das entstehende kovalente Addukt ist **B**, das das Enzym inaktiviert.

Der Text benennt weder das bromtragende Kohlenstoffatom noch die Substituenten des Inhibitors oder die chemische Identität von X. Folglich **lassen sich ein eindeutiger chemischer Name, vollständige SMILES, eine detaillierte Produktzeichnung oder eine atomar ausgeglichene Gesamtgleichung für A und B nicht angeben, ohne fehlende Strukturinformationen zu erfinden.**

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.