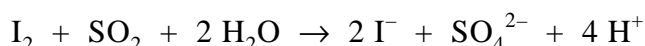


Nikkel

Sommige soorten nikkelhoudend erts bevatten pentlandiet. Pentlandiet wordt vaak weergegeven met de formule $\text{Fe}_4\text{Ni}_5\text{S}_8$. Bij de industriële bereiding van nikkel uit pentlandiet zet men eerst het pentlandiet met zuurstof uit de lucht om tot nikkel(II)oxide. Het zwaveldioxide dat bij deze reactie tevens ontstaat, moet zoveel mogelijk worden verwijderd uit de gassen die de fabriek uitstoot. Daarom moet de concentratie van het zwaveldioxide in het uitgestoten gas steeds worden gecontroleerd. Bij zo'n bepaling worden de gassen eerst geleid in een oplossing van jood. Met zwaveldioxide treedt dan de volgende reactie op:



Vervolgens wordt de ontstane oplossing getitreerd.

- 3p 1 Beschrijf globaal hoe zo'n bepaling van de concentratie zwaveldioxide in de gassen die de fabriek uitstoot, kan worden uitgevoerd.
- Vermeld in je beschrijving of stoffen al dan niet in overmaat moeten worden toegevoegd en van welke stoffen en/of oplossingen de hoeveelheid en/of molariteit bekend moet zijn.
 - Noem in je beschrijving een oplossing waarmee kan worden getitreerd nadat de reactie met de joodoplossing heeft plaatsgevonden.
 - In je beschrijving hoef je niet te vermelden hoe het eindpunt van de titratie kan worden bepaald.

Bij de bereiding van zeer zuiver nikkel speelt de stof nikkeltetracarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, een belangrijke rol. Deze stof ontstaat als men nikkel laat reageren met koolstofmonoxide. Dit is een evenwichtsreactie:



Dit evenwicht ligt bij 330 K uiterst rechts en bij 500 K is het evenwicht vrijwel aflopend naar links. Op dit verschil in ligging van het evenwicht is de productie van zeer zuiver nikkel gebaseerd.

De waarde van de evenwichtsconstante van evenwicht 1 is afhankelijk van de temperatuur. Men kan de evenwichtsconstante bij 330 K aanduiden als K_{330} en bij 500 K als K_{500} .

- 2p 2 Leg met behulp van de hierboven vermelde gegevens uit of de reactie naar rechts van bovengenoemd evenwicht exotherm is of endotherm.
- 3p 3 Geef de evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 1 en leg uit of K_{330} groter of kleiner is dan K_{500} .

Het nikkel(II)oxide dat uit het pentlandiet ontstaat, bevat nog verontreinigingen. Bij de omzetting van dit ruwe nikkel(II)oxide tot nikkel laat men het nikkel(II)oxide eerst reageren met waterstof. Het voor deze reactie benodigde waterstof verkrijgt men door methaan (aardgas) met stoom te laten reageren. Hieronder is het proces voor de bereiding van nikkel uit ruw nikkel(II)oxide beschreven.

- Methaan en stoom laat men in een reactor (reactor 1) reageren. Hierbij ontstaan waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide.
- Het gasmengsel uit reactor 1 gaat naar een scheidingsruimte (scheidingsruimte 1). Bij de scheidingen die daar plaatsvinden, worden de drie gassen afzonderlijk verkregen.
- In een volgende reactor (reactor 2) laat men het ruwe nikkel(II)oxide reageren met waterstof. In deze reactor gebruikt men overmaat waterstof. Er ontstaan waterdamp en ruw nikkel. Dit ruwe nikkel bevat nog verontreinigingen.
- Het gasmengsel van waterdamp en niet-gereageerd waterstof wordt naar een scheidingsruimte (scheidingsruimte 2) geleid, waar het wordt afgekoeld.
- Het ruwe nikkel wordt naar de derde reactor (reactor 3) geleid. Daar laat men het bij 330 K reageren met koolstofmonoxide. In reactor 3 is constant overmaat koolstofmonoxide aanwezig. Alle nikkel wordt in deze reactor omgezet tot nikkeltetracarbonyl. De overgebleven verontreinigingen zijn vaste stoffen en worden als afval afgevoerd.
- Het nikkeltetracarbonyl en de overmaat koolstofmonoxide worden naar reactor 4 geleid. Daar wordt bij 500 K alle nikkeltetracarbonyl omgezet tot nikkel en koolstofmonoxide. Het ontstane nikkel is zeer zuiver.

Een onvolledig blokschema voor dit proces staat op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort.

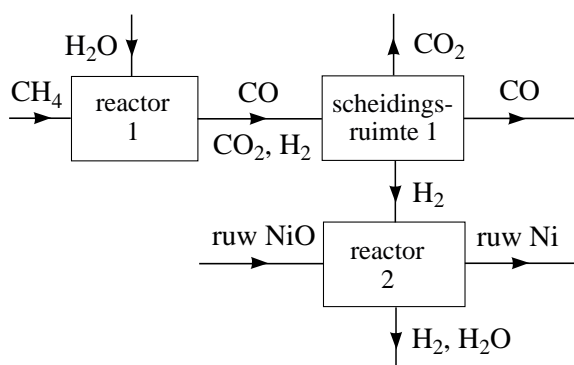
4p **4** Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet door het plaatsen van blokken voor scheidingsruimte 2 en reactor 3 en reactor 4. Teken in het blokschema ook de ontbrekende stofstromen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen; water dat uit scheidingsruimte 2 komt, wordt niet hergebruikt.

5p **5** Bereken hoeveel m^3 methaan (298 K , $p = p_0$) nodig is voor de productie van 1,0 ton nikkel. Ga daarbij uit van de volgende gegevens:

- koolstofmonoxide en koolstofdioxide ontstaan in reactor 1 in de molverhouding 2 : 1;
- nikkel(II)oxide en waterstof reageren in reactor 2 in de molverhouding 1 : 1;
- een ton is 10^3 kg .

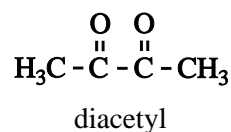
uitwerkbijlage

4



Slechte smaak

Eén van de angsten van bierbrouwers is dat hun product een slechte smaak heeft. Een slechte smaak kan worden veroorzaakt door diacetyl (zie de structuurformule hiernaast). Diacetyl geeft bier een botersmaak.



De concentratie diacetyl in bier kan met behulp van gaschromatografie worden bepaald. Daartoe moet tenminste twee keer een chromatogram worden opgenomen.

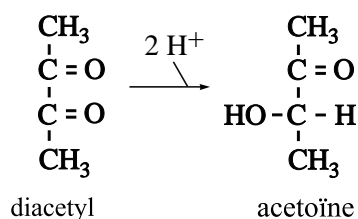
- 3p **6** Geef aan wat je bij het opnemen van beide chromatogrammen moet injecteren en geef aan hoe je uit de verkregen chromatogrammen de concentratie diacetyl kunt bepalen.

Tijdens het brouwen van bier wordt in gistcellen glucose in een aantal stappen enzymatisch omgezet. Daarbij wordt onder andere pyrodruivenzuur gevormd, een stof met de molecuulformule $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$. Een groot deel van het pyrodruivenzuur wordt door de gistcellen omgezet tot ethanol. De gistcellen zullen echter uit pyrodruivenzuur ook de stof α -acetomelkzuur vormen. Bij de vorming van α -acetomelkzuur uit pyrodruivenzuur ontstaat één andere stof. α -Acetomelkzuur heeft de molecuulformule $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$.

- 4p **7** Geef de reactievergelijking voor het ontstaan van α -acetomelkzuur uit pyrodruivenzuur. Noteer daarin pyrodruivenzuur en α -acetomelkzuur in structuurformule; gebruik daarbij de volgende gegevens:
- de systematische naam van pyrodruivenzuur is: 2-oxo-propaanzuur;
 - de systematische naam van α -acetomelkzuur is: 2-hydroxy-2-methyl-3-oxo-butaanzuur;
 - het voorvoegsel 'oxo' geeft aan dat in het molecuul de groep $\text{C}=\text{O}$ aanwezig is (zie Binas-tabel 66D).

Een deel van het ontstane α -acetomelkzuur wordt buiten de gistcel omgezet tot diacetyl. Het gevormde diacetyl kan door de gistcellen weer worden opgenomen en enzymatisch worden omgezet tot acetoïne. Acetoïne is minder nadelig voor de smaak van het bier dan diacetyl.

In een artikel dat onder andere over de vorming en omzetting van diacetyl gaat, wordt de omzetting van diacetyl tot acetoïne als volgt schematisch weergegeven:



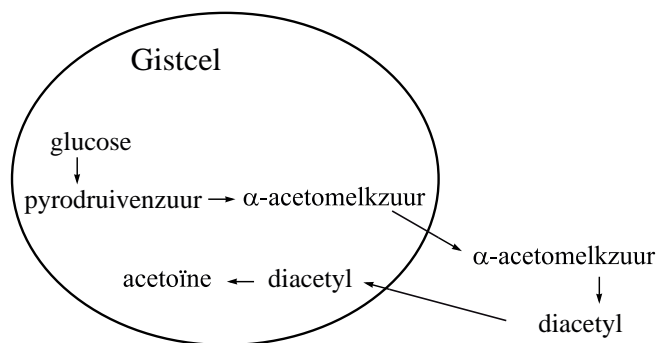
- 2p **8** Is de omzetting van diacetyl tot acetoïne een zuur-base reactie of een redoxreactie? Geef een verklaring voor je antwoord.

De hiervoor beschreven omzettingen van glucose tot diacetyl en acetoïne zijn hiernaast schematisch samengevat.

Voor de omzettingen in de gistcel zijn enzymen nodig. De omzetting buiten de gistcel is een langzame reactie waarbij enzymen geen rol spelen.

Bij de bierproductie is het dus van belang dat het gistingsproces voldoende tijd krijgt. Een te korte gistingsduur kan nadelig zijn voor de smaak. De gistingsduur kan niet worden verkort door de temperatuur te verhogen, want gistcellen gaan boven 30 °C dood.

Op internet staat een eenvoudige test beschreven, de zogenoemde diacetyl-test, waarmee kan worden nagegaan of het gistingsproces lang genoeg heeft geduurd.



diacetyl-test

- neem twee monsters van het brouwsel en nummer deze 1 en 2
- plaats monster 1 gedurende 10 - 20 minuten in een waterbad van 60 - 70 °C
- bewaar monster 2 bij kamertemperatuur
- koel monster 1 af tot kamertemperatuur
- proef beide monsters
- noteer of een botersmaak is waar te nemen

In principe zijn er voor de uitkomst van de test vier combinaties, die in onderstaande tabel met de letters A, B, C en D zijn aangegeven. Een + in deze tabel betekent dat een botersmaak wordt waargenomen. Een – geeft aan dat geen botersmaak wordt waargenomen.

	A	B	C	D
monster 1 (verwarmd)	+	-	+	-
monster 2 (niet verwarmd)	+	-	-	+

Op de website wordt aan de combinatie die onder de letter D staat geen aandacht besteed. Het is namelijk zeer onwaarschijnlijk dat de test resultaat D oplevert. De andere drie combinaties kunnen wel optreden.

- 2p **9** Leg uit waarom het zeer onwaarschijnlijk is dat de test resultaat D oplevert. Maak gebruik van in deze opgave verstrekte gegevens met betrekking tot de reacties die in en buiten de gistcel plaatsvinden.
- 2p **10** Geef twee mogelijke oorzaken voor de afwezigheid van een botersmaak in monster 2 en leg uit waarom men in dat geval ook het verwarmde monster moet proeven om na te gaan of het gistingsproces lang genoeg heeft geduurd. Verwerk in je uitleg gegevens met betrekking tot de reacties die in en buiten de gistcel plaatsvinden.

Stinkdier

Wanneer stinkdieren worden belaagd, scheiden zij een vloeistof af met een zeer onaangename geur. De belagers slaan daardoor op de vlucht.

De samenstelling van stinkdiervloeistof is omstreeks 1895 voor het eerst onderzocht door T.B. Aldrich. De conclusie was dat stinkdiervloeistof één of meer zogenoemde thiolen bevat.

Een thiol is een organische verbinding met de karakteristieke groep –SH. Een thiol kan worden weergegeven met de formule R –SH; hierin stelt R een organische groep voor.

Aldrich maakte tijdens zijn onderzoek onder andere gebruik van het feit dat thiolen zwakke zuren zijn, en dat veel thiolen reageren met een oplossing van het zout lood(II)ethanoaat (lood(II)acetaat). Bij de reactie die optreedt als een thiol aan een oplossing van lood(II)ethanoaat wordt toegevoegd, ontstaat een geel neerslag van de stof lood(II)mercaptide, $Pb(R - S)_2$. Tevens ontstaat ethaanzuur (azijnzuur).

- 3p **11** Geef de vergelijking van deze reactie. Gebruik voor de thiol en het lood(II)mercaptide de hierboven gegeven formules.

Aldrich hield een filtreerpapiertje, dat was bevochtigd met een oplossing van lood(II)ethanoaat, boven de stinkdiervloeistof. Het filtreerpapiertje kreeg een gele kleur (a).

Daarna loste hij wat stinkdiervloeistof op in overmaat kaliloog en hield een nieuw filtreerpapiertje met lood(II)ethanoaat boven de ontstane oplossing. Er trad geen verandering op het papiertje op (b).

Toen hij vervolgens overmaat verdund zwavelzuur toevoegde aan de oplossing van kaliloog en stinkdiervloeistof, was de gele kleur op het filtreerpapiertje weer te zien (c).

- 5p **12** Geef een verklaring voor de waarnemingen die hierboven met (a), (b) en (c) zijn aangegeven. Verwerk daarin de vergelijkingen van de reacties die optreden wanneer stinkdiervloeistof wordt toegevoegd aan kaliloog en vervolgens verdund zwavelzuur wordt toegevoegd.

Aldrich scheidde de stinkdiervloeistof in een aantal fracties. Van deze fracties bepaalde hij de massapercentages C, H en S. Daartoe werden de thiolen omgezet tot mercaptiden.

Bij de bepaling van het massapercentage C in de fractie met kooktraject tussen 100 °C en 110 °C (fractie α) verkreeg hij de volgende resultaten:

- uit 0,1535 g vloeistof ontstond 0,3239 g mercaptide;
- bij volledige verbranding van 0,2453 g van het ontstane mercaptide ontstond 0,2277 g koolstofdioxide.

3p **13** Bereken het massapercentage C in fractie α .

Bij de bepaling van de massapercentages S vond Aldrich dat het massapercentage S van de fractie β met een hoger kooktraject (tussen 110 °C en 120 °C) lager was dan in fractie α . Aldrich had dat verwacht, op basis van de bindingen die voorkomen tussen de moleculen in de fracties en de veronderstelling dat fractie α en fractie β uitsluitend uit thiolen bestaan.

2p **14** Leg uit waarom het te verwachten is dat het massapercentage S in fractie β lager is dan in fractie α . Ga ervan uit dat fractie α en fractie β uitsluitend uit thiolen bestaan.

Uit zijn resultaten trok Aldrich de conclusie dat fractie α grotendeels uit 1-butaanthiol bestaat. De structuurformule van 1-butaanthiol is:



1-Butaanthiol is echter niet de enige thiol met de formule $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$.

3p **15** Leg uit hoeveel thiolen er, behalve 1-butaanthiol, bestaan met formule $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$. Houd hierbij ook rekening met eventuele stereo-isomerie. Licht je antwoord toe met structuurformules.

In Noord-Amerika worden huisdieren soms door stinkdieren besproeid. Ze verspreiden daarna gedurende een lange tijd een ondraaglijke stank. Om die stank te laten verdwijnen, kunnen de huisdieren worden gewassen met een basische oplossing van waterstofperoxide. Om de juiste pH te verkrijgen, wordt natriumwaterstofcarbonaat gebruikt.

Aanbevolen wordt om de oplossing waarmee het huisdier moet worden gewassen als volgt te maken:

- neem 1 liter 3% waterstofperoxide-oplossing;
- voeg een kwart kopje (50 g) bakpoeder (natriumwaterstofcarbonaat) toe;
- voeg een theelepel afwasmiddel toe.

Omdat het waterstofcarbonaat een amfolyt is, is de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ van een oplossing van natriumwaterstofcarbonaat zowel afhankelijk van de K_z als van de K_b van HCO_3^- . Bovendien is de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ afhankelijk van K_w (de waterconstante).

De volgende formule geldt: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_z}{K_b}}$.

- 2p **16** Bereken met behulp van bovenstaande formule de pH van een oplossing van natriumwaterstofcarbonaat (298 K).
- 2p **17** Wordt de pH van de oplossing hoger, of lager wanneer een half kopje bakpoeder in plaats van een kwart kopje wordt gebruikt, of krijg je een oplossing met dezelfde pH (298 K)? Geef een verklaring voor je antwoord.

In het basische milieu van de wasvloeistof komen de thionen voor als mercaptide-ionen ($\text{R} - \text{S}^-$). De geur van de stinkdiervloeistof verdwijnt doordat de mercaptide-ionen door waterstofperoxide worden omgezet tot sulfonaationen ($\text{R} - \text{SO}_3^-$), de zuurrestionen van sulfonzuren ($\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$).

- 3p **18** Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van het mercaptide in basisch milieu. In deze vergelijking komen behalve de formules $\text{R} - \text{S}^-$ en $\text{R} - \text{SO}_3^-$ ook nog H_2O , OH^- en e^- voor.
- 2p **19** Geef de vergelijking van de halfreactie van het waterstofperoxide en leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af voor de reactie tussen mercaptide en waterstofperoxide in basisch milieu.

PKU

Het aminozuur fenylalanine wordt in het lichaam onder invloed van het enzym PAH (phenylalaninehydroxylase) omgezet tot het aminozuur tyrosine. Het begin van een molecuul PAH kan als volgt worden weergegeven:

Met - Ser - Thr ~.

De aminozuureenheid met nummer 1 heeft het NH₂ uiteinde van het molecuul.

- 3p **20** Geef het bovenbedoelde fragment van PAH in structuurformule weer.

Eén van de afwijkingen waarop pasgeboren baby's worden onderzocht, is PKU (**PhenylKetonUrie**). Bij mensen met PKU vindt de omzetting van fenylalanine tot tyrosine niet plaats. Fenylalanine hoopt zich dan op in het bloed, waardoor hersenbeschadigingen kunnen ontstaan.

Eén van de genetische oorzaken van PKU is een zogenoemde puntmutatie: bij mensen met PKU is in het gen dat codeert voor het enzym PAH op plaats 1222 één basenpaar anders dan bij mensen die geen PKU hebben. Daardoor wordt een eiwit gevormd waarin op één plaats in het molecuul een aminozuureenheid anders is dan in een PAH molecuul. Dit eiwit, dat hierna 'verkeerd-PAH' wordt genoemd, is niet in staat om fenylalanine om te zetten tot tyrosine.

DNA is opgebouwd uit twee ketens (strengen): de matrijsstreng en de coderende streng. De matrijsstreng wordt bij de eiwitsynthese afgelezen, waarbij het messenger-RNA (mRNA) wordt gevormd. Hieronder is een gedeelte weergegeven van de coderende streng van het gen dat op het DNA de informatie voor PAH bevat, en van de coderende streng van het gen dat op het DNA de informatie voor 'verkeerd-PAH' bevat.

1215	1222
↓	↓
PAH: ... A A T A C C T C G G C C C T T ...	
'verkeerd-PAH': ... A A T A C C T T G G C C C T T ...	

De code voor het aminozuur met nummer 1 begint bij het basenpaar met nummer 1.

- 1p **21** Leg uit wat het nummer is van de aminozuureenheid die in 'verkeerd-PAH' anders is dan in PAH.
- 3p **22** Geef het 3-lettersymbool van de aminozuureenheid in PAH en geef het 3-lettersymbool van de aminozuureenheid die op dezelfde plaats in 'verkeerd-PAH' anders is. Geef een verklaring voor je antwoord.

Als PKU is vastgesteld, wordt een eiwitarm dieet voorgeschreven. Door het dieet wordt precies de hoeveelheid fenylalanine ingenomen die nodig is voor het functioneren van het lichaam, maar beslist niet meer. Bovendien moet dagelijks een fenylalanine-vrij voedingssupplement worden ingenomen. Dit voedingssupplement bevat, behalve een kleine hoeveelheid tyrosine, nog enkele andere aminozuren zoals leucine.

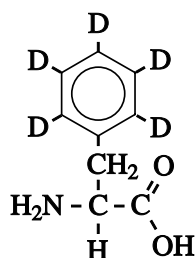
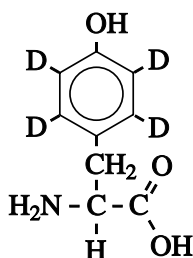
- 1p **23** Geef aan waarom leucine in het supplement aanwezig moet zijn.

Op de verpakking van veel voedingsmiddelen staat de tekst 'bevat een bron van fenylalanine'. Dit is om te voorkomen dat mensen met PKU via de voeding ongemerkt fenylalanine binnen krijgen. Aspartaam, een kunstmatige zoetstof, is zo'n stof die bij inname een ongewenste verhoging van het fenylalanine-gehalte in het bloed kan bewerkstelligen. Bij de omzetting van aspartaam in het lichaam wordt namelijk fenylalanine gevormd. Hierbij ontstaat uit één mol aspartaam één mol fenylalanine.

Voor gezonde mensen is de ADI waarde van aspartaam tamelijk hoog. Maar wanneer mensen met PKU deze stof gebruiken, kan dat leiden tot een onaantvaardbare stijging van de concentratie fenylalanine in het bloed.

- 4p **24** Ga door berekening na wat de toename van de hoeveelheid fenylalanine in het bloed is van iemand van 65 kg met 5,0 L bloed, die gedurende één dag de ADI aan aspartaam inneemt.
- Geef je antwoord in mg fenylalanine per dL bloed.
 - Neem aan dat alle fenylalanine zich tijdens die dag in het bloed ophoopt.
 - De molecuulmassa van aspartaam is 294,3 u.

Om vast te stellen of er sprake is van PKU worden de concentraties van fenylalanine en tyrosine in het bloed van pasgeboren baby's bepaald. Een moderne methode om die concentraties te bepalen, maakt gebruik van de referentiestoffen fenylalanine- d_5 (Phe- d_5) en tyrosine- d_4 (Tyr- d_4); zie onderstaande structuurformules.

fenylalanine- d_5 tyrosine- d_4

Het symbool D in deze formules staat voor deuterium, de isotoop H-2. De aminozuren worden met methanol geëxtraheerd uit het bloed. In de methanol zijn de referentiestoffen opgelost. De oplossing van aminozuren in methanol wordt ingedampt. Aan het mengsel van aminozuren dat aldus wordt verkregen, wordt aangezuurd 1-butanol toegevoegd. Daarbij reageren alle aminozuren, ook de aminozuren die als referentiestoffen zijn toegevoegd, met 1-butanol onder vorming van de butylesters van de aminozuren.

- 2p **25** Geef de structuurformule van de ester van fenylalanine- d_5 en 1-butanol.

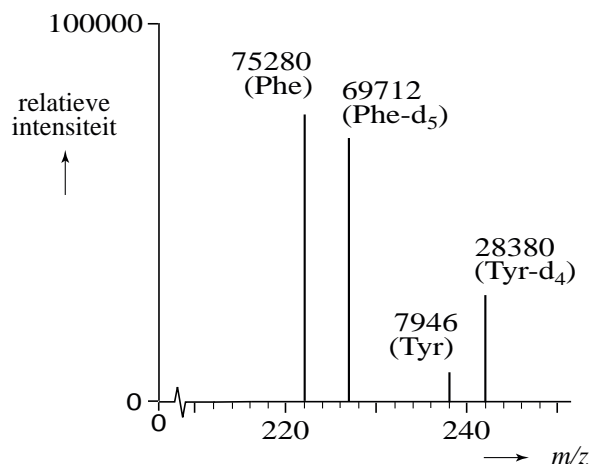
Doordat het toegevoegde 1-butanol een ruime overmaat zuur bevat, worden de aminogroepen in alle esters omgezet tot -NH_3^+ groepen.

Voor de verdere bepaling wordt een speciale vorm van massaspectrometrie toegepast. Bij deze methode vallen de positief geladen ('geprotoneerde') butylesters van de aminozuren niet uiteen in brokstukken; ze blijven intact.

Bij massaspectrometrie is de hoogte van de piek (de relatieve intensiteit) recht evenredig met het aantal mol van de stof die wordt gedetecteerd. Gelijke hoeveelheden van verschillende stoffen geven bij deze vorm van massaspectrometrie niet een even hoge piek. Gelijke hoeveelheden fenylalanine en fenylalanine- d_5 geven echter wel een even hoge piek en dat geldt ook voor tyrosine en tyrosine- d_4 .

Een kleine hoeveelheid oplossing met de geprotoneerde butylesters wordt in de massaspectrometer gebracht.

Het deel van het massaspectrum dat bij het onderzoek van het bloed van een baby is verkregen en dat voor de bepaling van belang is, staat hieronder afgebeeld. De getallen bij de signalen zijn de relatieve intensiteiten.



De bepaling is zodanig uitgevoerd dat de pieken in het massaspectrum die betrekking hebben op de geprotoneerde butylesters van fenylalanine- d_5 en tyrosine- d_4 (de referentiestoffen), overeenkomen met 200 μmol fenylalanine- d_5 en 200 μmol tyrosine- d_4 per liter bloed.

In Nederland gaat men ervan uit dat er sprake is van PKU wanneer in het bloed de verhouding $\frac{[\text{Phe}]}{[\text{Tyr}]}$ groter is dan 1,7 en bovendien $[\text{Phe}]$ groter is dan 150 μmol per liter bloed.

- 3p **26** Ga door berekening na of de onderzochte baby aan PKU lijdt. Gebruik onder andere de relatieve intensiteiten die bij de pieken in het massaspectrum zijn vermeld.