

Nationale Chemieolympiade 1987

gehouden op woensdag 17 juni 1987 te Vlaardingen van 8.30-12.30 uur.

DEEL I: Theorie.

Deze eindronde bestaat uit 25 vragen verdeeld over 7 opgaven.

De eindronde duurt maximaal 4 klokuren.

- Bij de beoordeling van het schriftelijk werk zal gelet worden op
 - het vermelden van eenheden in de eindantwoorden waar dat mogelijk is.
 - het compleet formuleren van de antwoorden. Dus aangeven op welke wijze je tot het antwoord komt. Derhalve geen te grote gedachtesprongen, maar ook niet een zeer uitvoerige beantwoording.
 - het precies beantwoorden van wat gevraagd wordt: niet meer, niet minder.
- Het werk bestaat uit 7 opgaven. Het is niet gering, maar naar ons idee toch te doen. Tenslotte moet de tijd ook benut worden en het werk niet al na één uur voltooid zijn. Er kunnen maximaal punten gescoord worden. De verdeling van de punten over de opgaven is als volgt:

opgave	1	2	3	4	5	6	7
punten	12	18	12	16	10	19	33

totaal 120 punten

- Het wordt aanbevolen iedere opgave eerst geheel door te lezen vóór je begint met de beantwoording. Dat geldt voor de opgaven 1 t/m 6.

De onderdelen van opgave 7 kunnen stapsgewijs, al meelezend, beantwoord worden, aangezien de hele opgave uit verschillende, niet direct samenhangende, onderdelen bestaat.

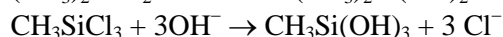
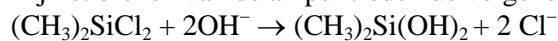
- Maak iedere opgave op een apart vel. Dat vereenvoudigt ons werk aanzienlijk.

WIJ WENSEN JULLIE GOEDE MOED, INSPIRATIE EN INVENTIVITEIT TOE. VEEL SUCCES!!!!

Opgave 1

De analyse van een mengsel van dimethyldichloorsilaan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ en methyltrichloorsilaan, CH_3SiCl_3 , kan op de volgende wijze worden uitgevoerd. Een dichtgesmolten glazen buis (ampul), waarin een bekende hoeveelheid van het mengsel van silanen, wordt geplaatst in een dikwandig vat waarin zich een overmaat NaOH-oplossing bevindt. Het vat wordt gesloten en daarna wordt de ampul gebroken door het vat te schudden.

Bij het breken van de ampul treden de volgende reacties op



De gevormde hydroxyproducten bestaan slechts kortstondig en vormen polymeren onder waterafsplitsing.

Na de reactie wordt het vat geopend en de overmaat NaOH teruggetitreerd.

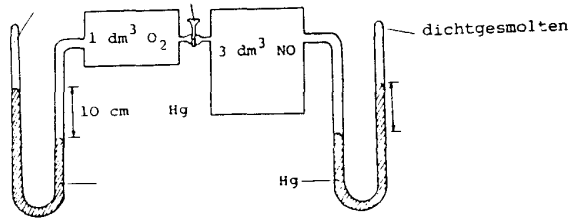
- 1 Bereken met behulp van onderstaande gegevens de mol percentages van elk der chloorsilanen in het gegeven mengsel.

Gegevens:

- massa lege ampul: 4,6211 g
- massa ampul met te analyseren mengsel van silanen: 5,4515 g
- oorspronkelijke volume van de NaOH-oplossing 25,00 mL
- concentratie NaOH-oplossing bij aanvang $0,926 \text{ mol/dm}^3$
- concentratie van de HCl-oplossing, gebruikt voor terugtitratie: $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$
- hoeveelheid gebruikte HCl-oplossing: 15,44 mL.

Opgave 2

In onderstaande figuur is de kraan tussen de twee met gas gevulde vaten gesloten.



Als we de kraan opendraaien, zullen de gassen zich mengen en er zal NO₂ ontstaan.

Een gedeelte van het NO₂ dimeriseert tot N₂O₄.

NB: $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ is af lopend.

Als het systeem in evenwicht is gekomen en de temperatuur weer dezelfde is als in het begin, zien we dat het kwik in de gesloten benen van de manometers 7,1 cm hoger staat dan in de benen die verbonden zijn met de vaten.

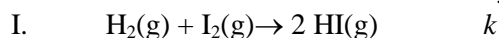
- 2 Bereken hoeveel procent van het gevormde NO₂ is gedimeriseerd tot N₂O₄.

N.B.

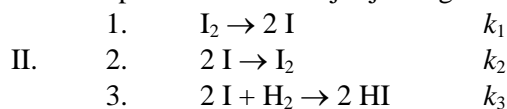
- Bij de temperatuur en druk waaronder dit experiment plaatsvindt, is N₂O₄ geheel gasvormig
- In het gesloten been van de manometer boven het kwik, bevindt zich alleen wat kwikdamp, waarvan de druk verwaarloosbaar is. Die ruimte kan als vacuüm worden beschouwd.
- De volumeverandering in de benen, die met de vaten verbonden zijn, kan worden verwaarloosd. Dus het totaal volume van het systeem is constant.

Opgave 3

Vroeger werd voor de reactie tussen waterstof en jood het volgende reactiemechanisme aangenomen:



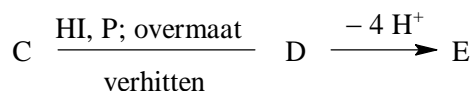
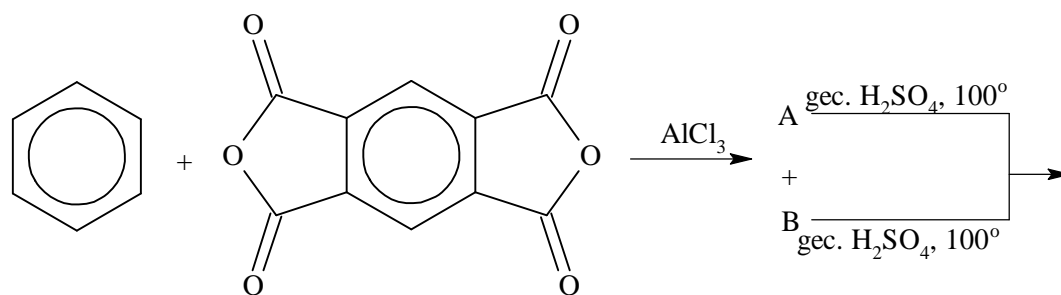
De reactie verloopt echter waarschijnlijk volgens het mechanisme:



- 3 Stel een reactiesnelheidvergelijking op voor de vorming van HI voor elk der mechanismen I en II, ervan uitgaand dat de atomaire joodconcentratie constant is. Definieer de reactiesnelheid als de concentratieverandering van HI per seconde, dus als $d[\text{HI}]/dt$
- 4 Stel een reactiesnelheidvergelijking op voor de vorming van HI in de veronderstelling dat de reacties 1. en 2. worden gecombineerd tot één evenwicht.
- 5 Onder welke voorwaarde(n) stemmen de resultaten, verkregen onder □3 en □4 met elkaar overeen?

Opgave 4

Verbinding **E** is een polycyclische koolwaterstof (een aantal zesringen aaneen), waarbij de ringen lineair met elkaar zijn verbonden. **E** speelde een belangrijke rol in het onderzoek naar aromaticiteit. **E** werd op de volgende manier gemaakt:

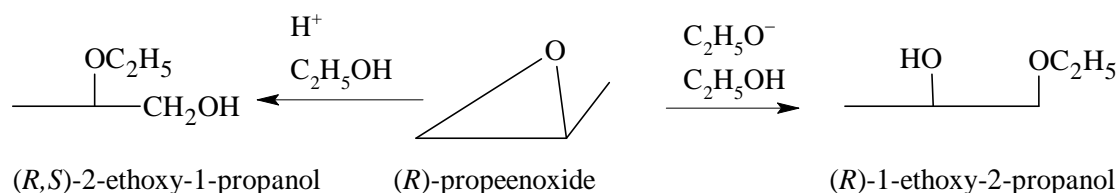


- 6 Geef de structuurformules van de verbindingen **A**, **B**, **C**, **D** en **E**.
- 7 Welke methoden kunnen in het algemeen worden gebruikt voor de reductie van R-CO-Ar tot R-CH₂-Ar (Ar = aryl)
- 8 Met welke reagentia kan verbinding **D** worden gedehydrogeneerd tot **E**?
- 9 In verbinding **E** en in benzeen is sprake van delokalisatie van elektronen, maar niet in dezelfde mate. Geef nu tenminste 2 verschillen in eigenschappen tussen verbinding **E** en benzeen, die berusten op verschillen in delokalisatie.

Opgave 5

Moleculen met drieringen hebben een grote ringspanning, aangezien een hoek van 60° zeer sterk afwijkt van de normale tetraëdrische hoek van ongeveer 109°. Daarom is, in sterk contrast met gewone ethers, etheenoxide een zeer reactieve verbinding. Veel verbindingen reageren met etheenoxide, waarbij de ring geopend wordt. Daarbij verdwijnt uiteraard de ringspanning.

Een van de epoxiden (de algemene naam voor de homologe reeks met etheenoxide als eerste term), het (*R*)-propeenoxide kan op twee plaatsen worden aangevallen, zoals onderstaande figuur duidelijk maakt.



- 10 Geef een reactiemechanisme, dat in overeenstemming is met de afgebeelde reacties.
- 11 Geef de ruimtelijke formule van (*R*)-1-ethoxy-2-propanol

Opgave 6

Koolhydraten vormen een belangrijke energiebron voor levende wezens. In elk organisme vindt de eerste stap in de afbraak van glucose anaëroob plaats. De essentiële reacties in dit proces, de z.g. glycolyse, zijn:

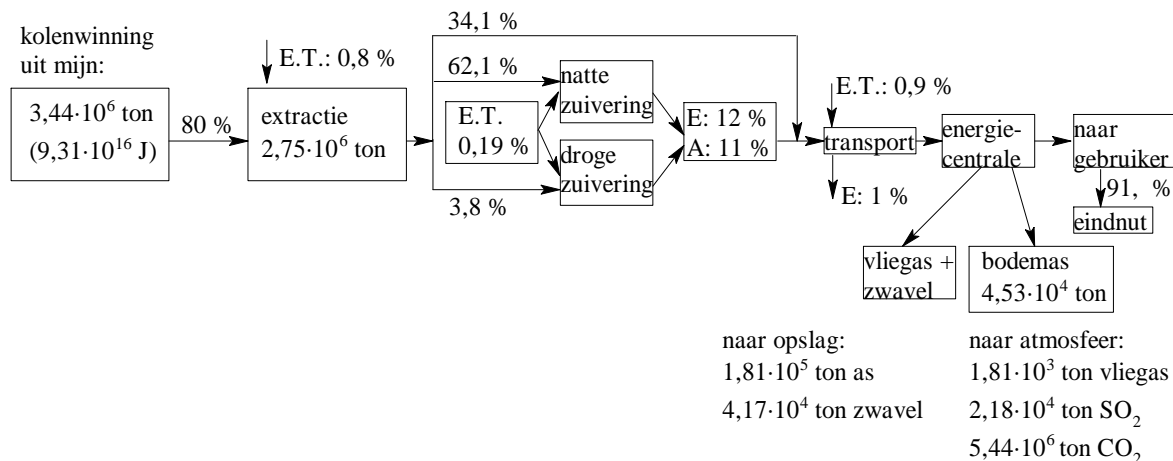
	ΔG in kJ/mol
1. Glucose + ATP → glucose-6-P + ADP + H ⁺	-16,7
2. Glucose-6-P → fructose-6-P	+ 1,7
3. Fructose-6-P + ATP → fructose-1,6-di-P + ADP + H ⁺	-14,2
4. Fructose-1,6-di-P → dihydroxyaceton-P + glyceraldehyd-3-P	+24,0
5. Dihydroxyaceton-P → glyceraldehyd-3-P	+ 7,7
6. Glyceraldehyd-3-P + P _i + NAD ⁺ → 1,3-di-P-glyceraat + H ⁺ + NADH	+6,3
7. 1,3-di-P-glyceraat + ADP + H ⁺ → 3-P-glyceraat + ATP	-18,8

8. 3-P-glyceraat \rightarrow 2-P-glyceraat + 4,4
 9. 2-P-glyceraat \rightarrow fosfoenolpyruvaat + 1,8
 10. Fosfoenolpyruvaat + ADP + H⁺ \rightarrow pyruvaat + ATP -31,4
 11. Pyruvaat + NADH + H⁺ \rightarrow lactaat + NAD⁺ -25,1

- 12 1. Geef de totaalvergelijking voor de omzetting van glucose tot pyruvaat.
 2. Bereken de verandering in de vrije enthalpie (Gibbs energie, ΔG) van de omzetting in 1.
 □13 Bereken de evenwichtsconstante van reactie 3 (bij 25°C).
 □14 De verandering in vrije enthalpie van de hydrolyse van ATP bedraagt -30,6 kJ/mol (bij 25°C).
 Bereken de evenwichtsconstante voor de reactie: H⁺ + glucose + P_i \rightarrow glucose-6-P + H₂O (bij 25°C).
 □15 Bereken de standaardredoxpotentialiaal voor het pyruvaat/lactaat evenwicht, als die voor NADH/NAD⁺ -0,32 V bedraagt.

Opgave 7

Steenkool wordt voornamelijk gebruikt voor de productie van warmte, stoom en elektrische energie. Onderstaand vind je een blokschema van een 1000 MW kolen gestookte centrale (De index e staat voor elektrische energie) Deze centrale werkt gemiddeld op 75% van zijn maximumjaarcapaciteit (die is dus 1000 MW_e). In het schema hebben de symbolen de volgende betekenis:
 E = verlies van erts; A = verwijdering van afval; ET = energietoevoer.

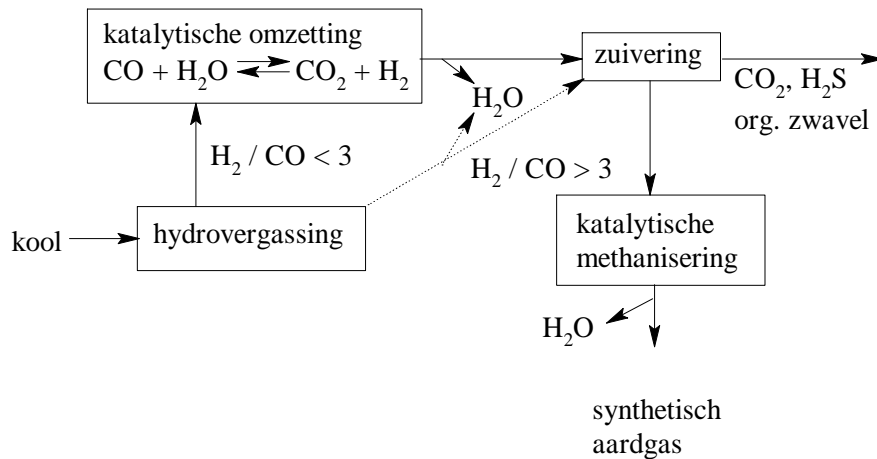


- 16 1. Bereken met behulp van BINAS de verbrandingsenthalpie van 1,00 ton grafiet ($T = 298 \text{ K}$; $p = p_0$).
 2. Bereken met behulp van de gegevens uit het blokschema de verbrandingsenthalpie van 1,00 ton steenkool.
 3. Geef een chemische verklaring voor de verschillen in uitkomst bij 1. en 2.
 □17 Toon met behulp van de gegevens uit het blokschema aan dat de hoeveelheid steenkool die bij het transportblok binnenkomt, gelijk is aan $2,33 \cdot 10^6$ ton.

De SO₂-uitstoot is in het blokschema van die centrale aangegeven. SO₂ kan worden gebonden in het z.g. natte kalksteenproces. Daarin wordt nat, fijngemaakt calciumcarbonaat in contact gebracht met het SO₂. Een omzetting vindt plaats, waarbij gips wordt gevormd.

- 18 Bereken het benodigde aantal ton CaCO₃ dat nodig is om de SO₂ uitstoot van de centrale tot 10 % terug te brengen. Geef ook reactievergelijkingen!

Een tamelijk recente techniek om verdere belasting van het milieu met SO₂ tegen te gaan, is de zogenaamde vergassing van steenkool: de omzetting van steenkool in methaan volgens onderstaand schema.



Optredende reacties zijn:

- Bij de hydrovergassing vinden de volgende reacties plaats
 1. $\text{kool} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}$
 2. $\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$
 3. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$
 4. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- In het blok van de katalytische omzetting vindt ook reactie 3. plaats.
- Tijdens de methanisering vindt plaats: $3 \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

- 19
1. Stap 1 is te beschouwen als een onderdeel van de spontane omzettingen tijdens het verkolingsproces in de bodem. Ga met dit gegeven na, of stap 1 een exotherm dan wel een endotherm proces is.
 2. Bereken met behulp van BINAS de ΔG°_{298} uit van de reacties 2, 3 en 4.
 3. Om welke reden voert men reacties 1 t/m 4 uit in één reactor?
 4. Geef twee redenen voor het uitvoeren van de katalytische omzetting in een tweede reactor.

Verwijdering van H_2S bij steenkoolvergassing is veel rendabeler dan verwijdering van SO_2 bij een kolengestookte centrale. Enerzijds omdat de vergassing plaatsvindt onder hoge druk, anderzijds omdat H_2S gemakkelijker reageert met basische stoffen.

5. Verklaar waarom zwavel in hoofdzaak wordt omgezet in H_2S .
6. Waarom vindt de katalytische methanisering pas plaats na de zuivering? Licht zo mogelijk je antwoord toe met een reactievergelijking.

Ten gevolge van het gebruik van steenkool treedt niet alleen luchtverontreiniging op, maar ook waterverontreiniging. Het pyriet (FeS_2), een mineraal dat in steenkool voorkomt, komt in een open mijnschacht in aanraking met lucht en verweert dan. Deze verweering verloopt in 4 stappen:

1. omzetting van pyriet in ijzer(II)sulfaat oplossing door luchtzuurstof
2. verdere oxidatie van ijzer(II) door luchtzuurstof
3. oxidatie van pyriet door ijzer(III)
4. de omzetting van ijzer(III) in ijzer(III)hydroxide (een evenwicht)

- 20
1. Geef van deze stappen de reactievergelijkingen.
 2. Licht toe waarom deze reacties zo schadelijk zijn voor het watermilieu.

Uit de literatuur blijkt dat stap 2. snelheidsbepalend is. Hiervoor geldt dat:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-] \cdot p_{\text{O}_2} \quad (\text{bij } \text{pH} \geq 5)$$

Bij lagere pH-waarden wordt stap 2. onafhankelijk van de hydroxide concentratie.

3. Leg uit wat de invloed is van de verweeringsreactie zelf op de verweeringssnelheid.

Uitwerking

Opgave 1

□1 totaal loog: $25,00 \cdot 0,926 = 23,15$ mmol

overmaat: $15,44 \cdot 0,500 = 7,72$ mmol

gereageerd loog: 15,43 mmol

Stel x mol $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ $M = 129,07 \hat{=} 2x$ mol OH^-

y mol CH_3SiCl_3 $M = 149,48 \hat{=} 3y$ mol OH^-

$$x \cdot 129,07 + y \cdot 149,48 = 5,4515 - 4,6211 \quad | -1/64,535 |$$

$$2x + 3y = 1,543 \cdot 10^{-2} \quad | 1 | -$$

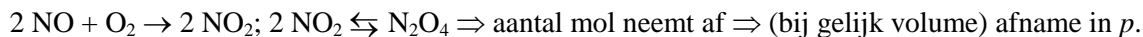
$$0,6837y = 0,256 \cdot 10^{-2} \Rightarrow y = 3,744 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow 2x = 4,198 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow x = 2,099 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

totaal aantal mol: $5,843 \cdot 10^{-3}$ mol

$$\text{mol\% } (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 = \frac{2,099 \cdot 10^{-3}}{5,843 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = 35,9\% \Rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_3 = 64,1\%$$

Opgave 2

□2 Stel x mol O_2 in linkervat $\Rightarrow 3x$ mol NO in rechtervat (zelfde p, T)



$$\text{Verder: aantal mol} \propto p \Rightarrow \frac{p_0}{p_1} = \frac{100}{71} = \frac{4x}{2,84x}$$

Stel yx mol N_2O_4 na instelling evenwichten

	NO	O ₂	NO ₂	N ₂ O ₄	totaal
begin	3x	x	–	–	4x
eind	1x	–	2x – 2yx	yx	2,84x

$$2,84x = (1 + 2 - 2y + y) \cdot x = (3 - y) \cdot x$$

$$3 - y = 2,84 \Rightarrow y = 0,16$$

$$\text{Van } 2x \text{ dimeriseert } 0,32x \Rightarrow \frac{0,32}{2} \cdot 100\% = 16\%$$

Opgave 3

□3 I. $\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{I}_2]$

II. 3. $\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_3[\text{I}]^2 \cdot [\text{H}_2]$

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = 0 = k_1[\text{I}_2] - k_2[\text{I}]^2 - k_3[\text{I}]^2[\text{H}_2]$$

$$k_1[\text{I}_2] - (k_2 + k_3[\text{H}_2])[\text{I}] \Rightarrow [\text{I}]^2 = \frac{k_1[\text{I}_2]}{k_2 + k_3[\text{H}_2]}$$

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{I}_2] [\text{H}_2]}{k_2 + k_3 [\text{H}_2]}$$

□4 $\text{I}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2 \text{I}; \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} \Rightarrow [\text{I}]^2 = \frac{k_1}{k_2} [\text{I}_2]$

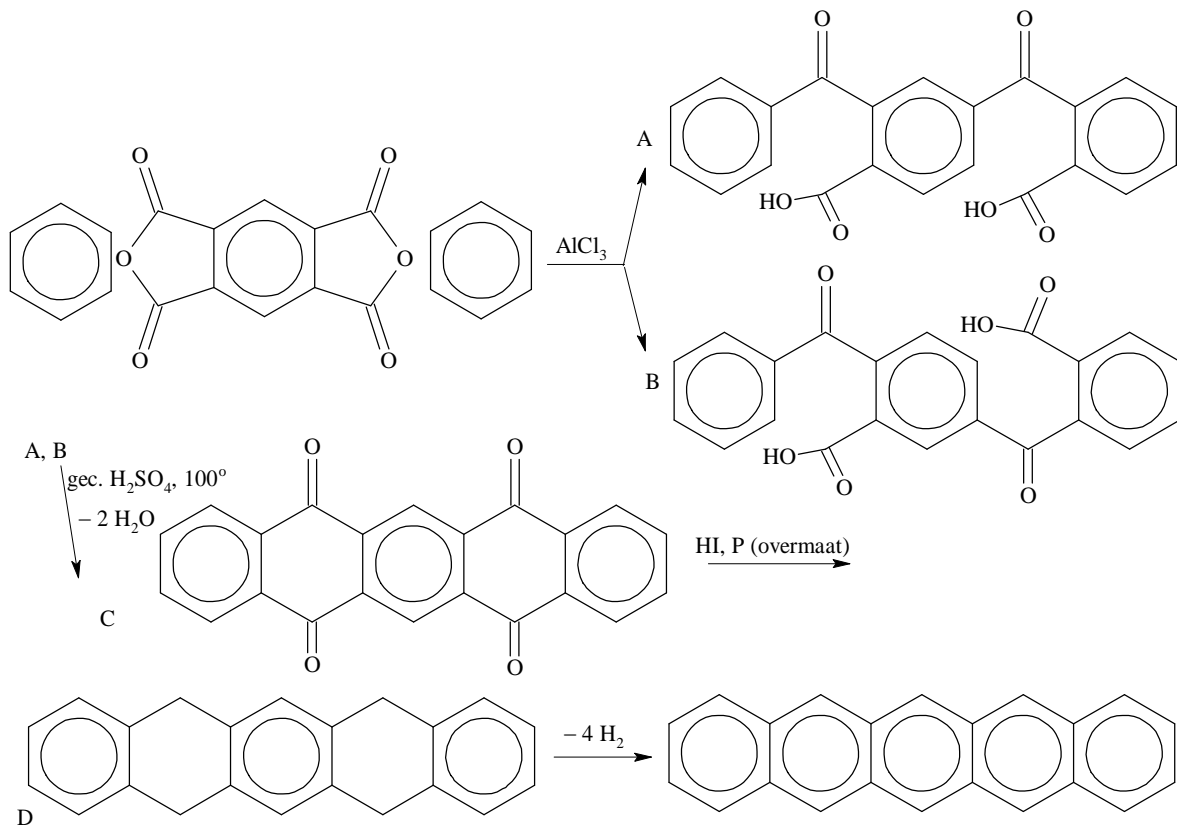
$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_3[\text{I}]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{I}_2][\text{H}_2]}{k_2}$$

- 5 Indien $k_2 \gg k_3 [\text{H}_2] \Rightarrow k_2 \gg k_3 \Rightarrow$ reactie 3 veel langzamer dan reactie 2

■ Opgave 4

□6



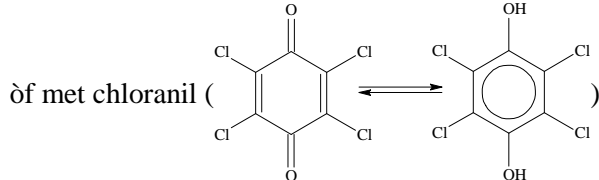
- 7 Clemenson: $\text{Zn}(\text{Hg})$ gec. HCl (voor basegevoelige stoffen)

Wolff-Kishner: $\text{NH}_2\text{NH}_2 + \text{base}$ (voor zuurgevoelige stoffen)

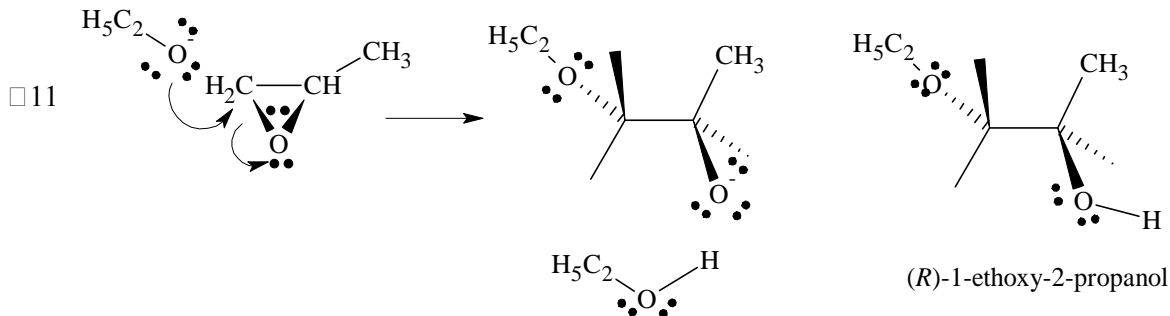
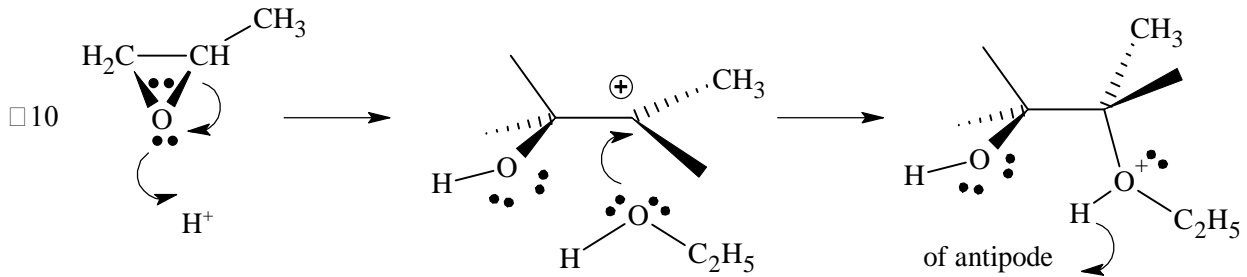
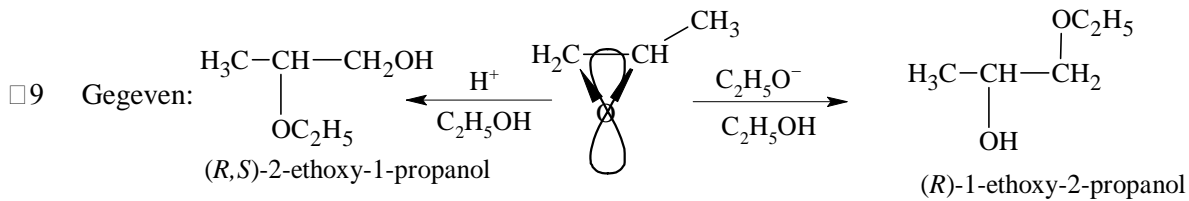
- 8 C (Pt, Pd, Ni), warmte

òf Pd, warmte, CO_2 -stroom (H_2 verdwijnt met inerte gasstroom)

òf verwarmen met Se, S of organische disulfiden (RSSR)



Opgave 5



Opgave 6

□12 1.

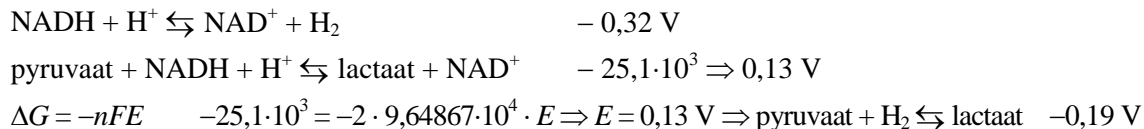
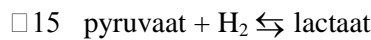
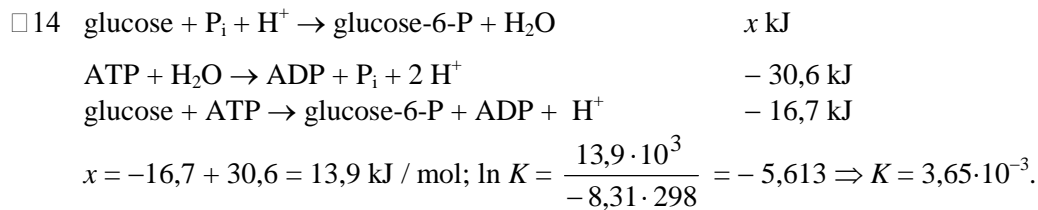
1. $\text{glucose} + \text{ATP} \rightarrow \text{glucose-6-P} + \text{ADP} + \text{H}^+$
 2. $\text{glucose-6-P} \rightarrow \text{fructose-6-P}$
 3. $\text{fructose-6-P} + \text{ATP} \rightarrow \text{fructose-1,6-diP} + \text{ADP} + \text{H}^+$
 4. $\text{fructose-1,6-diP} \rightarrow \text{dihydroxyaceton-P} + \text{glyceraldehyd-3-P}$
 5. $\text{dihydroxyaceton-P} \rightleftharpoons \text{glyceraldehyd-3-P} +$
-
- $$2 \text{ glucose} + 2 \text{ ATP} \rightarrow 2 \text{ glyceraldehyd-3-P} + 2 \text{ ADP} + 2 \text{ H}^+$$
6. $\text{glyceraldehyd-3-P} + \text{P}_i + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{1,3-diP-glyceraat} + \text{H}^+ + \text{NADH}$
 7. $\text{1,3-diP-glyceraat} + \text{ADP} + \text{H}^+ \rightarrow \text{3-P-glyceraat} + \text{ATP}$
 8. $\text{3-P-glyceraat} \rightarrow \text{2-P-glyceraat}$
 9. $\text{2-P-glyceraat} \rightarrow \text{fosfoenolpyruvaat}$
 10. $\text{fosfo-enolpyruvaat} + \text{ADP} + \text{H}^+ \rightarrow \text{pyruvaat} + \text{ATP} +$
-
- $$(2 \times) \text{ glyceraldehyd-3-P} + \text{P}_i + 2 \text{ ADP} + \text{H}^+ + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{pyruvaat} + 2 \text{ ATP} + \text{NADH}$$
-
- $$\text{glucose} + 2 \text{ P}_i + 2 \text{ ADP} + 2 \text{ NAD}^+ \rightarrow 2 \text{ pyruvaat} + 2 \text{ ATP} + 2 \text{ NADH}$$

2.

1 t/m 5 (1×)	- 16,7	6 t/m 10 (2×)	+ 6,3
	+ 1,7		- 18,0
	- 14,2		+ 4,4
	+ 24,0		+ 1,8
	+ 7,7		- 31,4
totaal	+ 2,5		- 37,7

$$\Delta G_{\text{totaal}} = -72,9 \text{ kJ / mol}$$

$$\square 13 \quad \Delta G = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{-14,2 \cdot 10^3}{-8,31 \cdot 298} = 5,73 \Rightarrow K = 3,09 \cdot 10^2.$$



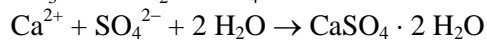
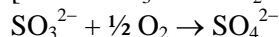
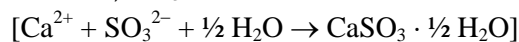
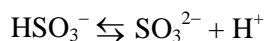
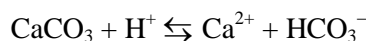
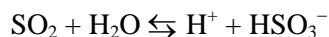
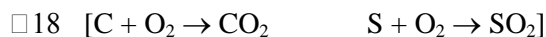
■ Opgave 7

$$\square 16 \quad 1. \quad 1,00 \text{ ton grafiet} (-3,935 \cdot 10^5 \text{ J / mol}) \hat{=} \frac{1,00 \cdot 10^6}{12,01} \cdot -3,935 \cdot 10^5 = -3,28 \cdot 10^{10} \text{ J}$$

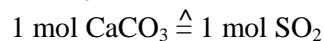
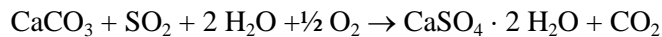
$$2. \quad -\frac{9,31 \cdot 10^{16}}{3,44 \cdot 10^6} = -2,71 \cdot 10^{10} \text{ J / 1,00 ton steenkool}$$

3. In grafiet zit naast C ook H, N, O en S. Gemiddeld hebben de andere elementen in steenkool per g (ton) een minder negatieve verbrandingsenthalpie

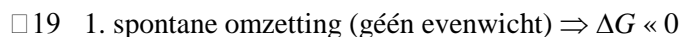
$$\square 17 \quad \begin{array}{l} 2,75 \cdot 10^6 \rightarrow 0,341 \cdot 2,75 \cdot 10^6 = 0,938 \cdot 10^6 \\ 0,659(2,75 \cdot 10^6 - 0,23 \cdot 2,75 \cdot 10^6) = \frac{1,395 \cdot 10^6}{2,33 \cdot 10^6 \text{ ton}} + \end{array}$$



totaal:

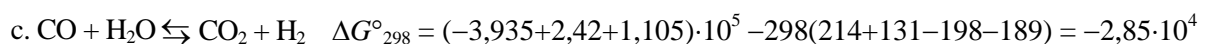
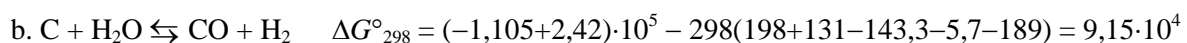
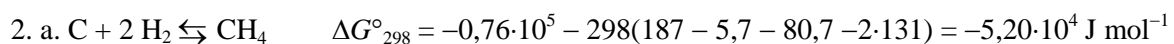


$$90 \% \text{ rendement} \hat{=} \frac{90}{100} \cdot 2,18 \cdot 10^4 = 1,926 \cdot 10^4 \text{ ton SO}_2 \hat{=} \frac{100,1}{64,06} \cdot 1,926 \cdot 10^4 = 3,07 \cdot 10^4 \text{ ton}$$



gassen komen vrij $\Rightarrow \Delta S > 0$

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ exotherm



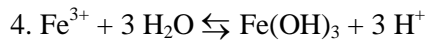
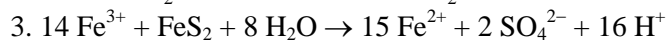
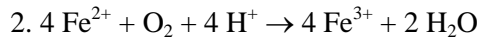
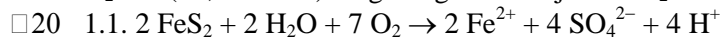
3. Voor reactie b. is erg veel energie nodig; die wordt grotendeels geleverd door reacties a. en c..

4. flexibiliteit; het proces moet aangepast kunnen worden aan het gebruikte erts \Rightarrow reactor 2 is nodig voor het bijstellen van de verhouding H_2 / CO
reactie c. is exotherm \Rightarrow bij lagere T verschuiving naar rechts \Rightarrow meer H_2 ; reactor 2 moet bij lagere T werken dan reactor 1.

5. Veel H_2 komt vrij (reducerende atm) $\Rightarrow S \rightarrow H_2S$

6. Katalysator wordt vergiftigd door H_2S

H_2 -kat (Ni, Pd of Pt) reageert gemakkelijk met H_2S tot sulfiden.



2. Totaalvgl laat zien dat er veel H^+ vrijkomt \Rightarrow verzuring en t.g.v. deze verzuring lossen mineralen op \Rightarrow hoge concentratie schadelijke metaalionen

3. T.g.v. H^+ daalt pH

pH \geq 5: gunstige uitwerking, want $[OH^-]$ neemt af en dus de snelheidsbepalende stap \Rightarrow verwerking verloopt langzamer

pH , 5: dit terugkoppelingsmechanisme vervalt, waardoor verwerking verder gaat.

Practicum 8^e Nationale Chemie Olympiade

18 juni 1987, Unilever Research Laboratorium Vlaardingen.

Scheiding van kobalt- en nikkeliolen via een anionenwisselaar. Bepaling van de gehalten van de beide ionsoorten door middel van een complexometrische titratie. Bepaling van de stoichiometrie van de complexen Ni-EDTA en Co-EDTA door middel van colorimetrie.

Inleiding

De scheiding berust op het feit dat kobaltionen wel een éénwaardig complex anion vormen in geconcentreerd zoutzuur en nikkeliolen niet. Het complexe anion wordt snel uit de oplossing afgevangen door een sterk basische anionenwisselaar.

Nikkel wordt niet vastgehouden door de hars en kan uit de kolom gewassen worden met zoutzuur (eluent).

Als de kolom met water gespoeld wordt valt het kobaltcomplex uiteen en verlaat kobalt de kolom in het eluaat als kobaltchloride.

De nikkel- en kobaltgehalten in de respectievelijke eluaten kunnen na afdampen van de overmaat zoutzuur worden bepaald door complexometrische titratie met EDTA.

De stoichiometrie van de complexen wordt bepaald door middel van een colorimetrisch experiment. Hiermee kun je alvast beginnen voor of tijdens de scheiding van het ionenmengsel en de titratie daarna.

Gebruik voor de verwerking van de resultaten de bij geleverde antwoordformulieren.

Chemicaliën

Oplossing a) nikkeliolen: NiCO_3 in 10 M zoutzuur.

b) kobaltionen: $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 10 M zoutzuur.

Standaard EDTA 0,020 M.

Kolom anionenwisselaar met gedestilleerd water.

Bufferoplossing $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 1 M / 1 M

2 M kaliumhydroxide-oplossing.

10 M zoutzuur.

Indicatoren bromopyrogallol rood 0,05 g / 100 mL ethanol/water (1 : 1)

xyleneol oranje 0,5 g / 100 mL water.

Uitvoering

Spoel de ionenwisselaar in de kolom met 50 mL 10 M zoutzuur door de vloeistof onder uit de kolom af te tappen. Zorg ervoor dat het vloeistofniveau in de kolom ongeveer 1 cm boven het niveau van de hars blijft: laat de hars niet droog vallen!

A1. Breng 10,00 mL van de kobaltoplossing en 10,00 mL van de nikkeloplossing in een maatkolf van 100 mL en vul aan met geconcentreerd HCl (10 M) en breng 5,00 mL van het mengsel met een pipet boven in de kolom ionenwisselaar.

Was de kolom uit met 100 mL geconcentreerd zoutzuur (10 M) zodat de nikkeliolen uitgespoeld worden.

Vang het eluaat op in een 400 mL bekersglas. Damp de oplossing in tot een klein volume (ca. 10 mL) in de zuurkast zodat de overmaat zoutzuur verwijderd wordt. Voeg aan de overblijvende oplossing 2 M KOH-oplossing toe tot $\text{pH} = 6$ à 8 . Spoel dit kwantitatief over in een erlenmeyer met 100 mL gedestilleerd water, voeg 10 mL $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ bufferoplossing toe en ongeveer 15 druppels bromopyrogallol rood indicator. Titreer de oplossing met standaard 0,020 M EDTA-oplossing tot kleuomslag van blauw naar paars (blauw met rode gloed).

A2. Breng 10,00 mL van de oorspronkelijke nikkeloplossing over in een maatkolf van 100 mL en vul aan met gedestilleerd water.

Voer eenzelfde titratie uit met 5,00 mL van deze nikkeloplossing (in duplo) (Aanwijzing: ga daartoe verder bij: ...,voeg 10 mL NH_4/NH_3 bufferoplossing ...).

B1. Nadat de nikkel uit de kolom is gespoeld wordt de kolom ionenwisselaar gewassen met 150 mL water met een doorloopsnelheid van ca. 5 mL per minuut. (Laat de hars niet droog vallen!). Hierbij valt het kobaltchlorcomplex uiteen.

Vang het eluaat op in een bekersglas, damp de oplossing in tot een klein volume. Breng de zuurgraad van de oplossing op $\text{pH} = 6$ (m.b.v. de pH-meter) met 2 M KOH-oplossing. Spoel dit kwantitatief over in een erlenmeyer met 100 mL gedestilleerd water en los daarin een scheepje hexamine op. Voeg een paar druppels xylenol oranje indicator toe, verwarm de oplossing tot ca. 60°C en titreer de oplossing met standaard 0,020 M EDTA-oplossing tot kleuromslag van rood naar oranjegeel.

B2. Breng 10,00 mL van de Co-oplossing over in een maatkolf van 100 mL en vul aan met gedestilleerd water.

Voer eenzelfde titratie uit met 5,00 mL van deze kobaltionoplossing (in duplo) . (Aanwijzing: ga daartoe verder bij: Breng de zuurgraad van ...)

1. Bereken aan de hand van de duplobepalingen de gehalten aan kobalt en nikkel van de oorspronkelijke oplossingen.

2. Bereken de gehalten aan nikkel en kobalt van de oorspronkelijke oplossingen via de methode van de ionenwisselaar.

Geef op het bijgevoegde antwoordformulier de beginstand en de eindstand van de EDTA-titraties en de berekening van de gehalten aan kobalt en nikkel.

Alleen de antwoordformulieren inleveren!

Bepaling van de stoichiometrie van het complex a) Ni-EDTA
 b) Co-EDTA

Benodigdheden

Colorimeter

12 buisjes, reageerbuisenrek

Maatpipet

Kleurfilter no. 6 (voor Ni-complex)

Kleurfilter no. 2 (voor Co-complex)

- a. Oplossingen van EDTA 0,02 M en nikkelzout waarvan de concentraties nagenoeg even groot zijn.
- b. Oplossingen van EDTA 0,02 M en kobaltzout waarvan de concentraties nagenoeg even groot zijn.

Uitvoering

a. Breng 25,00 mL van de met water verdunde Ni-oplossing (zie A2.) in een maatkolf van 100 mL, voeg 20 mL $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ bufferoplossing toe en vul aan met gedestilleerd water.

Bereid met behulp van deze oplossingen en met behulp van een maatpipet een serie van 10 oplossingen van $\text{Ni}^{2+} + \text{EDTA}$. Voeg daartoe aan achtereenvolgens 1, 2, 3, . . . en 10 mL Ni-oplossing in reageerbuisen 9, 8, 7, . . . en 0 mL EDTA-oplossing toe.

Stel de nulstand (transmissie 100%) van de colorimeter in met behulp van het oplosmiddel.

Bepaal achtereenvolgens de transmissie van de bereide oplossingen. Vermeld je meetresultaten in de tabel op het antwoordformulier; teken de bijbehorende grafiek en bepaal de stoichiometrie van het complex.

b. Breng 25.00 mL van de met water verdunde Co-oplossing (zie B2.) in een maatkolf van 100 mL en vul aan met gedestilleerd water. Voer de bepaling ook uit voor een serie van 10 oplossingen van $\text{Co}^{2+} + \text{EDTA}$ analoog aan bovenstaand voorschrift.

ANTWOORDFORMULIER

Naam:

Bepaling nikkel met behulp van EDTA.

Na scheiding via ionenwisselaar.		Directe bepaling.	Duplo.
Eindstand	mL	mL	mL
Beginstand	mL	mL	mL
Verbruik	mL	mL	mL

Berekening gehalte Ni (in g NiCO_3/L) in de oorspronkelijke oplossing.

Bepaling kobalt met behulp van EDTA.

Na scheiding via ionenwisselaar.		Directe bepaling.	Duplo.
Eindstand	mL	mL	mL
Beginstand	mL	mL	mL
Verbruik	mL	mL	mL

Berekening gehalte Co (in g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O L}^{-1}$) in de oorspronkelijke oplossing.

ANTWOORDFORMULIER

Naam:

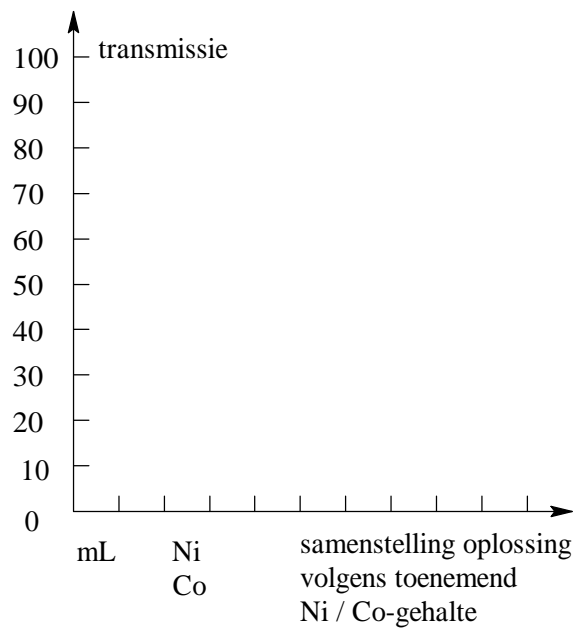
Bepaling van de stoichiometrie van het complex.

a. Ni-EDTA

b. Co-EDTA

a. Ni-EDTA				b. Co-EDTA			
nr. buis	mL Ni	mL EDTA	transmissie	nr. buis	mL Co	mL EDTA	transmissie
1.				1.			
2.				2.			
3.				3.			
4.				4.			
5.				5.			
6.				6.			
7.				7.			
8.				8.			
9.				9.			
10.				10.			

Grafisch weergegeven.



Stoichiometrie Ni-EDTA-formule
Co-EDTA-formule