

OPGAVEN Nationale Chemieolympiade 1989

10^e Nederlandse Chemie Olympiade R.U. Groningen, woensdag 14-6-89. Theorie.

Deze eindronde bestaat uit 29 vragen verdeeld over 8 opgaven. De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten. De eindronde duurt 4 klokuren.

Opgave 1

In 1987 werd de Nobelprijs voor chemie toegekend voor de sensationele ontdekking van de z.g. hoge temperatuur supergeleiding in keramische materialen. Een voorbeeld van een "90 K supergeleider" is $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, waarin $0 < x < 1$. Eén manier om deze vaste stof te maken is de ontledingsmethode, waarbij de benodigde oxiden, in zeer fijn verdeelde toestand, ontstaan door ontleding van nitraten. Een andere mogelijkheid zou zijn om barium- en yttriumoxide te bereiden door thermische ontleding van hun oxalaten. Het bariumoxalaat dat daarvoor nodig is, moet worden neergeslagen door aan een 0,1 M bariumchloride-oplossing een 0,1 M oxaalzuuroplossing toe te voegen.

- 1 Bepaal welke ladingen (gehele getallen) aan koper moeten worden toegekend in de genoemde supergeleider.
- 2 Geef de reactievergelijkingen voor:
 - de thermische ontleding van bariumoxalaat tot zijn oxide
 - de thermische ontleding van barium-, yttrium- en koper(II)nitraat tot de de respectievelijke oxiden.
- 3 Bepaal of de oxalaatconcentratie in een 0,1 M oxaalzuuroplossing voldoende is voor het ontstaan van een neerslag onder ideale omstandigheden.

N.B. De verdunningen door het mengen mogen worden verwaarloosd.

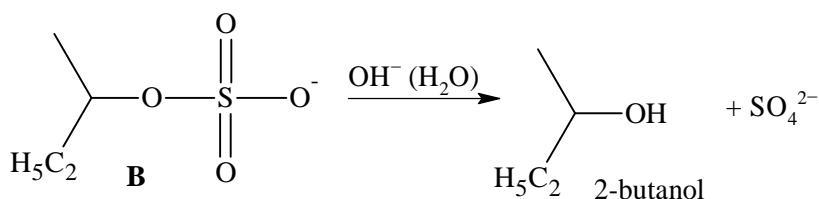
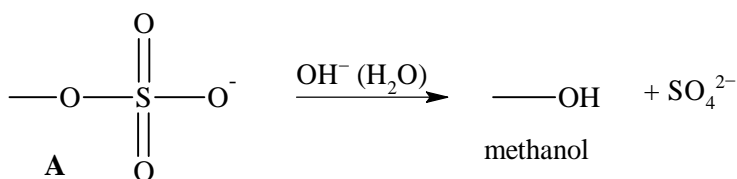
Het oplosbaarheidsproduct van bariumoxalaat is $K_s = 10^{-6,8}$.

De pK_{z1} en de pK_{z2} van oxaalzuur zijn respectievelijk 1,2 en 4,3.

Opgave 2

De opheldering van een reactiemechanisme is een moeilijk probleem, hetgeen bijvoorbeeld getoond wordt met het volgende geval:

A en B reageren beide in een verdunde natriumhydroxide-oplossing tot de corresponderende alcoholen:



De reactiesnelheidvergelijking voor A is: $s = k \cdot [\text{A}][\text{OH}^-]$

en voor B is: $s = k \cdot [\text{B}]$

- 4 Stel een mechanisme voor de reactie van A voor, overeenkomend met de reactiesnelheidvergelijking.
- 5 Doe hetzelfde voor B.

Tijdens de reactie van B constateert men een inversie van configuratie.

- 6 Tracht de schijnbare tegenspraak tussen snelheidsvergelijking en stereospecificiteit te verklaren met behulp van het reactiemechanisme.
- 7 Is A reactiever dan B, of is het juist omgekeerd? Licht toe!

Opgave 3

De verdelingswet van Nernst : $K = \frac{c_1}{c_2}$ geldt alleen als de moleculen van de opgeloste stoffen in beide

oplosmiddelen zich in dezelfde toestand bevinden polaire moleculen, zoals benzeencarbonzuur associëren echter in apolaire oplosmiddelen. De berekening van de associatiegraad n (=het aantal moleculen dat aan elkaar koppelt) is mogelijk door gebruik te maken van een verdelingsevenwicht. Na een analyse van de verdeling van benzeencarbonzuur over een waterfase (conc. = c_1) en een benzeenfase (conc. = c_2) werd het volgende gevonden.

$c_1 \cdot 10^3$ (mol dm ⁻³)	$\frac{c_1}{c_2}$
8,0	0,9313
16,00	0,4700
23,70	0,3000

- 8 Geef de reactievergelijking voor het associatieevenwicht van benzeencarbonzuur. Stel hierbij het aantal aan elkaar gekoppelde moleculen gelijk aan n .
- 9 Druk de evenwichtsconstante K uit in c_1 , c_2 en n . Bereken de associatiegraad van benzeencarbonzuur in benzeen aan de hand van de tabel.
- 10 Geef nu de gecorrigeerde verdelingswet (volgens Nernst) voor de verdeling van benzeencarbonzuur over de water- en benzeenfase.

Ga er van uit dat de associatiegraad van benzeen overeenkomt met de bij 7 gevonden uitkomst.

Opgave 4

Eiwitten bestaan uit een of meer polypeptideketens, die opgebouwd zijn uit α -aminozuren aaneengeregen door peptidebindingen.

Afhankelijk van de pH vormen aminozuren anionen, kationen of neutrale bipolaire moleculen (tweeling- of zwitterionen). Men kan nu een mengsel van aminozuren chromatografisch scheiden.

- 11 Een mengsel van 6 aminozuren (Lys, Arg, Glu, Tyr, Asp, Ala) moet worden gescheiden op een anionenwisselaar. In welke volgorde komen de aminozuren onder uit de kolom, als de ionenwisselaar wordt geëluëerd met bufferoplossingen waarvan de pH geleidelijk daalt van 10 tot 1?
- 12 Een mengsel van 3 peptiden (Lys-Gly-Ala-Gly ; His-Gly-Ala-Glu ; en Glu-Gly-Ala-Glu) moet worden gescheiden op een anionenwisselaar. In welke volgorde verschijnen de peptiden onder uit de kolom wanneer de kolom wordt geëluëerd met bufferoplossingen waarvan de pH geleidelijk daalt van 10 tot 1?

Er bestaan verschillende methoden voor het onderzoek van de volgorde van aminozuren in polypeptiden. De polypeptideketens, die geanalyseerd moeten worden, worden meestal gesplitst in kleinere brokstukken m.b.v. specifieke enzymen zoals bijv. trypsine.

- 13 1. Welke specifieke splitsing wordt door trypsine bewerkstelligd?

2. Welke fragmenten ontstaan er door inwerking van trypsine op:

- I. Lys-Asp-Gly-Ala-Ala-Glu-Ser-Gly
- II. Ala-Ala-His-Arg-Glu-Lys-Phe-Ile
- III. Tyr-Cys-Lys-Ala-Arg-Arg-Gly
- IV. Phe-Glu-Ser-Ala-Gly

Een methode, door Sanger ontwikkeld, geeft opheldering over de volgorde van aminozuren door gebruik te maken van 2,4-dinitrofluorbenzeen. De volgende peptiden laat men met dit reagens reageren en de peptidebindingen worden vervolgens gehydrolyseerd met 6 M HCl.

- I. Ala-Ala-His-Arg
- II. Gly-Lys
- III. Phe-Ile
- IV. Tyr-Cys-Lys.

- 14 1. Met welke karakteristieke groep van een peptide reageert 2,4-dinitrofluorbenzeen?
2. Welke 2,4-dinitrofenylaminozuren ontstaan er dan?

Opgave 5

De oxiden van koper en zilver, respectievelijk CuO en Ag₂O zijn stabiel bij kamertemperatuur. Bij hogere temperaturen worden zij in lucht (zuurstofgehalte is 20%) onstabiel.

- 15 Bereken de minimumtemperatuur waarbij CuO in lucht begint te ontleden. Doe dat ook voor Ag₂O.

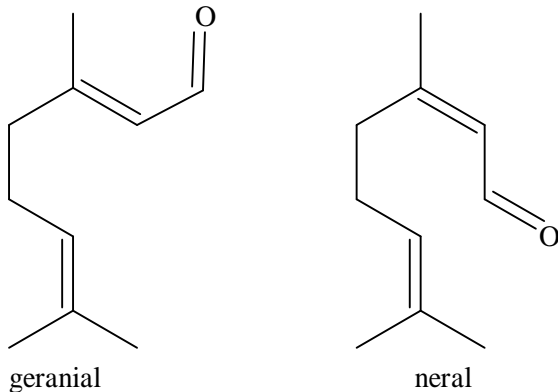
Je kunt daarbij gebruik maken van de vormingsenthalpieën en vormingsentropieën van de oxiden bij standaarddruk. Veronderstel voorts dat deze waarden temperatuur onafhankelijk zijn.
N.B. Druk de evenwichtsconstante uit in partiaaldrukken.

	ΔH (kJ mol ⁻¹)	S (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
CuO	-155	-92
Ag ₂ O	-31	-66

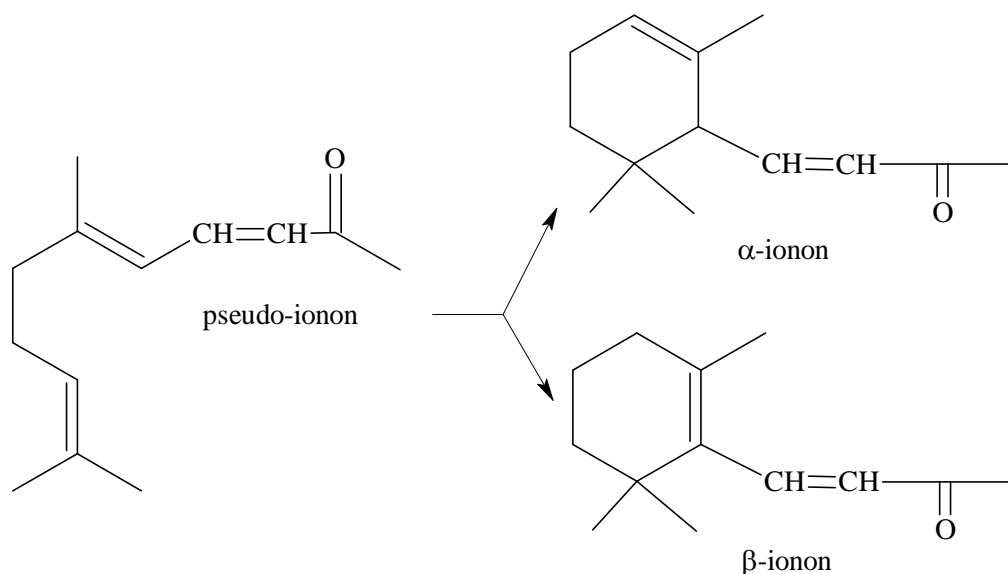
De waarde van de gasconstante bedraagt $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Opgave 6

Citral is een mengsel van twee stereo-isomere, onverzadigde terpeenaldehyden, geranial en neral. Beide isomeren hebben een citroenachtige geur.



In alkalisch (=basisch) milieu reageert geranial met aceton, waarbij pseudo-ionon ontstaat. Dit product ondergaat in zwak zuur milieu een ringsluiting waarbij een mengsel van α - en β -ionon wordt gevormd; in hoofdzaak β -ionon. Dit mengsel ruikt naar viooltjes.



- 16 1. Wat voor soort stereo-isomerie treedt hier op bij het paar geranial/neral?
 2. Benoem de isomeren.
- 17 Bij welke van de hiervoor getekende verbindingen treden enantiomeren op?
- 18 1. Geef de vergelijking voor de reactie van geranial met aceton, waarbij pseudo-ionon ontstaat (in structuurformules)
 2. Wat voor een type reactie is dat?
 3. Welke reactiepartner wordt door de katalysator geactiveerd? Geef het mechanisme.
- 19 Geef het mechanisme van de zuur gekatalyseerde reactie van pseudo-ionon naar het α - β -iononmengsel (Dus de reactie waarbij door ringsluiting een C-C binding ontstaat). Licht toe waarom via protonafplitsing in hoofdzaak β -ionon ontstaat.
- N.B. In dit mechanisme komen twee reactieve carbokationen voor.

■ Opgave 7

Glycineesters hydrolyseren, volgens de vergelijking:
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Toevoeging van NaOH verhoogt de reactiesnelheid aanzienlijk. Deze hydrolyse wordt bestudeerd door het meten van de elektrische geleidbaarheid van de oplossing. Gegeven een oplossing van de glycine-ester en NaOH bij 35°C. De concentratie van de ester: $[\text{Glycineester}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. De concentratie van de loog: $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. De volgende meetresultaten worden verkregen:

geleidbaarheid G $10^3 (\Omega^{-1})$	tijd t (min.)
0,90	0,0
0,80	2,0
0,76	3,8
0,70	8,5
0,68	11,4
0,65	19,5
0,60	∞

- 20 Bepaal langs grafische weg hoeveel tijd verloopt van het begin tot het moment waarop de helft heeft gereageerd.

We willen nagaan of de hydrolyse onder toevoeging van NaOH sneller verloopt vanwege:

- 1) de katalytische activiteit van de OH^- ionen , of
 2) reactie met het reagens OH^- ion.
- 21 Leid daartoe eerst de reactiesnelheidsvergelijkingen af voor de gevallen 1) en 2).
- 22 Onderzoek vervolgens grafisch –met behulp van de geleidbaarheid die tijdafhankelijk is– of de reactie van de eerste of de tweede orde is.
- Integreer daartoe eerst de twee snelheidsvergelijkingen.
- 23 Bepaal de waarde van de reactiesnelheidsconstante uit de gevonden tijd (van vraag 20) en uit het antwoord op vraag 22.

■ Opgave 8

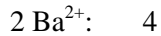
Lipiden (vetten) vormen een chemisch gezien nogal heterogene verzameling van verbindingen, echter met overeenkomsten in fysisch-chemische eigenschappen. Ze zijn bijv. onoplosbaar in water en oplosbaar in apolaire oplosmiddelen. Vetten dienen als energiebron, als langtermijn voedselreserve en zijn in het bijzonder van belang als bestanddeel van membranen.

Neutrale vetten (de triglyceriden) zijn opgebouwd uit glycerol en vetzuren. Vetzuren worden in de cel opgebouwd door een multi-enzym systeem uit acetyl- coenzym A en weer afgebroken tot acyl-coenzym A door β -oxidatie.

- 24 Welke van de volgende groepen is hydrofoob?
- $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- 25 Welk type verbinding ontstaat er bij de additie van water aan $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$?
- 26 Completeer de volgende reactievergelijking van de β -oxidatie van de vetzuren met een even aantal C-atomen: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} + \dots \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots + \text{CH}_3\text{COOH} + \dots \text{H}_2$
- 27 Bij de volledige afbraak van één mol palmitinezuur worden 8 mol acetylcoenzym A gevormd.
- Hoeveel mol FADH_2 en $\text{NADH} + \text{H}^+$ ontstaan bij deze afbraak?
 - Hoeveel mol ATP worden bijgevolg door de ademhalingsketen geleverd?
- 28 Hoeveel mol ATP (netto balans) worden er gevormd bij volledige oxidatie van 1 mol palmitinezuur met betrekking tot de citroenzuurcyclus en de ademhalingsketen?
- 29 Hoeveel mol $\text{NADPH} + \text{H}^+$ zijn er nodig voor de biosynthese van 1 mol palmitinezuur uit 8 mol acetyl-coenzym A?

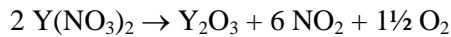
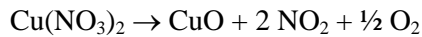
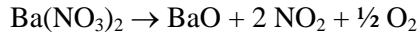
Opgave 1

- 30 totaal negatieve lading in $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ waarin $0 < x < 1$ moet liggen tussen: $12 < \text{lading} < 14$



$$\Rightarrow 3 \text{ Cu}: 5 < \text{lading} < 7 \Rightarrow \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{3+}$$

- 31 $\text{BaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$



- 32 Neerslag als $[\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > K_s = 10^{-6,8}$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > 10^{-5,8}$$

$$K_{z1} \gg K_{z2} \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 0; [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_{z2} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 10^{-4,3} \cdot \frac{1}{1} > 10^{-5,8} \Rightarrow \text{neerslag.}$$

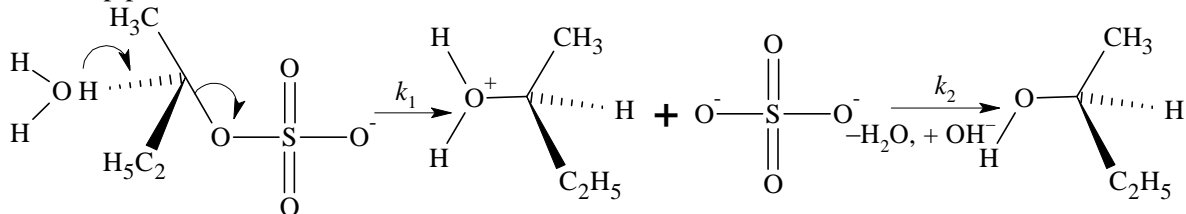
Opgave 2

- 33 snelheidsvergelijking van de 2^e orde \Rightarrow bimoleculaire snelheidsbepalende stap $\Rightarrow \text{S}_{\text{N}}2$

- 34 1^e orde \Rightarrow unimoleculaire stap $\Rightarrow \text{S}_{\text{N}}1$

- 35 Bij $\text{S}_{\text{N}}1$ ontstaat vlak carbokation zodat je racemisatie verwacht.

Een verklaring kan zijn dat het oplosmiddel met de zwavelzure ester reageert volgens $\text{S}_{\text{N}}2$, waarna het proton onttrokken wordt met OH^- . De 1^e stap is snelheidsbepalend. Door de grote overmaat H_2O is deze stap pseudo 1^e orde.



- 36 B reageert met het zwak nucleofiele deeltje H_2O en is dus reactiever dan A.

Opgave 3

- 37 $n \text{ (water)} \rightleftharpoons (\text{benzeen})_n$

(water) (benzeen)

$$K = \frac{c^n (\text{water})}{c (\text{benzeen})} = \frac{c_1^n}{c_2}$$

- 38 $\log K = n \log c_1 - \log c_2$

$$c_2 = \frac{c_1}{c_1/c_2}$$

$$\log K = n \log 16,00 \cdot 10^{-3} - \log 34,04 \cdot 10^{-3}$$

$$\log K = n \log 8,00 \cdot 10^{-3} - \log 8,59 \cdot 10^{-3} -$$

$$n(\log 16,00 \cdot 10^{-3} - \log 8,00 \cdot 10^{-3}) = \log 34,04 \cdot 10^{-3} - \log 8,59 \cdot 10^{-3}$$

$$n \log 2 = \log 3,96 \Rightarrow n = 1,99$$

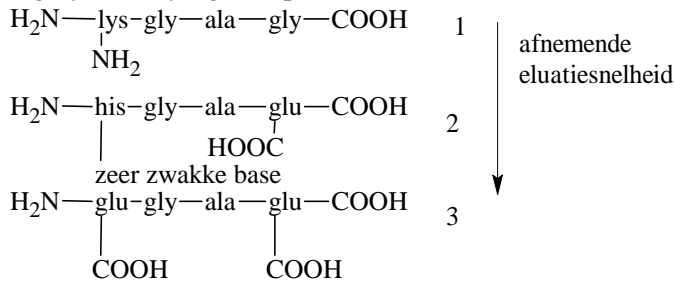
c_1	$c_2 \cdot 10^3$
8,00	8,59
16,00	34,04
23,70	79,00

$$\square 39 \quad K = \frac{c_1^2}{c_2}$$

■ Opgave 4

- 40 Bij een aminozuurwisselaar loopt het meest basische (positieve) aminozuur het snelst door de kolom \Rightarrow

arg, lys, ala, tyr, glu, asp



aminozuur	I.E.P.
lys	9,6
arg	11,2
glu	3,2
tyr	5,7
asp	2,8
ala	6,0

- 41

- 42 1. Trypsine splitst peptidebinding met carbonyl afkomstig van lys, arg (= basisch aminozuur) behalve wanneer lys of arg eindstandig is.

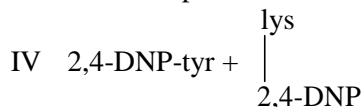
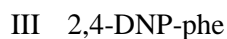
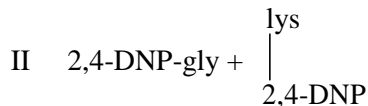
2. I lys-asp-gly-ala-ala-glu-ser-gly

II ala-ala-his-arg glu-lys phe-ile

III tyr-cys-lys ala-arg arg gly

IV phe-ala-glu-ser-ala-gly

- 43 1. 2,4-dinitrofluorbenzeen reageert met vrije NH_2 -groepen



■ Opgave 5

- 44 $\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\text{Cu(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuO(s)} \quad K = \frac{1}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_o}\right)^{1/2}} = \left(\frac{p_o}{p_{\text{O}_2}}\right)^{1/2}$$

$$\ln \left(\frac{1}{0,2}\right)^{1/2} = \frac{1}{2} \ln 5,0 = \frac{155 \cdot 10^3}{8,3144 \cdot T} - \frac{92}{8,3144} = 1571 \text{ K}$$

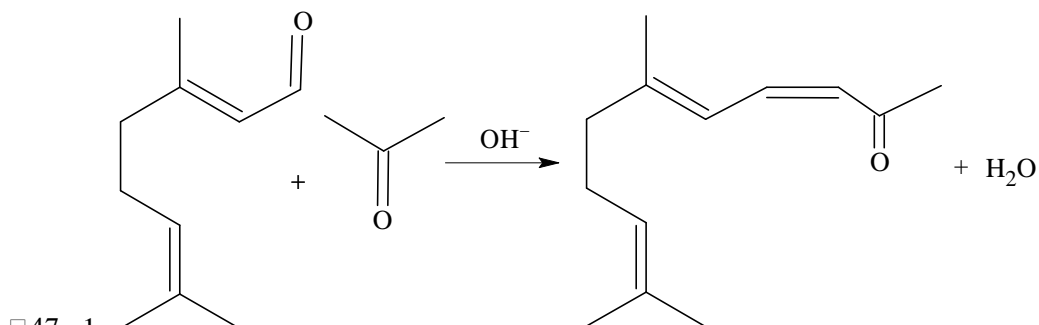
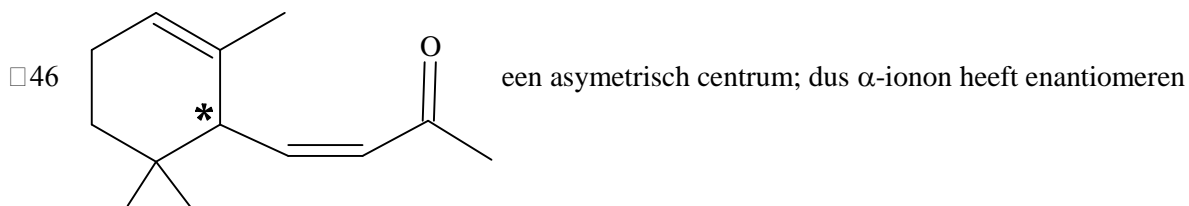
$$2 \text{Ag(s)} + \text{O}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O(s)} \quad K = \left(\frac{p_o}{p_{\text{O}_2}}\right)^1 = 5,0$$

$$\ln 5,0 = \frac{1}{8,3144} \left(\frac{31 \cdot 10^3}{T} - 66 \right) \Rightarrow T = \frac{31 \cdot 10^3}{9,547 \cdot 8,3144} \Rightarrow T = 391 \text{ K}$$

Opgave 6

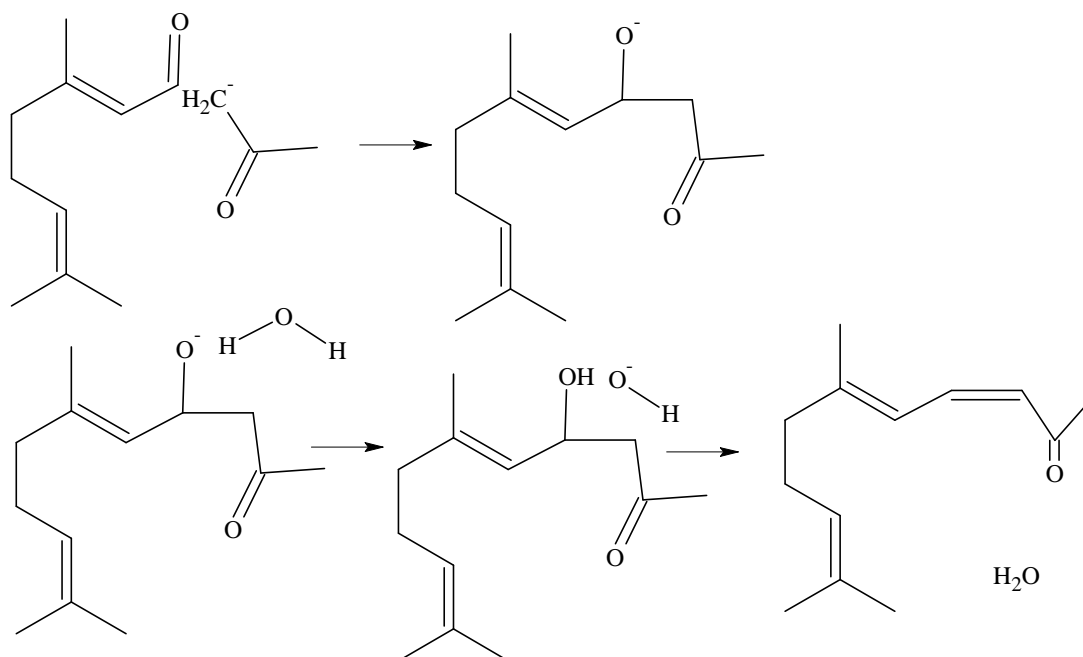
□45 1. *cis-trans*-isomerie

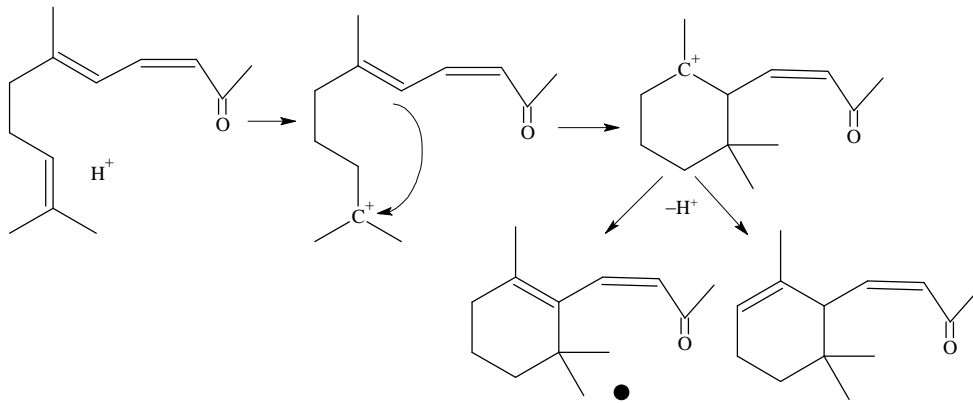
2. In geranial zitten de langste koolstofketens aan de C-atomen van de dubbele binding *trans* t.o.v. elkaar, dus: geranial *trans*
neral *cis*



2. aldolcondensatie (+ eliminatie van H₂O)

3. Propanon wordt geactiveerd: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2^- + \text{H}_2\text{O}$





□48

• is stabielier vanwege geconjugeerde dubbele bindingen \Rightarrow voorkeurreactie.

Opgave 7

□49 Gedurende de reactie verandert de geleidbaarheid met $0,70 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. De helft van deze verandering wordt bereikt bij een geleidbaarheid van $0,75 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. Grafisch interpoleren levert dan een halveringstijd $t_{1/2} = 3,9$ min

□50 met kat: 1^e orde $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \frac{-d[A]}{[A]} = k dt \Rightarrow -\ln [A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = kt \Big|_0^t$

$$-\ln [A] + \ln [A]_0 = kt$$

$$[A] = a(G - G_\infty)$$

$$-\ln (G - G_\infty) = kt + \ln (G_0 - G_\infty)$$

$$s = -\frac{d(\text{gly-ester})}{dt} = k[\text{gly-ester}]$$

□51 zonder kat: 2^e orde $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ (gelijke beginconc.) $\Rightarrow \frac{-d[A]}{[A]^2} = k dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^{[A]} = kt \Big|_0^t$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$[A] = a(G - G_\infty)$$

$$\frac{1}{a(G - G_\infty)} - \frac{1}{a(G_0 - G_\infty)} = kt \text{ ofwel:}$$

$$\frac{1}{(G - G_\infty)} = akt + \frac{1}{(G_0 - G_\infty)}$$

$$s = -\frac{d(\text{gly-ester})}{dt} = k[\text{gly-ester}]^2 \text{ of}$$

$$k[\text{OH}^-]^2$$

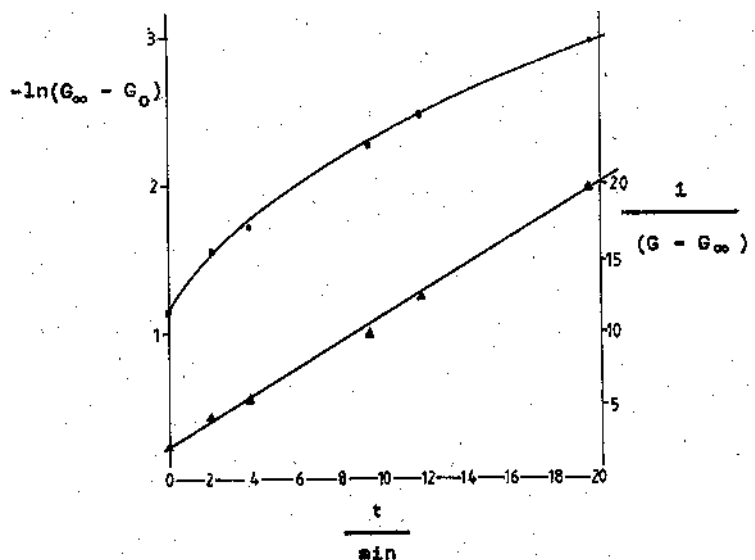
Zie grafiek $-\ln (G - G_\infty)$ vs t is geen

rechte en $\frac{1}{(G - G_\infty)}$ vs t is wel een

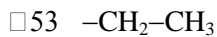
rechte \Rightarrow 2^e orde

□52 2^e orde $\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow$

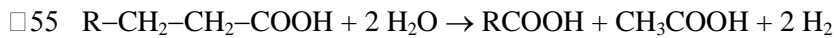
$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{1/2}[A]_0} = \frac{1}{3,9 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 103 \frac{\text{L}}{\text{mol min}}$$



■ Opgave 8



□54 alcohol, alkanol (hydroxyverbinding)



□56 1. palmitinezuur = C_{16} -zuur $\Rightarrow 7 \times$ vetzuurspiraal $\Rightarrow 7 \text{ mol FADH}_2 + 7 \text{ mol(NADH} + \text{H}^+)$

2. ademhalingsketen: $7 \text{ FADH}_2 \hat{=} 7 \cdot 2 = 14 \text{ ATP}$

$7 (\text{NADH} + \text{H}^+) \hat{=} 7 \cdot 3 = \underline{21 \text{ ATP}} \quad +$

$35 \text{ ATP} \hat{=} 35 \sim \text{P}$

$\underline{1 \text{ ATP} \hat{=} 2 \sim \text{P}} \quad -$

$34 \text{ mol ATP} \hat{=} 33 \sim \text{P}$

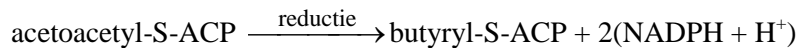
□57 $8 \text{ acetyl CoA} \rightarrow \text{CO}_2 \hat{=} 8(3(\text{NADH} + \text{H}^+) + \text{FADH}_2 + \text{GTP})$

$\hat{=} 8(9 \sim \text{P} + 2 \sim \text{P} + 1 \sim \text{P}) = 96 \sim \text{P}$

ademhalingsketen (zie □56 2.) $33 \sim \text{P}$

totaal: $129 \sim \text{P}$ (of 130 ATP)

□58 $\text{acetyl-S-ACP} + \text{malonyl-S-ACP} \rightarrow \text{acetoacetyl-S-ACP}$, géén $\text{NADPH} + \text{H}^+$ nodig



$7 \times$ doorlopen $\Rightarrow 7 \cdot 2 = 14 (\text{NADPH} + \text{H}^+)$

n.b. ACP = acylcarrierproteïne

Gehouden op donderdag 15 juni 1989 van 8.15 u tot 12.15 u aan de Rijksuniversiteit Groningen

Deel II PRACTICUM

Inleiding

Na synthese van het dubbelzout van ammoniumnikkelsulfaat en de zuivering ervan, volgt een bepaling van het nikkelgehalte. Dit gebeurt met een complexometrische titratie. Van deze titratie bepaal je de stoichiometrie door middel van een colorimetrisch experiment.

Voor de bepaling van het nikkelgehalte gebruik je niet het door jezelf bereide dubbelzout, maar een monster dat de zaalassistent aan je geeft.

Hier kun je alvast mee beginnen tijdens de synthese + zuivering van je eigen dubbelzout.

Gebruik voor de verwerking van de resultaten het bijgeleverde antwoordformulier.

Synthese

Voorschrift:

Los 5,6 gram $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ op in zo weinig mogelijk water. Eventueel licht verwarmen. Doe hetzelfde met 2,6 gram $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Meng beide oplossingen en roer goed.

Zet het mengsel op een rustige plaats weg en laat het dubbelzout uitkristalliseren.

Filtreer de kristallen over een büchnertrechter af en was met een weinig koud water. De kristallen mogen niet al te lang blootgesteld worden aan de lucht, aangezien de kans op verweren vrij groot is.

Opmerking:

Als naast het groene dubbelzout een wit zout uitkristalliseert, dan kan dit witte zout weer in oplossing gebracht worden met een klein beetje water.

Bepaling van de stoichiometrie van het complex

Benodigheden colorimeter + 12 buisjes maatpipet

kleurfilter no. 6

oplossingen van complexerend agens en nikkelsulfaatoplossing waarvan de concentratie nauwkeurig bepaald is.

Uitvoering

Bereid met behulp van deze oplossingen en met behulp van een maatpipet een serie oplossingen van Ni^{2+} + complexerend agens.

Zorg ervoor dat het mol % nikkelsulfaat in deze oplossingen oploopt van 0 tot 100. Stel de nulstand (extinctie 0) van de colorimeter in met behulp van het oplosmiddel (water).

Bepaal achtereenvolgens de extinctie van de bereide oplossingen.

Vermeld je meetresultaten in de tabel op het antwoordformulier; teken de bijbehorende grafiek en bepaal de stoichiometrie van het complex.

Beantwoord ook de vragen.

Haal vervolgens het voorschrift van de complexometrische bepaling van het nikkelgehalte bij de zaalassistent.

Complexometrische bepaling van het nikkelgehalte

Literatuur:

A.I. Vogel: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3d ed, London, 1961: pag. 435.

De nikkelionen worden direct met een Na_2EDTA -oplossing getitreerd bij een $\text{pH} = 10$ en met murexide als indicator.

Reagentia

Na₂EDTA-oplossing; ca. 0,02. M (gesteld)

Ammonia (geconcentreerd)

Murexide (nb. 0,1 g murexide fijnwrijven met 10 g A.R. KNO₃ (of NaCl)

Ammoniumchloride-oplossing (1 M)

Uitgangsstof

Ga uit van een oplossing die ca.2,5 mg Ni per mL oplossing bevat. (formule dubbelzout:

(NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6 H₂O)

Werkwijze:

Pipetteer 10,00 mL van de nikkeloplossing in een erlenmeyer van 100 mL.

Voeg eerst 4 ml 1 M NH₄Cl-opl. toe. Voeg dan 20 mg murexide toe. Als de pH kleiner is dan 7 (de indicator is dan oranjegeel), druppel dan zo lang geconcentreerde ammonia toe tot de kleur van de oplossing naar geel omslaat. Titreer met de gestelde 0,02 M Na₂EDTA-oplossing tot bijna aan het eindpunt. Als de kleur, doordat de pH gedaald is, weer in oranje overgaat, dan moet nog wat geconcentreerde ammonia toegedruppeld worden en verder getitreerd worden. Maak kort voor het eindpunt van de titratie de oplossing sterk alkalisch door 5 mL gec. ammonia toe te voegen en titreer van geel naar blauwviolet. Voer een duplobepaling uit.

Geef de berekening van het nikkelgehalte in massa% in het monster op het antwoordformulier en beantwoord de daar gestelde vraag.

Opmerking

Verwarm eventueel tot ca. 50°C om de vrij langzame vorming van het Ni-EDTA-complex te versnellen; in verband met de ontleding van de indicator moet deze vlak voor het titreren worden toegevoegd.

DEEL II PRACTICUM antwoordformulier

NAAM

A STOICHIOMETRIE

a. Tabel

NiSO ₄ - gehalte in mol%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
extinctie											

b. Grafiek

c. Molverhouding

Ni²⁺ : complexerend agens = ... : ...

d. Vragen

d 1. Hoe kun je experimenteel nagaan welk kleurenfilter je moet gebruiken bij deze bepaling?

d 2. Geef aan hoe je zonder een experiment te doen (zie d 1.) kunt voorspellen welk filter geschikt is voor deze nikkelbepaling.

Antwoord d 1:

Antwoord d 2:

B. SYNTHESE

a. Opbrengst:

gram

massa%

(massapercentage t.o.v. de
theoretische opbrengst)

Berekening massa%

C. COMPLEXOMETRIE

ingewogen: (massa)

opgelost in:(volume)

a. Buretstanden

-

Titratie	1	2
eindstand		
beginstand		
toegevoegd		
gemiddeld toegevoegd:		

b. Nikkelgehalte: massa%
Berekening massa%:

c. Vraag

Geef een suggestie + korte beschrijving voor respectievelijk een kwantitatieve NH_4^+ -, een SO_4^{2-} - en een H_2O -bepaling van dit dubbelzout.

Antwoord

c 1. NH_4^+ -bepaling

c 2. SO_4^{2-} -bepaling

c 3. H_2O - bepaling