

NATIONALE CHEMIEOLYMPIADE

THEORIETOETS

DSM Research Geleen

woensdag 24 juni 1993

- Deze theorietoets bestaat uit 26 vragen
- De tijdsduur van de theorietoets is maximaal 4 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen:
 - elektronisch rekenapparaat
 - BINAS tabellenboek
 - lineaal
- In de kantlijn is vóór elke vraag het aantal punten vermeld dat een juist antwoord op die vraag oplevert
- Maak een kantlijn op elk antwoordblad ongeveer 3 cm vanaf linkerkant
- Elke opgave op een nieuw antwoordblad beginnen
- Antwoordblad éézijdig beschrijven. Werk netjes. Onduidelijk leesbaar is fout.

Opgave 1

De primaire structuur (de opeenvolging van aminozuren) van een eiwit kan men bepalen met behulp van enzymatische en chemische afbraak. Daarbij verkrijgt men peptiden van verschillende lengte die elkaar overlappen. Deze peptiden worden gescheiden. Daarna onderzoekt men karakteristieke eigenschappen van deze peptiden zoals aanwezige ladingen, iso-elektrisch punt, extinctie e.d. Tijdens de opheldering van de primaire structuur van een flavoproteïne-oxidase door prof. Ronchi van de universiteit van Milaan werden meerdere peptiden geïsoleerd. Deze opgave gaat over één van deze peptiden. Van dit peptide werd met behulp van verdere afbraak de aminozuurvolgorde bepaald. Daarbij werden de volgende gegevens verkregen:

- I Volledige hydrolyse in zuur milieu (6 M HCl-oplossing) bij 110 °C levert 2 Glu, 2 Lys, 1 Phe. Uit spectrometrische analyse volgt ook de aanwezigheid van 1 Trp in dit peptide.
- II Behandeling met chymotrypsine levert 3 peptiden: een daarvan bevat alleen maar Phe, een tweede alleen maar Lys en de derde bevatte alle overige aminozuren.
- III Behandeling met trypsin levert 2 peptiden: één met Glu, Trp, Phe en Lys en de andere met Glu en Lys.

3 p ○ 1 Leid uit deze gegevens de primaire structuur van dit peptide af.

Behandeling van het peptide met Edmanreagens geeft PTH-Gln. Verder leidden de onderzoekers af dat de nettolading van een molecuul van dit peptide +2 was bij pH = 7.

2 p ○ 2 Geef een verklaring voor het ontstaan van PTH-Gln na behandeling met Edman reagens (aanwijzing: men bepaalt de aminozuursamenstelling altijd na behandeling met zuur).

2 p ○ 3 Leid af dat de nettolading van een molecuul van dit peptide +2 zal zijn bij pH = 7.

4 p ○ 4 Geef de structuurformule van PITC (fenylothiocynaat) en van PTH-Gln (fenthiohydantoïne-glutamine).

2 p ○ 5 Welke aminozuren in dit peptide leveren de grootste bijdrage aan de optische absorptie bij 280 nm?

Opgave 2

Bij de elektrofile additie van broom aan *E*-3-fenylpropeenzuur (*E*-kaneelzuur) ontstaat 2,3-dibroom-3-fenylpropanzuur. Er ontstaat maar één van de twee mogelijke enantiomerenparen.

- 4 p ○ 6 Geef de ruimtelijke structuurformules van dit enantiomerenpaar en leg uit waarom alleen dit paar ontstaat.
- 2 p ○ 7 Is dit enantiomerenpaar *erythro* of *threo*? Geef een verklaring voor je antwoord.
Het additieproduct 2,3-dibroom-3-fenylpropanzuur kan eliminatiereacties ondergaan. De aard van de eliminatie hangt af van het gebruikte oplosmiddel en de gebruikte base. Reactie met base onder sterk alkalische omstandigheden (geconcentreerd natronloog) verloopt stereospecifiek en levert daardoor slechts één product. Dit reactieproduct geeft in het IR-spectrum een sterke C=O rekabsorptie.
- 2 p ○ 8 Geef de ruimtelijke structuurformule van dit reactieproduct. Volgens welk mechanisme verloopt deze eliminatie?

In het oplosmiddel aceton met een zwakke base is de eliminatie ook stereospecifiek, maar het reactieproduct laat geen C=O rekvibratie zien.

- 2 p ○ 9 Geef de ruimtelijke structuurformule van dit reactieproduct. Volgens welk mechanisme verloopt deze eliminatie?

In het oplosmiddel water zonder base (of met carbonaat als base) verkrijgt men twee producten in ongeveer gelijke hoeveelheden, allebei zonder C=O rekvibratie.

- 2 p ○ 10 Welke producten verkrijgt men hier en volgens welk mechanisme verloopt deze eliminatie?

Opgave 3

Een mengsel van waterstof en lucht wordt tot ontbranding gebracht. In bijgaande tabel staan enkele thermodynamische gegevens van de bij deze reactie betrokken stoffen.

stof	gemiddelde waarde van de warmtecapaciteit (soortelijke warmte) van het gas (bij constante druk) C_p in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O_2	40
N_2	33
H_2	30
H_2O	41

vormingsenthalpie van $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ bij 298 K is: $-242,00 \text{ kJ mol}^{-1}$
samenstelling lucht: 20 vol% O_2 en 80 vol% N_2

- 2 p ○ 11 Bereken de samenstelling in molfracties van het mengsel dat na afloop van een verbranding met een drievoudige overmaat lucht (dus 200% meer lucht dan stoichiometrisch vereist is) over is. Neem aan dat de verbrandingsreactie volledig verloopt, en dat alleen het waterstof reageert.
- 3 p ○ 12 Bereken de temperatuur die bij deze verbranding bereikt kan worden. De begintemperatuur is 298 K. Neem aan dat deze verbrandingsreactie adiabatisch verloopt.

Men maakt massaspectra van een mengsel van drie verbindingen A, B en C en ook van de afzonderlijke verbindingen. In onderstaande tabel staan de m/e waarde, het relatieve voorkomen (verhouding tot de hoogste piek die in het betreffende massaspectrum voorkomt; die hoogste piek wordt gesteld op 100%) en de responsfactor RF. De RF geeft voor elke verbinding de hoogte van een piek per eenheid van druk in de ionenbron.

m/e	A	B	C	mengsel
67	100	26,7	6,1	65,3
84	0,0	21,0	0,0	28,6
97	19,1	8,6	72,6	100
105	25,5	37,6	32,3	93,3
RF	0,35	0,84	0,98	

3 pt \odot 13 Bereken de samenstelling van het mengsel in mol%.

■ Opgave 5

De meeste heterogene reacties verlopen tussen twee moleculen A en B die aan een actief oppervlak geadsorbeerd zijn op twee naburige plaatsen. De snelheid van zo'n reactie is evenredig met de waarschijnlijkheid dat A en B op naburige plaatsen geadsorbeerd worden en deze is op haar beurt weer afhankelijk van de fracties van het oppervlak dat bedekt is door A en B (θ_A resp. θ_B):

$$v = k \theta_A \theta_B$$

De fracties van het oppervlak bedekt door A en B wordt gegeven door:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

Hierin zijn p_A en p_B de partiële drukken van A en B en K_A en K_B de evenwichtsconstanten voor de adsorptie van A en B.

1 p \odot 14 Druk de reactiesnelheid v uit in k , p_A , p_B , K_A en K_B .

Deze uitdrukking kun je vereenvoudigen in geval de reactiesnelheden slechts van de druk van één van de reactanten afhankelijk is (de druk van de andere reactant houdt men constant).

2 p \odot 15 Geef deze vereenvoudigde uitdrukking en leid af, dat de reactiesnelheid terugvalt wanneer de druk van één van beide reactanten sterk toeneemt (terwijl de andere constant blijft).

1 p \odot 16 Geef een fysische verklaring voor deze terugval.

Indien de drukken p_A en p_B voldoende laag zijn, kunnen de termen $K_A p_A$ en $K_B p_B$ verwaarloosd worden ten opzichte van 1.

2 p \odot 17 Hoe groot is in dat geval de orde van de reactie?

Onder bepaalde omstandigheden is de reactiesnelheid tussen koolstofmonoxide en zuurstof op een kwartsoppervlak recht evenredig met de druk van zuurstof en omgekeerd evenredig met die van koolstofmonoxide.

1 p \odot 18 Welke stof, zuurstof of koolstofmonoxide, wordt het sterkst geadsorbeerd?

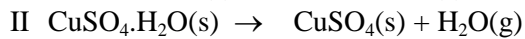
2 p \odot 19 Hoe kun je de in vraag 14 verkregen uitdrukking vereenvoudigen om dit experimentele gedrag te beschrijven?

Onder dezelfde omstandigheden als bij vraag 18 stopt men bij 60 °C een monster kwarts, 10 g zuurstof en 5,0 g koolstofmonoxide in een vat met een volume van 5,0 l.

- 2 p ○ 20 Hoeveel g zuurstof moet toegevoegd worden aan het vat om de reactiesnelheid te verdubbelen, in het geval de evenwichtsconstante van de adsorptie van koolstofmonoxide 100 maal zo groot is als die van zuurstof?
- 2 p ○ 21 Hoeveel g zuurstof moet toegevoegd worden om hetzelfde resultaat te bereiken bij halvering van het volume van het vat?

■ Opgave 6

Als men koper(II)sulfaat-pentahydraat bij atmosferische druk verwarmt verliest het in twee stappen zijn kristalwater.



De standaard vormingsenthalpieën van betrokken stoffen zijn:

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta H^\circ_{\text{vorming}}$ (kJ mol ⁻¹)	-2279,7	-1085,8	-771,4	-241,8

- 2 p ○ 22 Bereken het aantal vrijheidsgraden van de evenwichten die behoren bij reactie I en II.
- 2 p ○ 23 Is het thermodynamisch mogelijk dat de drie vaste fasen en de gasfase tegelijkertijd aanwezig zijn? Licht je antwoord toe.
- 5 p ○ 24 Leid af dat voor evenwicht I geldt:

$$\frac{d(\ln p_{\text{H}_2\text{O}})}{dT} = \frac{\Delta_{\text{I}} H^\circ / RT^2}{4}$$

Leid voor evenwicht II een analoge uitdrukking af voor $\frac{d(\ln p_{\text{H}_2\text{O}})}{dT}$

Bereken voor beide evenwichten de waarde van $\frac{d(\ln p_{\text{H}_2\text{O}})}{dT}$

- 2 p ○ 25 Schets een fase-diagram voor koper(II)sulfaat en zijn hydraten waarin $p_{\text{H}_2\text{O}}$ is uitgezet tegen T . Geef daarbij in elk gebied de bijbehorende fase aan.
- 3 p ○ 26 Geef in het diagram met een horizontale stippellijn waar het niveau van 1 atm. ongeveer zou moeten liggen. Geef een verklaring voor je antwoord.

Nationale Chemieolympiade

Correctievoorschrift Theorietoets

DSM Research Geleen

woensdag 23 juni 1993

De maximumscore voor dit werk bedraagt **60** punten

Bij de correctie van het werk moet van bijgaand antwoordmodel worden gebruik gemaakt. Daarnaast dienen de algemene regels zoals die bij correctievoorschriften voor het CSE worden verstrekt, te worden aangehouden

■ Opgave 1

○1 **Maximumscore 3**

- conclusie uit I dat een peptidemolecuul 2 Glu, 2 Lys 1 Phe en 1 Trp bevat en conclusie uit II dat het peptide een Trp–Phe–Lys–COOH uiteinde heeft (want chymotrypsine knipt, vanaf NH₂-uiteinde, na zijgroep met aromaat).
- conclusie uit III dat het peptide een H₂N–Glu–Lys uiteinde heeft, (want trypsine knipt, vanaf –NH₂-uiteinde, na positief geladen zijgroep, en dat het andere gedeelte dus Glu, Trp, Phe en Lys bevat).
- juiste volgorde aminozuren is: H₂N–Glu–Lys–Glu–Trp–Phe–Lys–COOH

○2 **Maximumscore 2**

Het peptidemolecuul moet vóór behandeling met zuur Gln in plaats van Glu bevat hebben; door de behandeling met zuur is Gln omgezet in Glu.

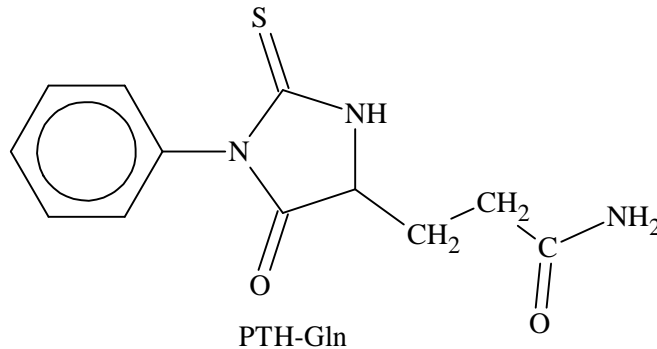
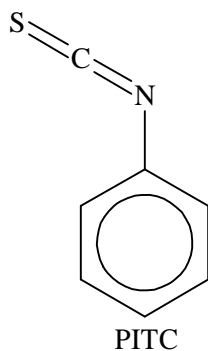
○3 **Maximumscore 2**

Verklaring voor lading +2 is,

- dat bij pH = 7 het tweede Glu ook Gln is en
- dat beide Lys-staarten geprotoneerd zijn.

1
1

○4 **Maximumscore 4**



juiste structuurformule PITC

2

- juiste structuurformule PTH–Gln

2

○5 **Maximumscore 2**

Trp en Phe (waarvan Trp de grootste bijdrage levert).

- Trp
- Phe

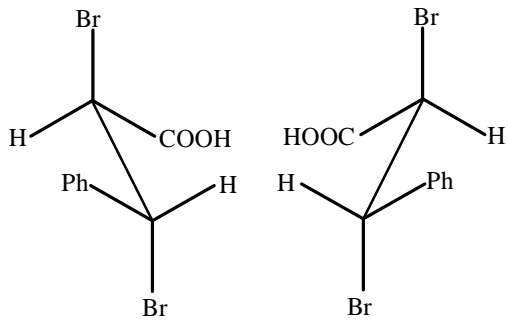
1
1

Opmerking:

Indien naast Trp en of Phe andere aminozuren zijn genoemd, één punt aftrekken per ten onrechte genoemd aminozuur.

■ Opgave 2

○6 **Maximumscore 4**



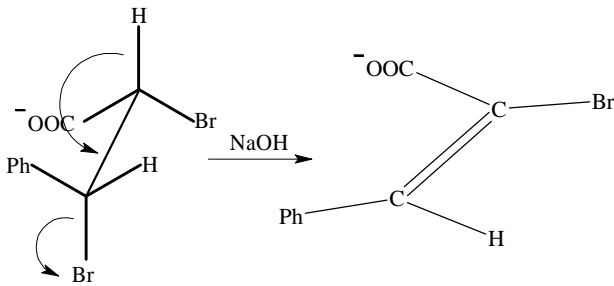
- juiste structuurformules 2
- uitleg gebaseerd op feit dat elektrofile additie van broom *anti* plaatsvindt (eventueel met bromoniumion om dit te verklaren), en bijvoorbeeld met tekening *anti*additie aan *E*-kaneelzuur toegelicht. 2

○7 **Maximumscore 2**

- 'definitie' *threo/erythro* aan de hand van bijvoorbeeld een Fisherprojectie. 1
- 1. conclusie dat de configuratie van het enantiomerenpaar *erythro* is. 1

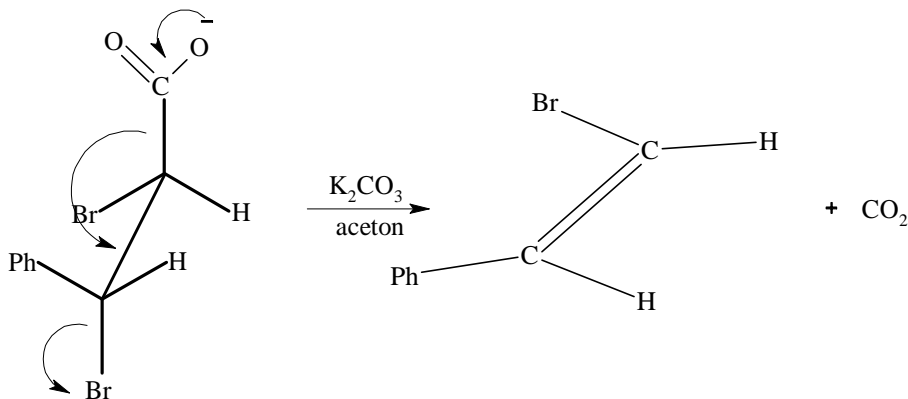
○8 **Maximumscore 2**

- reactieproduct met propenzuurskelet 1
- mechanisme met *anti*-eliminatie van HBr 1



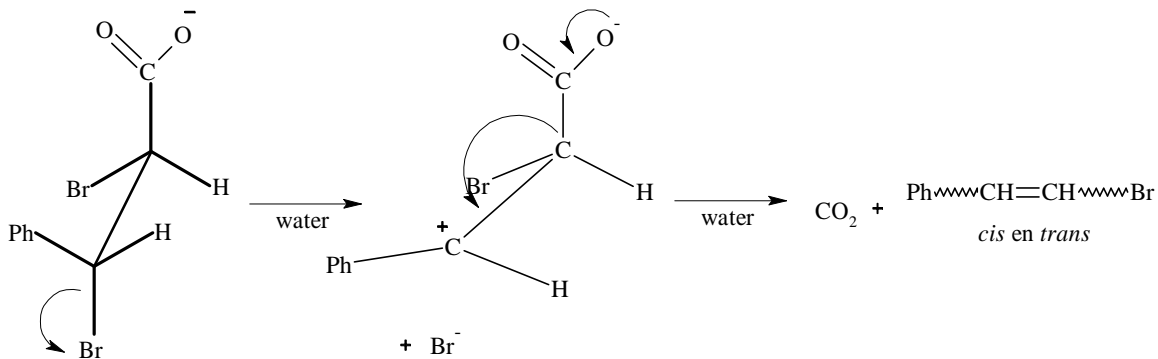
○9 **Maximumscore 2**

- conclusie dat geen COOH-groep meer aanwezig is, en dus reactieproduct met etheenskelet 1
- mechanisme met *anti*-eliminatie van Br⁻ en CO₂ in één stap/E₂



◇10 **Maximumscore 2**

- conclusie dat geen COOH-groep meer aanwezig is, en dus reactieproduct met etheenskelet. 1
- mechanisme met eliminatie van Br⁻ en CO₂ (COOH mag ook) via carbonium-ion/E₁. 1



■ Opgave 3

◇11 **Maximumscore 2**

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst molfractie O₂ = 1/8, molfractie N₂ = 6/8, molfractie H₂O = 1/8

- vertaling 200% overmaat in samenstelling mengsel bij begin (H₂ : O₂ = 2 : 3; O₂ : N₂ = 1 : 4, dus H₂ : O₂ : N₂ = 2 : 3 : 12 1
- samenstelling na verbranding O₂ : N₂ : H₂O = 2 : 12 : 2 en omrekening naar molfracties. 1

◇12 **Maximumscore 3**

Het juiste antwoord leidt tot de uitkomst $T = 1165$ K, en moet gebaseerd zijn op het uitgangspunt, dat alle warmte die bij de verbranding ontstaat, wordt gebruikt voor het opwarmen van de reactieproducten van 298 K tot T_x K, gevolgd door een redenering als hieronder is gegeven:

- bij verbranden van 1 mol H₂ komt $242 \cdot 10^3$ J vrij en 1 mol H₂O, 1 mol O₂ en 6 mol N₂ 1
- $\Delta H_{\text{tot}} = \sum n_i C_{p,i} (T_x - 298)$ 1
- uitwerking formule: $242 \cdot 10^3 = 1 \cdot (T - 298) \cdot 41 + 1 \cdot (T - 298) \cdot 40 + 6 \cdot (T - 298) \cdot 33$ 1

■ Opgave 4

◇13 **Maximumscore 3**

Een juiste redenering gaat uit van het berekenen van de bijdragen van A, B en C aan bepaalde pieken in het mengsel, en het daaruit afleiden van de verhoudingen waarin zij aanwezig zijn, en leidt tot de uitkomst 18,4% A, 47,2% B en 34,4% C

- aan piek 84 draagt alleen B bij, dus bijdrage van B aan 67 en 97 is resp. $28,6/21,0 \cdot 26,7$ en $28,6/21,0 \cdot 8,6$ 1
- bijdrage A + C aan piek bij 67 = 65,3 – bijdrage B, en bijdrage A + C aan piek bij 97 = 100 – bijdrage B 1
- berekening afzonderlijke bijdragen A en C en omrekenen van bijdragen A, B, en C naar bijdrage aan totale druk in ionenbron door delen door RF en uitrekenen mol% 1

Opgave 5

◇14 **Maximumscore 1**

$$v = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

◇15 **Maximumscore 2**

- neem aan dat p_B is constant dan:

$$v = A \frac{p_A}{(B + K_A p_A)^2} \text{ waarin } A = kK_A K_B p_B \text{ en } B = 1 + K_B p_B$$

- als p_A erg groot wordt, dan $K_A p_A \gg B$, dus dan geldt voor v :

$$v \approx \frac{A}{K_A^2 p_A}, \text{ waaruit blijkt dat } v \text{ kleiner wordt als } p_A \text{ groter wordt.}$$

◇16 **Maximumscore 1**

Het aantal plaatsen aan het metaaloppervlak dat door B wordt ingenomen wordt verwaarloosbaar klein.

◇17 **Maximumscore 2**

- afleiding voor v : $v \approx kK_A K_B p_A p_B = C p_A p_B$
- conclusie dat reactie dan van de tweede orde is.

◇18 **Maximumscore 1**

Koolstofmonoxide wordt het sterkst geadsorbeerd.

◇19 **Maximumscore 2**

- In dit geval geldt: $K_{CO} p_{CO} \gg K_{O_2} p_{O_2}$ en dan:

$$v = D \frac{p_{CO} p_{O_2}}{(1 + K_{CO} p_{CO})^2}, \text{ waarbij } D = kK_{CO} K_{O_2}$$

- Als $K_{CO} p_{CO} \gg 1$, dan

$$v = D \frac{p_{CO} p_{O_2}}{(1 + K_{CO} p_{CO})^2} = E \frac{p_{O_2}}{p_{CO}}, \text{ waarin } E = \frac{D}{K_{CO}^2}$$

◇20 **Maximumscore 2**

- de reactiesnelheid is evenredig met p_{O_2} dus evenredig met de massa van O_2
- dus de massa moet worden verdubbeld, dus 20 gram O_2

◇21 **Maximumscore 2**

- halvering van het volume heeft hetzelfde effect op p_{O_2} als op p_{CO}
- dus de massa moet worden verdubbeld, dus 20 gram O_2

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

◇22 **Maximumscore 2**

- voor beide evenwichten geldt: $c = 3 - 1 = 2$
- in beide gevallen geldt voor het systeem geldt:
 $f = c - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$

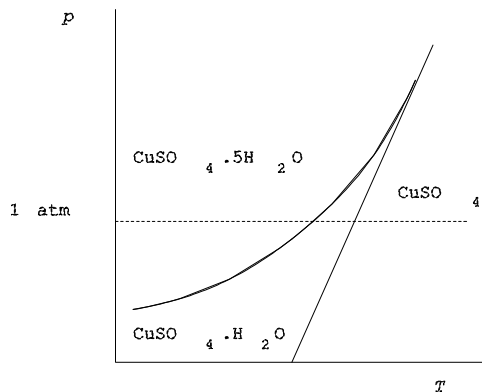
◇23 **Maximumscore 2**

- als alle vier de fasen aanwezig zijn, geldt $c = 4 - 2$, en $f = 2 - 4 + 2 = 0$
- dat betekent dat bij één bepaalde temperatuur en één bepaalde druk een evenwicht kan bestaan tussen de drie vaste fasen en de gasfase.

◇24 **Maximumscore 5**

- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S; \frac{d\Delta \frac{G}{T}}{d\frac{1}{T}} = \Delta H$ 1
- $RT \ln K_{\text{eq}} = -\Delta G; \frac{d \ln K_{\text{eq}}}{d\frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H}{R}; \frac{d \ln K_{\text{eq}}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 1
- $K_{\text{I}} = (p_{\text{H}_2\text{O}})^4; d(\ln K_{\text{I}})/dT = 4 d(\ln p_{\text{H}_2\text{O}})/dT = \Delta_{\text{I}} H^0/RT^2$ 1
- $\Delta_{\text{I}} H^0 = 2279,7 - 1085,8 - 4 \cdot 241,8 = 226,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 1
 en $d(\ln p_{\text{H}_2\text{O}})/dT = \Delta_{\text{I}} H^0/4RT^2 = 56,7 \text{ kJ mol}^{-1}/RT^2$
- voor tweede evenwicht geldt $K_{\text{II}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ 1
 en analoge berekening, leidend tot
 $d(\ln p_{\text{H}_2\text{O}})/dT = \Delta_{\text{II}} H^0/RT^2 = 72,6 \text{ kJ mol}^{-1}/RT^2$

◇25 **Maximumscore 2**



◇26 **Maximumscore 3**

- gegeven is, dat koper(II)sulfaatpentahydraat in twee stappen kristalwater verliest bij atmosferische druk.
- daaruit valt af te leiden dat bij 1 atm. koper(II)sulfaatmonohydraat kan bestaan.
- boven het tripelpunt bestaat deze stof niet, dus tripelpunt hoger dan 1 atm., dus stippellijn onder tripelpunt.

Nationale Chemieolympiade

Practicumtoets

DSM Research Geleen

donderdag 24 juni 1993

Deze practicumtoets bestaat uit 2 experimenten.

De volgorde waarin de experimenten uitgevoerd worden is vrij.

De tijdsduur van deze practicumtoets is maximaal 4 klokuren. Binnen deze tijd moet het toetsformulier zijn ingevuld en ingeleverd.

Benodigde hulpmiddelen:

- rekenapparaat
- roermotor en kookplaat
- liniaal
- glaswerk
- BINAS tabellenboek
- chemicaliën

Het is van belang de tijd zo gunstig mogelijk in te delen.

De resultaten moeten worden vermeld op bijgevoegd toetsformulier.

Alleen deze resultaten tellen mee voor de beoordeling.

De maximumscore voor deze practicumtoets is 40 punten.

(de theorietoets leverde maximaal 60 punten op)

EXPERIMENT 1: BEPALING VAN MAGNESIUM

Inleiding, algemeen

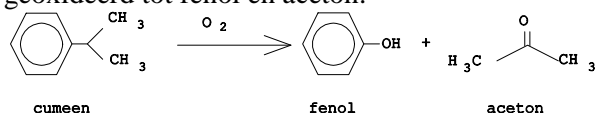
Fenol is een industrieel bulkproduct dat wereldwijd door een groot aantal producenten wordt gemaakt. Per jaar wordt ongeveer 5 miljoen ton fenol geproduceerd voor uiteenlopende toepassingen. De belangrijkste grootschalige toepassingen zijn:

- grondstof voor polycarbonaten
- uitgangsstof voor de productie van nylon-6 (DSM-toepassing)
- grondstof voor de bereiding van harsen.

Verder is er nog een groot aantal kleinschalige toepassingen (bijvoorbeeld als ontsmettingsmiddel en voor de bereiding van aniline).

De meeste producenten gaan voor de bereiding van fenol uit van cumeen.

Cumeen wordt bereid uit benzeen en propene. Vervolgens wordt cumeen met zuurstof uit de lucht geoxideerd tot fenol en aceton.

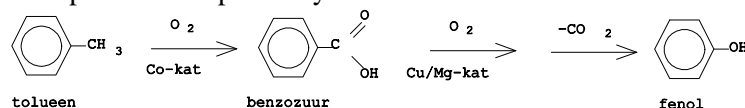


Het voordeel van deze bereidingswijze is de hoge selectiviteit van de oxidatie, waardoor het rendement hoog is.

Het nadeel is dat het bijproduct aceton, dat in equimolaire hoeveelheden gevormd wordt, een krappe verkoopmarkt heeft. In Japan is de afzet ervan zo'n probleem, dat men daar het gevormde aceton met benzeen weer omzet in cumeen.

DSM bereidt, als een van de weinige in de wereld, fenol uit toluen.

Toluene wordt daarbij geoxideerd tot benzoëzuur, dat vervolgens geoxideerd wordt tot fenol met behulp van een koperkatalysator.



Het voordeel van deze bereidingswijze is dat toluene meestal goedkoper is dan benzeen en propene en dat het tussenproduct benzoëzuur in min of meer vrije verhouding tot de geproduceerde fenol verhandeld kan worden (o.a. als natriumbenzoaat voor de frisdrankindustrie).

Het nadeel van deze reactieroute is dat het rendement ervan beduidend lager ligt dan dat van de cumeenroute. Ter verbetering van het oxidatierendement voegt men aan de reactormassa magnesium toe.

Tijdens dit oxidatieproces worden er continu producten en ongewenste bijproducten afgevoerd (de dumpstroom). In die dumpstroom zitten ook kleine hoeveelheden van de katalysator en de co-katalysator. Deze laatste stoffen moeten dus regelmatig aangevuld worden in de reactor. De hoeveelheid die aangevuld moet worden is natuurlijk afhankelijk van de grootte van de dumpstroom en de magnesiumconcentratie daarin.

Eén van de methoden om de magnesiumconcentratie in de dumpstroom te bepalen is een titratie met EDTA.

Inleiding, experiment

Een groot aantal metaalionen, waaronder magnesiumionen, kan worden bepaald door middel van een complexometrische titratie met EDTA (het dinatriumzout van ethaandiaminetetraazijnzuur). De eindpuntbepaling kan visueel gebeuren. EDTA is een meertandig ligand met 6 coördinatieplaatsen. Het vormt een 1:1 complex met Mg²⁺. De indicator is eriochroomzwart T. Deze indicator (lila-rood) vormt ook een complex met EDTA (dat blauw gekleurd is). Dit indicator-EDTA complex is echter minder stabiel dan het magnesium-EDTA complex.

Uitvoering

benodigdheden:

materiaal:		chemicaliën:
buret 50 ml	spuutfles met demiwater	EDTA-oplossing
pipet 25 ml	(roermotor met vlo)	ammonia (25 %)
bekerglas 100 mL (2x)	trechter	eriochroomzwart T
bekerglas 50 mL (2x)	maatcilinder 100 ml	monster Mg^{2+}
roerstaafje	maatcilinder 10 ml	(zoutzuur)

voorbereiding:

druppelpipetje

- Vul een buret met de 0,025 M standaardoplossing EDTA.
- Maak in de zuurkast een bufferoplossing met $pH = 10,6-10,8$ door oplossen van 5 g ammoniumchloride in 25 mL demiwater en 41 mL ammonia (25%). Controleer de pH en corrigeer deze zonodig door toevoegen van zoutzuur of ammonia.
- Weeg ongeveer 500 mg monster nauwkeurig af en breng dit kwantitatief over in een maatkolf van 100 mL. Vul aan met demiwater.

Opmerking: Het monster bestaat voornamelijk uit magnesiumbenzoesaat. Dit is zeer hygroscopisch. Voer de handelingen daarom snel uit!

titratie:

- Pipetteer 25 mL van de oplossing van het monster in een erlenmeyer van 250 mL.
- Voeg aan deze oplossing ongeveer 100 mL water toe.
- Voeg achtereenvolgens 10 mL bufferoplossing en 4 druppels ($\approx 0,2$ ml) eriochroomzwart T-oplossing toe.
- Verdun tot 200 mL met demiwater en titreer met de standaardoplossing totdat de oplossing juist blauw wordt.
- Voer de titratie in duplo uit.
- Vul het gedeelte van het toetsformulier dat behoort bij dit experiment in.

EXPERIMENT 2: SYNTHESE VAN CYCLOHEXANONOXIM.

Inleiding, algemeen

Cyclohexanonoxim is een belangrijk tussenproduct bij de synthese van caprolactam. Caprolactam is op zijn beurt de grondstof voor nylon-6, dat al sinds de tweede wereldoorlog wordt gemaakt. De productie is nu 3 miljoen ton per jaar. Hiervan wordt 80 % als vezelgrondstof gebruikt en 20 % als engineering plastic.

DSM maakt al 50 jaar caprolactam volgens een bereidingswijze in drie stappen.

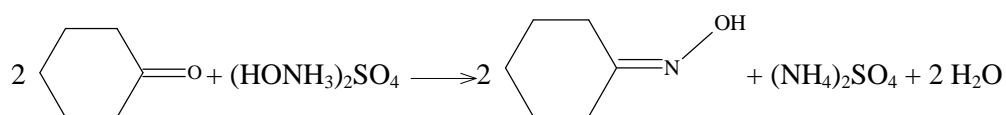
stap 1: Fenol wordt omgezet in cyclohexanon.

stap 2: Cyclohexanon reageert vervolgens met hydroxylammoniumsulfaat (hyamsulfaat) tot een oxim.

stap 3: In dit oxim vindt een intramoleculaire reactie plaats, waarbij het wordt omgezet in caprolactam (een zogenaamde Beckmannomlegging).

Inleiding, experiment

In dit experiment voeren we stap 2 van deze bereidingswijze uit volgens onderstaande reactievergelijking.



Bij de synthese van het oxim is het juist instellen van de pH in het reactiemengsel van groot belang.

Zowel een te hoge als een te lage pH bevorderen het optreden van nevenreacties.

Uitvoering

benodigdheden:

3-halsrondbodempkolf 250 ml
tweespruit + 2 druppeltrechters
kookplaat + bovenroerder
buiskoeler
oliebad (bekerglas met siliconenolie)
afzuigerlenmeyer + veiligheidsgaas
büchnertrechter + afsluitring + rondfilters
maatcilinder 100 ml
bekerglasje 100 ml
erlenmeyer 300 mL + plastic bak (koeling)
spatel, weegschuitje (weegpapiertje)

chemicaliën:

cyclohexanon
hydroxylammoniumsulfaat
ammonia (25 %)
petroleumether 60-80

synthese:

- In een 250 mL rondbodemkolf voorzien van roerder, koeler, thermometer en druppeltrechters wordt 6 g hyamsulfaat in 150 mL demiwater opgelost.
- Deze oplossing wordt verwarmd tot 80 oC.
- Vervolgens worden onder krachtig roeren 6,5 g cyclohexanon (in de 1e druppeltrechter) en 10 g ammonia (25 massa%; in de 2e druppeltrechter) in ongeveer 15 minuten zó toegevoegd dat de pH niet groter wordt dan 5. (Elke minuut controleren met pH□papier).
- Vervolgens 10 minuten laten reageren bij 90 oC.
- De dispersie (suspensie) wordt onder roeren afgekoeld tot kamertemperatuur en het vaste product wordt op een büchnertrechter gescheiden van de waterfase en tweemaal gewassen met 25 mL water en gedroogd door goed af te zuigen.

zuivering:

- Herkristallisatie van het goed gedroogde product vindt plaats in petroleumether.
- Met een büchnertrechter wordt het product weer afgezogen.
- Bepaal de opbrengst.
- Lever het product in een potje in bij de assistent. Vermeld je eigen naam en die van de stof op het etiket.
- De assistent bepaalt de zuiverheid ervan door middel van het smeltpunt.
- Vul het gedeelte van het examenformulier dat behoort bij dit experiment in.

Toetsformulier

Naam:

EXPERIMENT 1: BEPALING VAN MAGNESIUM

Afgewogen hoeveelheid magnesiumbenzoesaat: _____ mg

Titratie: volume EDTA-oplossing: (1) _____ mL

(2) _____ mL

Berekening massapercentage Mg^{2+} (volledige berekening vermelden):

EXPERIMENT 2: SYNTHESE VAN CYCLOHEXANONOXIM

Afgewogen hoeveelheid uitgangsstof: _____ g

pH tijdens toedruppelen, elke minuut noteren:

min	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
pH																					

massa van het product: _____ g

opbrengst in massa% (volledige berekening vermelden):

Zuiverheid (te bepalen door de assistent):