# logoIChODk

# 32e Internationale Chemie Olympiade

# Kopenhagen

# donderdag, 6 juli 2000

**9.30 u – 14.30 u**

# Theorietoets

* Vermeld je naam en studentcode (aangegeven op je plaats) op de juiste plaats op het eerste antwoordblad van elke opgave. Schrijf je code op alle overige bladen.
* Je mag pas beginnen als het **START-**sein is gegeven.
* De theorietoets duurt 5 uur. Binnen die tijd moet je ook je antwoorden op de juiste plaatsen hebben ingevuld. Je moet het werk onmiddellijk beëindigen als het **STOP**-sein wordt gegeven. Bij een uitstel van drie minuten wordt het onderdeel niet meer beoordeeld en krijg je er geen punten meer voor.
* Noteer alle antwoorden op de daarvoor bestemde plaatsen. Gegevens die ergens anders staan worden niet beoordeeld. Schrijf nooit op de achterkant. Vraag de zaalassistent naar extra of vervangende bladen indien nodig.
* Laat de belangrijke stappen van je berekening zien.
* Aan het eind van de toets stop je al je papieren in de verstrekte envelop en plak je deze dicht. Alleen papieren in de gesloten envelop worden beoordeeld.
* Verlaat de examenzaal niet voordat je toestemming krijgt. Je krijgt een ontvangstbewijs voor de gesloten envelop bij het verlaten van de zaal.
* Gebruik alleen de verstrekte zwarte pen en rekenmachine.
* Je krijgt een kopie van het Periodieke Systeem van de Elementen (Merck).
* Deze theorietoets telt 21 pagina’s, inclusief de antwoordblokken.
* Op verzoek kun je een officiële Engelse versie krijgen.

# Bereiding van verbindingen met wondhelende eigenschappen

Shikonin is een rode verbinding aanwezig in de wortels van de plant *Lithospermum erythrorhizon* diein Azie groeit. Extracten van de wortel worden sinds eeuwen gebruikt in de volksgeneeskunde en worden nu nog gebruikt in wondhelende zalven.



**1 punt**

|  |  |
| --- | --- |
| **1-1** Hoeveel stereo-isomeren van Shikonin zijn mogelijk? | 2 |

**1 punt**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1-2** Hebben alle stereo-isomeren van Shikonin hetzelfde smeltpunt? | ja | nee |
| Kruis het juiste antwoord aan (met X). | X |  |

Het volgende reactieschema behoort bij een deel van de bereiding van Shikonin:



**2 punten**

|  |  |
| --- | --- |
| **1-3** Geef de structuurformule van reagens **A**. |  |

**1 punt**

**1-4** Kruis aan wat de IUPAC naam is voor reagens **A**.

2-methyl-2-penteenzuurchloride

1-chloor-4-methyl-3-penteen

4-methyl-3-penteenzuurchloride

4-methyl-3-penteen-1-ol

4,4-dimethyl-3-buteenzuurchloride

**1 punt**

|  |  |
| --- | --- |
| **1-5** Geef de molecuulformule van reagens **C**. | NaBH4  (of LiAlH4; 0,5 pt) |

Om nog geneeskrachtiger verbindingen te verkrijgen worden talrijke analoga van Shikonin bereid. Eén van de reactieschema’s is als volgt:



**2 punten**

|  |  |
| --- | --- |
| **1-6** Geef de structuurformule van verbinding **E**. |  |

**1 punt**

|  |  |
| --- | --- |
| **1-7** Hoeveel stereo-isomeren (indien van toepassing) zijn er van verbinding **E**? | 2 |

Een andere weg om bruikbare Shikonin-analoga te maken gaat als volgt:



**2 punten**

|  |  |
| --- | --- |
| **1-8** Geef de structuurformule van verbinding **F**. |  |

**3 punten**

|  |  |
| --- | --- |
| **1-9** Geef de structuurformule van verbinding **G**. |  |

# De brug tussen Denemarken en Zweden



Op 1 juli 2000 werd de oeververbinding tussen Denemarken en Zweden, die bestaat uit een tunnel en een brug, officieel geopend. Het tunnelgedeelte loopt van Kopenhagen naar een kunstmatig eiland en de brug loopt van dat eiland naar Malmö in Zweden. Voor de constructie zijn voornamelijk beton en staal gebruikt. Deze opgave gaat over de chemische reacties die te maken hebben met de vorming en de afbraak van deze materialen.

Beton wordt gemaakt uit een mengsel van cement, water, zand en kleine steentjes. Cement bestaat voornamelijk uit calciumsilicaten en calciumaluminaten gevormd bij het verhitten en malen van klei en kalksteen. Bij de volgende productiestappen van cement wordt een beetje gips toegevoegd, CaSO4∙2H2O, om het hardingsproces daarna beter te laten verlopen. Als tijdens de laatste stap van de betonproductie de temperatuur te hoog wordt, kan het ongewenste hemihydraat, CaSO4∙½H2O ontstaan. We kijken naar de volgende reactie:

CaSO4∙2H2O(s) → CaSO4∙½H2O(s) + 1½H2O(g)

De volgende thermodynamische grootheden zijn gegeven bij 25 °C en standaarddruk 1,00 bar:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Verbinding | *H*o/kJ mol–1 | *S*o/J K–1 mol–1 |
| CaSO4∙2H2O(s) | –2021,0 | 194,0 |
| CaSO4∙½H2O(s) | –1575,0 | 130,5 |
| H2O(g) | –241,8 | 188,6 |

Gasconstante: *R* = 8,314 J mol–1 K–1 = 0,08314 L bar mol–1 K–1

0 °C = 273,15 K, 1 bar = 105 Pa

**2 punten**

1. Bereken Δ*H*o (in kJ) voor de omzetting van 1,00 kg CaSO4∙2H2O(s) in CaSO4∙½H2O(s). Is deze reactie endotherm of exotherm?

|  |
| --- |
| *H*0 = −1575,0 kJ mol−1 + 1½ (−241,8) kJ mol−1 − (−2021,0 kJ mol−1) = 83,3 kJ mol−1  *n* = *m/M* = 1000 g/172,18 g mol−1 = 5,808 mol  *n* *H*o = 484 kJ  Kruis het juiste antwoord aan.: endotherm  exotherm |

**2 punten**

1. Bereken de druk van waterdamp in bar als zich in een afgesloten vat bij 25 °C een evenwicht heeft ingesteld tussen CaSO4∙2H2O(s) , CaSO4∙½H2O(s) en H2O(g).

|  |
| --- |
| *S*o = 130,5 J K−1 mol−1 + 3/2 ⋅ 188,6 J K−1 mol−1 − 194,0 J K−1 mol−1 = 219,4 J K−1 mol−1  *G*o = *H*o − *T* *S*o = 17886 J mol−1  *G*o = − *RT* ln *K*  *K* = (*p*(H2O))3/2 = 7,35⋅10−4 (druk in bar)  *p*(H2O) = 8,15 ⋅ 10−3 bar |

**2 punten**

1. Bereken de temperatuur waarbij de evenwichtsdruk van water in het systeem beschreven in opgave 2-2 gelijk is aan 1,00 bar. Neem hierbij aan dat *H*o en *S*o temperatuuronafhankelijk zijn.

|  |
| --- |
| *p*(H2O) = 1,00 bar levert *K* = 1,00 en *G*o = − *RT* ln *K* = 0  *G*o = *H*o − *T* *S*o  0 = 83300 J K−1 − *T* ⋅ 219,4 J K−1 mol−1  *T* = 380 K of 107 °C |

Corrosie van metalen berust op redoxreacties. Dit geldt ook voor de vorming van roest op metaaloppervlakken. De halfreacties bij het begin van het proces worden meestal als volgt weergegeven:

(1) Fe(s) → Fe2+(aq) + 2e–

(2) O2(g) + 2H2O(l) + 4e– → 4OH–(aq)

Wij maken een elektrochemische cel waarin deze halfreacties plaatsvinden. De temperatuur is 25 ºC. De cel kan weergegeven worden met het volgende celdiagram:

Fe(s) ⏐ Fe2+(aq) ⏐⏐ OH–(aq), O2(g) ⏐ Pt(s)

Standaard elektrodepotentialen (bij 25 ºC):

Fe2+(aq) + 2e– → Fe(s) *E*o = – 0.44 V  
O2(g) + 2H2O(l) + 4e– → 4OH–(aq) *E*o = 0.40 V  
Nernstfactor: *R T* ln10 / *F* = 0,05916 volt (bij 25 ºC)

Faradayconstante: *F* = 96485 C mol–1

**1 punt**

1. Bereken de standaardelektrodepotentiaal, *E*o, bij 25 ºC.

|  |
| --- |
| *E*o(cel) = *E*o(ox) − *E*o(red) = 0,40 V − (−0,44 V) = 0,84 V |

**1 punt**

1. Geef de vergelijking van de totaalreactie bij stroomlevering onder standaardomstandigheden.

|  |
| --- |
| oxidatie vindt plaats aan de negatieve halfcel links  linkerhelft: 2 Fe → 2 Fe2+ + 4 e− (vermenigvuldigd met 2)  rechterhelft: O2 + 2 H2O + 4 e− → 4 OH−  totaal: 2 Fe + O2 + 2 H2O → 2 Fe2+ + 4 OH− |

**2 punten**

1. Bereken de evenwichtsconstante van deze totaalreactie bij 25 °C .

|  |
| --- |
| *K* = [Fe2+]2 [OH−]4 / *p*(O2) (concentratie in mol L−1 en druk in bar)  *G*o = − *n F E*o(cel) = −*R T* ln *K*  *K* = 6,2⋅1056 (M6 bar−1) |

Men laat de hiervoor beschreven reactie gedurende 24 uur onder standaardomstandigheden verlopen. De stroomsterkte heeft een constante waarde van 0,12 A.

**2 punten**

1. Bereken hoeveel gram Fe na 24 uur is omgezet in Fe2+. Je mag er van uit gaan dat zuurstof en water in overmaat aanwezig zijn.

|  |
| --- |
| *Q* = *I t* = 0,12 A ⋅ 24 ⋅ 60 ⋅ 60 s = 10 368 C.  *n*(e−) = *Q / F* = 10 368 C / (96 485 C mol−1) = 0,1075 mol  *m*(Fe) = *n*(Fe) *M* (Fe) = ½ ⋅ 0,1075 mol ⋅ 55,85 g mol−1 = 3,0 g |

**2 punten**

1. Bereken de potentiaal *E* van de cel bij 25 °C onder de volgende omstandigheden:  
   [Fe2+] = 0,015 m, pHrechter halfcel = 9,00; *p*(O2) = 0,700 bar.

|  |
| --- |
| (conc. in M en druk in bar)  pH = 9,00 betekent [H+] = 1,0⋅10−9 M en [OH−] = 1,0⋅10−5 M  = 0,84 V −  = 1,19 V |

# Bioanorganische Chemie

Het complex *cis*-diamminedichloroplatinum(II) heeft een vlakke vieromringing. Het is een belangrijk geneesmiddel voor de behandeling van sommige soorten kanker.

**1 punt**

1. Geef de ruimtelijke structuurformules van *cis*- and *trans*-diamminedichloroplatina(II) en geef elke structuur met *cis* or *trans* aan.





Een aantal ionaire verbindingen heeft ook de verhoudingsformule Pt(NH3)2Cl2.

**4 punten**

1. Geef molecuulformules voor alle mogelijke ionaire verbindingen die voldoen aan de volgende voorwaarden: elke verbinding
2. heeft verhoudingsformule Pt(NH3)2Cl2,
3. elk anion en kation is samengesteld uit een afzonderlijke, enkelvoudige platina(II)complex met een vlakke vieromringing,
4. bevat slechts één soort kation en één soort anion.

[Pt(NH3)4][PtCl4]

[Pt(NH3)3Cl][Pt(NH3)Cl3]

[Pt(NH3)3Cl]2[PtCl4]

[Pt(NH3)4][Pt(NH3)Cl3]2

Uit je antwoord moet duidelijk de samenstelling van elk platina(II)complex-deeltje in elke verbinding blijken.

**1 punt**

1. Hoeveel 5d electronen heeft het platinum(II)-ion?

|  |
| --- |
| 8 |

Het energie-opsplitsingsdiagram van de valentie d-orbitalen voor een complex met een vlakke vieromringing kun je afgeleid denken uit dat van een octaëdrisch complex: de metaal-ligand interacties veroorzaakt door de twee liganden met een oriëntatie langs de *z*-as zijn dan verdwenen, terwijl de bindingen naar de vier overgebleven liganden (met oriëntatie langs de *x*- and *y*-as) sterker worden.

**2 punten**

1. Welke van de vijf 5d orbitalen krijgen in het algemene geval van een Pt(II) complex met een vlakke vier-omringing de hoogste energie (*i.e.* heeft de minste neiging om met elektronen bezet te worden)?

|  |
| --- |
| : in een complex met vlakke vieromringing vallen de vier ligandatomen op de *x*- en *y*-as samen met de lobben van dit orbitaal. Als dit orbitaal gevuld is, zou de elektronendichtheid hier het hoogst zijn. |

Serum transferrine (afgekort: Tf) is een enkelvoudig proteïne. Het heeft als hoofdfunctie in het menselijke lichaam het transport van ijzer(III). Elk transferrinemolecuul kan maximaal twee ijzer(III)-ionen binden. Deze binding verloopt onder biologische omstandigheden (neem aan dat de temperatuur 25 °C is) met de stapsgewijze bindingsconstanten *K*1 and *K*2 volgens de totaalreacties:

FeIII + Tf  (FeIII)Tf *K*1 = 4,7 ⋅1020

FeIII + (FeIII)Tf  (FeIII)2Tf *K*2 = 2,4 ⋅1019

In het di-ijzer proteïne, (FeIII)2Tf, worden de twee ijzer(III)-ionen gebonden op twee gelijke, maar niet-identieke paatsen, en de twee mogelijke mono-ijzerproteïneproducten, (FeIII)Tf, kunnen genoteerd worden als {FeIII.Tf} and {Tf.FeIII}. Bij evenwicht wordt de verhouding tussen deze producten gegeven door de constante *K* = {Tf.FeIII}][{FeIII.Tf}]1 = 5,9.

**4 punten**

1. Bereken de waarden van de beide constanten *K*1= [{FeIII.Tf}][FeIII]1[Tf]1 en *K*1= [{Tf.FeIII}][FeIII]1[Tf]1, behorend bij de vorming van de beide mono-ijzervarianten van transferrine.

|  |
| --- |
| De concentratie van de mono-ijzervormen van transferrine is  [(FeIII)Tf] = [{FeIII ⋅ Tf}] + [{Tf ⋅ FeIII}]    =  6,8⋅1019 M−1 |
| =  (4,7 − 0,68)⋅1020 M−1 =  4,0⋅1020 M−1 |

**4 punten**

1. Bereken de waarden van de beide constanten *K*2= [(FeIII)2Tf][FeIII]1[{FeIII.Tf}]1 en *K*2= [(FeIII)2Tf][FeIII]1[{Tf.FeIII}]1, behorend bij de vorming van di-ijzertransferrine uit elk van beide mono-ijzervarianten.

|  |
| --- |
| =  =  1,7⋅1020 M−1 |
| =  2,8⋅1019 M−1 |

Op elke bindingsplaats wordt het gebonden ijzer(III)-ion omgeven door zes donoratomen van verschillende liganden. Zo coördineren twee zuurstofatomen van een carbonaat-anion aan het metaal. De volgende aminozuur-zijketens van de primaire structuur van het proteïne coördineren ook aan het ijzer(III) ion, elk met één mogelijk donoratoom: een aspartaat-, een histidine- en twee tyrosineresidu’s.

**2 punten**

1. Geef het totale aantal zuurstof donoratomen dat een ijzer(III) ion met een 6‑omringing in transferrine omgeeft?

|  |
| --- |
| 5 (= 2 (CO32−) + 1 (Asp(O−)) + 2 (2 x Tyr(O−)) |

# Een natuurlijke verbinding

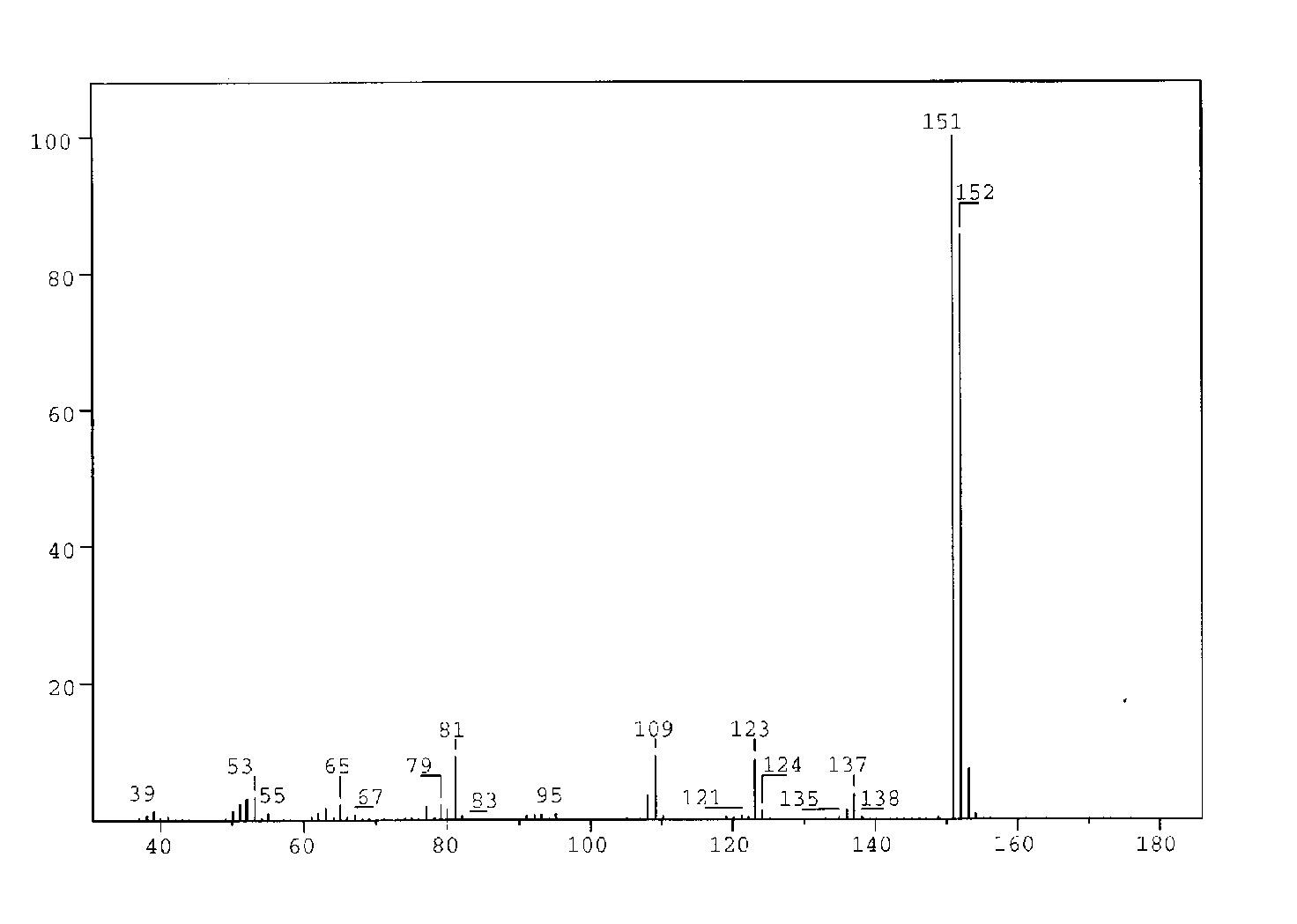
Een natuurlijke verbinding **A** bevat slechts C, H en O met de volgende elementsamenstelling in massaprocent:

C: 63,2 %, H: 5,3%, O: 31,5%.

**1 punt**

1. Bereken de verhoudingsformule van verbinding **A**.

|  |
| --- |
| C8H8O3 |



Figuur 1

Figuur 1 geeft het massaspectrum van verbinding **A**.

**1 punt**

Geef de molecuulformule van verbinding **A**?

|  |
| --- |
| C8H8O3 |

Een oplossing van **A** in ether wordt geschud met een oplossing van NaOH in water. Dan blijft geen **A** over in de etherfase.

Een andere oplossing van **A** in ether wordt geschud met een oplossing van NaHCO3 in water. **A** blijft dan in de etherfase.

**1 punt**

1. Tot welke van de volgende klassen verbindingen behoort **A** volgens deze experimenten? Kruis aan (met een X).

Alcohol  fenol  aldehyd  keton

zuur  ester  ether

Verbinding **A** geeft met Tollens’ reagens (Ag(NH3)2+) een zilverspiegel.

**1 punt**

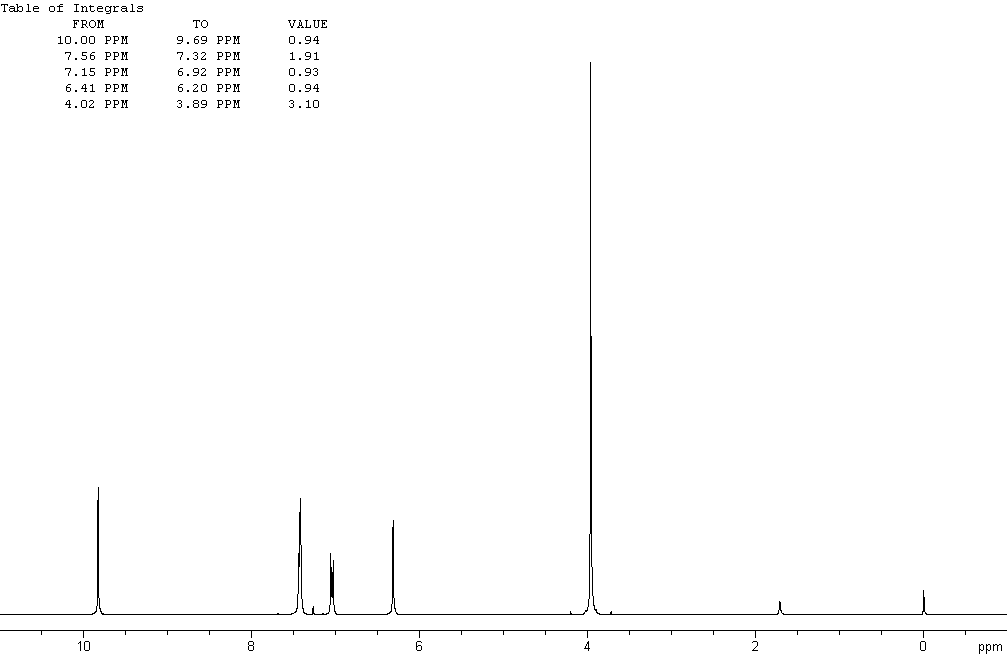
1. Welke van de volgende karakteristieke groepen in **A** wordt hiermee aangetoond?  
   Kruis aan.

hydroxygroep van een alcohol  hydroxygroep van een fenol

carbonylgroep van een aldehyd  carbonylgroep van een keton

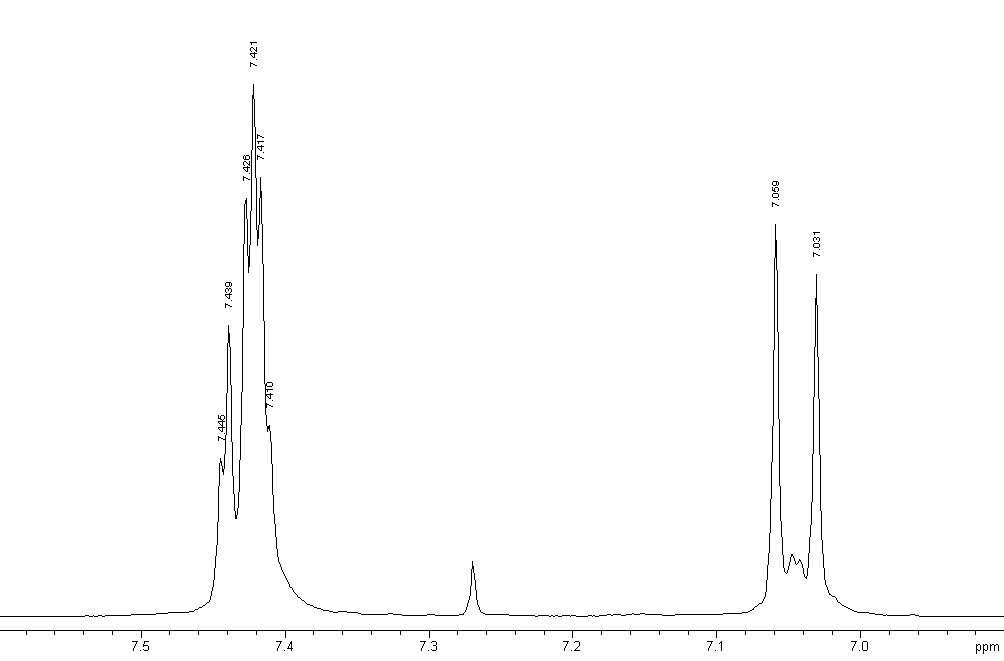
carboxylgroep  estergroep

alkoxygroep van een ether

**Figuur 2a**

Figuur 2a geeft het 1H NMR spectrum van verbinding **A** opgenomen bij 300 MHz (oplosmiddel CDCl3 (7,27 ppm), referentie tetramethylsilane). De signalen bij 3,9; 6,3 en 9,8 ppm zijn singulets. Figuur 2b is een uitvergroting van het gebied 6,9 –7,6 ppm.

Zie tabel 1 voor enkele chemische verschuivingen en spin-spinkoppelingsconstanten. Zie pagina 15.



### Figuur 2b

Het signaal bij 6,3 ppm verdwijnt bij toevoeging van een druppel D2O.

**1 punt**

1. Kruis aan op welke van de volgende zaken dit wijst.

Uitwisseling van koolstofgebonden waterstof

Uitwisseling van zuurstofgebonden waterstof

Verdunningseffect

Hydrolyse

Hetzelfde signaal verschuift naar lagere ppm-waarde bij verdunning met CDCl3.

**2 punten**

1. Waarop wijst dit?  
   Geef de juiste opmerkingen aan (meer dan een).

Toename waterstofbruggen

Afname waterstofbruggen

Intermoleculaire waterstofbruggen

Intramoleculaire waterstofbruggen

Geen waterstofbruggen

**4 punten**

1. Geef op grond van de boven gegeven informatie de vier mogelijke structuurformules van verbinding **A**.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |

**1 punt**

1. Geef de structuurformules voor de verloren fragmenten behorend bij de pieken 137 en 123 (*m/z*) in het massaspectrum.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| CH3 |  | HC=O |

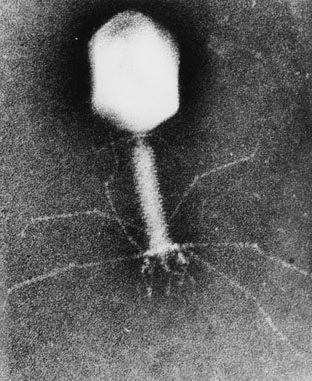
**1 punt**

1. Geef de formules van de twee isomeren die een lagere p*K*z -waarde hebben dan de andere.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Tabel 1**  **1H Chemische Verschuiving ** | | |
| **Waterstofatomen gebonden aan koolstof** | | |
| *Methyl* | CH3–C–  CH3–C=O–  CH3–O–R  CH3–OCOR | 0,9 – 1,6 ppm  2,0 – 2,4 ppm  3,3 – 3,8 ppm  3,7 – 4,0 ppm |
| *Methyleen* | CH2–C–  CH2–C=O–  CH2–OR  CH2–OCOR | 1,4 – 2,7 ppm  2,2 – 2,9 ppm  3,4 – 4,1 ppm  4,3 – 4,4 ppm |
| *Methyn* | CH– | 1,5 – 5,0 ppm  afhankelijk van de substituënten, Over het algemeen hoger dan voor methyl en methyleen |
| *Alkenen* |  | 4,0 - 7,3 ppm  afhankelijk van de substituënt |
| *Aldehyden* | RCH=O | 9,0 – 10,0 ppm |
| **Waterstofatomen gebonden aan zuurstof** | | |
| *Alcoholen* | ROH | 0,5 -5,0 ppm |
| *Fenolen* | ArOH | 4,0 - 7,0 ppm |
| *Carbonzuren* | RCOOH | 10,0 - 13,0 ppm |
| **Enkele spin-spin koppelingsconstanten** | | |
| *Alkanen*  (vrije rotatie) | H-C-C-H vicinaal | 6 - 8 Hz |
| *Alkenen* | *trans*  *cis*  geminaal | 11 - 18 Hz  6 - 12 Hz  0 - 3 Hz |
| *Aromaten* | ortho  meta  para | 6 - 10 Hz  1 – 4 Hz  0 – 2 Hz |

# Eiwit en DNA



DNA is opgebouwd uit 2’-deoxy-nucleotiden waaraan de basen adenine (A), guanine (G), cytosine (C) and thymine (T) gebonden zijn. De molaire massa van de 2’-deoxy-nucleotide-5’-trifosfaten is gegeven in tabel 2:

|  |  |
| --- | --- |
| **Tabel 2**  **dNTP** | **molaire massa /g mol–1** |
| dATP | 487 |
| dGTP | 503 |
| dCTP | 464 |
| dTTP | 478 |

**2 punten**

1. Bereken de molaire massa van een dubbelstrengs DNA-fragment, dat bestaat uit 1000 base paren met een uniforme verdeling van de vier basen.

|  |
| --- |
| gemiddelde massa dNTP = 483 g mol−1; *M*(HP2O72−) = 175 g mol−1;  1000 basenparen dubbelstrengs DNA  *M*(DNA) = ((483 −175) ⋅ 2 ⋅ 1000 + 2 ⋅ 175) g mol−1 = 616350 g mol−1 |

Dit DNA-fragment kan gëisoleerd en vervolgens gekloond worden gebruik makend van de PCR methode (polymerase chain reaction), waarbij een, niet warmtegevoelig, DNA‑polymerase-enzym het aantal moleculen van een bepaald stukje DNA in een cyclisch proces vermenigvuldigt. Onder optimale omstandigheden wordt het aantal dubbelstrengs DNA-kopiën elke cyclus twee maal zo groot.

Gebruik makend van de PCR-methode laat je één dubbelstrengs DNA- fragment 30 maal een cyclus doorlopen.

**2 punten**

1. Bereken hoe groot ongeveer de massa is van het DNA dat bij dit experiment ontstaat.

|  |
| --- |
| 230 kopieën = 1073741824 kopieën  totale massa DNA: *m*(DNA) = 1073741824 / *N*A ⋅ 616350 g mol−1 = 1,1 ng |

Het enzym - polynucleotide kinase (PNK) van bacteriofaag T4 (zie foto) katalyseert de overdracht van de terminale fosfaatgroep van ATP (-orthofosfaat) naar de 5'-hydroxyl-uiteinden van ribo- en deoxyribonucleotides:



PNK wordt veel gebruikt om DNA op de 5’-positie te labelen met de radioactieve fosfor- isotoop 32P. Hierbij wordt ATP gebruikt, waarin de -P (het buitenste fosforatoom) wordt vervangen door 32P. De hoeveelheid 32P en daarmee dus de hoeveelheid gelabelde DNA kan worden gemeten..

10 µL van een oplossing die dubbelstrengs DNA bevat wordt voor100% gelabeld met [‑32P]ATPdoor PNK. De specifieke activiteit van het [-32P]ATP was 37 dagen geleden 10 Ci/mmol of 370 ⋅ 109 Bq/mmol. 32P is een -straler en heeft een halveringstijd van 14,2 dagen. Het gelabelde DNA zendt nu 40000 -deeltjes per seconde uit.

**2 punten**

1. Bereken de DNA concentratie in deze oplossing.

|  |
| --- |
| *A* = *A*oe−*kt* en  Dit komt overeen met  pmol 5’-32P-DNA = 658 pmol 5’-32P-DNA  Omdat het volume van het gelabelde DNA 10 L is, is de concentratie dus ongeveer 66 M |

In een experiment waarbij PNK geïncubeerd wordt met [-32P]ATP en enkelstrengs DNA, kan de reactie gevolgd worden door het gelabelde DNA te isoleren en de -activiteit te meten.

Op deze manier werd gemeten dat in een mengsel met een volume van 1 mL 9 nmol DNA per minuut werd gelabeld. PNK heeft een katalytische omzettingsgraad (aantal omzettingen per seconde) van 0,05 s–1 en een molaire massa van 34620 g mol–1.

**2 punten**

1. Bereken de concentratie (in mg/mL) van het PNK in het mengsel.

|  |
| --- |
| Omdat er per minuut 9 nmol DNA wordt gelabeld en de omzettingsgraad 0,05 s−1 is, is de hoeveelheid PNK die het labelen katalyseert:  =  3 nmol; dit komt overeen met 3 nmol ⋅ 34620 g mol−1 = 0,1 mg  De concentratie PNK is dus 0,1 mg/mL |

De aromatische aminozuren, tryptofaan, tyrosine en fenylalanine absorberen UV-licht met een golflengte tussen 240 nm en 300 nm.

In een eiwit, dat verscheidene aromatische aminozuren bevat, is de som van de molaire extinctiecoёfficienten van elk aminozuur: **aminozuur , ongeveer gelijk aan de molaire extinctiecoëfficient van het eiwit: **eiwit .

De molaire extinctiecoëfficient, **aminozuur, bij 280 nm voor tyrosine, tryptofaan and fenylalanine is respectievelijk 1400 m–1 cm–1, 5600 m–1 cm–1 and 5 m–1 cm–1. De extinctie van een 10 µm oplossing van PNK is 0,644 bij 280 nm, met een lichtweg van 1,00 cm. PNK bevat 14 tyrosine- and 9 fenylalanine-groepen.

**2 punten**

1. Bereken het aantal tryptofaan groepen in een PNK molecuul.

|  |
| --- |
| tryptofaan = 5600 M−1 cm−1; tyrosine = 1400 M−1 cm−1;fenylalanine = 5 M−1 cm−1;    = (14⋅ 1400 + 9 ⋅ 5) M−1 cm−1 = 19645 M−1 cm−1  ⇒  (64400 − 19645) M−1 cm−1 = 44755 M−1 cm−1  Het aantal tryptofaanresidu’s in een PNK-molecul is:  44755 / 5600 = 8 residu’s |

# Hard Water



In Denemarken bestaat de ondergrond voornamelijk uit kalksteen. Als dit in contact komt met grondwater waarin koolstofdioxide is opgelost, dan lost een beetje calciumcarbonaat op onder vorming van calciumwaterstofcarbonaat. Als gevolg daarvan is het grondwater in Denemarken hard. Bij gebruik als kraanwater levert het hoge gehalte aan calciumwaterstofcarbonaat problemen op, veroorzaakt door het neerslaan van calciumcarbonaat in bijvoorbeeld de keuken en de badkamer.

Koolstofdioxide, CO2, is een tweebasisch zuur in waterige oplossing. De p*K*z-waarden bij 0 °C zijn:

CO2(aq) + H2O(l)  HCO3– (aq) + H+(aq) p*K*z1 = 6,630

HCO3– (aq)  CO32– (aq) + H+(aq) p*K*z2 = 10,640

Je mag er bij de volgende opgaven van uit gaan, dat het volume niet verandert bij het ontwijken van CO2 als gas. De temperatuur is steeds 0 °C (= 273,15 K).

**1 punt**

1. De totale concentratie van koolstofdioxide in water, verzadigd met koolstofdioxide bij een partiële druk van koolstofdioxide van 1.00 bar is 0,0752 m.  
   Bereken hoeveel liter koolstofdioxide gas opgelost kan worden in één liter water onder deze omstandigheden.

De gasconstante *R* = 8,314 J mol–1 K–1 = 0,08314 L bar mol–1 K–1

|  |
| --- |
| *c*(CO2) = 0,0752 M *n*(CO2) = 0,0752 mol  Ideale gaswet: *pV = nRT*  1,00 bar ⋅ *V* = 0,0752 mol ⋅ 0,08314 L bar mol−1 K−1 ⋅ 273,15 K  *V* = 1,71 L |

**2 punten**

1. Bereken de concentratie van de waterstofionen en de concentratie van CO2 in water verzadigd met koolstofdioxide bij een partiële druk van koolstofdioxide van 1,00 bar.

|  |
| --- |
| CO2(aq) + H2O(l)  HCO3– (aq) + H+(aq)  [H+] = [HCO3–] = *x* en [CO2] + [HCO3−] = 0,0752 M  *K*z = 10−6,63 M =  [H+] = 0,000133 M en [CO2] = 0,0751 M |

**1 punt**

1. Bereken de concentratie van de waterstofionen in een 0,0100 m waterige oplossing van natriumwaterstofcarbonaat verzadigd met koolstofdioxide bij een partiële druk van koolstofdioxide van 1,00 bar. Verwaarloos de gevolgen van de dissociatie van water.

|  |
| --- |
| CO2(aq) + H2O(l)  HCO3– (aq) + H+(aq)  [CO2] = 0,0751 M en [HCO3−] = 0,0100 M  *K*z = 10−6,63 M =  *x* = [H+] = 1,76⋅10−6 M |

**2 punten**

1. Bereken de concentratie van de waterstofionen een 0,0100 m waterige oplossing van natriumcarbonaat verzadigd met koolstofdioxide bij een partiële druk van koolstofdioxide van 1,00 bar.

|  |
| --- |
| CO2(aq) + CO32− (aq) → 2 HCO3– (aq) [HCO3–] = 0,0200 M  CO2(aq) + H2O(l)  HCO3– (aq) + H+(aq)  *K*z = 10−6,63 M =  *x* = [H+] = 8,8⋅10−7 M |

**1 punt**

1. De oplosbaarheid van calciumcarbonaat in water van 0 °C is 0,0012 g per 100 mL water. Bereken de concentratie van de calcium ionen in een verzadigde oplossing van calciumcarbonaat in water.

|  |
| --- |
| 0,0012 g CaCO3 in 100 mL water  0,0012 g / 100,0872 g mol−1 = 0,000012 mol CaCO3 in 100 mL water  [Ca2+] = 1,2⋅10−4 M |

Het harde grondwater in Denemarken wordt gevormd als water in contact komt met kalksteen uit de ondergrond. Het in het grondwater opgeloste koolstofdioxide reageert met het kalksteen, waarbij zich het volgende evenwicht zich instelt:

CaCO3(s) + CO2(aq) + H2O(l)  Ca2+(aq) + 2 HCO3– (aq)

De evenwichtsconstante, *K*, voor deze reactie is 10–4.25 m2 bij 0 °C.

**3 punten**

1. Bereken de concentratie van de calcium ionen in water in evenwicht met calciumcarbonaat in een atmosfeer met een partiële druk van koolstofdioxide van 1,00 bar.

|  |
| --- |
| = 10−4,25 M2 en 2 [Ca2+] = [HCO3−]  = 10−4,25 M2 [Ca2+] = 1,02⋅10−2 M |

**3 punten**

1. Een 0,0150 m oplossing van calciumhydroxide wordt verzadigd met koolstofdioxide gas met een partiële druk van 1,00 bar. Bereken de concentratie van de calciumionen in deze oplossing, rekening houdend met het evenwicht beschreven bij opgave 6-6.

|  |
| --- |
| *c*(Ca(OH)2) = 0,015 M  OH−(aq) + CO2(aq) → HCO3−(aq)  Alle hydroxide heeft gereageerd (*K* = 107,37 M−1).  In opgave 6-6 zagen we dat de maximale [Ca2+] kleiner is, d.w.z. neerslag van CaCO3  [Ca2+] = 1,02⋅10−2 M |

**2 punten**

1. De calciumhydroxide-oplossing van opgave 6-7 wordt tot tweemaal het volume verdund met water voordat het verzadigd wordt met koolstofdioxidegas met een partiële druk van 1,00 bar. Bereken de concentratie van de calciumionen in de resulterende oplossing verzadigd met CO2.

|  |
| --- |
| *c*(Ca(OH)2) = 0,075 M  In opgave 6-6 zagen we dat de maximale [Ca2+] = 1,02⋅102− M, d.w.z. geen neerslag.  [Ca2+] = 0,75⋅10−2 M |

**3 punten**

1. Bereken het oplosbaarheidsproduct voor calciumcarbonaat, op basis van de hiervoor vermelde gegevens.

|  |
| --- |
| *K*s = 10−8,26 M2 |

# 32e Internationale Chemie Olympiade

# Kopenhagen

# dinsdag, 4 juli 2000

# 9.00 — 14.00 u

# Practicumtoets

Draag altijd tijdens laboratoriumwerkzaamheden een veiligheidsbril of je eigen, goedgekeurde bril. De zaalassistent geeft je slechts **één waarschuwing** als je de bril afzet.

Bij een tweede overtreding wordt je weggestuurd en krijg je nul punten voor de hele practicumtoets.

Aarzel niet de zaalassistent te vragen naar veiligheidszaken.

1. Lees de tekst van elke practicumtoets a.u.b. heel erg goed door en bestudeer de lay-out van de antwoordbladen voordat je met het praktische werk begint.
2. Vermeld je naam en code (aangegeven op je werkplaats) op de aangegeven plaats op de antwoordbladen. Schrijf je code op alle overige bladen.
3. Je mag pas beginnen als het **START-**sein is gegeven.
4. De practicumtoets duurt 5 uur. Binnen die tijd moet je ook de antwoordbladen hebben ingevuld. Je moet het werk onmiddellijk beëindigen als het **STOP**-sein wordt gegeven. Bij een uitstel van drie minuten wordt het onderdeel niet meer beoordeeld en krijg je er geen punten meer voor.
5. Noteer alle antwoorden op de antwoordbladen op de daarvoor bestemde plaatsen. Gegevens die ergens anders staan worden niet beoordeeld. Vraag de zaalassistent naar extra of vervangende bladen indien nodig.
6. Aan het eind van de toets stop je al je papieren in de verstrekte envelop en sluit je deze. Alleen papieren in de gesloten envelop worden beoordeeld.
7. Verlaat de practicumzaal pas nadat je daarvoor toestemming krijgt. Je krijgt een ontvangstbewijs voor de verzegelde envelop bij het verlaten van de zaal.
8. Gebruik alleen de verstrekte zwarte pen en rekenmachine.
9. Je krijgt een kopie van het Periodieke Systeem van de Elementen (Merck).
10. Gebruik alleen demiwater, behalve voor koelen en gebruik de juiste afvalvaten voor het verwijderen van chemicaliën en andere verbruikte materialen.
11. Het aantal significante cijfers bij numerieke antwoorden moet in overeenstemming zijn met de voor experimentele fouten geldende regels. Fouten in het rekenwerk leveren strafpunten op zelfs indien je experimentele vaardigheid vlekkeloos is.
12. Deze toets (Practicumopdracht 1 en 2) telt zeven antwoordbladen.
13. Op verzoek is een officiële Engelse versie beschikbaar.

# Veiligheid

De regels beschreven in de ‘Preparatory Problems’: ‘Veiligheidsregels’, ‘Veiligheidsaanbevelingen’ en ‘Ongelukken en eerste hulp’ dienen strikt opgevolgd te worden.

##### Handschoenen

Thionylchloride is corrosief, maar de in de voorschriften gebruikte chemicaliën worden op kleine schaal niet als schadelijk beschouwd. Indien je echter overgevoelig bent, kun je beter handschoenen gebruiken: er zijn vier maten (niet-gepoederd nitrilrubber).

##### Verwijderen van chemisch afval, restjes, uitrusting en glaswerk

Overschotten van de anorganische synthese breng je over in de afvalcontainer met het etiket ‘*Residues from inorganic synthesis’.*

Overschotten van de titratie doe je in de afvalcontainer met het etiket ‘*Residues from the titration’*.

Pasteurpipetten, 1 mL doseerspuiten gebruikt voor thionylchloride en vuile handschoenen stop je in het afvalvat met het etiket ‘*Solid non-halogenic organic compounds’*. Spoel de spuiten met water voor verwijdering.

Organische filtraten en organische spoelvloeistof doe je in de afvalcontainer met het etiket ‘*Liquid non-halogenic organic compounds’*.

Spoel de spuitjes die je voor de filtratie gebruikt hebt met water, voordat je ze weggooit in de zak met het etiket ‘*Syringes’*.

Gebroken glas doe je in de afvalcontainer met het etiket ‘*Glass disposal’*.

Niet-chemisch afval en niet vervuilde handschoenen doe je in de afvalemmer zonder etiket.

##### Schoonmaken

Maak de labtafel schoon met een vochtige tissue.

#### R and S zinnen Europees/Deens/Nederlands

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Aceton** | | |
| Formule: C3H6O  Molecuulmassa: 58,08  Kookpunt: 56,2 °C  Smeltpunt: -95 4 °C  Dichtheid: 0 79 g/cm3 | **IChO00_1** | R11 Licht ontvlambaar.  S9 Op een goed geventileerde plaats bewaren.  S16 Verwijderd houden van ontstekingsbronnen –niet roken‑.  S23 Gas/rook/damp/spuitnevel niet inademen.  S33 Maatregelen nemen tegen ontladingen van statische elektriciteit. | |
|  | | |
| ***Tert*-Butylmethylether; 2-methoxy-2-methylpropaan; MTBE** | | |
| Formule: C5H12O  Molecuulmassa: 88,17  Kookpunt: 54-56 °C  Smeltpunt: -109 °C  Dichtheid: 0,758 g/cm3 | **IChO00_1** | R11 Licht ontvlambaar. | |
|  | | |
| **Ethanol** | | |
| Formule: C2H6O  Molecuulmassa: 46,08  Kookpunt: 78,5 °C  Smeltpunt: -114 °C  Dichtheid: 0,785 g/cm3 | **IChO00_1** | R11 Licht ontvlambaar.  S7 In goed gesloten verpakking bewaren.  S16 Verwijderd houden van ontstekingsbronnen –niet roken‑. | |
|  | | |
| **Waterstofchloride** (10-25 %) | | |
| Formula: HCl  Molecuulmassa: 36,46 |  | R36/37/38 Irriterend voor de ogen, ademhalingswegen en de huid.  S26 Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen. | |
|  | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Methanol | | | |
| Formule: CH4O  Molecuulmassa: 32,04  Kookpunt: 64,5 °C  Smeltpunt: -97,8 °C  Dichtheid: 0,791 g/cm3 | **IChO00_1** | R11 Licht ontvlambaar.  R23/25 Vergiftig bij inademing en opname door de mond.  S16 Verwijderd houden van ontstekingsbronnen –niet roken–.  S24 Aanraking met de huid vermijden.  S45 In geval van een ongeval of indien men zich onwel voelt, een arts raadplegen(indien mogelijk hem dit etiket tonen).  S33 Maatregelen nemen tegen ontladingen van statische elektriciteit. | | |
| **IChO00_2** |
|  | | | |
| **Oxaalzuur; ethaandizuur** | | | |
| Formule: C2H2O4  Molecuulmassa: 90,04 | **IChO00_3** | R21/22 Schadelijk bij aanraking met de huid en bij opname door de mond.  S24/25 Aanraking met de huid en de ogen vermijden. | | |
|  | | | |
| **Kaliumcarbonaat** | | | |
| Formule: K2CO3  Molecuulmassa: 138,21 | **IChO00_4** | R36 Irriterend voor de ogen.  S22 Stof niet inademen.  S26 Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen. | | |
|  | | | |
| **Kaliumjodide** | | | |
| Formule: KI  Molecuulmassa: 166,0 |  | Niet geclassificeerd. | | |
|  | | |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Kaliumpermanganaat** | | |
| Formule: KMnO4  Molecuulmassa: 158,04 | **IChO00_5** | R8 Bevordert de ontbranding van brandbare stoffen.  R22 Schadelijk bij opname door de mond. | | |
| **IChO00_3** |
|  | | | |
| **Serine** | | | |
| Formule: C3H7NO3  Molecuulmassa: 105,09 |  | Niet geclassificeerd. | | |
|  | | | |
| **Natriumthiosulfaat** | | | |
| Formule: Na2S2O3  Molecuulmassa: 158,10 |  | Niet geclassificeerd. | | |
|  | | | |
| **Zwavelzuur (5-15 %)** | | | |
| Formule: H2SO4  Molecuulmassa: 98,08 | **IChO00_4** | R36/38 Irriterend voor de ogen en de huid. | | |
|  | | | |
| **Thionylchloride** | | | |
| Formule: SOCl2  Molecuulmassa: 118,97  Kookpunt: 79 °C  Smeltpunt: -105 °C  Dichtheid: 1,631 g/cm3 | **IChO00_6** | R14 Reageert heftig met water.  R 37 Irriterend voor de ademhalingswegen.  S26 Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen.  S45 In geval van een ongeval of indien men zich onwel voelt, een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen). | | |

Dit experiment omvat de bereiding van een metaalcomplex zout en twee analyses van een verstrekt monster van dezelfde verbinding. De verbinding is een “klassieker” op het terrein van de anorganische fotochemie.

# Bereiding van kaliumtris(oxalato)manganaat(III) hydraat, K3[Mn(C2O4)3]·xH2O

**Opmerking 1:** Het [Mn(C2O4)3]3– ion is lichtgevoelig en dient daarom zo goed mogelijk van licht afgeschermd te worden. De thermische stabiliteit van de verbinding is ook gering.

**Opmerking 2:** Noteer de afleeswaarde van de thermometer in ijswater.

Deze synthese is een reductie van mangaan(VII) tot mangaan(II) met oxaalzuur bij 70 − 75 °C. Na toevoegen van een voldoende hoeveelheid kaliumionen in de vorm van kaliumcarbonaat, wordt mangaan(III) gevormd door toevoegen van mangaan(VII) bij een temperatuur onder 2 °C.

2 MnO4–(aq) + 8 C2O4H2(aq) → 2 Mn2+(aq) + 10 CO2(g) + 3 C2O42–(aq) + 8 H2O(l)

C2O4H2(aq) + CO32–(aq) → C2O42–(aq) + CO2(g) + H2O(l)

4 Mn2+(aq) + MnO4–(aq) + 11 C2O42–(aq) + 4 C2O4H2(aq) →

5 [Mn(C2O4)3]3–(aq) + 4 H2O(l)

Los in een 150 mL bekerglas 5,00 g C2O4H2·2H2O in 35 mL water op door verwarmen tot 70 °C. Voeg onder magnetisch roeren langzaam 1,00 g KMnO4 toe. De temperatuur mag niet hoger worden dan 70 − 75 °C. Voeg, als het reactiemengsel kleurloos is, in kleine hoeveelheden 1,10 g K2CO3 toe en koel het mengsel in ijs. Voeg, als de temperatuur van het mengsel gezakt is tot 25 – 30 °C, 25 g gekruimeld ijs toe. Koel intussen de kookplaat met een bekerglas met ijs. Houd de temperatuur van het reactiemengsel op niet meer dan 2 graden boven de afleeswaarde in ijswater onder toevoeging van 0,24 g KMnO4 in kleine hoeveelheden onder hevig roeren. Roer nog 10 minuten en filtreer het witte neerslag en het niet-gesmolten ijs, indien aanwezig, af met behulp van de 60 mL spuit (Zie methode A p. 13). Verzamel het filtraat in een 250 mL bekerglas gekoeld in ijs. Voeg 35 mL ijskoud ethanol toe aan het kersrode filtraat (zwenk het bekerglas om; roeren leidt tot de vorming van kleine kristallen), pak het bekerglas met aluminiumfolie in en koel het in ijs gedurende 2 uur (zwenk het bekerglas gedurende deze periode drie tot vier keer om).

Maak het filter schoon – eerst met 4 m HCl, dan met water. Verzamel de kersrode kristallen door filtratie met de 60 mL spuit, was eerst met 2 x 5 mL ethanol en dan met 2 x 5 mL aceton, en droog het product aan de lucht onder afscherming van licht gedurende minstens een uur. Een bruin potje met deksel moet door de zaalassistent gewogen worden. Breng het product, als het product droog is, in het potje over. Schrijf je naam en studentcode op het potje. Sluit het deksel en geef het met je antwoordblad aan de zaalassistent. Deze weegt het monster. De theoretische opbrengst is 7,6 mmol.

**1-A** Geef de opbrengst in gram.

**1-B** Geef een mogelijke molecuulformule van het witte neerslag dat bij de eerste filtratie verwijderd is.

**Onderzoek naar het oxiderend vermogen van het verstrekte monster K3[Mn(C2O4)3]·xH2O**

**Opmerking 3:** De buret bevat een schoonmaakmiddel en moet dus voor gebruik 3 − 4 maal met water gespoeld worden.

Mangaan(III) wordt gereduceerd tot mangaan(II) door jodide-ionen en de gevormde trijodide-ionen worden dan getitreerd met thiosulfaat.

2 Mn3+(aq) + 3 I–(aq) → 2 Mn2+(aq) + I3–(aq)

I3–(aq) + 2 S2O32–(aq) → 3 I–(aq) + S4O62–(aq)

Los in een 250 mL erlenmeyer 1,0 g KI op in 25 mL demiwater en voeg 10 mL 4 m HCl toe. Ogenblikkelijk daarna wordt een van te voren nauwkeurig gewogen hoeveelheid (ongeveer 200 mg) complex kwantitatief toegevoegd. In kleine porties wordt bijna alles direct in de vloeistof gegooid. De restjes worden kwantitatief met demiwater ingespoeld. Titreer het gevormde I3– met standaard Na2S2O3-oplossing van ongeveer 0,025 m. Als de bruine kleur lichtgeel is geworden, voeg je 2 mL stijfselindicator toe. Titreer dan verder totdat de oplossing omslaat van blauw tot kleurloos.

**1-C** Bereken de molaire massa van het onderzochte product uit de titratiegegevens.

**Onderzoek van het verstrekte monster K3[Mn(C2O4)3] · xH2O naar reducerende eigenschappen**

**Opmerking 4:** Spoel de buret voor deze titratie 2 - 3 maal met water.

Mangaan(III) wordt gereduceerd tot mangaan(II) door de oxalaatliganden, en overmaat oxalaat wordt getitreerd met permanganaat.

2 [Mn(C2O4)3]3–(aq) + 10 H+(aq) → 2 Mn2+(aq) + 2 CO2(g) + 5 C2O4H2(aq)

5 C2O4H2(aq) + 2 MnO4–(aq) + 6 H+(aq) → 10 CO2(g) + 2 Mn2+(aq) + 8 H2O(l)

Weeg ongeveer 200 mg monster van het verstrekte complex nauwkeurig af en breng het met demiwater kwantitatief over in een 250 mL erlenmeyer. Voeg 25 mL 2 m zwavelzuur toe en verwarm de oplossing tot 75 - 80 °C. Titreer zonder verder opwarmen met de standaard KMnO4-oplossing van ongeveer 0,025 m. Voeg aan het eind van de titratie de titreervloeistof langzaam toe, totdat een druppel de oplossing roze kleurt en deze kleur gedurende 0,5 minuut niet verdwijnt.

**1-D** Bereken uit de titratiegegevens de molaire massa van de onderzochte verbinding.

Het resultaat van beide soorten onderzoek kan tot 10 % verschillen. Gebruik alleen het resultaat van de titratie met KMnO4 bij de volgende berekening.

**1-E** Bereken de waarde van x in the formule K3[Mn(C2O4)3]· xH2O en de opbrengst van je synthese als percentage van de theoretische opbrengst.

# Bereiding van een aminozure methylester hydrochloride

*Bij de bereiding van een peptide reageert het ene aminozuur met het andere aminozuur onder vorming van een peptidebinding. Om er voor te zorgen dat aminozuren niet met zichzelf reageren, wordt de aminogroep in het ene aminozuur en de carboxylgroep in het andere aminozuur geblokkeerd door er een beschermende groep aan te binden.*

Het hieronder beschreven experiment kan gebruikt worden voor het beschermen van de carboxylgroep van een aminozuur voordat peptiden gevormd worden.



Het experiment moet uitgevoerd worden in de zuurkast omdat thionylchloride een prikkelende stof is en omdat prikkelende gassen ontsnappen tijdens de reactie.

Thionylchloride is een etsend zuurchloride. Vermijd het contact met huid en ogen. Als je wat op je huid of in je ogen krijgt moet je het direct spoelen met veel water. Grotere hoeveelheden thionylchloride reageren heftig met water.

**Voorschrift**

Breng 2,0 mL absolute methanol snel over in een droge reageerbuis. Sluit af met aluminiumfolie, dat dan tevens dient als deksel bij de rest van de handelingen. Aldus wordt de inhoud afgeschermd tegen vocht uit de lucht. Koel de methanol gedurende één à twee minuten in een ijsbad. Meet 0,52 mL thionylchloride af in de 1 mL doseerspuit met het polyetheenslangetje, zoals beschreven in methode **B** en voeg deze hoeveelheid in ongeveer 5 minuten voorzichtig toe aan de methanol.

Laat het mengsel gedurende 2 minuten bij 0 °C staan. Voeg vervolgens het verstrekte (*S*)-Serine (0,210 g; juiste gewicht is aangegeven op het Eppendorfbuisje) toe. Houd het mengsel gedurende 2 minuten op kamertemperatuur en verhit dan voorzichtig op een zandbad gedurende 10 minuten tot aan het kookpunt. Al het materiaal moet nu zijn opgelost.

Het ontstane mengsel wordt gedurende ongeveer 2 minuten gekoeld in een ijsbad. Voeg 10 mL droge *tert*.-butyl methyl ether (MTBE) toe. Kras met de glazen spatel tegen de binnenwand van de reageerbuis ter hoogte van het oppervlak van de oplossing (ongeveer 1 minuut). Laat vervolgens de reageerbuis 5 à 15 minuten in het ijsbad staan voor het uitkristalliseren. Filtreer de afgescheiden kristallen af volgens methode **A**. (10 mL doseerspuit). Verzamel het filtraat in een bekerglas van 100 mL.

Was de kristallen op het filtreerpapiertje twee keer met 1 mL *tert*.-butylmethylether. Pers de filterkoek samen met de zuiger. Droog de kristallen verder door met de zuiger lucht door de filterkoek te pompen. Breng op de filterkoek een filtreerpapiertje aan. Verwijder de zuiger, en duw met de rechtgebogen paperclip de filterkoek uit de filtreerspuit.

Verzamel de kristallen op een stukje filtreerpapier om het restant oplosmiddel te absorberen. Als de kristallen droog zijn breng je ze in een vooraf gewogen Eppendorfbuisje (plastic monsterbuisje met deksel). Weeg tenslotte het gesloten Eppendorfbuisje met inhoud. Schrijf je naam en studentcode op het buisje en lever het in bij je zaalassistent.

###### Methode A

**Filtratie methoden**

*Bij de practicumopdrachten gebruik je voor filtratie gewijzigde doseerspuiten.[[1]](#footnote-1) In opdracht 1 wordt een 60 mL doseerspuit met een poreus polypropeen schijfje gebruikt, en in opdracht 2 een 10 mL spuitje met een rondfilter. De werkwijze wordt weergegeven in Fig. 1.*

**Filtratiemethode in practicumopdracht 1**

De filtreerspuit die bij dit experiment gebruikt wordt, is gemaakt van een 60 mL standaard medische polypropeen spuit waaruit tijdelijk de zuiger is verwijderd en waarin bij het 35 mL merkteken een 3 mm gat is geboord.

Een poreus polypropeen schijfje dat stevig in de spuit past wordt met een plastic spatel naar beneden gedrukt helemaal onder in de spuit.

Het te filtreren mengsel wordt ingebracht zonder de zuiger.

Door de spuit tegen een stevig oppervlak te tikken worden druppels oplossing naar beneden gebracht.

De zuiger wordt nu ingebracht en voorzichtig naar beneden gedrukt. Sluit daarbij met een vinger het gat, zodat de oplossing door het filter geperst wordt. Als de zuiger juist boven het gat staat, haal je je vinger van het gat en trek je de zuiger weer terug naar zijn bovenste positie. Herhaal deze werkwijze enkele malen, totdat de filterkoek droog lijkt. Denk erom het geboorde gat te dichten, als de zuiger naar beneden gaat en te openen als de zuiger naar boven gaat.

Op dezelfde manier kan de filterkoek gewassen worden en het waswater naar buiten gedrukt.

Oplosmiddel dat in de uitloop blijft hangen kan weggezogen worden met een stukje tissuepapier.

Verwijder dan de vaste stof uit de spuit en verzamel het op een stukje weegpapier om te drogen.

**Filtratiemethode voor practicumopdracht 2**

De filtreerspuit die bij dit experiment gebruikt wordt, is gemaakt van een 10 mL standaard medische polypropeen spuit waaruit tijdelijk de zuiger is verwijderd en waarin bij het 5,5 mL merkteken een 3 mm gat is geboord.

Een stukje filtreerpapier (rondfilter) dat stevig in de spuit past wordt naar beneden gedrukt helemaal onder in de spuit.

Filtreren en wassen gaat op dezelfde manier als beschreven bij opdracht 1. Voor verwijderen van de filterkoek wordt de zuiger naar boven getrokken. Een filtreerpapiertje dat precies in de zuiger past wordt met de zuiger helemaal naar beneden gedrukt tot aan de filterkoek. Met de zuiger wordt de filterkoek aangedrukt. Trek de zuiger dan terug en uit de zuiger (langzaam, totdat het gat is bereikt). Zo blijft de filterkoek achter tussen twee filtreerpapiertjes.

Oplosmiddel dat in de uitloop blijft hangen kan weggezogen worden met een stukje tissue.

De filterkoek wordt met een uitgetrokken metalen paperclip (ingebracht via de uitloop van de spuit) voorzichtig uit de zuiger geduwd. De vaste stof wordt dan uit de spuit verwijderd, indien mogelijk als een samenhangende klont. Het residu wordt met een kleine metalen spatel verzameld op een stukje filtreerpapier om te drogen. Het stukje filtreerpapier kan met de paperclippunt vastgehouden worden als je de vastgekoekte vaste stof met een spatel verwijdert.

****

# Fig. 1 MICRO-SCHAAL FILTRATIE IN PLASTIC SPUIT

1. Vul de spuit van boven met de te filtreren suspensie. De spuit kan tot aan het gat gevuld worden. Plaats de zuiger terug.
2. Sluit het gat en druk de zuiger naar beneden voor filtratie.
3. Stop voordat de zuiger bij het gat is.
4. Open het gat en trek de zuiger terug.
5. Herhaal stappen 2-4 een aantal malen.
6. Verwijder de zuiger en leg een filtreerpapiertje bovenop de filterkoek.
7. Druk de zuiger tegen de filterkoek.
8. Druk de filterkoek naar buiten met een gestrekte paperclip.

**Methode B**

**Werkwijze voor het toedienen van vloeibare reagentia met een maatspuit**

*Bij de onderhavige methode wordt de spuit voorzien van een polyetheen slangetje op zijn punt. Zo kun je het gebruik van naalden die ernstige verwondingen kunnen opleveren, vermijden.*

Zuig in de spuit een kleine overmaat van het vloeibare reagens op door de zuiger naar boven te trekken.

Keer de zuiger ondersteboven, houd de punt van het polyetheen slangetje in het voorraadvat met de vloeistof. In deze stand nooit aan de zuiger trekken. Wacht tot de lucht in het bovengedeelte van de spuit zit. Licht tikken tegen de zijkant is vaak noodzakelijk.

Druk de zuiger in om de lucht te verwijderen, druk hem dan verder in tot het gewenste vloeistofvolume. Houd steeds de punt van het polyetheenslangetje in de voorraadvloeistof, zodat de overmaat vloeistof terugloopt in de fles.

Spuit de voorgeschreven hoeveelheid vloeistof nu in het reactievat.

Spoel het slangetje met de overmaat vloeistof uit, voordat je de spuit weggooit.



**Fig. 2** METEN VAN VLOEISTOFVOLUMES MET EEN SPUIT

1. Zuig een kleine overmaat op in de spuit.
2. Keer de spuit ondersteboven; het uiteinde van het slangetje blijft in de voorraadfles. Lucht komt boven in de spuit.
3. Verwijder door indrukken van de zuiger de lucht en druk verder tot het gewenste volume vloeistof in de spuit overblijft. Het uiteinde van het slangetje blijft in de voorraadfles.
4. Keer de spuit om, breng het uiteinde van het slangetje in de opvangkolf en druk met de zuiger het gewenste volume vloeistof uit de spuit.

**Op de labtafel:**

1 bekerglas, 600 mL

2 bekerglazen, 250 mL

1 bekerglas, 150 mL, laag model

1 bekerglas, 100 mL

2 erlenmeyers, 250 mL

1 maatcilinder, 50 mL

1 maatcilinder, 10 mL

2 reageerbuizen, 17 cm, 2 cm doorsnede.

5 pasteurpipetten, polyetheen

1 filtreerspuit, 60 mL

1 filtreerschijfje, polypropeen voor deze spuit

2 filtreerspuiten, 10 mL

5 papierfilters voor deze spuiten

1 spuit, 1 mL

1 polyetheen slangetje, 10 cm voor deze spuit

1 thermometer, 10 - 110 °C

1 thermometerhouder

1 plastic schaaltje, 20 cm doorsnede.

1 magneetroerder met kookplaat

1 vlo, 3 cm

1 plastic spuitfles met demiwater

1 spatel, metaal

1 spatel, plastic, 25 cm

1 spatel, glas, 20 cm

1 statief met houten blok

1 buretklem

1 buret, 25 mL

1 trechter, plastic, 3,5 cm doorsnede.

1 potje met zand

1 houten reageerbuishouder

2 filtreerpapiertjes, 10 cm doorsnede.

1 schoonmaakdoekje

1 potje voor het product

1 label

2 Eppendorfbuisjes (plastic monsterbuisjes met dekseltje)

1 paperclip

potjes met: KMnO4, 1,00 g

KMnO4, 0,24 g

C2O4H2·2H2O, 5,00 g

K2CO3, 1,10 g

K3[Mn(C2O4)3]·xH2O, 6 porties van ongeveer 2 g

nauwkeurig afgewogen

(*S*)- serine, ongeveer 0,2 g nauwkeurig afgewogen

flesjes met: ethanol, 50 mL

aceton, 10 mL

absolute methanol, 5 mL

thionylchloride, 2 mL

tert.- butylmethylether (MTBE), 12 mL

**Beschikbaar in het lab**:

handschoenen, nitrilrubber (ongepoederd)

analytische balans

balans

hulpmiddel voor terughalen vlo

schaar

weegpapier (Pergamyn) 10 × 10 cm

aluminiumfolie

merkstift

keukenrol

gekruimeld ijs

KI

HCl, 4 m

H2SO4, 2 m

stijfselindicator oplossing

gestelde Na2S2O3 oplossing

gestelde KMnO4 oplossing

**Bereiding van K3[Mn(C2O4)3] · xH2O**

|  |  |
| --- | --- |
| **1.** Aflezing thermometer in ijswater/°C: | °C |

**2.** Beschrijf de kleur en het kristallijn uiterlijk van het product: **1 punt**

**2-1.** violet

**2-2.** bruin

**2-3.** grijs

**2-4.** kleurloos (wit)

**2-5.** paars

**2-6.** rood

**3. 1 punt**

**3-1.** naaldvormig

**3-2.** een poeder

**3-3.** klonten

**3-4.** vlokken

**3-5.** een olie

|  |  |
| --- | --- |
|  | Initialen van de zaalassistent |

|  |  |
| --- | --- |
| Massa potje met product/g: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | initialen zaalass. |
| Massa leeg potje (met deksel en etiket) /g: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | initialen zaalass. |

**10 punten**

|  |
| --- |
| **1-A** Werkelijke opbrengst/g[[2]](#footnote-2): |

**2 punten**

|  |
| --- |
| **1-B** Geef de mogelijke samenstelling van het witte neerslag:  MnC2O4 |

|  |  |
| --- | --- |
| Gevraagd en ontvangen: extra hoeveelheid van de verbinding | Initialen van de student  Initialen van de zaalassistent |

**Onderzoek naar het oxiderend vermogen van K3[Mn(C2O4)3] · xH2O**

**10 punten**

Etiketnummer van het verstrekte monster: \_\_\_\_\_\_   
Concentratie van standaard Na2S2O3/mol L-1: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Kleur van het etiket (omcirkel er een): wit licht grijs donker grijs

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Titratie nummer** | **1** | **2** | **3** |
| Monster nr. (zie etiket) |  |  |  |
| Massa van het monster *m*/g |  |  |  |
| Eindstand buret /mL |  |  |  |
| Beginstand buret /mL |  |  |  |
| Volume Na2S2O3, *V*/mL |  |  |  |
| Molaire massa/g mol-1 |  |  |  |

**2 punten**

|  |
| --- |
| **1-C1** Geef voor een titratie de berekening |

|  |
| --- |
| **1-C2** Gemiddelde molaire massa/g mol−1[[3]](#footnote-3): |

|  |  |
| --- | --- |
| Ontvangen: een extra hoeveelheid van de verbinding | Initialen van de student  Initialen van de zaalassistent |

**Onderzoek naar het reducerend vermogen van K3[Mn(C2O4)3] · xH2O**

**10punten**

Etiketnummer van het verstrekte monster: \_\_\_\_\_\_   
Concentratie standaard KMnO4/mol L-1: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Etiketkleur (omcirkel er een):** **geel rood blauw**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Titratie nummer** | **1** | **2** | **3** |
| Monster nr. (zie etiket) |  |  |  |
| Massa van het monster, *m*/g |  |  |  |
| Eindstand buret/mL |  |  |  |
| Beginstand buret/mL |  |  |  |
| Volume KMnO4, *V*/mL |  |  |  |
| Molaire massa/g mol-1 |  |  |  |

**2 punten**

|  |
| --- |
| **1-D1** Geef voor een titratie de berekening |

|  |
| --- |
| **1-D2** Molaire massa/g mol−1 |

**1 punt**

|  |
| --- |
| **1-E** Bereken de waarde van x in de formule K3[Mn(C2O4)3]· xH2O en de opbrengst van je synthese in procent van de theoretische opbrengst |

|  |  |
| --- | --- |
| Ontvangen: een extra hoeveelheid van de verbinding | Initialen van de student  Initialen van de zaalassistent |

# Bereiding van een aminozure methyl ester hydrochloride 10 punten

|  |  |
| --- | --- |
| Massa van het serine. monsternummer. (zie label) |  |

**1.** Noteer de volgende gegevens: **10 punten**

|  |  |
| --- | --- |
| Massa van buis 1 met product/g: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | Initialen zaal ass |
| Massa lege buis met deksel/g: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | Initialen zaal ass |

**1-1.** De massa van jouw product: 

**1-2.** De berekende theoretische opbrengst: 

**1-3.** Jouw opbrengst als percentage van de theoretische opbrengst: 

**2.** Beschrijf de kleur en de vorm van je product: **3 punten**

**2-1.** Is je product [[4]](#footnote-4) geel

**2-2.** grijs of bruin

**2-3.** wit

**3. 2 punten**

**3-1.** ziet je product eruit als [[5]](#footnote-5) naaldjes

**3-2.** een poeder

**3-3.** klonten

**3-4.** schilfers

**3-5.** een olie

**4.** Wat is de IUPAC naam van je product? **1 punt**

**4-1.** 1-Hydroxy-2-aminopropionzure methylester hydrochloride

**4-2.** Methyl-2-amino-3-hydroxypropanoaat hydrochloride

**4-3.** Methyl serinaat hydrochloride

**4-4.** Hydroxymethylaminoazijnzure methyl ester hydrochloride

**5.** Geef de reactievergelijking voor de reactie tussen thionylchloride en methanol[[6]](#footnote-6) **1 punt**

|  |
| --- |
| CH3OH + SOCl2 → CH3Cl + HCl + SO2 |

**6.** Welk product van deze reactie katalyseert de estervorming? **1 punt**

|  |
| --- |
| HCl |

**7.** Kruis hieronder aan wat de pH van een verzadigde waterige oplossing van het reactieproduct ongeveer zal zijn (neem aan dat het product zuiver is). **1 punt**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| pH = 1 | pH = 4 | pH = 7 | pH = 10 |
|  | X |  |  |

**8.** Kruis hieronder aan welke methode het meest geschikt is om 5 mL thionylchloride te verwijderen: **1 punt**

**8-1.** In de gootsteen wegspoelen met veel water.

**8-2.** In de afvalbak voor anorganisch chemisch afval gooien.

**8-3.** Voorzichtig in een verdunde ammonia oplossing schenken en daarna in de afvalcontainer deponeren.

**8-4.** Verdunde ammonia oplossing toevoegen en daarna in de afvalcontainer deponeren.

In het experiment wordt *tert*-butyl methyl ether gebruikt in plaats van diethyl ether.

**9.** Kruis hieronder aan welke uitspraak **ONJUIST** is: **1 punt**

**9-1** Het oplossend vermogen van diethyl ether and *tert.*-butyl methyl ether is vergelijkbaar.

**9-2.** Diethyl ether heeft een lager kookpunt dan *tert.*-butyl methyl ether

**9-3.** Diethyl ether heeft een hoger vlampunt (hogere ontbrandings temperatuur) dan *tert.*-butyl methyl ether

**9-4.** *tert.*-Butyl methyl ether is slechter oplosbaar in water dan diethyl ether

|  |  |
| --- | --- |
| Ontvangen: een extra hoeveelheid serine | Initialen van de student  Initialen van de zaal assistent. |

1. Deze methode wordt beschreven in *J. Chem. Ed.* **2000**, *77,* in druk. [↑](#footnote-ref-1)
2. |  |  |
   | --- | --- |
   | opbrengst | punten |
   | m > 1,80 g | 10 |
   | 1,8 − 1,7 | 9 |
   | 1,7 − 1,6 | 8 |
   | 1,6 − 1,4 | 7 |
   | 1,4 − 1,2 | 6 |
   | 1,2 − 1,0 | 5 |
   | 1,0 − 0,8 | 4 |
   | 0,8 − 0,6 | 3 |
   | 0,6 − 0,4 | 2 |
   | 0,4 − 0,2 | 1 |
   | < 0,2 | 0 |

   De producten zijn gecontroleerd door de zaalassistenten en in vijf kwaliteitgroepen geplaatst:

   |  |  |  |  |  |  |
   | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
   | kwaliteitgroep | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
   | aftrekpunten | 0 | 2 | 4 | 6 | 10 |

   [↑](#footnote-ref-2)
3. |  |  |  |  |  |
   | --- | --- | --- | --- | --- |
   | molaire massa | Na2S2O3 | KMnO4 | afwijking in % | punten |
   | etiketnr. I | 514,33 | 486,43 | < 0,5% | 10 |
   | II | 526,31 | 486,28 | 0,5 − 5% | 9 − 1 |
   | III | 526,31 | 486,28 | > 5% | 0 |
   | IV | 510,51 | 488,05 |  |  |
   | V | 498,09 | 488,13 |  |  |
   | VI | 508,42 | 486,33 |  |  |

   [↑](#footnote-ref-3)
4. grijsbruin: 1 pt, geel: 2 pt, wit: 3 pt [↑](#footnote-ref-4)
5. olie: 0 punten, klonten: 1 punt; naaldjes: 2 punten [↑](#footnote-ref-5)
6. reactieproduct: dimethylsulfoxide 0 pt, dimethylsulfiet of methylchlorosulfiet 1 pt [↑](#footnote-ref-6)