46th International Chemistry Olympiad

23 juli, 2014

Hanoi, Vietnam

PRACTICUMTOETS

Land:	
Naam (zoals in paspoort):	
Studentcode:	
Taal:	

Chemistry: The flavor of life

Algemene instructies

Veiligheid

- **Veiligheid** is het allerbelangrijkste in het laboratorium. Houd je daarom aan de veiligheidsregels uit het IChO reglement zoals beschreven in het Preparatory Problems boekje. In het laboratorium is het verplicht om **TE ALLEN TIJDE** een **labjas** en een **veiligheidsbril** te dragen.
- Indien je je op een onveilige manier gedraagt, krijg je **ÉÉN WAARSCHUWING**. Bij een tweede incident word je verzocht het laboratorium te verlaten. Je wordt dan gediskwalificeerd en je krijgt een score van 0 punten voor de gehele practicumtoets.
- **Je mag niet eten, drinken of roken** in het laboratorium en je mag de chemicaliën ook **niet proeven**.
- Je mag niet pipetteren met de mond.
- Deponeer het chemisch afval uitsluitend in de daarvoor bestemde afvalvaten met het etiket "WASTE". Op de labtafel zijn ook plastic afvalvaten beschikbaar voor organisch en voor anorganisch afval. Gooi gebruikte capillairtjes in het afvalvat voor vaste stoffen.
- Bij een noodgeval moet je te allen tijde de instructies van de zaalassistenten opvolgen.

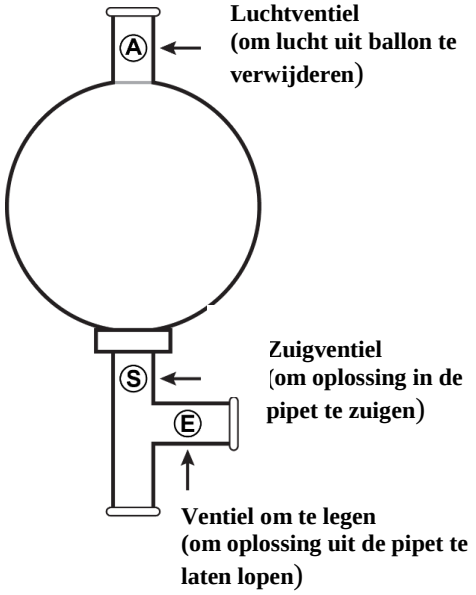
Toetsinstructies

- Deze practicumtoets bestaat uit drie experimenten. Begin met experiment 1. Het boekje beslaat 29 pagina's (inclusief het voorblad en het blad met het periodiek systeem op het eind). Maak de toetsbundel niet los.
- Je hebt **30 minuten** leestijd voordat je met het experimentele werk mag beginnen. Daarna heb je nog **5 uur** voor de drie experimenten.
- Je mag **NIET BEGINNEN** voordat het **STARTsignaal** is gegeven.
- Je moet direct stoppen met werken als het **STOPsignaal** wordt gegeven. **Als je niet direct stopt, word je gediskwalificeerd van de practicumtoets** en krijg je 0 punten voor dit onderdeel.
- Als het STOPsignaal gegeven is moet je blijven **wachten bij je** labtafel totdat een zaalassistent alles gecontroleerd heeft. De volgende items moeten in ieder geval op de labtafel achter gelaten worden:
  - de practicumtoetsbundel (dit boekje dus),
  - je TLC plaatjes in een Petrischaaltje met je studentcode (Experiment 2)).
- **Je mag de practicumzaal niet verlaten** voordat je daarvoor toestemming gekregen hebt van een zaalassistent.
- Misschien is het nodig om bij deze practicumtoets bepaald glaswerk (of andere hulpmiddelen) meerdere keren te gebruiken. Denk er dan aan dat je in dat geval het glaswerk eerst grondig schoonmaakt in de wasbak die het dichtste bij je werkplek is.
- **Meer chemicaliën of glaswerk of andere hulpmiddelen nodig? Vraag de zaalassistent. Je krijgt hiervoor bij de eerste keer geen puntenaftrek.** Daarna krijg je **1** punt aftrek (van de in het totaal 40 punten die gehaald kunnen worden) per aanvulling/vervanging. Uitgezonderd het opnieuw vullen van de fles met gedestilleerd water.

Opmerkingen

- Gebruik uitsluitend de verstrekte pen voor het invullen van je antwoorden in de daarvoor bestemde antwoordboxen. Gebruik hiervoor beslist niet het (vul)potlood. Je mag verder gebruikmaken van de verstrekte liniaal en rekenmachine.
- Geef antwoorden en berekeningen alleen binnen de aangegeven kaders (antwoordboxen). Alles buiten de kaders wordt niet beoordeeld. Relevante berekeningen moeten ook opgeschreven worden. Je mag apart kladpapier gebruiken; je kunt hiervoor ook de achterzijde van de bladzijden gebruiken, maar **het kladpapier wordt NIET nagekeken**.
- Denk er aan dat je, indien van toepassing, alle antwoorden geeft met het juiste aantal significante cijfers en dat je de juiste eenheid erbij vermeldt.
- Als je een sanitaire stop moet maken of je even op wilt frissen, overleg dat dan eerst met een zaalassistent.
- **Lees eerst het gehele experiment door** voordat je begint te werken.
- Een officiële Engelstalige versie van deze practicumtoets is op verzoek beschikbaar wanneer iets niet duidelijk is. Vraag de zaalassistent.

Attentie: Met de mond pipetteren is absoluut verboden. Gebruik daarom de pipetteerballon. In de onderstaande figuur staat hoe je de pipetteerballon moet gebruiken.



Beschrijving van de 'drieweg' pipetteerballon.

Een verloopstuk is beschikbaar voor grotere pipetten.

Gebruiksaanwijzing voor de thermometer

1. Druk op de **[ON/OFF]** knop. Op het scherm wordt de temperatuur in graden Celsius weergegeven.
2. Steek de roestvrij stalen sensor (minstens 5 cm) in de oplossing waarvan je de temperatuur wilt meten.
3. Wacht totdat de weergegeven waarde op het scherm gestabiliseerd is (3 seconden onveranderd blijft) en lees dan de temperatuur af.
4. Druk opnieuw op de **[ON/OFF]** knop om de digitale thermometer uit te zetten. Maak de roestvrij stalen sensor schoon met gedestilleerd water.

Chemicaliënlijst

De concentraties die op het label staan zijn niet exact, maar slechts een indicatie. De exacte waarden staan in de onderstaande tabel.

chemicalie/reagens	hoeveelheid	zit in	gemerkt	veiligheid
Experiment 1				
0,100 M KI oplossing	120 mL	glazen flesje	0,1 M KI	H320
oplossing #**A1**; bevat KI, $Na_2S_2O_3$, en zetmeel (is stijfsel) indicator in gedestilleerd water	40 mL	glazen flesje	Solution #**A1**	H314, H302, H315, H319
oplossing #**B1**; bevat $Fe(NO_3)_3$, HNO_3 in gedestilleerd water	40 mL	glazen flesje	Solution #**B1**	H314, H315, H319, H335
oplossing #**A2-1**; bevat $5{,}883 \cdot 10^{-4}$ M $Na_2S_2O_3$, KNO_3, en zetmeel (=stijfsel) indicator in gedestilleerd water	360 mL	glazen flesje	Solution #**A2-1**	H314 H272
oplossing #**B2**; bevat 0,1020 M $Fe(NO_3)_3$ en HNO_3 in gedestilleerd water	100 mL	glazen flesje	Solution #**B2**	H314, H272, H315, H319
gedestilleerd water	1 L	glazen fles	H_2O (Practical Problem 1)	
Experiment 2				
artemisinine	1,000 g	klein flesje	Artemisinin	
natriumboorhydride, $NaBH_4$	0,53 g	klein flesje	$NaBH_4$	H301-H311
CH_3OH	20 mL	glazen flesje	Methanol	H225, H301
n-Hexaan	30 mL	flesje	*n*-Hexane	H225
cerium bevattend reagens voor TLC	3-5 mL	flesje	Ceri reagent	
CH_3COOH	1 mL	1,5 mL potje	Acetic Acid	H226, H314
ethylacetaat	5 mL	glazen flesje	Ethyl acetate	
plastic zak met NaCl voor zoutbad	0,5 kg	ijsbad	NaCl bag	
$CaCl_2$ in droogbuisje	5-10 g	buisje	$CaCl_2$	H319
Experiment 3				
~ 30 massa% H_2SO_4, oplossing in water	40 mL	fles	~30 wt% H_2SO_4	H314
$1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M $KMnO_4$, waterige oplossing	50 mL	fles	~0,01 M $KMnO_4$,	H272, H302,
$2{,}00 \cdot 10^{-3}$ M EDTA, waterige oplossing	40 mL	fles	2.00×10^{-3} M EDTA	H319
pH = 9-10 Buffer waterige oplossing, NH_4Cl + NH_3	40 mL	fles	*pH* = 9-10 Buffer Solution	H302 , H319
~20 massa% NaOH, waterige oplossing	20 mL	plastic potje	~20 wt% NaOH,	H314
~3 M H_3PO_4, waterige oplossing	15 mL	fles	~3 M H_3PO_4	H314
Indicator: ETOO, vast, gemengd met KCl	*ca.* 0,5 g	plastic potje	ETOO	H301

Lijst met glaswerk en andere benodigdheden

Experiment	Item op elke werkplek	hoeveelheid
Experimenten 1-3	verwarmingsplaat	1
	magnetisch roerstaafje **(kijk in Kit #1)**	1
	plastic spuitfles met gedestilleerd water (vul, als dat nodig is, bij met water uit de 1 L glazen fles)	1
	1 L bekerglas voor vloeibaar anorganisch afval	1
	250 mL erlenmeyer voor vloeibaar organisch afval	1
	reageerbuisrek met:	1
	1 mL pipet met schaalverdeling	1
	5 mL pipet met schaalverdeling (één voor Experiment 1 en één voor Experiment 2 – op deze laatste zit een etiket 'MeOH')	2
	10 mL pipet met schaalverdeling	1
	10 mL volumetrische pipet	1
	25 mL pipet met schaalverdeling	1
	pasteurpipet met een ballonnetje	2
	glazen lepeltje	2
	schoonmaakborstel	1
	grote glazen roerstaaf	1
	glazen trechter	1
	doos met tissues	1
	veiligheidsbril	1
	digitale thermometer	1
	'drieweg' pipetteerballon met een klein rubberen verloopstuk voor grotere pipetten	1
	keramische büchnertrechter met rubberen ring	1
	afzuigfles	1
	paar rubberen handschoenen	1
	een katoenen handschoen	1
KIT # 1	**Experiment 1 (KIT # 1)**	
	digitale stopwatch	1
	isoleerplaat om op de verwarmingsplaat te leggen, gemerkt met **I.P.**	1
	100 mL bekerglas	6
KIT # 2	**Experiment 2 (KIT # 2)**	
	5 mL maatcilinder met schaalverdeling	1
	50 mL maatcilinder met schaalverdeling	2
	100 mL tweehals rondbodem kolf met plastic stop (in het ijsbad)	1
	100 mL erlenmeyer	1
	haardroger	1
	petrischaaltje met deksel, waarin 1 TLC plaat en 2 glascapillairen in papieren houder	1
	plastic bakje voor het ijsbad	1
	statief met klem	1

	TLC ontwikkelkamer met glazen deksel	1
	pincetten	2
	metalen spatel	1
	hele kleine reageerbuisjes, in een container, voor de TLC	2
	afsluitbaar plastic zakje (met daarin watten, een rond filtreerpapiertje, een horlogeglas voor Experiment 2 met een WIT etiket met de studentcode)	1
	leeg petrischaaltje met deksel	1
KIT # 3	**Experiment 3 (KIT # 3)**	
	50 mL bekerglas (om de EDTA oplossing en de $KMnO_4$ oplossing in de buret over te gieten)	2
	25 mL buret met BLAUWE schaalverdeling	1
	25 mL buret met BRUINE schaalverdeling	1
	250 mL bekerglas	2
	250 mL erlenmeyer	2
	100 mL maatkolf	2
	10 mL maatcilinder met schaalverdeling	1
	100 mL maatcilinder met schaalverdeling	1
	buretstatief met klem	1
	doosje met pH papier	1
	afsluitbaar plastic zakje (met daarin een groot rond filtreerpapiertje voor de glazen trechter)	1
	Items op de tafels voor algemeen gebruik:	
	elektronische balans nauwkeurig tot 0,1 mg (6-8 studenten per balans)	

Replacement or extra chemicals	Lab assistant's signature	Student's signature	Penalty
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

Attentie: Je MOET de experimenten in de volgorde Experiment 1, Experiment 2 en tenslotte Experiment 3 uitvoeren (zo kun je de temperatuur van de verwarmingsplaat goed in de hand houden).

PRACTICUMTOETS

Experiment 1 **14 %** van het totaal	Code:		Vraag	1	2	3	4	5	6	Totaal
	Examinator		Max. score	2	4	50	2	2	10	**70**
			Score							

<u>Experiment 1</u>. De oxidatie van jodide door Fe^{3+} – een kinetisch onderzoek gebaseerd op de klokreactie met thiosulfaat

Klokreacties zijn visueel aantrekkelijk en worden daarom door scheikundedocenten vaak als demonstratieproeven gebruikt. De oxidatie van jodide door Fe^{3+} in zuur milieu is een reactie die als een klokreactie kan worden uitgevoerd. Wanneer thiosulfaat en stijfsel aanwezig zijn, treden in deze klokreactie chemische veranderingen op die kunnen worden weergegeven met de volgende reactievergelijkingen:

$Fe^{3+}(aq) + S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(S_2O_3)]^+(aq)$	(1)	snel
$2\ Fe^{3+}(aq) + 3\ I^-(aq) \rightarrow 2\ Fe^{2+}(aq) + I_3^-(aq)$	(2)	langzaam
$I_3^-(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 3\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$	(3)	snel
$2\ I_3^-(aq) + \text{stijfsel} \rightarrow \text{stijfsel–}I_5^-(aq) + I^-(aq)$	(4)	snel

Reactie (1) is een zich snel instellend evenwicht dat in het reactiemengsel een reservoir aan Fe^{3+} en $S_2O_3^{2-}$ ionen oplevert. Het jood, dat in reactie (2) in de vorm van trijodide (I_3^-) ontstaat, wordt in reactie (3) onmiddellijk door thiosulfaat omgezet. Hierdoor hoopt zich geen trijodide op zo lang in de oplossing nog thiosulfaat aanwezig is. Als het thiosulfaat volledig is omgezet, hoopt het trijodide zich wel op en kan het worden aangetoond met stijfsel (is zetmeel) volgens reactie (4).
De kinetiek van reactie (2) is gemakkelijk te onderzoeken door de beginsnelheden te meten. Je moet dan de tijd meten die verstrijkt vanaf het samenvoegen van de twee oplossingen tot het optreden van een plotselinge kleurverandering.

De reactiesnelheid van de oxidatie van jodide door Fe^{3+} (reactie 2) kan als volgt worden gedefinieerd:

$$v = -\frac{d\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right]}{dt} \qquad (5)$$

Bij benadering geldt dan voor de beginsnelheid van de reactie:

$$v_0 \approx -\frac{\Delta\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right]}{\Delta t} \qquad (6)$$

waarin $\Delta[Fe^{3+}]$ de verandering is in de concentratie van Fe^{3+} in het begin van de reactie. Als Δt de gemeten tijd is, dan is $\Delta[Fe^{3+}]$ de verandering in de concentratie van Fe^{3+} vanaf het moment van samenvoegen van de oplossingen tot het moment dat alle thiosulfaat is omgezet (aangenomen dat de reactiesnelheid niet afhangt van de thiosulfaatconcentratie). Uit de stoechiometrie van de reactie volgt dan:

$$-\Delta\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right] = \left[\mathrm{S_2O_3}^{2-}\right]_0 \qquad (7)$$

en dus:

$$v_0 \approx \frac{\left[\mathrm{S_2O_3}^{2-}\right]_0}{\Delta t} \qquad (8)$$

De beginconcentratie van thiosulfaat is constant en beduidend lager dan die van Fe^{3+} en I^-. Bovenstaande uitdrukking stelt ons dus in staat om de beginsnelheid van de reactie te bepalen door de tijd, Δt, te meten die nodig is om de plotselinge kleurverandering te laten plaatsvinden.

De reactie is een eerste orde reactie met betrekking tot $[Fe^{3+}]$. Je gaat bepalen wat de orde met betrekking tot $[I^-]$ is. Dit houdt in dat de beginsnelheid van de reactie als volgt kan worden uitgedrukt:

$$v_0 = k[\mathrm{Fe}^{3+}]_0[\mathrm{I}^-]_0^y \qquad (9)$$

waarin k de reactiesnelheidsconstante is en y de orde van de reactie met betrekking tot $[I^-]$.

We nemen aan dat de reactiesnelheid niet afhankelijk is van de thiosulfaatconcentratie en dat de invloed van de reactie tussen Fe^{3+} en $S_2O_3^{2-}$ te verwaarlozen is. Je moet de kleurveranderingen tijdens de klokreactie zorgvuldig waarnemen om de orde van de reactie met betrekking tot $[I^-]$ te bepalen alsmede de reactiesnelheidsconstante van de klokreactie.

Experimentele opzet

Instructies voor het gebruik van de digitale timer (stopwatch)

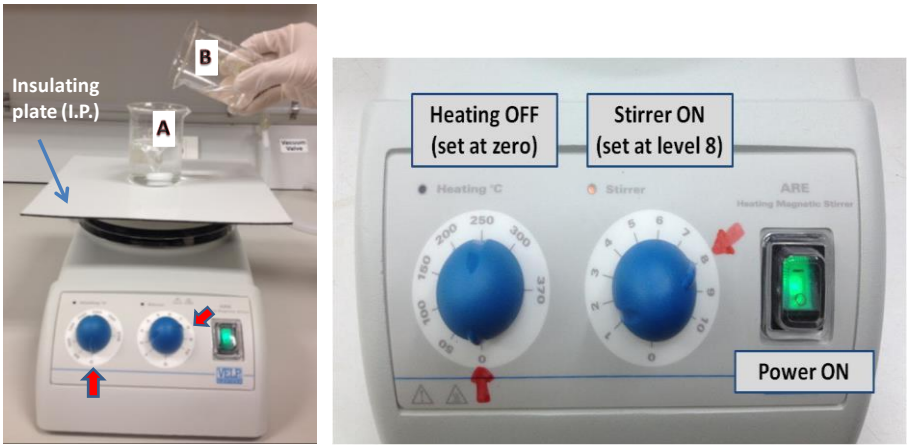
1. Druk net zo lang op de [**MODE**] knop tot **00:00:00** op het display verschijnt.
2. Druk op de [**START/STOP**] knop om de tijdmeting te starten.
3. Druk weer op de [**START/STOP**] knop om de tijdmeting te stoppen.
4. Druk op de [**SPLIT/RESET**] knop om het display te resetten.

VOORZORGSMAATREGELEN

- Gebruik, om temperatuurschommelingen zoveel mogelijk tegen te gaan, uitsluitend het gedestilleerde water op je werkplek (in de spuitfles en de glazen 1 L fles).
- Zorg ervoor dat de verwarmingsplaat niet warm is als je aan het experiment begint en dat de verwarmingsfunctie **NIET AAN STAAT** (zoals weergegeven in figuur 1, hieronder). Leg de isolerende plaat (gemerkt met I.P.) op de verwarmingsplaat voor extra isolatie.
- Start de tijdmeting terwijl je de oplossingen #**A** en #**B** samenvoegt. Stop de tijdmeting op het moment dat de oplossing donkerblauw kleurt.
- Het magnetische roerstaafje (vastpakken met één van de verstrekte pincetten) en de bekerglazen moet je grondig wassen en spoelen met gedestilleerd water en droogvegen met tissues voor je zo opnieuw gebruikt.

Algemene werkwijze

Oplossing #**A** (met $Na_2S_2O_3$, KI, KNO_3 en stijfsel) wordt eerst in het bekerglas gegoten en geroerd met het magnetische roerstaafje. De roersnelheid wordt op niveau 8 gezet, zoals aangegeven in figuur 1. Oplossing #**B** (met $Fe(NO_3)_3$ en HNO_3) wordt snel in oplossing #**A** gegoten en ***tegelijkertijd wordt de tijdmeting gestart. Noteer de verstreken tijd als de oplossing plotseling donkerblauw kleurt.***



Figuur 1. Het apparaat voor het kinetisch onderzoek van de klokreactie.

1. *Gidsexperiment om de kleurveranderingen waar te nemen*

- Het is niet nodig om de volumes nauwkeurig af te meten – maak gebruik van de merktekens op het bekerglas.
- Giet ongeveer 20 mL oplossing #**A1** (*met $Na_2S_2O_3$, KI, KNO_3 en stijfsel in water*) in een 100 mL bekerglas met schaalverdeling, met daarin een magnetisch roerstaafje. Zet het bekerglas op de isolerende plaat op de verwarmingsplaat.
- Giet ongeveer 20 mL oplossing #**B1** (*met $Fe(NO_3)_3$ en HNO_3 in water*) in een ander 100 mL bekerglas met schaalverdeling.
- Giet snel oplossing #**B1** in oplossing #**A1** en start tegelijkertijd de tijdmeting. Stop de tijdmeting als de kleur van het mengsel verandert. Het is niet nodig om de verstreken tijd te noteren.
- Beantwoord de volgende vragen.

<u>Vraag 1.1:</u> Noteer de formule van de beperkende reactant in de gegeven klokreactie.

<u>Vraag 1.2:</u> Welke deeltjes zijn verantwoordelijk voor de kleuren die je in dit experiment hebt waargenomen? Zet een vinkje in het vierkantje voor de formule van je keuze.

Kleur	Formule
Paars	☐ Fe^{3+} ☐ $[Fe(S_2O_3)]^+$ ☐ Fe^{2+} ☐ stijfsel-I_5^- ☐ I_3^-
Donkerblauw	☐ Fe^{3+} ☐ $[Fe(S_2O_3)]^+$ ☐ Fe^{2+} ☐ stijfsel-I_5^- ☐ I_3^-

2. *Bepaling van de orde van de reactie met betrekking tot [I⁻] (y) en de reactiesnelheidsconstante (k)*

In dit onderdeel wordt de Δt bepaald bij een aantal verschillende beginconcentraties van I^-. Elk proefje met een bepaalde beginconcentratie van I^- moet je net zo vaak herhalen als je zelf nodig vindt.

*<u>Hint:</u> gebruik de 25 mL pipet met schaalverdeling voor oplossing #**A2-1**, de 10 mL pipet met schaalverdeling voor de KI oplossing, de 5 mL pipet met schaalverdeling voor oplossing #**B2** en een van de buretten voor water (je zult de buret na iedere meting weer moeten vullen met water uit de spuitfles).*

- Maak 55 mL oplossing **#A2** in een 100 mL bekerglas met daarin een magnetisch roerstaafje en zet het op de isolerende plaat op de verwarmingsplaat. Oplossing #**A2** bevat oplossing **#A2-1**, de KI oplossing en gedestilleerd water (zie onderstaande tabel voor de te gebruiken volumes).
- Giet 5 mL oplossing **#B2** in een ander 100 mL bekerglas.
- Giet de 5 mL oplossing #**B2** snel in oplossing #**A2**. Bepaal met behulp van de stopwatch de tijd (Δt) die verstrijkt tot de kleurverandering optreedt. Noteer ook de temperatuur van de oplossing.

<u>Vraag 1.3</u>: Noteer voor elk proefje (Nr 1, 2, 3, 4 en 5) in onderstaande tabel de reactietijd (Δt) en de temperatuur (T). (Je hoeft alleen de waarden in te vullen voor de keren – eerste keer, tweede keer en derde keer – dat je het proefje hebt gedaan.) Noteer voor elke I^- concentratie de reactietijd en de temperatuur die je het beste (acceptabel) vindt ($\Delta t_{accepted}$ en $T_{accepted}$). Je wordt alleen beoordeeld op $\Delta t_{accepted}$ en $T_{accepted}$.

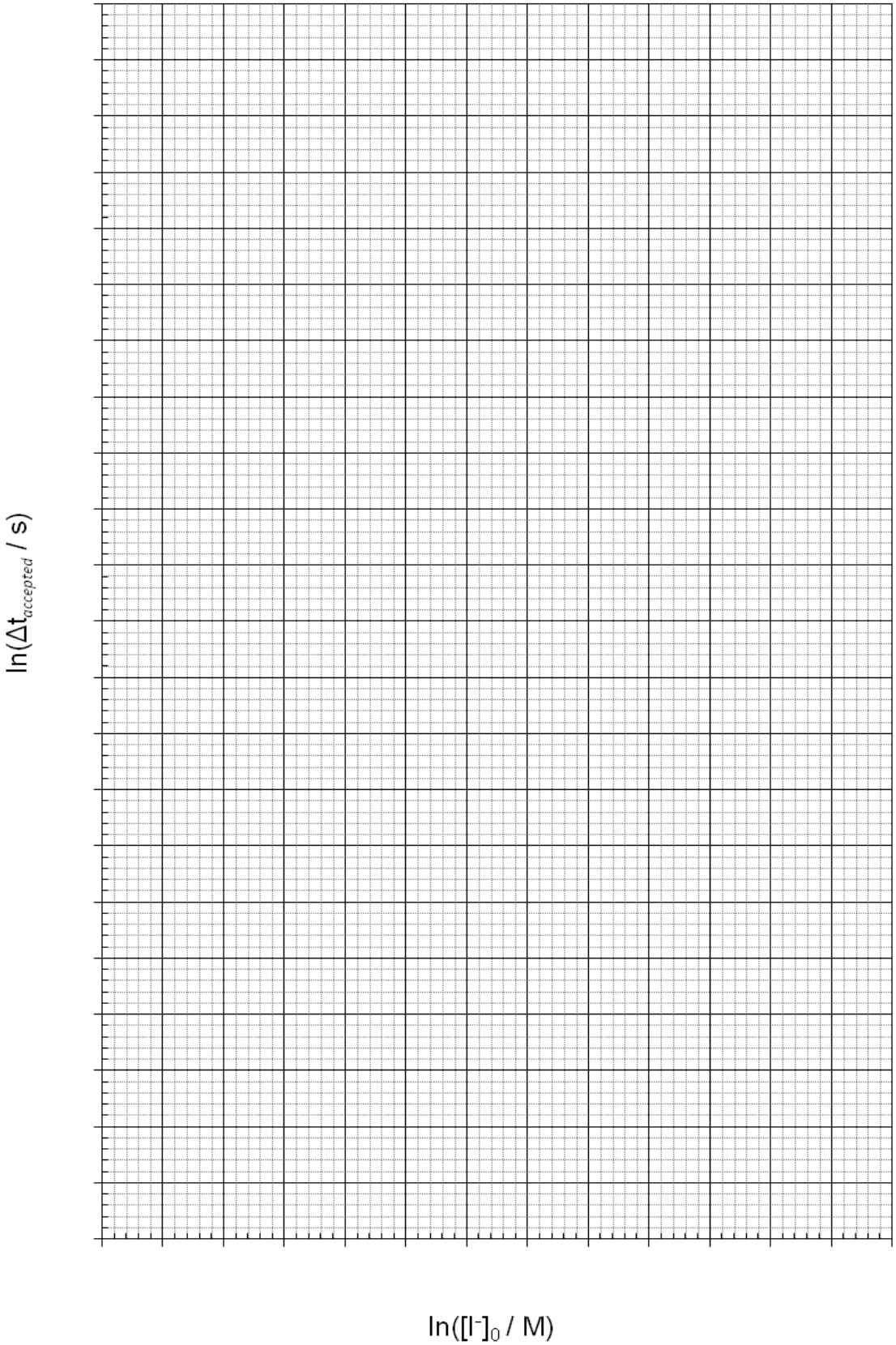
Nr	55 mL oplossing #A2									$\Delta t_{accepted}$ (s)	$T_{accepted}$ (ºC)
	#A2-1 (mL)	H_2O (mL)	0,100M KI (mL)	eerste keer		tweede keer		derde keer			
				Δt (s)	T (ºC)	Δt (s)	T (ºC)	Δt (s)	T (ºC)		
1	20,4	31,6	3,0								
2	20,4	30,1	4,5								
3	20,4	28,6	6,0								
4	20,4	27,4	7,2								
5	20,4	25,6	9,0								

Als je vindt dat je alle noodzakelijke gegevens hebt voor Experiment 1, begin dan nu alvast te werken aan Experiment 2, omdat er in dat experiment een reactietijd van een uur is. Gedurende dat uur kun je de gegevens van Experiment 1 uitwerken (vragen 1.5 tot en met 1.6).

***Vraag 1.4*: Vul onderstaande tabel in en zet de resultaten uit in een grafiek (zie volgende pagina).**

Hint: *Zorg ervoor dat je de beschikbare ruimte op het grafiekenpapier optimaal gebruikt.*

Nr	1	2	3	4	5
$\ln([I^-]_0 / M)$	– 5,30	– 4,89	– 4,61	– 4,42	– 4,20
$\Delta t_{accepted}$ (s)					
$\ln(\Delta t_{accepted} / s)$					


ln(Δt_accepted / s)
ln([I⁻]₀ / M)

***<u>Vraag 1.5</u>*: Teken zo goed mogelijk een lijn door de punten in de grafiek en gebruik deze om de orde van de reactie met betrekking tot [I^-] (y) te bepalen.**

***y* = ……**

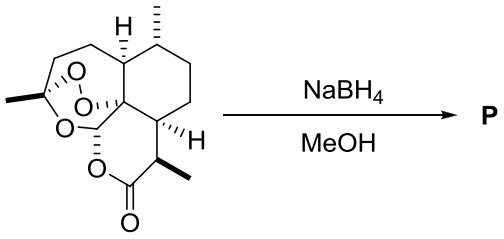
***<u>Vraag 1.6</u>*: Vul onderstaande tabel verder in en bereken de waarde van k voor elke jodideconcentratie. Noteer de waarde van de reactiesnelheidsconstante die je acceptabel vindt ($k_{accepted}$) met de bijbehorende eenheid. Bedenk dat de orde van de reactie met betrekking tot [Fe^{3+}] gelijk is aan 1.**

No	$\Delta t_{accepted}$ (s)	$[Fe^{3+}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[I^-]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[S_2O_3^{2-}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	***k***
1			5,0		
2			7,5		
3			10,0		
4			12,0		
5			15,0		
$k_{accepted}$ = ……					

Experiment 2 **13 %** van het totaal	**Code:**		Vraag	1	2	3	4	5	Totaal
	Examinator		Max. score	35	15	20	4	2	**76**
			Score						

<u>Experiment 2</u>. Synthese van een derivaat van artemisinine

Artemisinine (ook wel bekend als Quinghaosu) is een antimalaria medicijn geïsoleerd uit het gele Vietnamese kruid *Artemisia annua* L.. Dit medicijn is uiterst effectief tegen de 4-aminochiroline resistente *Plasmodium falciparum*. Artemisinine is echter slecht oplosbaar in zowel olie als water, zodat het noodzakelijk is om een derivaat te synthetiseren dat zorgt voor een betere toepasbaarheid van het medicijn. Een aantrekkelijke manier om dit te doen is de reductie van artemisinine volgens schema 1.



artemisinine
molecuulmassa: 282,3 u

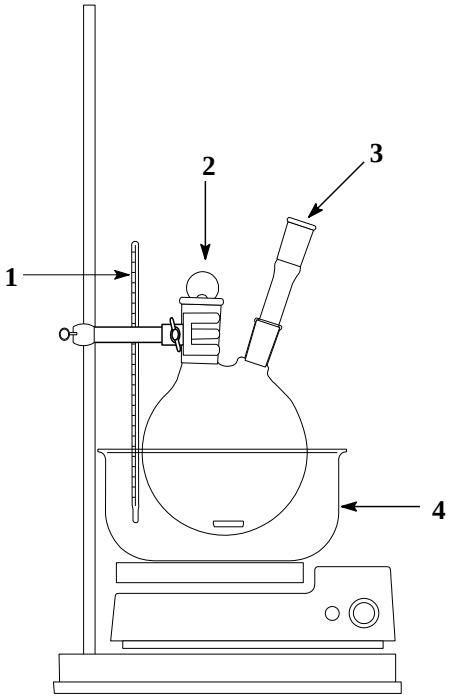
Schema 1

In dit experiment ga je artemisinine reduceren tot product **P.** De zuiverheid van het product wordt bepaald met dunnelaagchromatografie (TLC).

Experimentele opstelling

- De experimentele opstelling is weergegeven in Figuur 2.1.

- Je kan de positie van de tweehals rondbodem kolf instellen door de klem een beetje te draaien.



1: Digitale thermometer; 2: Plastic stop; 3: $CaCl_2$ droogbuisje; 4:IJsbad

Figuur 2.1. Experimentele opstelling voor experiment 2.

Procedure

Stap 1. Synthese van een artemisinine derivaat

1. Maak een ijsbad met een temperatuur tussen –20 en –15 ^{o}C door in het plastic bakje ijs te mengen met natriumchloride in een verhouding van ongeveer één schepje NaCl op drie schepjes ijs. Gebruik de digitale thermometer om de temperatuur te meten. Leg drie tissues op de magnetische roerder en plaats hierop het plastic bakje met het ijsmengsel.
2. Zet het $CaCl_2$ droogbuisje op de smalle opening van de tweehals rondbodem kolf, doe het magnetische roerstaafje in de kolf en sluit de andere opening af met de plastic stop.
3. Zorg dat de gehele opstelling zodanig in het ijsbad zit dat de rondbodem kolf goed in het ijsbad is geplaatst (zie figuur 2.1). Gebruik de digitale thermometer om de temperatuur van het ijsbad te meten.

4. *Zet circa 2 mg artemisinine apart voor TLC analyse.* Voeg 1 gram artemisinine toe aan de tweehals rondbodem kolf. Gebruik hiervoor de brede opening.
5. Gebruik de 50 mL maatcilinder om 15 mL methanol af te meten en voeg dit door een glazen trechter toe aan de tweehals rondbodem kolf. Sluit de twee-hals kolf met de plastic stop en zet de magneetroerder aan (*gebruik stand 4*). Start de tijdmeting.
6. Begin na ongeveer 5 minuten met het toevoegen van 0,53 g $NaBH_4$. Dat moet je heel voorzichting doen door kleine hoeveelheden met de spatel gedurende 15 minuten toe te voegen. Sluit de tweehals rondbodem kolf elke keer af met de plastic stop. (*Waarschuwing: Je krijgt nevenreacties of schuim als je $NaBH_4$ te snel toevoegt*). Roer gedurende 50 minuten en zorg ervoor dat de temperatuur van het ijsbad beneden de –5 ^{o}C blijft. Dat doe je door gesmolten ijs te verwijderen en nieuw ijsmengsel toe te voegen. Koel een buisje met 1 mL azijnzuur in het ijsbadmengsel.

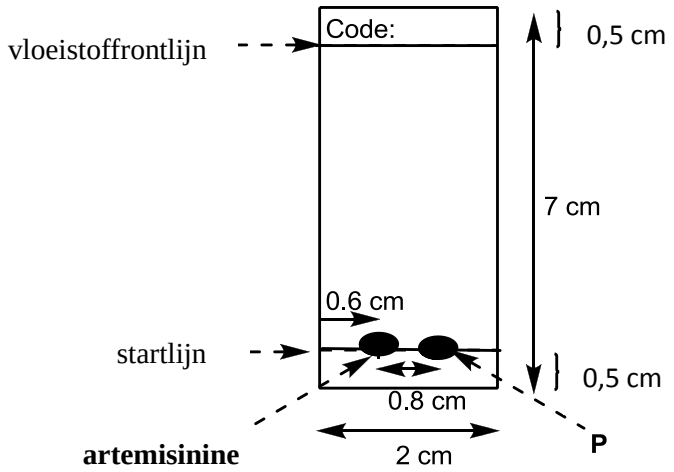
Je wordt geadviseerd om de wachttijd te gebruiken om de berekeningen van experiment 1 af te ronden en/of de vragen bij experiment 2 te beantwoorden en/of je voor te bereiden op het vervolg van experiment 2.

7. Koel 50 mL gedestilleerd water in een 100 mL erlenmeyer in het ijsbadmengsel. Meet circa 20 – 22 mL *n*-hexaan af in een 50 mL maatcilinder en koel de maatcilinder in het ijsbadmengsel. Als de reactie is afgelopen moet je zorgen dat de temperatuur van tweehals rondbodem kolf onder de 0 ^{o}C blijft door te koelen in het ijsbad. Verwijder het $CaCl_2$ droogbuisje en de plastic stop en voeg geleidelijk *ongeveer* 0,5 mL koud azijnzuur uit het gekoelde buisje in de tweehals rondbodem kolf totdat de pH een waarde bereikt tussen 6 en 7. (Meet de pH door met de glazen roerstaaf steeds een druppel uit het mengsel te nemen en op het pH papiertje aan te brengen.) Voeg gedurende 2 minuten langzaam, onder roeren, de 50 mL ijskoud water toe. Er zal een wit neerslag ontstaan.
8. Koel 20 mL gedestilleerd water in een 100 mL erlenmeyer in het ijsbadmengsel. Prepareer de vacuüm filtratie apparatuur. Plaats een filtreerpapiertje in de büchnertrechter, maak dit nat met gedestilleerd water en open de vacuümkraan. Haal het magnetische roerstaafje met een pincet uit het reactiemengsel en breng het reactiemengsel over op het filter. Was het product twee keer met 10 mL gekoeld water (*uit het ijsbadmengsel*). Was het product daarna twee keer met 10 mL met *n*-hexaan (*uit het ijsbadmengsel*). Droog de vaste stof door te blijven afzuigen. Breng na ongeveer 5 minuten het gedroogde poeder over op een weegglaasje met je studentcode en plaats dit in een gemerkt petrischaaltje. **Zet de vacuümkraan uit als je deze niet gebruikt!** *Opmerking: De zaalassistent zal je poeder later verder verzamelen, drogen en wegen.*

<u>Vraag 2.1:</u> De registratie van je opbrengst zal na de practicumtoets worden uitgevoerd door de zaalassistent.

Stap 2. TLC analyse van het product

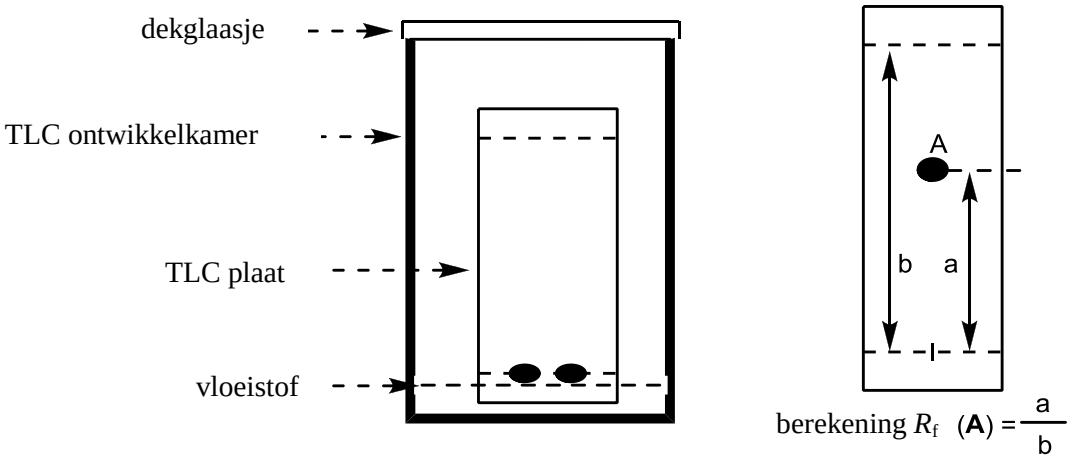
1. Controleer je TLC plaat voor gebruik. Ongebruikte beschadigde platen kunnen op verzoek zonder strafpunten worden omgeruild. Gebruik een potlood om de startlijn aan te geven en teken ook de vloeistoffrontlijn **precies zoals in figuur 2.2 is weergegeven.** Zorg dat je vloeistoffrontlijn ook inderdaad eindigt bij de getekende potloodlijn. Schrijf met potlood je studentcode bovenaan de TLC plaat.



Figuur 2.2. Instructie voor de preparatie van de TLC plaat.

2. Los *ongeveer* 1 mg artemisinine (*dat is een spatelpuntje*) op in *ongeveer* 0,5 mL methanol. Gebruik hiervoor de gemerkte 5 mL pipet met schaalverdeling en het gemerkte kleine reageerbuisje. Los vervolgens *ongeveer* 1 mg van je eigen product in *ongeveer* 1 mL methanol op en gebruik daarvoor het andere gemerkte reageerbuisje.
3. Breng met twee verschillende glascapillairen een monster van de artemisinine-oplossing en je eigen product aan op de TLC plaat zoals weergegeven in figuur 2.2.
4. Prepareer de TLC ontwikkelkamer als volgt. Gebruik de 5 mL pipet met schaalverdeling om 5 mL van een *n*-hexaan/ethylacetaat (7/3, v/v) oplossing te maken. Schenk het *n*-hexaan/ethylacetaat mengsel in de TLC ontwikkelkamer. (Opmerking: De oplossing mag geen contact maken met de aangebrachte vlekken). Plaats het dekglaasje op de ontwikkelkamer, zwenk de ontwikkelkamer en laat deze vervolgens gedurende 2 minuten staan.

5. Zet de TLC plaat rechtop in de TLC ontwikkelkamer. Wacht totdat de vloeistoffrontlijn overeenkomt met de al getekende vloeistoffrontlijn. *(Opmerking : gebruik de wachttijd voor het beantwoorden van vragen).*
6. Haal de TLC plaat met een pincet uit de TLC ontwikkelkamer als de vloeistoffrontlijn overeenkomt met de al getekende vloeistoffrontlijn. Droog de TLC plaat met de haardroger op stand 1.
7. Pak een pincet en doop een stukje watten in het cerium bevattende reagens. *Zorg ervoor dat de pincet niet in contact komt met de oplossing omdat het metaal de plaat kleurt*. Wrijf het watje met het cerium bevattende reagens voorzichtig over de gehele TLC plaat.



Figuur 2.3. Een TLC plaat geplaatst in de TLC ontwikkelkamer en instructies voor het berekenen van de R_f waarde van verbinding **A**.

8. Verwarm de TLC plaat met de haardroger op stand 2 (**Waarschuwing: ZET de haardroger niet op KOUD)** net zolang totdat er blauwe vlekken van het artemisinine en je eigen product op de TLC plaat verschijnen.
9. Vraag de zaalassistent om een foto te maken van je uiteindelijk verkregen TLC plaat en zorg ervoor dat je studentcode op de foto komt.
10. Omcirkel de verschenen vlekken en bereken de R_f waarde van zowel het artemisinine als je eigen product (*Zie instructies in Figuur 2.3*). Doe je TLC plaat in een petrischaaltje.

<u>Vraag 2.2</u>: Noteer de R_f waarden in de tabel hieronder.

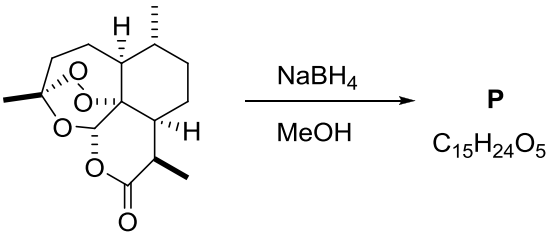
$R_{f,\ artemisinine}$	$R_{f,\ product}$	$R_{f\ artemisinine}/R_{f\ product}$
----------	----------	----------

<u>Vraag 2.3</u>: Geef het <u>totale</u> <u>aantal</u> vlekken op de TLC plaat aan:

1 ☐ **2** ☐ **3** ☐ **4** ☐ **5** ☐

Stap 3. Identificatie van het reactieproduct P

De reductie van artemisinine leidt tot de vorming van twee stereo-isomeren (**P**). In vergelijking met het ^{1}H-NMR spectrum (in $CDCl_3$) van artemisinine heeft één van de twee isomeren zowel een extra doublet signaal bij δ_H = 5,29 ppm als een breed singlet signaal bij δ_H = 2,82 ppm.



artemisinine
$C_{15}H_{22}O_5$

<u>Vraag 2.4</u>: Geef een structuurformule voor P. (*De stereochemie hoef je niet aan te geven).*

P

<u>Vraag 2.5</u>: P is een mengsel van twee stereo-isomeren. Wat is de relatie tussen de twee stereo-isomeren? Zet een vinkje bij het juiste antwoord.

Z/E Isomeren	Enantiomeren	Diastereomeren	Structuurisomeren
☐	☐	☐	☐

Experiment 3 **13 %** van het totaal	**Code:**		Vraag	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Totaal
	Examinator		Max. score	0	25	2	25	3	4	3	2	5	2	**71**
			Score											

Experiment 3. Analyse van een dubbelzout: zinkijzer(II)oxalaathydraat

Het dubbelzout zinkijzer(II)oxalaat is een veelgebruikte precursor bij de synthese van zinkferriet. Deze stof wordt omwille van zijn interessante magnetische eigenschappen vaak gebruikt in vele types elektronische toestellen. Dergelijke dubbelzouten kunnen bestaan uit verschillende samenstellingen en kunnen een verschillende hoeveelheid water bevatten. Dit hangt af van de manier waarop het monster is bereid.
Je gaat een monster van zuiver gehydrateerd zinkijzer(II)oxalaat dubbelzout (**Z**) analyseren om de empirische formule te achterhalen.

Werkwijze

De concentratie van de $KMnO_4$ standaardoplossing is terug te vinden op een papier dat aanwezig is op de muur van de practicumzaal.

Neem een schoon 250 mL bekerglas en breng dit naar de zaalassistent die zich bevindt bij de weegschaal. Je krijgt een zuiver monster **Z** om te analyseren. Weeg op een papiertje een hoeveelheid tussen 0,7 g en 0,8 g van het zuivere monster **Z** (***m***, gram) nauwkeurig af. De afgewogen hoeveelheid moet daarna onmiddellijk worden overgebracht in het 250 mL bekerglas om te analyseren. De massa wordt genoteerd in onderstaande tabel.

Vraag 3.1: ***Noteer hieronder de massa van de afgewogen hoeveelheid van het zuivere monster Z.***

Mass of sample, *m* (gram)	**Lab assistant's signature**
----------	----------

Analyse van Z

- Meet met behulp van een 100 mL maatcilinder met schaalverdeling *ongeveer* 30 mL af van een 30 massa% H_2SO_4 oplossing en breng deze over in het 250 mL bekerglas met de nauwkeurig afgewogen hoeveelheid van het zuivere monster **Z**. Om het oplossen van het monster te versnellen kan je het mengsel opwarmen door gebruik te maken van de verwarmingsplaat. **Zorg ervoor dat het mengsel niet kookt.** *Maak geen gebruik van de digitale thermometer aangezien het aanwezige zuur schade kan veroorzaken*. Verwijder het bekerglas van de verwarmingsplaat wanneer de vaste stof is opgelost. Laat de oplossing afkoelen tot ongeveer kamertemperatuur. Breng de oplossing nadat deze voldoende is afgekoeld kwantitatief over in een 100 mL maatkolf. Voeg gedestilleerd water toe tot aan de maatstreep. We noemen dit verder oplossing **C.**
- Gebruik het bekerglas gemerkt met $KMnO_4$ om de gestandaardiseerde **$KMnO_4$** oplossing over te brengen in de buret met **bruine** schaalverdeling.
- Gebruik het bekerglas gemerkt met EDTA om de gestandaardiseerde **EDTA** oplossing over te brengen in de buret met **blauwe** schaalverdeling.

Titratie met $KMnO_4$

- Breng 5,00 mL van oplossing **C** over in een 250 mL erlenmeyer met behulp van de 5 mL pipet met schaalverdeling.
- Voeg aan de erlenmeyer ongeveer 2 mL van de 30 massa% H_2SO_4 oplossing toe, ongeveer 3 mL van de 3,0 M H_3PO_4 oplossing en ongeveer 10 mL gedestilleerd water. Verwarm het mengsel op de verwarmingsplaat. **Zorg ervoor dat het mengsel niet kookt.**
- Titreer de warme oplossing met de gestandaardiseerde $KMnO_4$ oplossing. Noteer de begin- en de eindstand van de buret in onderstaande tabel. Het eindpunt van de titratie wordt vastgesteld wanneer de oplossing paars kleurt. Herhaal de titratie zo vaak als nodig is. Noteer eveneens het verbruikte volume van de $KMnO_4$ oplossing (V_1, mL) in de tabel.

<u>Vraag 3.2</u>: De verbruikte volumes van de gestandaardiseerde $KMnO_4$ oplossing

(Je hoeft de tabel NIET volledig in te vullen)

	Titratie nummer			
	1	**2**	**3**	**4**
beginstand van de buret gevuld met $KMnO_4$, mL				
eindstand van de buret gevuld met $KMnO_4$, mL				
verbruikt volume $KMnO_4$, mL				

Volume, V_1 = _____ mL

<u>Vraag 3.3</u>: Kun je voor het oplossen van het monster Z en de analyse ervan in plaats van een H_2SO_4 oplossing ook een oplossing gebruiken van HCl of van HNO_3?

HCl oplossing	**Ja**	☐	**NEEN**	☐
HNO_3 oplossing	**Ja**	☐	**NEEN**	☐

Titratie met EDTA

- Maak de twee 250 mL bekerglazen schoon voor het vervolg van het experiment. Pipetteer 10,00 mL van oplossing **C** in een 250 mL bekerglas. Verwarm en roer de oplossing met behulp van de verwarmingsplaat. **Zorg ervoor dat de oplossing niet kookt.** Voeg aan het bekerglas *ongeveer* 15 mL van de 20 massa% NaOH oplossing toe. Houd het bekerglas gedurende 3 tot 5 minuten op de verwarmingsplaat om alle ijzerionen neer te slaan als ijzerhydroxide en om alle Zn^{2+} ionen om te zetten tot het complex $[Zn(OH)_4]^{2-}$.
- Filtreer de warme suspensie met behulp van een glazen trechter en een groot filtreerpapier. Vang het filtraat op in een 250 mL erlenmeyer. **Let vanaf nu op met de volumes aangezien je met het filtraat een standaardoplossing gaat bereiden van exact 100 mL.** Maak, terwijl het filtraat doorloopt, ongeveer 50 mL warm gedestilleerd water in een 250 mL bekerglas. Was het neerslag op het filtraat

minstens 5 maal met kleine hoeveelheden (ongeveer 5 mL) warm gedestilleerd water. Koel het filtraat af en breng dit met behulp van een glazen trechter kwantitatief over in een 100 mL maatkolf. Voeg gedestilleerd water toe tot aan de maatstreep. We noemen dit verder oplossing **D.**

- Pipetteer 10,00 mL van oplossing **D** in een 250 mL erlenmeyer. Voeg ongeveer 10 mL ammoniakbufferoplossing (*pH* = 9 – 10) toe en een kleine hoeveelheid van de ETOO indicator door gebruik te maken van het glazen lepeltje. Meng zorgvuldig om een paarse oplossing te verkrijgen. Titreer de oplossing met de gestandaardiseerde $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ M EDTA oplossing. Noteer de buretstanden in onderstaande tabel. Het eindpunt van de titratie wordt vastgesteld wanneer de oplossing blauw kleurt. Herhaal de titratie zo vaak als nodig is. Noteer eveneens het verbruikte volume van de EDTA oplossing (V_2, mL) in de tabel.

<u>Vraag 3.4</u>: De verbruikte volumes van de EDTA oplossing

(Je hoeft de tabel NIET volledig in te vullen)

	Titratie nummer			
	1	**2**	**3**	**4**
beginstand van de buret gevuld met EDTA, mL				
eindstand van de buret gevuld met EDTA, mL				
verbruikt volume EDTA, mL				

Volume, V_2 = _____ **mL**

Bepaling van de empirische formule van Z

<u>Vraag 3.5:</u> Bereken het aantal mol Zn^{2+}, $n_{Zn^{2+}}$, aanwezig in 100 mL van oplossing C.

$n_{Zn^{2+}}$ (mol): ……

<u>Vraag 3.6:</u> Geef de reactievergelijkingen van de redoxreacties die plaatsvinden tijdens de titratie met $KMnO_4$.

<u>Vraag 3.7:</u> Bereken het aantal mol Fe^{2+}, $n_{Fe^{2+}}$, aanwezig in 100 mL van oplossing C.

[JE HEBT VOOR DE BEREKENING DE EXACTE CONCENTRATIE VAN $KMnO_4$ NODIG. DEZE WORDT OP EEN PAPIER VERMELD DAT AANWEZIG IS OP DE MUUR VAN DE PRACTICUMZAAL.]

V_1, mL = …….

$n_{Fe^{2+}}$ (mol): ……

***<u>Vraag 3.8:</u>* Bereken het aantal mol $C_2O_4^{2-}$, $n_{C_2O_4^{2-}}$, aanwezig in 100 mL van oplossing C.**

$n_{C_2O_4^{2-}}$ = ……..

***<u>Vraag 3.9:</u>* Bereken het aantal mol water, n_{H_2O}, aanwezig in het oorspronkelijke monster Z gebruikt voor analyse.**

<u>Vraag 3.10</u>: Geef de empirische formule van Z.

Periodiek Systeem van de Elementen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	**1** **H** 1,008																	**2** **He** 4,003
2	**3** **Li** 6,941	**4** **Be** 9,012	Overgangsmetalen										**5** **B** 10,81	**6** **C** 12,01	**7** **N** 14,01	**8** **O** 16,00	**9** **F** 19,00	**10** **Ne** 20,18
3	**11** **Na** 22,99	**12** **Mg** 24,31											**13** **Al** 26,98	**14** **Si** 28,09	**15** **P** 30,98	**16** **S** 32,07	**17** **Cl** 35,45	**18** **Ar** 39,95
4	**19** **K** 39,10	**20** **Ca** 40,08	**21** **Sc** 44,96	**22** **Ti** 47,87	**23** **V** 50,94	**24** **Cr** 52,00	**25** **Mn** 54,94	**26** **Fe** 55,85	**27** **Co** 58,93	**28** **Ni** 58,69	**29** **Cu** 63,55	**30** **Zn** 65,41	**31** **Ga** 69,72	**32** **Ge** 72,61	**33** **As** 74,92	**34** **Se** 78,96	**35** **Br** 79,90	**36** **Kr** 83,80
5	**37** **Rb** 85,47	**38** **Sr** 87,62	**39** **Y** 88,91	**40** **Zr** 91,22	**41** **Nb** 92,91	**42** **Mo** 95,94	**43** **Tc** (97,9)	**44** **Ru** 101,1	**45** **Rh** 102,9	**46** **Pd** 106,4	**47** **Ag** 107,9	**48** **Cd** 112,4	**49** **In** 114,8	**50** **Sn** 118,7	**51** **Sb** 121,8	**52** **Te** 127,6	**53** **I** 126,9	**54** **Xe** 131,3
6	**55** **Cs** 132,9	**56** **Ba** 137,3	**57** **La** 138,9	**72** **Hf** 178,5	**73** **Ta** 180,9	**74** **W** 183,8	**75** **Re** 186,2	**76** **Os** 190,2	**77** **Ir** 192,2	**78** **Pt** 195,1	**79** **Au** 197,0	**80** **Hg** 200,6	**81** **Tl** 204,4	**82** **Pb** 207,2	**83** **Bi** 209,0	**84** **Po** (209,0)	**85** **At** (210,0)	**86** **Rn** (222,0)
7	**87** **Fr** (223,0)	**88** **Ra**	**89** **Ac** (227,0)	**104** **Rf** (261,1)	**105** **Db** (262,1)	**106** **Sg** (263,1)	**107** **Bh** (262,1)	**108** **Hs** (265)	**109** **Mt** (266)	**110** **Ds** (271)	**111** **Rg** (272)	**112** **Cn** (285)	**113** **Uut** (284)	**114** **Fl** (289)	**115** **Uup** (288)	**116** **Lv** (292)	**117** **Uus** (294)	**118** **Uuo** (294)

6	Lanthaniden	**58** **Ce** 140,1	**59** **Pr** 140,9	**60** **Nd** 144,2	**61** **Pm** (144,9)	**62** **Sm** 150,4	**63** **Eu** 152,0	**64** **Gd** 157,3	**65** **Tb** 158,9	**66** **Dy** 162,5	**67** **Ho** 164,9	**68** **Er** 167,3	**69** **Tm** 168,9	**70** **Yb** 173,0	**71** **Lu** 174,0
7	Actiniden	**90** **Th** 232,0	**91** **Pa** 231,0	**92** **U** 238,0	**93** **Np** (237,1)	**94** **Pu** (244,1)	**95** **Am** (243,1)	**96** **Cm** (247,1)	**97** **Bk** (247,1)	**98** **Cf** (251,1)	**99** **Es** (252,1)	**100** **Fm** (257,1)	**101** **Md** (258,1)	**102** **No** (259,1)	**103** **Lr** (260,1)