

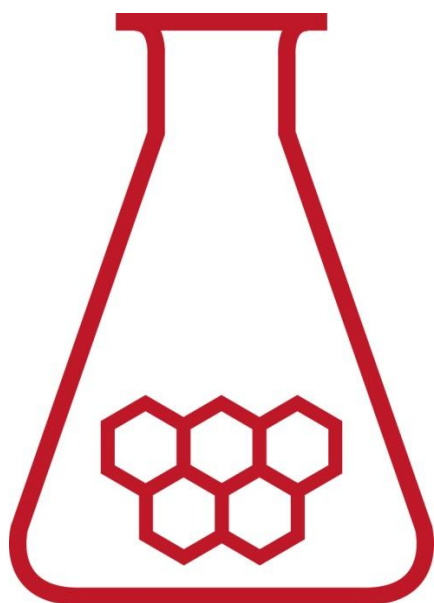
35^e Nationale Scheikundeolympiade

Universiteit van Amsterdam

Amsterdam

PRACTICUMTOETS

donderdag 5 juni 2014



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM



**46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014**

De experimenten voor deze toets zijn ontwikkeld door dr. Stefania Grecea.

Met dank aan:

Ron Barendregt (practicumbeheerder)
Sanne Berbers (practicumbegeleider)
Arnout Hartendorp (practicumbegeleider)
Raoul Plessius (practicumbegeleider)
Maxine Rijnveld (practicumbegeleider)

Het NSO comité:

drs. Johan Broens
dr. Martin Groeneveld
drs. Peter de Groot
drs. Emiel de Kleijn

De NSO opgavengroep.

De eindredactie was in handen van:

drs. Kees Beers

Aanwijzingen/hulpmiddelen

- Deze practicumtoets bestaat uit twee geïntegreerde onderdelen:
 - De synthese van bis(trifenyfosfine)nikkeldichloride;
 - De bepaling van het nikkelgehalte van een verbinding door middel van titratie met een EDTA-oplossing.
- Na 4 uur eindigt de practicumtoets. Binnen deze tijd moeten:
 - de bijgevoegde antwoordbladen zijn ingevuld;
 - alle vragen zijn beantwoord.
- Na afloop van de hele practicumtoets, als je alles hebt ingeleverd, moet het glaswerk nog worden schoongemaakt en opgeruimd.
- De maximumscore voor de gehele practicumtoets bedraagt 80 punten.
- De score wordt bepaald door:
 - praktische vaardigheid, netheid, veiligheid maximaal 20 punten
 - opbrengst/rendement van de synthese, resultaat van de titratie en beantwoorden van vragen maximaal 60 punten
- Benodigde hulpmiddelen: (grafische) rekenmachine, lineaal/geodriehoek en Binas.
- Lees eerst de inleiding en alle opdrachten door en begin daarna pas met de uitvoering.

Extra:

- Dit is een toets; het is niet toegestaan te overleggen met andere deelnemers.
- Wanneer je een vraag hebt, dan kun je deze stellen aan de begeleider.
- Mocht er iets niet in orde zijn met je glaswerk of apparatuur, meld dit dan bij de begeleider zodra je het ontdekt. Leen geen spullen van je buurman!

Experiment 1 Synthese van bis(trifenylfosfine)nikkeldichloride

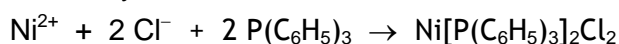
(40 punten)

Inleiding

Fosfineliganden hebben de algemene formule PR_3 , waarin R een waterstofatoom, een halogeenatoom, een alkylgroep, een arylgroep, enz. kan zijn. Fosfinemoleculen hebben, vanwege de aanwezige niet-bindende elektronenparen, twee elektronen beschikbaar om te binden aan ionen van overgangsmetalen. Het meest populaire fosfineligand is trifenylfosfine: $P(C_6H_5)_3$. Deze verbinding bindt goed met ionen van de meeste overgangsmetalen, waarbij stabiele complexen ontstaan.

Bis(trifenylfosfine)nikkeldichloride is een metaalfosfinecomplex dat veel wordt toegepast in organische syntheses. Dit complex was voor het eerst gesynthetiseerd door Walter Poppe in de jaren 30 van de vorige eeuw. Hij gebruikte het bij trimerisaties van alkynen en carbonyleringsreacties.

De formule van bis(trifenylfosfine)nikkeldichloride is $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$. De reactievergelijking van de synthese is:



De bindingen tussen het Ni en de fosfor- en chlooratomen in het complex zijn covalente bindingen.

Omdat trifenylfosfine gemakkelijk met zuurstof uit de lucht reageert, wordt bij de synthese uitgegaan van een kleine overmaat trifenylfosfine.

Chemicaliën en reagentia

- Watervrij nikkel(II)chloride, NiCl_2
- Trifenyfosfine, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- Droog propaan-2-ol (2-propanol), $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
- Absolute ethanol, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
- Diëthylether (ethoxyethaan), $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Veiligheid

- Draag een veiligheidsbril.
- Wanneer je huid in aanraking komt met één van de chemicaliën, spoel het dan onmiddellijk af.
- Nikkel(II)verbindingen zijn schadelijk bij inademing en opname door de mond; draag handschoenen.
H-zinnen: H301 - H315 - H317 - H331 - H334 - H341 - H350 - H360 - H372 - H410
P-zinnen: P201 - P261 - P273 - P280 - P301+P310 - P311
- Trifenyfosfine is schadelijk bij inslikken, kan bij langdurige blootstelling via de luchtwegen ernstige gezondheidsproblemen opleveren en een allergische reactie veroorzaken bij huidcontact. Draag handschoenen en werk in de zuurkast.
H-zinnen: H302 - H317 - H319 - H411
P-zinnen: P273 - P280 - P305+P351+P338 - P410+P403
- Propaan-2-ol is licht ontvlambaar en kan irritatie aan de ogen veroorzaken.
H-zinnen: H225 - H319 - H336
P-zinnen: P210 - P233 - P305+P351+P338
- Ethanol is brandbaar
H-zinnen: H226 - H350 - H341
P-zinnen: P201 - P210 - P233 - P281 - P308+P313.
- Diethylether is licht ontvlambaar en kan ernstige oogirritatie veroorzaken. Draag handschoenen en een veiligheidsbril.
H-zinnen: H225 - H319 - H360
P-zinnen: P201 - P210 - P233 - P305+P351+P338 - P308+P313

Apparatuur en glaswerk

- Analytische balans
- Verwarmingsplaat met thermostaat
- Tweehals-rondbodempkolf (100 mL)
- Terugvloeiakoeler
- Maatcilinders (25 mL en 100 mL)
- Erlenmeyer (50 mL)
- Bekerglazen (50 mL en 100 mL)
- Afzuigerlenmeyer
- Büchnertrechter
- IJsbad
- Droogstoof
- Petrischaaltje
- Smeltpuntapparaat
- Weegflesje
- Roerboon

Uitvoering

Weeg ongeveer 3,0 g trifenyfosfine nauwkeurig af en breng dat samen met 30 mL propaan-2-ol (gedroogd) en een roerboon in een droge tweehals-rondbodempkolf van 100 mL. Zet de terugvloeiakoeler op de kolf en breng het mengsel aan de kook.

Weeg ongeveer 0,65 g nikkel(II)chloride nauwkeurig af en los dat in een 50 mL erlenmeyer op in 15 mL ethanol. Verwarm de oplossing tot ongeveer 40 °C.

Breng de warme nikkel(II)chloride-oplossing voorzichtig, maar niet te langzaam, over in de kokende trifenyfosfine-oplossing. Er moet nu onmiddellijk een neerslag ontstaan.

Laat het mengsel afkoelen tot kamertemperatuur en filtreer het product af met behulp van een büchnertrechter en een afzuigerlenmeyer.

Was het neerslag op het filter een keer met 15 mL koude ethanol en een keer met 15 mL koude en droge diëthylether.


Doe het filter met de vaste stof in een petrischaaltje en laat het in een droogoven minstens een half uur drogen bij 100 °C. Vergeet niet je naam op het petrischaaltje te zetten.

Terwijl de vaste stof droogt, kun je experiment 2 uitvoeren. Ga verder met dit experiment wanneer je klaar bent met experiment 2.

Als de vaste stof droog is, breng deze dan kwantitatief over in een weegflesje dat je van tevoren hebt gewogen. Bepaal de massa van het product.

Bepaal het smeltpunt van het product.

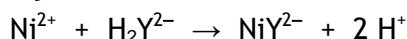
Vragen

- | | | |
|----|---|----|
| □1 | Noteer | 10 |
| | - de afgewogen hoeveelheid trifenyfosfine; | |
| | - de afgewogen hoeveelheid nikkel(II)chloride; | |
| | - de massa van het lege weegflesje; | |
| | - de massa van het weegflesje gevuld met het product; | |
| | - de massa van het product; | |
| | - het smeltpunt. | |
| □2 | Geef aan waarom een roerboon wordt gebruikt. | 2 |
| □3 | Bereken de procentuele opbrengst (het rendement) van de synthese. | 9 |
| □4 | Complexen met vier liganden kunnen een verschillende geometrie hebben. Teken de verschillende geometrische isomeren die mogelijk zijn van een complex MA_2B_2 (waarin M een metaalatom is en A en B twee verschillende liganden zijn). Maak gebruik van de dashed-wedge line notatie (). | 6 |
| □5 | $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ is een complex van het type MA_2B_2 . Leg aan de hand van de aard van aanwezige liganden uit welke van de in de vorige vraag getekende geometrische isomeren van $Ni[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ je waarschijnlijk hebt verkregen. | 3 |

Experiment 2 Bepaling van het nikkelgehalte van een verbinding door middel van titratie met een EDTA-oplossing (40 punten)

Inleiding

EDTA is een tetracarbonsuur dat kan worden weergegeven met H_4Y . Omdat EDTA stabiele complexen kan vormen met de meeste metaalionen, wordt het veel gebruikt, in zogenoemde complexometrische titraties bij de bepaling van deze metaalionen. In zulke titraties wordt het EDTA gebruikt als een oplossing van dinatriumzout van EDTA: Na_2H_2Y . Tijdens de titratie van nikkel met behulp van EDTA treedt de volgende reactie op:



Het eindpunt van de titratie kan worden vastgesteld met behulp van een metaalion-indicator. Dat is een organische kleurstof die van kleur verandert wanneer het met metaalionen een binding aangaat. Een goede indicator in een EDTA titratie moet minder sterk binden aan het metaalion dan EDTA. Murexide is zo'n indicator.

Chemicaliën en reagentia

- Een onbekende nikkel(II)verbinding
- Een gestandaardiseerde 0,05 M EDTA-oplossing (de exacte molariteit wordt gegeven)
- Een 1 M ammoniumchloride-oplossing
- 2 M ammonia
- Murexide indicatoroplossing
- Gedeïoniseerd water

Veiligheid

- Draag een veiligheidsbril.
- Wanneer je huid in aanraking komt met één van de chemicaliën, spoel het dan onmiddellijk af.
- Nikkel(II) verbindingen zijn schadelijk bij inademing en opname door de mond; draag handschoenen.
H-zinnen: H301 - H315 - H317 - H331 - H334 - H341 - H350 - H360 - H372 - H410
P-zinnen: P201 - P261 - P273 - P280 - P301+P310 - P311
- EDTA is alleen giftig wanneer het in grote hoeveelheden wordt opgenomen.
- Ammonia is giftig bij inademen of inslikken; de oplossing en de damp kunnen irritatie aan de ogen veroorzaken en de oplossing kan op de huid brandwonde veroorzaken. Draag een bril en handschoenen; gebruik de zuurkast.
H-zinnen H221 - H280 - H314 - H331 - H400
P-zinnen: P210 - P261 - P273 - P280 - P305+P351+P338 - P310

Apparatuur en glaswerk

- Balans
- Weegflesje
- Burettten (50 mL)
- Pipet (25 mL)
- Maatkolf (100 mL)
- Maatcilinders (25 en 10 mL)
- Erlenmeyers (250 mL)
- Bekerglazen (100 mL)
- Spuitfles
- Pipetteerballon
- Filtreertrechter
- Glazen roerstaaf
- Universeel pH-papier

Uitvoering

1. Breng ongeveer 1,3 g van de nikkel(II)verbinding over in een weegflesje en weeg het flesje plus inhoud nauwkeurig.
2. Doe ongeveer 25 mL gedeïoniseerd water in een 100 mL bekersglas en breng het overgrote deel van de inhoud van het weegflesje in het water.
3. Weeg het flesje met het overgebleven zout opnieuw nauwkeurig.
4. Roer het mengsel in het bekersglas tot alle vaste stof is opgelost en breng de ontstane oplossing kwantitatief over in een 100 mL maatkolf.
5. Vul de oplossing in de maatkolf met gedeïoniseerd water aan tot de maatstreep en homogeniseer de oplossing.
6. Vul de 50 mL buret met de 0,05 M EDTA-oplossing.
7. Pipetteer 25,00 mL van de oplossing in de maatkolf in een 250 mL erlenmeyer. Verdun de oplossing tot ongeveer 100 mL met gedeïoniseerd water.
8. Voeg ongeveer 15 druppels van de murexide-indicator toe, alsmede ongeveer 10 mL van de ammoniumchloride-oplossing.
9. Titreer het mengsel met de EDTA-oplossing. Nadat je ongeveer 8 - 10 mL EDTA-oplossing hebt toegevoegd, maak je de oplossing basisch door toevoegen van de 2 M ammonia. Controleer de pH gedurende het vervolg van de titratie en zorg ervoor, door toevoegen van 2 M ammonia, dat de pH van de oplossing ongeveer 9 - 10 blijft.
10. Stop met titreren zodra de oplossing een blauw-violette kleur vertoont. Het eindpunt van de titratie is soms moeilijk te zien, daarom is het handig deze oplossing te bewaren om het eindpunt van volgende titraties beter te kunnen waarnemen.
11. Herhaal de titratie zo vaak dat je twee overeenstemmende waarden hebt verkregen.

Vragen

- 6 Noteer 3
- de massa van het weegflesje met de vaste stof;
 - de massa van het weegflesje nadat het overgrote deel van de vaste stof er uit is;
 - de massa van de opgeloste stof.
- 7 Noteer de buretstanden van de titraties die je hebt uitgevoerd (*er zijn op het antwoordblad waarschijnlijk meer invulmogelijkheden gegeven dan titraties die je hebt uitgevoerd*) en maak een gemotiveerde keuze van de titraties die je voor de berekening gebruikt. 9
- 8 Bereken het nikkelgehalte van de onderzochte stof in massaprocenten. 13
- 9 Motiveer het gebruik van het ammoniumchloride en de ammonia; en leg uit waarom de ammonia niet aan het begin van de titratie wordt toegevoegd. 5

Antwoordenbladen practicumtoets

Naam:

Experiment 1

Vraag 1

massa trifenylfosfine: g
massa nikkel(II)chloride: g
massa weegflesje met product: g
massa weegflesje leeg: g
massa product: g
smeltpunt: °C

Vraag 2

Vraag 3

Vraag 4

Vraag 5

Antwoordbladen practicumtoets

Naam:

Experiment 2

Vraag 6

massa weegflesje met vaste stof: g

massa weegflesje 'leeg': g

massa opgeloste stof: g

Vraag 7

Titratie 1:

eindstand: mL

beginstand:mL

verbruik: mL

Titratie 4:

eindstand: mL

beginstand:mL

verbruik: mL

Titratie 2:

eindstand: mL

beginstand:mL

verbruik: mL

Titratie 5:

eindstand: mL

beginstand:mL

verbruik: mL

Titratie 3:

eindstand: mL

beginstand:mL

verbruik: mL

Titratie 6:

eindstand: mL

beginstand:mL

verbruik: mL

Motivatie:

Vraag 8

Vraag 9