

### **Myristinezuur 1977-I(I)**

---

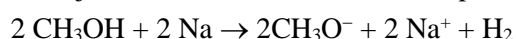
Reacties die bij elektrolyse optreden worden vaak gebruikt om stoffen, bijvoorbeeld metalen, te bereiden. Ook de bereiding van een aantal koolstofverbindingen kan via elektrolyse plaatsvinden. Zo ontstaat bij elektrolyse met platina-elektroden van een oplossing van natriumacetaat en ethaanzuur (azijnzuur) in water aan de positieve elektrode een gasmengsel, waarin ethaan en koolstofdioxide in de volumeverhouding 1 : 2 voorkomen.

- 1  Geef in vergelijking(en) weer hoe je de vorming van ethaan en koolstofdioxide aan de positieve elektrode voorstelt.

Eén van de stoffen, die via elektrolyse in vrij zuivere toestand bereid kunnen worden, is myristinezuur. Myristinezuur,  $C_{13}H_{27}COOH$ , is een witte vaste stof met smeltpunt  $57^\circ C$ . De systematische naam is tetradecaanzuur. Het is slecht oplosbaar in water maar goed oplosbaar in methanol en in ethanol. In verschillende vetten komen glycerolesters van myristinezuur voor.

De bereiding van myristinezuur via elektrolyse verloopt als volgt:

Men voegt aan methanol een kleine hoeveelheid natrium (ongeveer 1 gram per liter) toe. Hierbij ontwijkt waterstof en er ontstaat een oplossing van natriummethanolaat in methanol:



In de zo verkregen oplossing lost men bovendien op: decaanzuur,  $C_9H_{19}COOH$ , en de monomethylester van hexaandizuur,  $HOOC(CH_2)_4COOCH_3$ . Het methanolaat reageert met kleine hoeveelheden van deze zuren, die in overmaat aanwezig zijn. Deze reacties zijn zuur-basereacties volgens de theorie van Brønsted.

- 2  Geef elk van beide zuur-basereacties in een vergelijking weer.

De verkregen oplossing wordt met behulp van platina elektroden geëlektrolyseerd. Hierbij ontwijkt aan de positieve elektrode koolstofdioxide en aan de negatieve elektrode waterstof.

Gedurende de elektrolyse brengt men van tijd tot tijd een druppel van het reactie mengsel op een vochtig rood lakmoespapiertje. Zodra een druppel van het mengsel het papiertje blauw kleurt, wordt de elektrolyse beëindigd.

- 3  Hoe kun je de waterstofontwikkeling aan de negatieve elektrode verklaren?

De methanol wordt door destillatie uit het reactiemengsel verwijderd. In de destillatiekolf blijft een residu achter, dat bij analyse hoofdzakelijk uit drie stoffen blijkt te bestaan. Eén van deze drie stoffen is de methylester van myristinezuur. Door hydrolyse van deze ester kan myristinezuur worden verkregen.

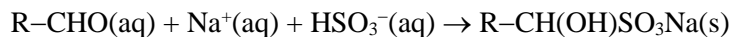
- 4  Geef in vergelijking(en) weer, hoe je de vorming van koolstofdioxide en de methylester van myristinezuur aan de positieve elektrode voorstelt.
- 5  Welke zijn de twee andere hoofdbestanddelen van het residu, die ook aan de positieve elektrode zijn gevormd?
- 6  Geef nu in overeenstemming met je eerder gegeven antwoorden een verklaring voor het feit dat het reactie mengsel een vochtig rood lakmoespapiertje eerst niet en later wél blauw kleurt.

### **Aldehyde met sulfiet 1977-I(II)**

---

Aldehyden zijn stoffen waaraan de algemene formule  $R-CHO$  wordt toegekend. Een eigenschap van de meeste aldehyden is dat ze met een geconcentreerde oplossing van natriumwaterstofsulfiet,  $NaHSO_3$ , neerslagen vormen.

Deze reactie kan als volgt in een vergelijking worden weergegeven:



(aq) = opgelost in water, (s) = in vaste toestand.

De vorming van een dergelijke slecht oplosbare verbinding wordt soms gebruikt om de aanwezigheid van aldehyde aan te tonen.

De reactie kan ook gebruikt worden om de hoeveelheid van een aldehyde in een oplossing te bepalen. Zo kan de hoeveelheid ethanal in een oplossing worden bepaald volgens een op bovenbeschreven reactie gebaseerde methode, die door S. Siggia in 1949 werd gepubliceerd. Bij deze methode wordt bovendien gebruik gemaakt van het feit dat  $\text{HSO}_4^-$  een zwak zuur is ( $K_z = 1,0 \cdot 10^{-7}$ ).

Een deel van het verslag van een bepaling volgens deze methode wordt hier gegeven:

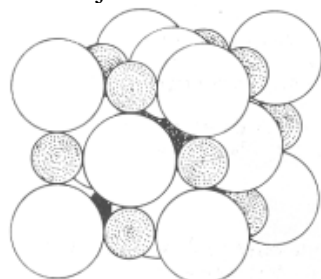
Er werd een natriumsulfietoplossing bereid door 31,5 gram natriumsulfiet,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , op te lossen in 250 mL water, in een erlenmeyer van 500 mL. Aan deze oplossing werd onder voortdurend roeren 50,0 mL 0,500 molair<sup>1</sup> zwavelzuur toegevoegd. Onmiddellijk hierna werd 10,00 mL van de te onderzoeken ethanaloplossing toegevoegd en werd de erlenmeyer afgesloten en gedurende vijf minuten geschud. Vervolgens werd getitreerd met 1,000 molair natronloog. Na elke toevoeging van natronloog werd de pH van de oplossing gemeten met behulp van een pH-meter. De resultaten van deze metingen zijn hieronder vermeld.

Totaal toegevoegd loog (mL)	pH	Totaal toegevoegd loog (mL)	pH
0,0	7,66	27,0	9,02
10,0	7,71	28,0	9,59
20,0	7,98	29,0	10,05
25,0	8,50	30,0	10,34
26,0	8,69	35,0	10,86

- 7  Geef de vergelijkingen voor de reacties die kunnen optreden als verdund zwavelzuur wordt toegevoegd aan een oplossing van natriumsulfiet.
- 8  Bij de beschreven bepaling was ook na toevoeging van het zwavelzuur aan de sulfietoplossing de oplossing nog enigszins basisch. Geef hiervoor een verklaring.
- 9  Welke reactie treedt op tijdens de titratie met natronloog?
- 10  Maak een zo nauwkeurig mogelijke schatting van het eindpunt van de titratie. Licht je antwoord toe.
- 11  Geef met behulp van je antwoord onder 10  een berekening van het aantal gram ethanal in de 10,00 mL van de onderzochte oplossing.
- 12  Zou men de bepaling met fenolftaleïne als indicator kunnen uitvoeren in plaats van met een pH-meter? Licht je antwoord toe.

### De eenheidscel 1977-I(III)

Een kristal keukenzout kunnen we beschrijven als een regelmatige stapeling van  $\text{Na}^+$ -ionen en  $\text{Cl}^-$ -ionen. In figuur 1 is de stapeling van dit ionrooster weergegeven. In figuur 2 zijn slechts de posities van de ionen in dit rooster aangegeven; de getekende lijnen dienen ter verduidelijking van de ruimtelijke structuur.



figuur 1



figuur 2

<sup>1</sup> Onder een 1 molair oplossing verstaat men een oplossing waarin per liter 1 mol stof is opgelost.

Als we veronderstellen dat de ionen in dit rooster zich gedragen als harde bollen, dan kunnen we aan elke ionsoort een bepaalde straal  $r$  toekennen. Omdat positieve ionen en negatieve ionen elkaar raken, is  $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = p$  (zie figuur 2).

Men kan  $p$  berekenen uit het volume van een mol keukenzout met behulp van  $N_A$ , het getal van Avogadro.

- 13  Bereken het volume, alsmede de lengte van de ribbe van een kubusvormig kristal keukenzout dat 58,5 gram weegt. De soortelijke massa van natriumchloride bedraagt  $2,17 \text{ gram cm}^{-3}$ .
- 14  Geef aan hoe je  $p$  kunt berekenen, uitgaande van je antwoord in 13 .

Uit  $p$  kan echter  $r_{\text{Na}^+}$  of  $r_{\text{Cl}^-}$  niet worden berekend. Om deze ionstralen toch te kunnen berekenen heeft men meer gegevens nodig: figuur 2 beschrijft ook het ionrooster van andere alkalihalogeniden; in onderstaande tabel is voor een aantal van deze zouten  $p$  vermeld, zoals die uit nauwkeuriger gegevens is berekend.

$p$ in $10^{-8} \text{ cm}$					
LiF	2,01	LiCl	2,57	LiBr	2,75
NaF	2,40	NaCl	2,82	NaBr	2,99
KF	2,69	KCl	3,15	KBr	3,30
LiI	3,17	NaI	3,24	KI	3,53

Berekent men de verschillen tussen de  $p$ -waarden van de natriumhalogeniden en de overeenkomstige kaliumhalogeniden, dan volgt daaruit dat de straal van het natriumion ongeveer  $0,31 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  kleiner is dan die van het kaliumion.

De straal voor een natriumion kan hieruit echter nog niet worden afgeleid. Stellen we  $r_{\text{K}^+} = x$ , dan kunnen  $r_{\text{Na}^+}$  en  $r_{\text{Cl}^-}$  hierin worden uitgedrukt.

- 15  Druk  $r_{\text{Na}^+}$  en  $r_{\text{Cl}^-}$  uit in  $x$ .

De verschillen tussen de  $p$ -waarden van de natriumhalogeniden en de overeenkomstige lithiumhalogeniden lopen sterk uiteen.

Als we aannemen dat ionen harde bollen zijn met een straal die niet afhankelijk is van de verbinding waarin ze voorkomen, moeten we voor een aantal lithiumverbindingen aannemen dat  $p$  groter is dan de som van de ionstralen.

We kunnen veronderstellen dat in bijvoorbeeld lithiumjodide de positieve ionen zoveel kleiner zijn dan de negatieve ionen, dat negatieve ionen elkaar raken.

- 16  Geef deze situatie weer in een tekening, analoog aan het voorvlak van figuur 1. Welk verband bestaat er dan tussen  $p$  en de straal van het negatieve ion?
- 17  Bereken  $r_{\text{I}^-}$  en ook  $r_{\text{Na}^+}$  en  $r_{\text{Cl}^-}$

## Dichromaat en katalyse 1977-I(IV)

Een oplossing van kaliumdichromaat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , in water is oranje. Wanneer men een op  $\text{pH} = 5$  gebufferde<sup>2</sup> oplossing van kaliumdichromaat mengt met een kaliumjodideoplossing, verandert de kleur zeer langzaam naar bruin. Men schrijft deze kleurverandering toe aan een redoxreactie, waarbij dichromaat-ionen door jodide-ionen worden gereduceerd. Pas na enkele uren kunnen in het reactiemengsel jood en  $\text{Cr}^{3+}$  worden aangetoond.

- 18  Geef deze redoxreactie in vergelijking(en) weer.

Wanneer men echter direct na het toevoegen van de kaliumjodideoplossing een weinig ijzer(II)sulfaatoplossing toevoegt, vindt de kleurverandering veel sneller plaats.

<sup>2</sup> Alle bij dit onderzoek beschreven reacties zijn uitgevoerd in verdunde oplossingen met  $\text{pH} = 5$ . De gebruikte bufferoplossing is zo samengesteld dat er - afgezien van de bufferwerking - bij geen van de proeven reacties zijn te verwachten met andere bestanddelen van de oplossingen.

Direct nadat de ijzer(II)sulfaatoplossing is toegevoegd, kan men in het reactie mengsel niet alleen  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , maar ook jood aantonen.

Men kan verschillende verklaringen bedenken voor het verschijnsel dat jood veel sneller wordt gevormd wanneer men ijzer(II)sulfaatoplossing toevoegt. Twee van dergelijke verklaringen worden hieronder gegeven.

**EERSTE VERKLARING**

Men neemt aan dat ijzer(II)ionen door dichromaationen zeer snel worden geoxideerd tot ijzer(III)ionen die vervolgens - eveneens snel - de jodide-ionen oxideren tot joodmoleculen.

- 19  Geef de vergelijkingen voor de reacties bedoeld in deze verklaring.

**TWEDE VERKLARING**

Men neemt aan dat de reductie van dichromaationen tot chroom(III)ionen altijd in twee stappen verloopt. In de eerste stap –zo veronderstelt men– worden ionen met de formule  $\text{CrO}_3^-$  gevormd, die dan in de tweede stap verder worden gereduceerd tot chroom(III)ionen. De eerste stap, de omzetting van  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in  $\text{CrO}_3^-$ , verloopt met  $\text{Fe}^{2+}$  als reductor zeer snel en met  $\text{I}^-$  als reductor zeer langzaam. De tweede stap daarentegen verloopt met  $\text{I}^-$  als reductor veel sneller dan met  $\text{Fe}^{2+}$  als reductor.

- 20  Geef de vergelijkingen voor de twee reacties die volgens de tweede verklaring samen de snelle kleurverandering veroorzaken.

Om de twee verklaringen te toetsen voert men enkele aanvullende proeven uit:

**Proef 1.** Men voegt wat ijzer(II)sulfaatoplossing toe aan een kaliumdichromaatoplossing. Er treedt een snelle reactie op en direct na het toevoegen kunnen in het reactie mengsel  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  worden aangetoond.

**Proef 2.** Men voegt een oplossing van ijzer(III)sulfaat bij een kaliumjodideoplossing. Na geruime tijd kan in het reactiemengsel nog geen jood worden aangetoond.

**Proef 3.** De proef waarbij ijzer(II)sulfaatoplossing wordt gevoegd bij een oplossing van kaliumdichromaat en kaliumjodide wordt enkele malen herhaald. Hierbij neemt men telkens verschillende hoeveelheden ijzer(II)sulfaat, kaliumdichromaat en kaliumjodide.

Bij elk van deze proeven voert men direct na het toevoegen van de ijzer(II)sulfaatoplossing een kwantitatieve analyse uit waarbij de hoeveelheden  $\text{Fe}^{3+}$  en jood worden bepaald. Telkens blijkt het aantal mol jood ongeveer gelijk te zijn aan het aantal mol  $\text{Fe}^{3+}$  of kleiner. Met andere woorden: bij geen van de proeven vindt men belangrijk meer mol jood dan mol  $\text{Fe}^{3+}$ .

- 21  Kun je op grond van de resultaten van proef 1 of proef 2 de eerste verklaring verwerpen? Licht je antwoord toe.
- 22  Zijn de resultaten van de kwantitatieve analyses bij proef 3 in overeenstemming met de eerste verklaring? Motiveer je antwoord.
- 23  Zijn de resultaten van de kwantitatieve analyses bij proef 3 in overeenstemming met de tweede verklaring? Motiveer je antwoord