

Additie 1977-II(I)

Eén van de eigenschappen van alkenen is het additievermogen. Dit additievermogen wordt vaak gebruikt om alkenen in mengsels van koolwaterstoffen aan te tonen. Zo wordt een oplossing van broom in water door schudden met een mengsel van hex-1-een en hexaan zeer snel kleurloos. Schudt men een oplossing van broom in water met zuiver hexaan dan verdwijnt de kleur zeer langzaam.

- 1 ☐ Geef de reactie van broom met hex-1-een weer in een vergelijking met structuurformules.

Alkenen vertonen niet alleen additievermogen voor halogenen maar ook voor waterstofhalogeniden. Wanneer waterstofbromide (kookpunt -67°C) met allylbromide (3-broomprop-1-een; kookpunt 70°C) in een gesloten vat wordt verhit, treedt additie op. Er kunnen drie reactieproducten ontstaan, echter niet alle drie onder dezelfde omstandigheden.

- 2 ☐ Welke drie dibroompropanen kun je verwachten bij deze reactie?

Men kan de reactie tussen waterstofbromide en allylbromide volgens verschillende mechanismen beschrijven. Twee van zulke beschrijvingen volgen hieronder. In beide beschrijvingen wordt ervan uitgegaan dat de $\text{C}=\text{C}$ binding polair is, waarbij het koolstofatoom met nummer 1 negatief is ten opzichte van het koolstofatoom met nummer 2.

Eerste mechanisme.

Wanneer niet alle lucht zorgvuldig is verwijderd, ontstaan door oxidatie van een aantal van de waterstofbromidemoleculen onder meer broomatomen. Deze oxidatie wordt toegeschreven aan zuurstofmoleculen. Een broomatoom hecht zich aan het meest negatieve koolstofatoom, omdat broom een elektronegatief karakter heeft. Het deeltje dat ontstaat reageert met een waterstofbromide-molecuul: hierbij worden een molecuul additieproduct en een broomatoom gevormd. Dit broomatoom kan reageren met een allylbromidemolecuul, waardoor het boven beschreven proces zich vele malen kan herhalen.

- 3 ☐ Geef dit mechanisme in vergelijkingen weer.

Tweede mechanisme.

De elektronen van de dubbele binding oefenen invloed uit op een waterstofbromidemolecuul. Daardoor wordt een proton uit dit molecuul losgemaakt en gebonden aan het meest negatieve koolstofatoom. Het bromide-ion dat overblijft hecht zich nu aan het koolstofatoom met nummer 2, waarbij een molecuul additieproduct wordt gevormd.

- 4 ☐ Geef dit mechanisme in vergelijkingen weer.

In 1933 voerden M.S. Kharasch en medewerkers de reactie tussen allylbromide en waterstofbromide op de hieronder beschreven manieren uit.

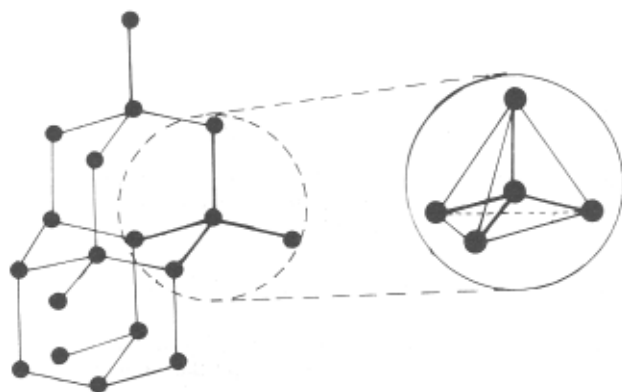
Een mengsel van allylbromide en overmaat waterstofbromide werd in een gesloten buis 16 uur verwarmd. Hierna bleek meer dan 99% van het allylbromide te zijn omgezet in 1,3-dibroompropaan. De proef werd herhaald, maar deze keer onder zorgvuldige uitsluiting van lucht. Hierbij werd hoofdzakelijk 1,2-dibroompropaan gevormd; pas na 240 uur verwarmen bleek 95% van het allylbromide te zijn omgezet.

- 5 ☐ Welke conclusies omtrent elk van de beide mechanismen trek je uit alles wat hierboven over de proeven van M.S. Kharasch is vermeld? Licht je antwoord toe.
- 6 ☐ Hoe kun je verklaren dat, blijkens nadere analyse, hij de eerste proef ook 1,2,3-tribroompropaan werd aangetoond?

Het is mogelijk langs experimentele weg de afstand tussen kernen van atomen te bepalen. In diamant zijn de kleinste waarden die men voor de afstand tussen de kernen van koolstofatomen heeft bepaald respectievelijk 1,54 en 2,51 Å.

Men kent aan diamant de bijgaande getekende structuur toe. In deze structuur is een koolstofatoom covalent gebonden aan vier andere koolstofatomen. De kern van eerstgenoemd koolstofatoom bevindt zich in het zwaartepunt van een tetraëder (regelmatig viervlak), waarvan de hoekpunten worden bezet door de kernen van de vier andere koolstofatomen. Deze beschrijving geldt voor elk koolstofatoom in deze structuur.

De afstand tussen de kernen van twee bij dezelfde covalente binding betrokken atomen wordt de covalente bindingsafstand genoemd; voor diamant wordt aan deze afstand de waarde 1,54 Å toegekend.



In een tetraëder vormen de verbindingslijnen tussen het zwaartepunt en twee hoekpunten een hoek van 109° ; de afstand tussen twee hoekpunten is 1,63 maal zo groot als de afstand tussen een hoekpunt en het zwaartepunt.

- 7 ☐ Welke betekenis moet je in deze structuur toekennen aan de bovengenoemde waarde 2,51 Å? Licht je antwoord toe.

De covalente bindingsafstand tussen de kernen van de chlooratomen in een chloormolecuul is 2,00 Å. In de tabel zijn enkele covalente bindingsafstanden vermeld.

covalente bindingsafstand in Å

C–C (in diamant)	1,54
C–C (in propaan)	1,54
Cl–Cl (in chloor)	2,00
C–Cl (in monochloormethaan)	1,78

- 8 ☐ Men kan zich de atomen van koolstof en chloor voorstellen als bollen met stralen die onafhankelijk zijn van de bindingen die de atomen aangaan. Beredeneer dat deze voorstelling niet in strijd is met de in de tabel vermelde gegevens.

Bij onderzoek van chloor in de vaste toestand vindt men als de op één na kortste afstand tussen twee kernen 3,60 Å. Men neemt aan dat dit de afstand is tussen de kernen van twee chlooratomen uit verschillende moleculen. De helft van deze waarde noemt men de vanderwaalsstraal van het chlooratoom.

- 9 ☐ Men kan zich de bouw van vast chloor voorstellen met behulp van plastic modellen van chlooratomen, zodat zowel de covalente bindingsafstand als de vanderwaalsstraal op schaal worden weergegeven. Beschrijf of teken zo'n model van een chlooratoom.

Men neemt aan dat in een molecuul tetrachloormethaan de kernen van de chlooratomen de hoekpunten vormen van een tetraëder, waarvan het zwaartepunt wordt bezet door de kern van het koolstofatoom. De covalente bindingsafstand is 1,77 Å.

- 10 ☐ Bereken de afstand tussen de kernen van twee chlooratomen in een tetrachloormethaanmolecuul. (Maak zo nodig een tekening van het vlak door het koolstofatoom en twee chlooratomen).
- 11 ☐ Beredeneer of het model van het chlooratoom dat je in vraag 9 ☐ hebt gegeven, bruikbaar is bij het op schaal afbeelden van een tetrachloormethaanmolecuul.
- 12 ☐ Beredeneer of op grond van het bovenstaande een uitspraak kan worden gedaan omtrent de vanderwaalsstraal van het koolstofatoom.

Reductor en oxidator 1977-II(III)

Waterstofperoxide, H_2O_2 , kan niet alleen als oxidator, maar ook als reductor reageren.

Reductor	Oxidator	V_o
H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 (+ \text{H}_3\text{O}^+)$	+ 1,77 V
H_2O_2	$\text{O}_2 (+ \text{H}_3\text{O}^+)$	+ 0,68 V

Opgelost in water ontleedt waterstofperoxide spontaan in water en zuurstof; deze zuurstofontwikkeling is nauwelijks waarneembaar. De ontleding is dus een zeer langzame reactie, die echter wel aflopend is.

Als aan een oplossing van waterstofperoxide in water zeer weinig broom wordt toegevoegd, treedt wèl een duidelijk waarneembare zuurstofontwikkeling op. Gedurende en ook na de reactie kunnen in de oplossing zowel broom als bromide worden aangetoond; bovendien reageert de oplossing nu duidelijk zuur.

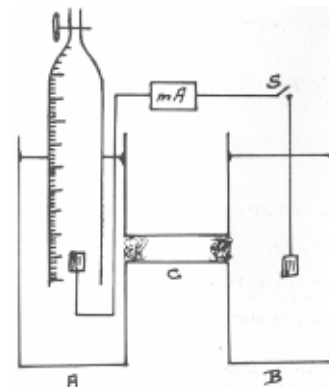
- 13 ☐ Geef in reactievergelijking(en) weer hoe broom met waterstofperoxide kan reageren onder vorming van zuurstof.

Er treedt ook een snelle zuurstofontwikkeling op als men aan een oplossing van waterstofperoxide zeer weinig waterstofbromideoplossing toevoegt. Ook dan bevat de oplossing broom en bromide en reageert zij zuur.

- 14 ☐ Geef de oxidatie van waterstofbromide in oplossing door waterstofperoxide in vergelijking(en) weer.
- 15 ☐ Verklaar hoe zowel zeer kleine hoeveelheden broom als waterstofbromide een grote hoeveelheid waterstofperoxide kunnen omzetten.
- 16 ☐ Beredeneer met behulp van de waarden voor de normaalpotentialen of de omzetting van waterstofperoxide op een dergelijke wijze beïnvloed kan worden door chloor of door jood.

Men stelt een elektrochemisch element samen zoals hiernaast schematisch is getekend. Er wordt gebruik gemaakt van platina elektroden.

In vat A brengt men 100 mL 1,0 molair¹ waterstofperoxideoplossing, in vat B 100 mL 0,010 molair broomwater. Beide oplossingen zijn geleidend gemaakt met zwavelzuur; de pH van beide oplossingen is nul. In de zoutbrug C bevindt zich een oplossing van kaliumfluoride. Als de schakelaar S wordt gesloten treedt er aan de elektrode in A een snelle zuurstofontwikkeling op, terwijl de milliampèremeter een stroom aanwijst. De stroomsterkte neemt langzaam af en als er geen stroom meer wordt aangewezen, is ongeveer 15 mL zuurstof (0°C , $p = p_0$) gevormd. Er treedt dan nog een zeer zwakke zuurstofontwikkeling op. De invloed van platina als katalysator mag hier worden verwaarloosd.



- 17 ☐ Geef een verklaring voor het afnemen van de stroomsterkte en het teruglopen van de zuurstofontwikkeling.

Als men de proef herhaalt met in de zoutbrug een oplossing van kaliumbromide in plaats van de kaliumfluorideoplossing, treedt in vat A niet alleen aan de elektrode, maar na korte tijd ook in de hele vloeistof zuurstofontwikkeling op.

- 18 ☐ Welke verklaring kun je geven voor het verschil tussen deze beide proeven?

¹ Onder een 1 molair oplossing verstaat men een oplossing waarin per liter 1 mol stof is opgelost.

Wanneer men gelijke volumes 0,2 molair natriumthiosulfaatoplossing en 0,2 molair zoutzuur mengt, verschijnt na ongeveer een halve minuut een lichte troebeling waarna de oplossing geleidelijk minder doorzichtig wordt.

Men kan de troebeling verklaren door aan te nemen dat waterstofthiosulfaationen (HS_2O_3^-) zijn ontstaan, die vervolgens uiteenvallen in waterstofsulfietionen (HSO_3^-) en zwavelatomen, waarna deze zwavelatomen zich verenigen tot grotere zwaveldeeltjes.

Een troebeling valt in de oplossing waar te nemen, wanneer de zwaveldeeltjes uit tenminste 10^{10} atomen bestaan.

- 19 ☐ Geef de vorming van zwavelatomen volgens de hier gegeven verklaring in reactievergelijkingen weer.

De tijd die verstrijkt tussen het mengen van de oplossingen en het verschijnen van de troebeling noemen we de 'wachttijd'. Om te kunnen verklaren waarom de oplossing niet direct troebel wordt hebben verschillende onderzoekers proeven uitgevoerd. Daarbij heeft men onder andere verondersteld dat de zwavelatomen zeer snel worden gevormd, maar zich daarna slechts langzaam verenigen tot deeltjes die groot genoeg zijn om de troebeling te verklaren.

A.F. Holleman (1895) mengde 5 mL 0,2 molair natriumthiosulfaatoplossing met 5 mL 0,2 molair zoutzuur en neutraliseerde nog vóór het verschijnen van de troebeling de oplossing met 1 mL 1 molair kaliloog. Korte tijd later zag hij de troebeling toch verschijnen.

- 20 ☐ Is dit resultaat te rijmen met de veronderstelling dat zwavelatomen zich slechts langzaam verenigen tot grotere zwaveldeeltjes? Licht je antwoord toe.

Scheller en Böhm (1929) mengden 300 mL 0,010 molair natriumthiosulfaatoplossing met 24 mL 1 molair zoutzuur. Direct daarna namen ze een monster van 25 mL uit het mengsel en titreerden dit onmiddellijk met een joodoplossing. Later namen ze nogmaals enkele monsters van 25 mL uit het mengsel en titreerden deze eveneens met joodoplossing. Het bleek dat de voor titratie benodigde hoeveelheid jood groter was naarmate een monster later werd getitreerd. Zo vereiste het laatste monster ca 30% meer jood dan het eerste.

Waterstofthiosulfaat wordt door jood omgezet in tetrathionaat ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) en waterstofsulfiet in sulfaat.

- 21 ☐ Geef de vergelijkingen voor de reacties van waterstofthiosulfaat met jood en van waterstofsulfiet met jood.
- 22 ☐ Geef een verklaring voor de wachttijd, gebruikmakend van de resultaten van Scheffer en Böhm.

Sikma (1977) voerde proeven uit waarbij hij telkens 10 mL 0,1 molair natriumthiosulfaatoplossing mengde met 30 mL zoutzuur van verschillende concentratie. Hij noteerde bij elke proef de wachttijd (zie tabel).

Proefnummer	mL 0,1 molair thio	zoutzuur	wachttijd in s
1	10	30 mL 0,017 molair	84
2	10	30 mL 0,033 molair	70
3	10	30 mL 0,067 molair	60
4	10	30 mL 0,100 molair	57

- 23 ☐ Bij welke van deze proeven werden natriumthiosulfaatoplossing en zoutzuur samengevoegd in een verhouding die overeenkomt met de reactievergelijking in je antwoord op vraag 19 ☐?
- 24 ☐ Welk belang hebben de resultaten van Sikma voor een nadere verklaring van de wachttijd? Licht je antwoord toe.