

Blauwkleuring 1978-I(I)

In deze opgave is het oplosmiddel steeds water.

Als een oplossing van kaliumjodaat, KIO_3 , bij een aangezuurde oplossing van kaliumjodide wordt gevoegd, wordt de oplossing van kleurloos langzaam bruin door de vorming van jood.

Deze kleur verdwijnt onmiddellijk als een overmaat natriumwaterstofsulfietoplossing wordt toegevoegd.

- 1 ☐ Geef elk van beide reacties in vergelijking(en) weer.

Als bij een oplossing van kwik(II)chloride een oplossing van kaliumjodide wordt gevoegd ontstaat ogenblikkelijk een oranje neerslag van kwik(II)jodide. Na toevoegen van een overmaat kaliumjodideoplossing verdwijnt dit neerslag en ontstaat er een vrijwel kleurloze oplossing.

Dit verschijnsel wordt toegeschreven aan de vorming van HgI_4^{2-} -ionen.

In een tijdschrift is de volgende proef beschreven:

In water wordt opgelost 2,0 millimol kwik(II)chloride en 30 millimol natriumwaterstofsulfiet. Tevens wordt wat stijfswater toegevoegd, een reagens dat met jood blauw kleurt. Het volume wordt met water op 840 mL gebracht. De opgeloste stoffen reageren niet met elkaar en de oplossing is kleurloos. Nu wordt, onder roeren, 160 mL van een 0,10 molair oplossing van kaliumjodaat toegevoegd. Het mengsel blijft 15 seconden kleurloos maar dan verschijnt plotseling een oranje neerslag van kwik(II)jodide.

Na nogmaals 5 seconden treedt even plotseling een intensieve blauwkleuring op.

- 2 ☐ Verklaar met behulp van reactievergelijkingen hoe bij deze proef het oranje neerslag ontstaat.
3 ☐ Bereken de gemiddelde snelheid waarmee gedurende de eerste 15 seconden jodide ontstaat. Vermeld daarbij de eenheid waarin je deze snelheid uitdrukt en neem aan dat het oplosbaarheidsproduct van kwik(II)jodide $2,0 \cdot 10^{-11}$ bedraagt.
4 ☐ Beredeneer hoe het komt dat de blauwkleuring pas later optreedt.

De proef wordt herhaald, maar nu met 100 in plaats van 30 millimol natriumwaterstofsulfiet. Er ontstaat weer een oranje neerslag maar het reactiemengsel wordt niet blauw. Het neerslag verdwijnt na enige tijd en er ontstaat een vrijwel kleurloze oplossing.

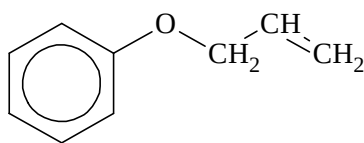
- 5 ☐ Leg uit (al of niet met een berekening) waarom zowel het uitblijven van de blauwkleuring als het weer oplossen van het kwik(II)jodide een gevolg is van de grotere hoeveelheid natriumwaterstofsulfiet.
6 ☐ Bereken hoeveel millimol kwik(II)chloride men bij deze laatste proef moet oplossen om te bereiken dat het oranje neerslag juist geheel oplost.

Allyl 1978-I(II)

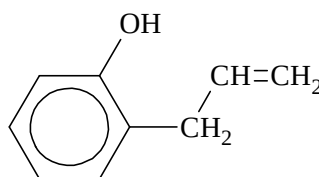
In deze opgave worden met de Romeinse cijfers I tot en met IX stoffen en/of hun structuurformules aangeduid.

De groep $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ heet allylgroep. De stof met structuurformule I wordt wel aangeduid als de allylether van fenol. De koolstofatomen in de allylgroep worden onderscheiden door het gebruik van de symbolen α , β en γ , zoals in I is aangegeven.

Claisen ontdekte in 1912 dat I (de allylether van fenol) bij verhitting langzaam overgaat in II (*ortho*-allylfenol).



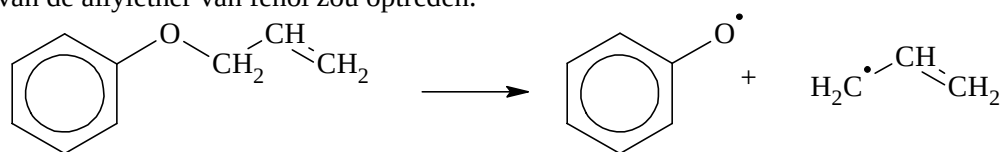
I allylether van fenol



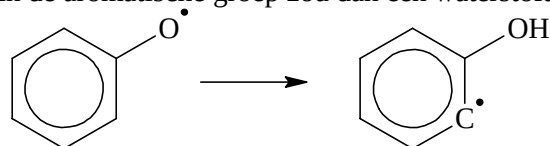
II *ortho*-allylfenol

- 7 ☐ Laat zien dat I en II isomeer zijn.

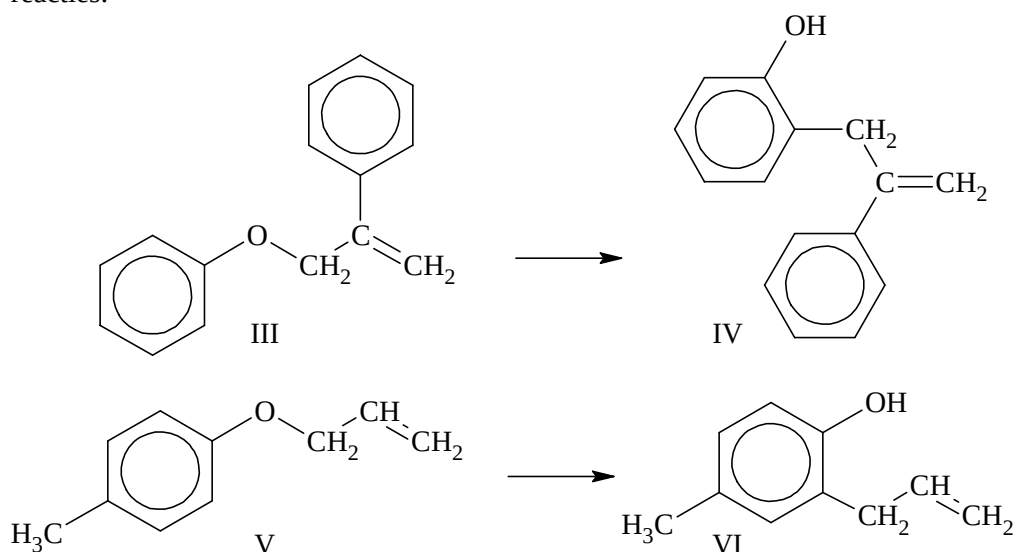
Men heeft wel verondersteld dat de omzetting wordt ingeleid door een dissociatie die bij verhitting van de allylether van fenol zou optreden:



In de aromatische groep zou dan een waterstofatoom verhuizen:



waarna de ontstane aromatische groep en één allylgroep zich verbinden tot een molecuul *ortho*-allylphenol (II). Ook andere allylethers van fenolen, zoals III en V, vertonen bij verhitting soortgelijke reacties:

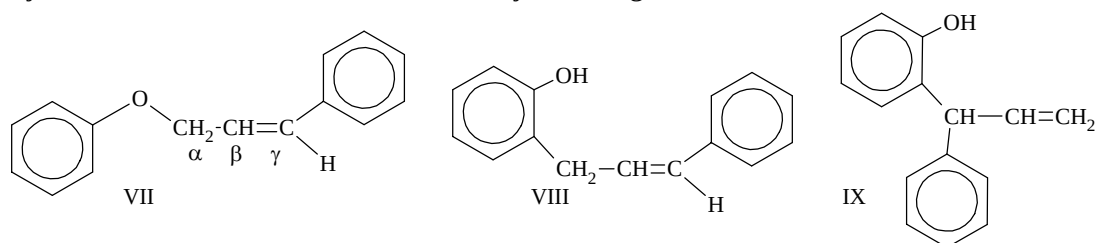


- 8 ☐ Laat zien dat de omzetting van III in IV met behulp van bovenstaand dissociatiemechanisme kan worden beschreven.

Wanneer een mengsel van III en V wordt verhit, bestaat het reactieproduct uit een mengsel van IV en VI. In het reactieproduct kan II niet worden aangetoond.

- 9 ☐ Leg uit dat de afwezigheid van II erop wijst dat de reacties niet volgens het bovenbeschreven dissociatie mechanisme verlopen.

Bij nader onderzoek ontdekte Claisen dat bij verhitting van VII niet VIII maar IX ontstaat:



- 10 ☐ Geef de structuurformule van de stof die op soortgelijke wijze bij verhitting VIII oplevert. Motiveer je antwoord.
- 11 ☐ Beschrijf een mechanisme voor de reacties dat in overeenstemming is met alle bovenbeschreven resultaten.

NiCo-evenwicht1978-I(III)

In deze opgave is het oplosmiddel steeds water.

Als in een oplossing van nikkelsulfaat, NiSO_4 , een kobaltstaaf wordt geplaatst, slaat daarop nikkel neer. In de oplossing kan dan kobalt(II) aangetoond worden. Plaatst men echter in een kobalt(II)sulfaatoplossing een nikkelstaaf dan slaat daarop kobalt neer en kan in de oplossing nikkel(II) aangetoond worden.

Hieruit volgt dat men te maken heeft met een omkeerbare reactie die tot een evenwichtstoestand leidt.

- 12 ☐ Geef de beschreven verschijnselen weer met één reactievergelijking.

Deze evenwichtstoestand kan worden gekarakteriseerd door een evenwichtsconstante K . Om de waarde van K te bepalen voert men de volgende proef uit.

In een bekeerglas A wordt 90 mL 0,10 molair kobalt(II)sulfaatoplossing gebracht. In deze oplossing plaatst men een kobaltstaaf.

In een bekeerglas B wordt 90 mL verdunde kaliumsulfaatoplossing gebracht. In deze oplossing plaatst men een nikkelstaaf.

Beide oplossingen worden met elkaar verbonden door een kaliumsulfaatoplossing die zich in een gebogen buisje bevindt (zoutbrug).

Beide metaalstaven worden geleidend verbonden met een millivoltmeter; deze geeft een potentiaalverschil aan.

- 13 ☐ Teken de opstelling.

Nu wordt, onder roeren, in bekeerglas B uit een buret 0,10 molair nikkelsulfaatoplossing gedruppeld. De uitslag van de meter neemt hierbij af. Als er 12,0 mL nikkelsulfaatoplossing is toegevoegd, is de uitslag van de meter nul geworden. Men beëindigt dan het toe druppelen.

- 14 ☐ 1. Leg uit dat de nu ontstane toestand een evenwichtstoestand is.
2. Leg uit dat deze evenwichtstoestand gekarakteriseerd wordt door dezelfde evenwichtsconstante K als ná vraag 12 ☐ vermeld.

- 15 ☐ Bereken de waarde van K .

Men kan met behulp van K voorspellingen doen, bijvoorbeeld over de volgende proef:

In een bekeerglas C met 90 mL 0,10 molair kobalt(II)sulfaatoplossing plaatst men een kobaltstaaf.

In een bekeerglas D met 90 mL 0,10 molair nikkelsulfaatoplossing plaats men een nikkelstaaf. Men verbindt beide oplossingen met elkaar door een zoutbrug; de beide metalen staven verbindt men met elkaar via een gevoelige stroommeter.

Er loopt dan een stroom waarvan de sterkte geleidelijk afneemt en tenslotte nul wordt.

- 16 ☐ Beredeneer welke staaf de positieve was toen de meter nog een uitslag vertoonde.
17 ☐ Bereken de concentratie van kobalt(II) in bekeerglas C en van nikkel(II) in bekeerglas D als de stroomsterkte nul is geworden. Verwaarloos hierbij een eventuele diffusie van nikkel- of kobaltionen door de zoutbrug.

Platina in stereo 1978-I(IV)

De vorm van stereo-isomerie waarbij de moleculen van twee stoffen elkaars spiegelbeeld zijn noemt men spiegelbeeldisomerie. De moleculen van dergelijke stoffen zijn dissymmetrisch, dit wil zeggen niet identiek aan hun spiegelbeeld.

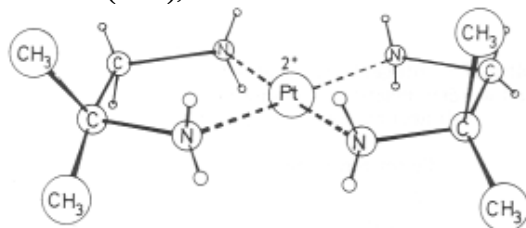
Stoffen waarvan de moleculen dissymmetrisch zijn vertonen optische activiteit.

Een molecuul waarin twee helften elkaars spiegelbeeld zijn, is niet dissymmetrisch. Bij een dergelijk molecuul spreekt men van een inwendig spiegelvlak; in zo'n geval is er geen spiegelbeeldisomerie en geen optische activiteit.

- 18 ☐ Geef de structuurformule van een alkaan, waarvan de moleculen dissymmetrisch zijn.
19 ☐ Leg uit dat voor één van de stoffen met de structuurformule van 1,2-difenylethaan-1,2-diamine de moleculen niet dissymmetrisch zijn. (Men noemt deze stof wel *meso*-1,2-difenylethaan-1,2-diamine.)

Platina(II) zouten kunnen met ammoniak verbindingen vormen. Men neemt aan dat in deze verbindingen complexe ionen aanwezig zijn met de formule $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Hierin denkt men zich het platina-ion covalent gebonden aan vier stikstofatomen. Ook de stikstofatomen in moleculen van aminen kunnen op een dergelijke manier aan platina gebonden worden. Voor de wijze waarop vier stikstofatomen het platina kunnen omgeven, kan men verschillende modellen voorstellen:

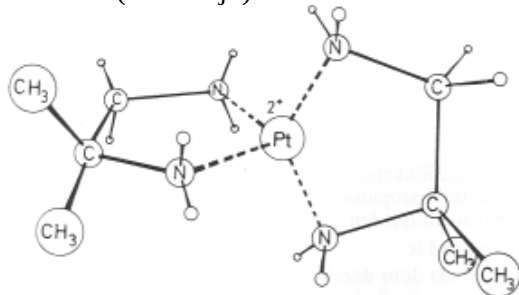
Model I (vlak), 'vierkant':



Het platina-ion in het zwaartepunt van een vierkant en de aan dit ion gebonden stikstofatomen op de hoekpunten (zie figuur A).

Figuur A

Model II (ruimtelijk) 'tetraëdrisch':



Het platina-ion in het zwaartepunt van een regelmatig viervlak en de aan dit ion gebonden stikstofatomen op de hoekpunten (zie figuur B).

Figuur B

Drew en Head hebben in 1934 in het kader van een onderzoek hierover gewerkt aan complexen van platina(II) en 2-methylpropan-1,2-diamine.

Zij isoleerden hierbij twee zouten, die beide voldoen aan de formule $\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_2$.

Van beide zouten neemt men aan dat zij bestaan uit $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]^{2+}$ -ionen en Cl^- -ionen.

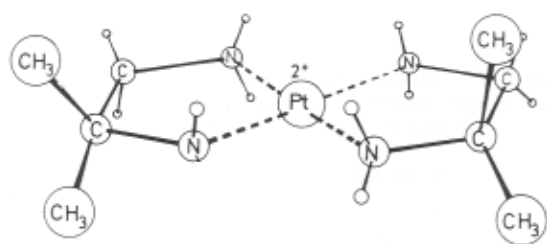
Zo'n complex ion bestaat dan in beide gevallen uit een Pt^{2+} -ion, covalent gebonden aan de vier stikstofatomen van twee moleculen 2-methylpropan-1,2-diamine. Uit het onderzoek was namelijk gebleken dat in de beide verbindingen het stikstof-koolstofskelet van de aminemoleculen intact bleef.

- 20 ☐ Kan met model I het bestaan van de twee hierboven genoemde zouten verklaard worden? Zo ja, licht dit dan toe door op de bijlage naast figuur A de andere mogelijkheid te schetsen. Zo nee, motiveer dit dan.
- 21 ☐ Kan met model II het bestaan van de twee hierboven genoemde zouten verklaard worden? Zo ja, licht dit dan toe door op de bijlage naast figuur B de andere mogelijkheid te schetsen. Zo nee, motiveer dit dan.

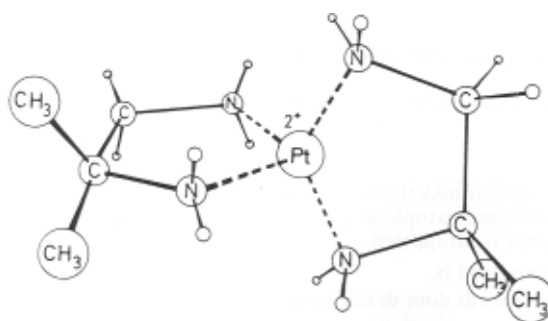
De door Drew en Head geïsoleerde zouten bleken geen van beide optische activiteit te vertonen.

- 22 ☐ Kun je op grond van alleen dit laatste gegeven een keuze maken uit model I en II? Licht je antwoord toe.

Bijlage bij opgave



Figuur A



Figuur B