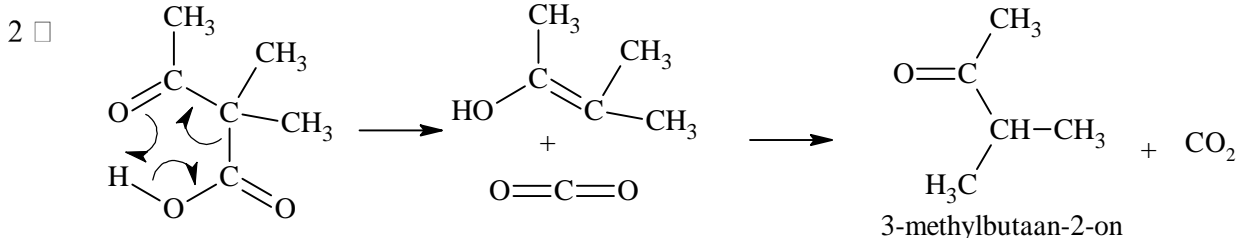
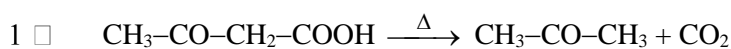
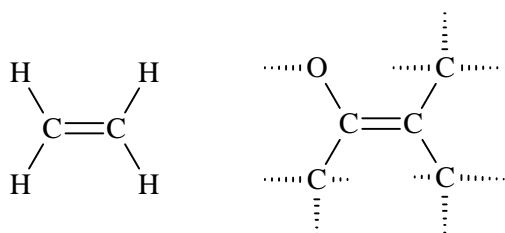


Decarboxyleren**1981-II(I)**

Opmerking: Een antwoord als het bovenstaande werd als voldoende beschouwd bij het examen; een wetenschappelijke verklaring wordt echter gegeven door de orbitaaltheorie.

Bij de 2^e reactiestap verhuist een H-atoom van het O-atoom naar het tertiaire C-atoom, waardoor ook de dubbele binding verschuift (we noemen dat een keto-enolevenwicht dat i.h.a. aan de kant van de ketovorm ligt).

- 3 De onverzadigde alcohol bevat een dubbele binding tussen C(2) en C(3). De ruimtelijke plaatsing van de C- en O-atomen aan C(2) en C(3) is nu vergelijkbaar met die van de H-atomen in een etheenmolecuul, *dat vlak is*. Vergelijk de onderstaande structuren:



(de gestippelde bindingen liggen niet in het vlak van tekening).

Opmerking: Een antwoord als het bovenstaande werd als voldoende beschouwd bij het examen; een wetenschappelijke verklaring wordt echter gegeven door de orbitaaltheorie.

In de bovenstaande onverzadigde (enol)structuur zijn C(2) en C(3) aan de omringende atomen gebonden m.b.v. sp^2 -hybridisatie.

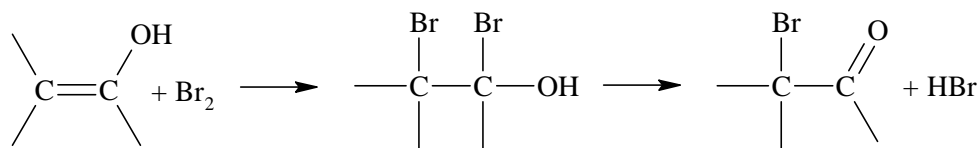
Beide C-atomen bezitten daarnaast nog een p-baan, waarin 1 elektron voorkomt. De dubbele (π)-binding kan slechts ontstaan, als de p-banen parallel gaan staan en zijdelings overlap geven.

Daardoor komen de σ -bindingen in één vlak te liggen (zie tekening).

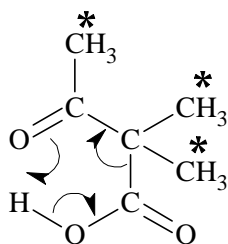
- 4 Uit het feit dat 2,2-dimethylbutaanzuur niet decarboxyleert, kun je concluderen dat er geen eenvoudige CO_2 -afsplitsing optreedt. De ketogroep in 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur is blijkbaar onmisbaar voor de decarboxylering, hetgeen in het mechanisme van Pedersen ook aannemelijk wordt gemaakt met de waterstofbrugvorming tussen de H-O- en de ketogroep.
- 5 De controleproef met 3-methylbutaan-2-on maakt duidelijk dat *substitutie* van broom nauwelijks optreedt, dus ook niet bij 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur.

Er treedt alleen reactie op tegelijkertijd met decarboxylering en dat zal dus een *additiereactie* moeten zijn, verklaarbaar door het ontstaan van een *onverzadigde* alcohol (volgens Pedersen).

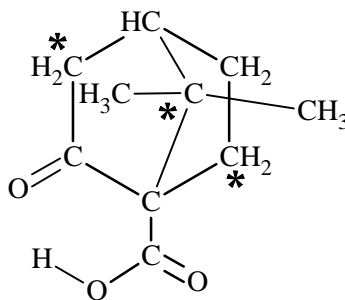
Opmerking: Br_2 addeert aan een onverzadigde alcohol (enol), maar door de daaropvolgende eliminatie van HBr lijkt het reactieproduct te zijn ontstaan door substitutie:



- 6 □ De decarboxylering volgens het mechanisme van Pedersen vereist de vorming van een vlakke structuur. Vergelijk fig. 1.1 met fig. 1.2 en merk op dat de in fig. 1.1 voorkomende (met * aangeduide) CH_3 -groepen in fig. 1.2 deel uitmaken van een ringsysteem dat star is en daardoor de vorming van een vlakke structuur (rond C(2) en C(3)) onmogelijk maakt.



figuur 2



figuur 1

Vis in het water

1981-II(II)

- 7 □ De oxidator I_2 ($\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$) reageert met de reductor SO_3^{2-} ($\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$):
- $$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$
- 8 □ 1. Vorming van methylwaterstofsulfiet:
- $$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OSO}_2\text{H}$$
- Opmerking: Dit is een additiereactie, vergelijkbaar met de vorming van H_2SO_3 uit H_2O en SO_2 .
2. Vorming van pyridiniumzout:
- $$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{OSO}_2\text{H} \rightleftharpoons (\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})^+(\text{CH}_3\text{OSO}_2)^-$$
3. Redoxreactie, vergelijkbaar met onderdeel 7 □ maar nu *niet* in waterig milieu (dus H^+ i.p.v. H_3O^+):
- $$\text{I}_2 + \text{CH}_3\text{OSO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{CH}_3\text{OSO}_3^- + 2 \text{H}^+$$
- Opmerking: Aangenomen is, dat het pyridiniumzout ook in methanol en dioxaan in vrije ionen splitst.
4. Binding van het vrijkomende zuur met pyridine:
- $$2 \text{H}^+ + 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$$
- 9 □ Door 10 mL cellosolve (9.65 g) eerst te verdunnen tot 100 mL en er daarna 5 mL van te nemen, is de uitgangshoeveelheid $\frac{5}{100} \times 9.65 = 0,483 \text{ g} \Rightarrow \frac{0,483}{76} = 6,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
- Van de Karl-Fischeroplossing werd 18,1 mL gebruikt, bevattende $\frac{18,1}{1000} \times 0,334 = 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2$, terwijl uit $\frac{18,1}{1000} \times 1,0 = 18,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol SO}_2$ (in overmaat methanol en pyridine) $18,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ pyridiniummethylsulfiet is gevormd.
- Volgens reactie 8 □.3 reageren I_2 , $\text{CH}_3\text{OSO}_2^-$ en H_2O in de verhouding 1 : 1 : 1. Omdat bij het eindpunt van de titratie alle toegevoegde jood (met H_2O) heeft gereageerd en $\text{CH}_3\text{OSO}_2^-$ nog aanwezig is, bepaalt het aantal mol gebruikte jood hoeveel mol H_2O bij de verestering is gevormd $\Rightarrow 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2$ reageert met $6,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}$. Deze hoeveelheid water is gevormd tijdens de verestering van $6,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ cellosolve.

Theoretisch, afgaande op de formule $C_3H_8O_2$ zou cellosolve 0, 1 of 2 OH-groepen kunnen bevatten. De uitkomst wijst op een 1 : 1-verhouding van H_2O en $C_3H_8O_2$ en dus op 1 OH-groep per molecuul $C_3H_8O_2$.

Opmerking: Een afwijking van 5% in de bepaling is te verklaren door het feit, dat de verestering een evenwichtsreactie is, die weliswaar aflopend kan worden door het wegnemen van water, maar dit hoeft niet voltooid te zijn geweest binnen de gekozen reactietijd.

- 10 Indien er geen pyridine van tevoren wordt toegevoegd, is BF_3 in oplossing aanwezig om de veresteringsreactie tussen azijnzuur en toegevoegde methanol te katalyseren (onder vorming van *extra* water).

Opmerking: De hoeveelheid pyridine die via de Karl-Fischeroplossing wordt toegedruppeld, is pas na voortgezette toevoeging in staat alle BF_3 onwerkzaam te maken.

- 11 $269 \text{ mL pyridine} \approx 3,34 \text{ mol (gegeven)} \Rightarrow 5 \text{ mL pyridine} \approx \frac{5}{269} \times 3,34 = 0,06 \text{ mol pyridine.}$

$2 \text{ gram } BF_3 (M = 68) = \frac{2}{68} \text{ mol} = 0,03 \text{ mol } BF_3$. Er is dus voldoende pyridine toegevoegd om alle BF_3 te binden tot $C_5H_5NBF_3$: hierdoor wordt de katalysator voor estervorming (en *niet* gewenste watervorming) onwerkzaam gemaakt.

- 12 Er is *nu* een overmaat methanol gebruikt, waardoor *al het zuur* wordt veresterd (anders dan bij onderdeel 10 . Bij toevoegen van Karl-Fischerreagens kan geen ongewenste watervorming meer optreden. BF_3 hoeft nu niet te worden gebonden door pyridine.

- 13 Als van te voren geen pyridine is toegevoegd, is er BF_3 aanwezig op het moment dat Karl-Fischeroplossing wordt toegedruppeld. Hierdoor wordt de, in het reagens aanwezige, pyridine gebonden, waardoor het evenwicht $C_5H_5N + CH_3OSO_2H \rightleftharpoons (C_5H_5NH)^+(CH_3OSO_2)^-$ naar links verschuift. Hierdoor zijn er geen methylsulfitien beschikbaar voor de reactie (8 .3) met I_2 en H_2O .

Pas als er zoveel Karl-Fischeroplossing is toegevoegd, dat er van het pyridine een overmaat t.o.v. BF_3 is ontstaan, zal de reactie, waarbij I_2 met methylsulfit en water reageert, kunnen verlopen en pas dan zal ontkleuring optreden.

Verzadigde oplossingen (1981-II(III))

- 14 $60,8 \text{ g } KMnO_4 \text{ in 1 liter water} \Rightarrow \text{in 1 liter water lost op } \frac{60,8}{158,04} \text{ mol} = 0,385 \text{ mol } KMnO_4$.

Omdat 1 mol $KMnO_4(s)$ bij het oplossen splitst in 1 mol $K^+(aq)$ en 1 mol $MnO_4^-(aq)$ geldt in een verzadigde oplossing:

$$[K^+(aq)] = [MnO_4^-(aq)] = 0,385 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$K_s = [K^+(aq)] \cdot [MnO_4^-(aq)] = (0,385 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2 = 0,148 \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}$$

- 15 1. Het minst oplosbare zout, want beide zijn in dezelfde concentratie aanwezig $\Rightarrow KClO_4$ zal als eerste neerslaan.

2. Kristallisatie begint als $[K^+(aq)] \cdot [ClO_4^-(aq)] = K_{KClO_4} = 0,0154$. In dit geval geldt:

$[K^+(aq)] = 2 [ClO_4^-(aq)]$, want door het mengen van 1 liter 0,10 M $KMnO_4$ -oplossing met 1 liter 0,10 M $KClO_4$ -oplossing bevat de ontstane 2 liter oplossing 0,20 mol $K^+(aq)$ -ionen en 0,10 mol $ClO_4^-(aq)$ -ionen. Stel na indampen tot begin der kristallisatie $[ClO_4^-(aq)] = x$ dan geldt $[K^+(aq)] = 2x$

$$2x \cdot x = 0,0154 \Rightarrow x^2 = 0,0077 = 77 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x = [ClO_4^-] = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Er is nog steeds 0,10 mol ClO_4^- in de ingedampde oplossing aanwezig \Rightarrow

$$\frac{0,10}{V} = 8,8 \cdot 10^{-2} \Rightarrow V = \frac{0,10}{8,8 \cdot 10^{-2}} = 10/88 \text{ L} = 1,1 \text{ L.}$$

- 16 $K_{KMnO_4} = K_{KClO_4} = 0,148 : 0,0154 = 9,6 : 1$. $K_{KMnO_4} = [K^+] [MnO_4^-]$ en $K_{KClO_4} = [K^+] [ClO_4^-]$

In een mengsel is $[K^+]$ in beide K-waarden dezelfde, dus moeten $[MnO_4^-]$ en $[ClO_4^-]$ dezelfde verhouding hebben als de respectievelijke oplosbaarheidsproducten om deze *tegelijktijd* te kunnen bereiken bij indampen $\Rightarrow [MnO_4^-] : [ClO_4^-] = 9,6 : 1$ en dit is tevens de molverhouding, waarin de zouten zelf moeten worden gemengd om deze concentratieverhouding te krijgen.

Opmerking: Indien je uitgaat van de molariteit van de verzadigde oplossingen, verwaarloos je de invloed van het gemeenschappelijk ion K^+ , dat de oplosbaarheid van beide zouten in het mengsel verkleint, maar de grootste invloed heeft op het slechtst oplosbare zout (in een mengsel is $KMnO_4$ $9,6 \times$ zo goed oplosbaar als $KClO_4$, in gescheiden oplossingen is $KMnO_4$ slechts $0,385/0,124 = 3,1$ keer zo goed oplosbaar).

- 17 Als alleen wordt gekeken naar de vaste stof die bij de eerste kristallisatie ontstaat, verwachten we of alleen $KMnO_4(s)$ of alleen $KClO_4(s)$, behalve indien de samenstelling van de oplossing gelijktijdige neerslagen mogelijk maakt, dus als $\text{mol } KMnO_4(aq) : \text{mol } KClO_4(aq) = 9,6 : 1$ (zoals berekend in het antwoord bij onderdeel 18). Volgens de gegevens heeft het neerslag echter in *alle* gevallen een gemengde samenstelling, hetgeen met de oplosbaarheidsproducten *niet verklaarbaar* is.
- 18 De eenheden $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zijn onderling verwisselbaar en dus in dezelfde formule te gebruiken:

$$K_I = \frac{K_{KMnO_4}}{[KMnO_4(s)]} = \frac{0,148 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{17,1 \text{ mol dm}^{-3}} = 8,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{II} = \frac{K_{KClO_4}}{[KClO_4(s)]} = \frac{0,0154 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{18,2 \text{ mol dm}^{-3}} = 8,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- 19 Uit de formules volgt dat $K_{III} = \frac{K_{II}}{K_I} \Rightarrow K_{III} = \frac{8,46 \cdot 10^{-4}}{8,66 \cdot 10^{-4}} = 0,0977$ (dimensieloos).
- 20 De waarde van K_{III} blijkt dus (afgerond op twee decimalen) constant te zijn (zie onder).

$$K_{III} = 0,033 \cdot \frac{1}{0,34} = 0,10 \quad K_{III} = 0,23 \cdot \frac{1}{2,3} = 0,10$$

$$K_{III} = 0,51 \cdot \frac{1}{5,2} = 0,10 \quad K_{III} = 1,52 \cdot \frac{1}{15,7} = 0,103$$

- 21 Nee, want de vaste stof die uitkristalliseert is steeds rijker aan $KClO_4$ dan aan $KMnO_4$ vergeleken met de samenstelling van de oplossing. Daardoor wordt de oplossing rijker aan kaliumpermanganaat. Later gevormde mengkristallen komen dus uit een oplossing met een andere samenstelling en hebben volgens de tabel dan ook een andere mengverhouding (in de vaste stof).

Opmerking: Deze gefractioneerde kristallisatie vertoont analogie met gefractioneerde destillatie, waarbij samenstellingen van vloeistof- en dampmengsel onderling verschillen.