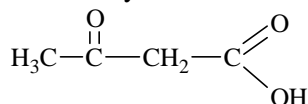


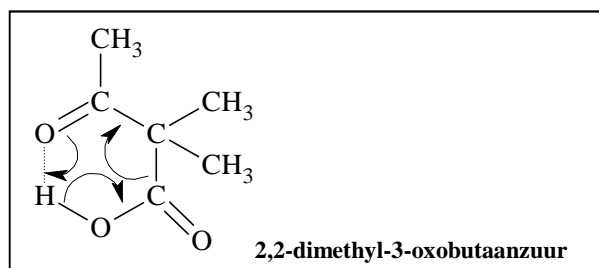
Decarboxyleren**1981-II(I)**

Bij verhitten van sommige carbonzuren ontstaat koolstofdioxide. Dit proces noemt men 'decarboxyleren'. Zo ontstaan koolstofdioxide en propanon bij verhitten van 3-oxobutaanzuur,



- 1 Geef het decarboxyleren van 3-oxobutaanzuur in een reactievergelijking met structuurformules weer.

In 1929 stelde Pedersen een mechanisme op voor het decarboxyleren van 3-oxozuren; hij probeerde dit mechanisme met proeven te bewijzen. Bij zijn proeven gebruikte hij 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur. Dit zuur ontleedt reeds bij 100 °C in koolstofdioxide en 3-methylbutaan-2-on.



Het mechanisme van deze decarboxylering stelde Pedersen zich voor als hiernaast weergegeven.

In het molecuul van het oxozuur vormen atomen een ring die gestabiliseerd wordt door de aanwezigheid van een waterstofbrug:

Er vindt een elektronenverschuiving plaats op een manier zoals in de figuur is aangegeven.

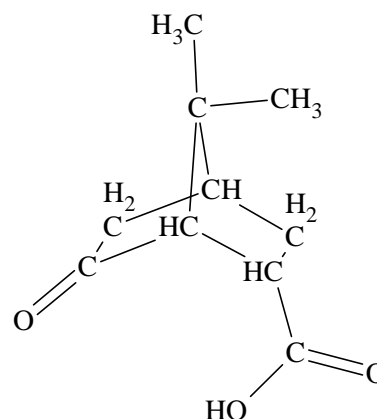
Er ontstaat koolstofdioxide en een onverzadigde alcohol, die vervolgens overgaat in 3-methylbutaan-2-on.

- 2 Geef voor 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur het mechanisme volgens Pedersen in reactievergelijkingen met structuurformules weer.
- 3 Maak duidelijk dat in dit geval bij het molecuul van de onverzadigde alcohol alle C-atomen en het O-atoom in één plat vlak liggen.

In tegenstelling tot 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur wordt 2,2-dimethylbutaanzuur onder dezelfde omstandigheden niet gedecarboxyleerd.

- 4 Leg uit waarom Pedersen dit als een ondersteuning van zijn mechanisme mocht beschouwen.

Bij zijn onderzoek maakte Pedersen onder andere gebruik van het gegeven dat broom snel wordt geaddeerd aan alkenen en verwante stoffen, terwijl substitutie vergelijkenderwijs langzaam verloopt. Het blijkt dat onder de proefomstandigheden broom nauwelijks met 3-methylbutaan-2-on reageert. Bij 2,2-dimethyl-3-oxobutaanzuur reageert broom wel, echter alleen als tevens decarboxylering plaatsvindt.



- 5 Leg uit dat dit reageren van broom tijdens de decarboxylering opgevat kan worden als ondersteuning voor het voorgestelde mechanisme.

2-oxobornaanzuur kan verhit worden tot 200 °C zonder dat decarboxylering optreedt.

- 6 Leg uit waarom Pedersen ook dit als een ondersteuning van zijn mechanisme mocht beschouwen.

In 1935 heeft Karl Fischer een methode ontwikkeld waarmee de hoeveelheid water in een waterbevattende stof door titratie kan worden bepaald.

De titratie berust op de reactie tussen sulfiet en jood; voor deze reactie is water nodig.

- 7 Geef de vergelijking van de reactie tussen jood en een oplossing van natriumsulfiet in water.

Bij de Karl-Fischer-titratie wordt een hoeveelheid van de water bevattende stof opgelost in een zorgvuldig gedroogd oplosmiddel. De verkregen oplossing wordt getitreerd met een oplossing van onder andere jood en zwaveldioxide in methanol; deze oplossing is donkerbruin. Tijdens de titratie wordt de toegevoegde oplossing ontkleurd. Het equivalentiepunt is bereikt zodra het reactiemengsel bruin blijft. Bij de titratie is het noodzakelijk pyridine toe te voegen.

Pyridine, C_5H_5N , is een zwakke base die zeer goed oplosbaar is in methanol en andere organische oplosmiddelen. Pyridine wordt dan ook vaak gebruikt bij reacties in watervrij milieu, waarbij een base nodig is.

Met zuren vormt pyridine pyridiniumzouten. Zo vormt waterstofchloride met pyridine pyridiniumchloride, $C_5H_5NH^+Cl^-$.

Het verloop van de reactie bij de Karl-Fischer-titratie is op verschillende manieren beschreven. In 1975 deed Verhoef voor het reactieverloop een voorstel dat op het volgende neerkomt:

Zwaveldioxide vormt met methanol methylwaterstofsulfiet.

Dit wordt met pyridine omgezet in een oplossing van het pyridiniumzout pyridiniummethylsulfiet, $C_5H_5NH^+CH_3OSO_2^-$. Dit methylsulfiet wordt, voor zover water aanwezig is, door jood geoxideerd tot methylsulfaat. Het hierbij ontstane zuur wordt door pyridine gebonden. De eerste twee reacties zijn omkeerbaar.

Volgens Verhoef is een base (in dit geval dus pyridine) nodig om een zo hoge methylsulfietconcentratie te krijgen, dat de titratie redelijk snel kan verlopen.

- 8 Geef de boven omschreven vier reactiestappen met behulp van vergelijkingen weer.

In 1940 gebruikten Mitchell en medewerkers de Karl-Fischer-titratie voor het bepalen van het aantal OH groepen per molecuul alcohol.

De alcohol wordt dan met een overmaat watervrij zuur veresterd, waarna het vrijkomende water wordt getitreerd. Omdat veresteringsreacties zeer langzaam verlopen, wordt als katalysator boortrifluoride toegevoegd.

Boortrifluoride, BF_3 , is een gas dat goed oplosbaar is in organische oplosmiddelen. Het reageert *aflopend* met pyridine tot een stof met de formule $C_5H_5NBF_3$, die niet als katalysator werkt.

Zo kan men het aantal OH groepen van een molecuul cellosolve, $C_3H_8O_2$, als volgt bepalen:

10,0 mL cellosolve (9,65 gram) wordt opgelost in dioxaan en in een maatkolf aangevuld tot 100 mL.

Het oplosmiddel dioxaan neemt niet aan de reactie deel. Van de verkregen oplossing wordt 5,0 mL gemengd met een oplossing van 2 gram boortrifluoride in 20 mL azijnzuur. Dit mengsel wordt gedurende twee uur op $76^\circ C$ gehouden. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt eerst 5 mL pyridine toegevoegd, daarna wordt getitreerd.

Voor de titratie blijkt 18,1 mL Karl-Fischeroplossing nodig te zijn.

De Karl-Fischeroplossing werd samengesteld uit 84,7 gram jood (0,334 mol), 269 mL pyridine (3,34 mol), 64 gram zwaveldioxide (1,0 mol) en 667 mL methanol (16,5 mol); het totale volume was 1,00 liter.

- 9 Leid met behulp van de resultaten van de titratie het aantal OH groepen in een molecuul cellosolve af.

Mitchell en medewerkers merkten op dat het beslist noodzakelijk was om vóór de titratie pyridine toe te voegen, omdat anders een onwaarschijnlijk grote hoeveelheid Karl-Fischeroplossing nodig was. Zij veronderstelden dat zonder deze maatregel de overmaat azijnzuur tijdens de titratie reageert met methanol uit de Karl-Fischeroplossing.

- 10 Leg uit dat deze veronderstelling een verklaring biedt voor de onwaarschijnlijk grote hoeveelheid toe te voegen Karl-Fischeroplossing.

- 11 Maak duidelijk dat het van tevoren toevoegen van slechts 5 mL (0,06 mol) pyridine al ruim voldoende is om een juist equivalentiepunt te verkrijgen.

Op dezelfde manier bepaalden Mitchell en medewerkers het aantal carbonzuurgroepen per molecuul organisch zuur. Zij veresterden het zuur met een overmaat methanol waarin boortrifluoride was opgelost. Het ontstane water werd met de Karl-Fischeroplossing getitreerd.

Om een juist equivalentiepunt te bereiken bleek het bij deze bepaling niet noodzakelijk van tevoren pyridine toe te voegen.

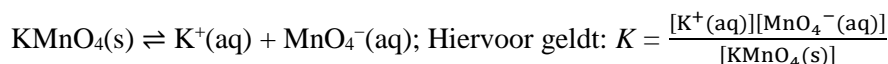
- 12 Leg uit waarom van tevoren toevoegen van pyridine nu niet noodzakelijk is.

Als van tevoren geen pyridine is toegevoegd, worden de eerste milliliters Karl-Fischeroplossing nauwelijks ontkleurd. De ontkleuring treedt pas op bij verdere toevoeging van de Karl-Fischeroplossing.

- 13 Leg uit dat het zeer langzaam ontkleuren van de eerste milliliters Karl-Fischeroplossing in overeenstemming is met het reactieverloop volgens Verhoef.

Verzadigde oplossingen (1981-II(III))

In een verzadigde oplossing van kaliumpermanganaat stelt zich aan het grensvlak van vaste stof en vloeistof het volgende evenwicht in:



Als men $[\text{KMnO}_4(\text{s})]$ als constant beschouwt is deze betrekking te vereenvoudigen tot:

$$K_s = [\text{K}^+(\text{aq})] \cdot [\text{MnO}_4^-(\text{aq})]$$

De constante K_s noemt men het oplosbaarheidsproduct.

Voor een verzadigde oplossing van kaliumperchloraat, KClO_4 , gelden overeenkomstige betrekkingen. In onderstaande tabel 3.1 zijn van deze zouten enige gegevens vermeld (bij 20°C).

<i>Tabel 3.1</i>	KMnO_4	KClO_4	
kleur	paars	kleurloos	
molmassa	158,04	138,55	g mol^{-1}
oplosbaarheid in water	60,8	17,2	g L^{-1}
molariteit verzadigde oplossing	0,385	0,124	mol L^{-1}
oplosbaarheidsproduct K_s	0,148	0,0154	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$
dichtheid van het kristal	2,70	2,52	kg dm^{-3}
concentratie stof in kristal	17,1	18,2	mol dm^{-3}

- 14 Laat zien hoe uit de oplosbaarheid van kaliumpermanganaat de waarde van het oplosbaarheidsproduct is af te leiden.

Omdat kaliumpermanganaat en kaliumperchloraat zouten van hetzelfde metaal zijn, zullen zij elkaars oplosbaarheid beïnvloeden.

Men mengt een liter 0,10 M oplossing van kaliumpermanganaat met een liter 0,10 M oplossing van kaliumperchloraat, en dampst de verkregen oplossing bij 20 °C langzaam in.

- 15 1. Welk zout zou in dit geval volgens de oplosbaarheidsproducten het eerst uitkristalliseren? Licht het antwoord toe.
2. Bereken hoe groot het volume van de oplossing zou zijn als kristallisatie begint.

Op grond van de oplosbaarheidsproducten is te berekenen dat slechts bij één molverhouding van de zouten in de oplossing bij indampen beide zouten tegelijk zouden uitkristalliseren.

- 16 Bereken deze molverhouding.

Onder leiding van G.K. Johnson werden in 1979 proeven gedaan om het een en ander na te gaan. Hiertoe werden oplossingen van kaliumpermanganaat en kaliumperchloraat in verschillende verhoudingen gemengd. De verkregen mengsels werden bij 20 °C zover ingedampt, dat juist kristallisatie optrad. Bij elke proef ontstond paarse vaste stof. Steeds werd de samenstelling van deze paarse vaste stof bepaald. Enige resultaten zijn vermeld in tabel 3.2.

Tabel 3.2

samenstelling oplossing mol KMnO_4 : mol KClO_4	samenstelling vaste stof mol KMnO_4 : mol KClO_4
0,34 : 1	0,033 : 1
2,3 : 1	0,23 : 1
5,2 : 1	0,51 : 1
15,7 : 1	1,52 : 1

- 17 Laat zien dat deze resultaten niet met de oplosbaarheidsproducten te voorspellen zijn.

In de vaste stof werden, ook na microscopisch onderzoek, geen kristallen zuiver kaliumpermanganaat en evenmin kristallen zuiver kaliumperchloraat gevonden.

Dit leidde tot de veronderstelling dat de vaste stof bestaat uit zogenaamde mengkristallen, waarin permanganaat en perchloraat naast elkaar in hetzelfde kristal voorkomen. In deze kristallen is de concentratie van kaliumpermanganaat in de vaste stof, $[\text{KMnO}_4(\text{s})]$, variabel. Hetzelfde geldt voor de concentratie van kaliumperchloraat in de vaste stof, $[\text{KClO}_4(\text{s})]$. Men kan de proeven wél beschrijven met evenwichtsvoorwaarden waarin ook de concentraties in de vaste stof voorkomen:

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{K}^+(\text{aq})][\text{MnO}_4^-(\text{aq})]}{[\text{KMnO}_4(\text{s})]} \text{ en } K_{\text{II}} = \frac{[\text{K}^+(\text{aq})][\text{ClO}_4^-(\text{aq})]}{[\text{KClO}_4(\text{s})]}$$

Hieruit kunnen we een nieuwe constante K_{III} afleiden.

$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{KMnO}_4(\text{s})][\text{ClO}_4^-(\text{aq})]}{[\text{KClO}_4(\text{s})][\text{MnO}_4^-(\text{aq})]}$$

- 18 Bereken de waarden van K_{I} en K_{II} met behulp van de gegevens van tabel 3.1.
 19 Leid de waarde van K_{III} af uit K_{I} en K_{II} .
 20 Laat zien dat de resultaten van de proeven van Johnson (zie tabel 3.2) bevestigen dat K_{III} constant is.

Bij de proeven liet Johnson steeds zo weinig mogelijk stof kristalliseren.

Hij kon uit de overgebleven oplossing door verder indampen opnieuw enige kristallen laten ontstaan.

- 21 Hebben de bij verder indampen verkregen kristallen dezelfde samenstelling als de eerder verkregen kristallen? Licht het antwoord toe.