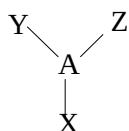


Beeldige aminen**1982-II(I)**

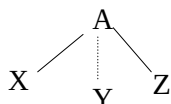
We beschouwen moleculen van verbindingen met formules van het type $AXYZ$. Hierin is het atoom A aan drie andere atomen of atoomgroepen gebonden. Men kan zich daarbij twee ruimtelijke modellen voorstellen:

Plat:



A, X, Y en Z liggen in een plat vlak.

Piramidaal:



A vormt de top van een piramide; X, Y en Z vormen de andere drie hoekpunten van deze piramide

Moleculen van secundaire aminen kan men afgeleid denken van ammoniakmoleculen door hierin twee waterstofatomen door alkylgroepen te vervangen. Men neemt aan dat secundaire aminen evenals ammoniak een piramidale structuur hebben, omdat secundaire aminen ook polair zijn. Dit betekent dat de moleculen van secundaire aminen dissymmetrisch kunnen zijn. Dissymmetrie treedt op indien door een molecuul geen *inwendig* spiegelvlak is aan te brengen. Een inwendig spiegelvlak is een vlak dat een molecuul in twee helften verdeelt die elkaars spiegelbeeld zijn.

Op grond van de beschreven dissymmetrie kan men bij secundaire aminen spiegelbeeldisomerie en dus optische activiteit verwachten.

- 1 ☐ Geef de structuurformule van het eenvoudigste secundaire amine waarbij men, op grond van het bovenstaande, spiegelbeeldisomerie kan verwachten.

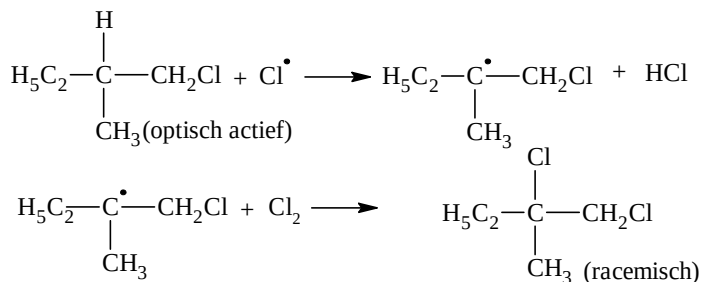
Het is niet mogelijk gebleken dergelijke optisch actieve secundaire aminen af te zonderen. Ter verklaring neemt men aan dat de beide spiegelbeeldisomeren met elkaar in evenwicht zijn en in gelijke hoeveelheid aanwezig zijn. Dit evenwicht stelt zich zeer snel in en komt tot stand via een niet-dissymmetrische tussenvorm.

- 2 ☐ Beschrijf, met behulp van tekeningen, het via deze tussenvorm in elkaar overgaan van de spiegelbeeldisomeren van zo'n secundair amine.

Ook alkylradicalen kunnen met de formule $AXYZ$ worden weergegeven.

Men neemt aan dat alkylradicalen als tussenproduct voorkomen bij reacties tussen alkanen en halogenen. Uit de verandering van de optische activiteit tijdens deze radicaalreacties is het mogelijk conclusies te trekken over het ruimtelijke model waarmee alkylradicalen kunnen worden beschreven. Laat men optisch actief 1-chloor-2-methylbutaan reageren met chloor dan ontstaat een racemisch mengsel van 1,2-dichloor-2-methylbutaan.

De twee belangrijkste stappen van het mechanisme van deze reactie stelt men zich als volgt voor:



Men kan het ontstaan van het racemische mengsel beschrijven door aan te nemen dat het radicaal dat in dit mechanisme voorkomt, plat is.

- 3 ☐ Leg uit dat de veronderstelling dat dit radicaal plat is, een verklaring biedt voor het ontstaan van een racemisch mengsel.

Men kan het ontstaan van het racemische mengsel ook beschrijven door aan te nemen dat de in dit mechanisme voorkomende radicalen een piramidale structuur hebben, waarbij dan de spiegelbeeldisomeren van het radicaal in elkaar overgaan, analoog aan de wijze waarop dat voor secundaire aminen is beschreven.

Substitutiereacties van broom aan alkanen verlopen in het algemeen veel sneller dan die van chloor. Bij reactie van broom met optisch actief 1-chloor-2-methylbutaan ontstaat onder andere 2-broom-1-chloor-2-methylbutaan. Dit reactieproduct vertoont optische activiteit. Men neemt aan dat het mechanisme van deze reactie hetzelfde is als bij de reactie van 1-chloor-2-methylbutaan met chloor.

- 4 ☐ Geef met behulp van de aanname van een piramidale structuur van het radicaal een verklaring voor het feit, dat het product van de reactie van 1-chloor-2-methylbutaan met chloor niet optisch actief is en met broom wél.

Men noemt een optisch actieve stof optisch zuiver als deze uit uitsluitend één optisch isomeer bestaat. Men laat optisch zuiver 1-chloor-2-methylbutaan reageren met broom.

- 5 ☐ Beredeneer of te verwachten is, dat het gevormde 2-broom-1-chloor-2-methylbutaan dan ook optisch zuiver is.

'Vreemde' verbindingen 1982-II(II)

Het edele gas xenon vormt met fluor redelijk stabiele verbindingen.

Bij een onderzoek naar de reactie tussen xenon en fluor worden 125 millimol xenon en 275 millimol fluor in een vat van één liter bij elkaar gevoegd.

Het vat wordt op een temperatuur gebracht van 400 K. Na de reactie kan in het vat bij deze temperatuur geen xenon en geen fluor meer worden aangetoond; aanwezig zijn uitsluitend de gassen xenontetrafluoride, XeF_4 , en xenonhexafluoride, XeF_6 .

- 6 ☐ 1. Geef in een reactievergelijking de vorming van xenontetrafluoride weer.
2. Geef in een reactievergelijking de vorming van xenonhexafluoride weer.
- 7 ☐ Bereken hoeveel mmol XeF_4 en hoeveel mmol XeF_6 in het vat aanwezig zijn.

Bij het onderzoek van de reacties in het vat wordt de samenstelling steeds weergegeven in partiële drukken. Onder de partiële druk van een gas in een mengsel wordt verstaan de druk die het gas zou hebben, als het alleen in het vat aanwezig was. Bij een bepaald volume en een bepaalde temperatuur is de partiële druk van een gas evenredig met het aantal mol van dat gas en onafhankelijk van het soort gas. De totale druk van een gasmengsel is dus gelijk aan de som van de partiële drukken van de gassen in een gasmengsel.

Bij de reactie van 125 millimol xenon met 275 millimol fluor in het vat van één liter was bij 400 K de druk vóór de reactie $13,1 \cdot 10^5$ Pa en ná de reactie $4,1 \cdot 10^5$ Pa.

- 8 ☐ Laat zien dat de totale druk van het gasmengsel vóór de reactie ($13,1 \cdot 10^5$ Pa) en de druk van de xenonfluoriden ná de reactie ($4,1 \cdot 10^5$ Pa) in overeenstemming is met de totale hoeveelheid gas vóór en ná de reactie.

De samenstelling van het reactiemengsel kan worden bepaald bij verschillende temperaturen. In diagram 8 en de ernaast staande tabel zijn bij verschillende temperaturen de partiële drukken van xenon en de ontstane xenonfluoriden aangegeven.

T (K)	Xe	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆
350	—	—	2,9	0,5
400	—	—	3,3	0,8
500	—	—	4,3	0,9
600	—	0,1	5,7	0,5
700	—	1,2	6,0	0,2
800	0,2	3,6	4,5	0,1
900	0,5	6,4	2,5	—
1000	1,2	8,2	1,0	—

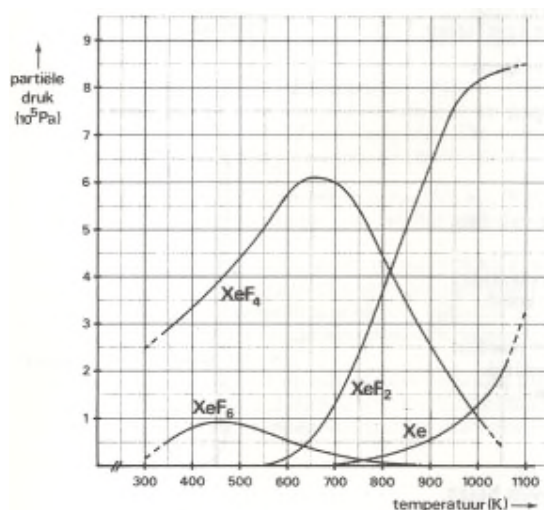


diagram 1

- 9 ☐ Maak duidelijk dat bij 500 K in het gasmengsel naast de xenonfluoriden ook fluor aanwezig is.
- 10 ☐ Bereken met behulp van de verstrekte gegevens het aantal millimol van elk in het reactiemengsel aanwezig gas bij 900 K.

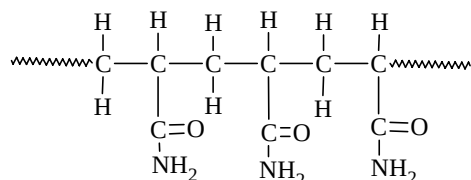
Bij een tweede onderzoek worden 125 millimol xenon en 1225 millimol fluor in het vat van één liter bij elkaar gevoegd. Na afloop van de reactie is de partiële druk van xenonhexafluoride $4,1 \cdot 10^5$ Pa bij 400 K.

- 11 ☐ Bereken de samenstelling van het gasmengsel in millimol in dit geval.

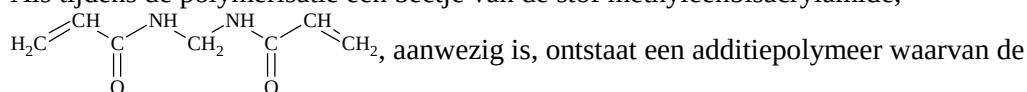
Zwelkrimp

1982-II(III)

Uit acrylamide $\text{H}_2\text{C}=\text{CONH}_2$ kan een additiepolymeer worden bereid. Dit polymeer bestaat uit ketens waarvan een deel kan worden voorgesteld met



Als tijdens de polymerisatie een beetje van de stof methyleenbisacrylamide,



ketens aan elkaar gekoppeld zijn door dwarsverbindingen.

- 12 ☐ Geef in een structuurformule weer hoe zo'n dwarsverbinding tussen twee stukjes polymeerketen is ingebouwd.

De polymerisatie kan in een reageerbuis worden uitgevoerd met een oplossing van acrylamide in water, waarin tevens wat methyleenbisacrylamide is opgelost.

Er wordt dan een geleachtige massa verkregen die veel water bevat. Een dergelijke weke, heldere massa wordt een 'gel' genoemd. Het product wordt uit de reageerbuis geperst door onder in de buis met een injectiespuit water te spuiten (zie figuur).

De zo verkregen gelstaaf wordt in water gelegd en vervolgens zo behandeld dat ongeveer 20% van de $-\text{CONH}_2$ -groepen wordt omgezet in $-\text{COOH}$ -groepen.

Tijdens deze bewerking zwelt de gelstaaf erg op, maar valt niet uit elkaar.

- 13 ☐ Licht toe waarom men bij de polymerisatie van acrylamide het inbouwen van dwarsverbindingen noodzakelijk vond.



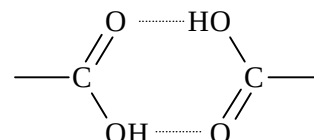
Met op deze wijze verkregen sterk gezwollen gelstaven worden de volgende proeven gedaan. Tijdens deze proeven wordt de temperatuur zorgvuldig constant gehouden, en wel op 22 °C.

Proef I

Enige gelstaven worden gelegd in mengsels van water en propanon van verschillende samenstelling. Bij de proeven blijkt dat de gelstaaf in een water-propanonmengsel met hoogstens 52 volumeprocent water krimpt tot ongeveer het 1/300 deel van het oorspronkelijke volume! Bevat het mengsel meer dan 52 volumeprocent water dan blijft de gelstaaf in gezwollen toestand. Voegt men aan een water-propanonmengsel met een gekrompen gelstaaf zoveel water toe dat het watergehalte boven 52 volumeprocent komt, dan zwelt de gelstaaf langzaam weer op tot zijn oorspronkelijke volume.

Het krimpen van de gelstaaf kan worden verklaard met de aanname, dat niet-geprotolyseerde –COOH groepen zich twee aan twee aan elkaar hechten door vorming van waterstofbruggen:

Het zwellen kan worden verklaard door aan te nemen dat bij een voldoende hoog watergehalte van het mengsel de –COOH-groepen watermoleculen binden en gedeeltelijk geprotolyseerd worden; de negatief geladen –COO⁻-groepen stoten elkaar af.



- 14 ☐ Leg uit waarom het juist bij deze proeven belangrijk is de temperatuur constant te houden.

Proef II

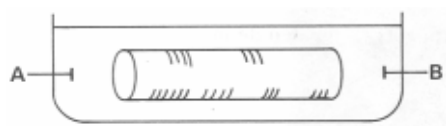
Een gelstaaf wordt gelegd in een mengsel van water en propanon met 53 volumeprocent water. Er wordt een beetje zoutzuur toegevoegd. De gel krimpt sterk.

- 15 ☐ Leg uit dat de gel na het toevoegen van zoutzuur krimpt.

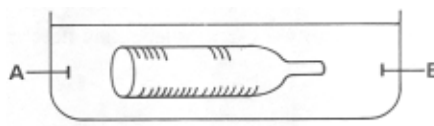
Proef III

Een volgende gelstaaf wordt in een bakje gelegd tussen twee elektroden.

In het bakje bevindt zich een mengsel van water en propanon, waarvan het gehalte aan water weer 53 volumeprocent is (figuur 10).



figuur 1



figuur 2

Tussen de elektroden wordt een gelijkspanning aangelegd. Er moet van worden uitgegaan dat door de vloeistof geen stroom loopt.

Na enige tijd heeft de gelstaaf de vorm van een fles aangenomen (figuur 11).

De lengte van het deel van de gelstaaf dat krimpt hangt af van de grootte van de aangelegde spanning.

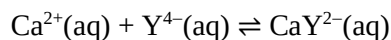
Als de spanning wordt weggenomen dan herstelt zich de oorspronkelijke toestand weer (figuur 10).

Men verklaart deze verschijnselen door aan te nemen dat de in de gel aanwezige waterstofionen zich vrij binnen de gel kunnen bewegen, terwijl de negatieve ladingen gebonden zijn aan de polymeerketens.

- 16 ☐ Beredeneer welke elektrode in figuur 11 verbonden is met de positieve pool van de spanningsbron.
17 ☐ Leg uit of de gelstaaf door verandering van de aangelegde elektrische spanning in zijn geheel kan krimpen bij deze proef.

Alle gegevens in deze opgave gelden bij 298 K.

Een methode om de molariteit van calcium zouten in oplossing te bepalen is titreren met het natriumzout van ethyleendiaminetetraazijnzuur, voor te stellen met Na_4Y . Bij deze titratie buffert men op $\text{pH} = 12$. Het eindpunt van de titratie wordt met behulp van een speciale indicator zichtbaar gemaakt. Het Y^{4-} vormt met Ca^{2+} een complex. Men noemt deze methode daarom een complexometrische titratie. De vergelijking voor de complexvorming is:



De hierbij behorende evenwichtsconstante wordt stabiliteitsconstante, K_{st} , genoemd:

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = K_{\text{st}}$$

Ook met zouten van andere metalen zijn complexometrische titraties mogelijk. Een complexometrische titratie is niet uitvoerbaar als de waarde van K_{st} klein is.

- 18 ☐ Leg uit dat complexometrische titraties niet uitvoerbaar zijn als de waarde van K_{st} klein is.

Een complexometrische titratie als hierboven geschetst is voldoende nauwkeurig uitvoerbaar als $K_{\text{st}} \times M > 10^8$. Hierbij is M de molariteit van het te titreren metaalzout.

Voor de trapsgewijze protolyse van ethyleendiaminetetra-azijnzuur, H_4Y , gelden de in tabel 1 vermelde gegevens.

tabel 1

zuur	zuurconstante	p-waarde	base	base constante	p-waarde
H_4Y	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0	H_3Y^-	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,00
H_3Y^-	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,68	H_2Y^{2-}	$4,8 \cdot 10^{-12}$	11,32
H_2Y^{2-}	$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16	HY^{3-}	$1,4 \cdot 10^{-8}$	7,84
HY^{3-}	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26	Y^{4-}	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

Zowel oplossingen van het zuur als van de zouten ervan worden als titratievloeistof gebruikt. Al deze oplossingen worden aangeduid met de verzamelnaam EDTA.

Bij de titratie met EDTA kan alleen met Y^{4-} een metaalcomplex worden gevormd en niet met HY^{3-} enz.

Voert men een titratie met EDTA uit bij een $\text{pH} = 12$ dan is het niet in het metaalcomplex gebonden EDTA hoofdzakelijk als Y^{4-} aanwezig.

- 19 ☐ Maak duidelijk dat bij $\text{pH} = 12$ EDTA hoofdzakelijk als Y^{4-} aanwezig is.

De meeste metaalzouten zijn in een oplossing met $\text{pH} = 12$ niet titreerbaar, o.a. door hydroxidevorming.

Men kan deze metaalzouten vaak wel bij een lagere pH met EDTA titreren, maar dan moet de voorwaarde $K_{\text{st}} \times M > 10^8$ gecorrigeerd worden. Bij deze voorwaarde gaat men er namelijk van uit dat alle EDTA als Y^{4-} aanwezig is.

Bij lagere pH is echter slechts een deel van de EDTA als Y^{4-} aanwezig.

De voorwaarde voor uitvoerbaarheid van de titratie wordt daarom gecorrigeerd met een factor f

$$f = \frac{\text{molariteit EDTA}}{[\text{Y}^{4-}]}, \text{ waarbij molariteit EDTA} = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}].$$

- 20 ☐ Bereken met behulp van de gegeven zuurconstanten de waarde van f bij een $\text{pH} = 10,0$.

Ook bij andere pH-waarden is f te berekenen.

De voorwaarde voor uitvoerbaarheid van titraties met EDTA is nu:

$$\frac{K_{\text{st}}}{f} \times M > 10^8 \text{ of } \log K_{\text{st}} + \log M - \log f > 8.$$

In tabel 2 zijn waarden van $\log f$ gegeven bij verschillende pH-waarden.

tabel 2

pH	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
$\log f$	0	0,1	0,4	1,3	2,3	3,3	4,6	6,4	8,4	10,6	13,5	17,1

In tabel 3 zijn waarden van $\log K_{st}$ van verschillende metalen gegeven.

tabel 3

metaal	$\log K_{st}$	metaal	$\log K_{st}$	metaal	$\log K_{st}$
Ag(I)	7,3	Mn(II)	13,8	Zn(II)	16,5
Ba(II)	7,8	Fe(II)	14,3	Pb(II)	18,0
Sr(II)	8,6	Al(III)	16,1	Ni(II)	18,6
Mg(II)	8,7	Co(II)	16,3	Cu(II)	18,8
Ca(II)	10,7	Cd(II)	16,5	Hg(II)	21,8

- 21 ☐ Leg uit dat niet aan de gestelde voorwaarde wordt voldaan, als 0,1 molair Ca-zout bij pH = 5 met EDTA wordt getitreerd.
- 22 ☐ Bereken de laagste gehele pH-waarde waarbij voor een titratie van 0,1 molair Ni-zout met EDTA nog aan de gestelde voorwaarde wordt voldaan.