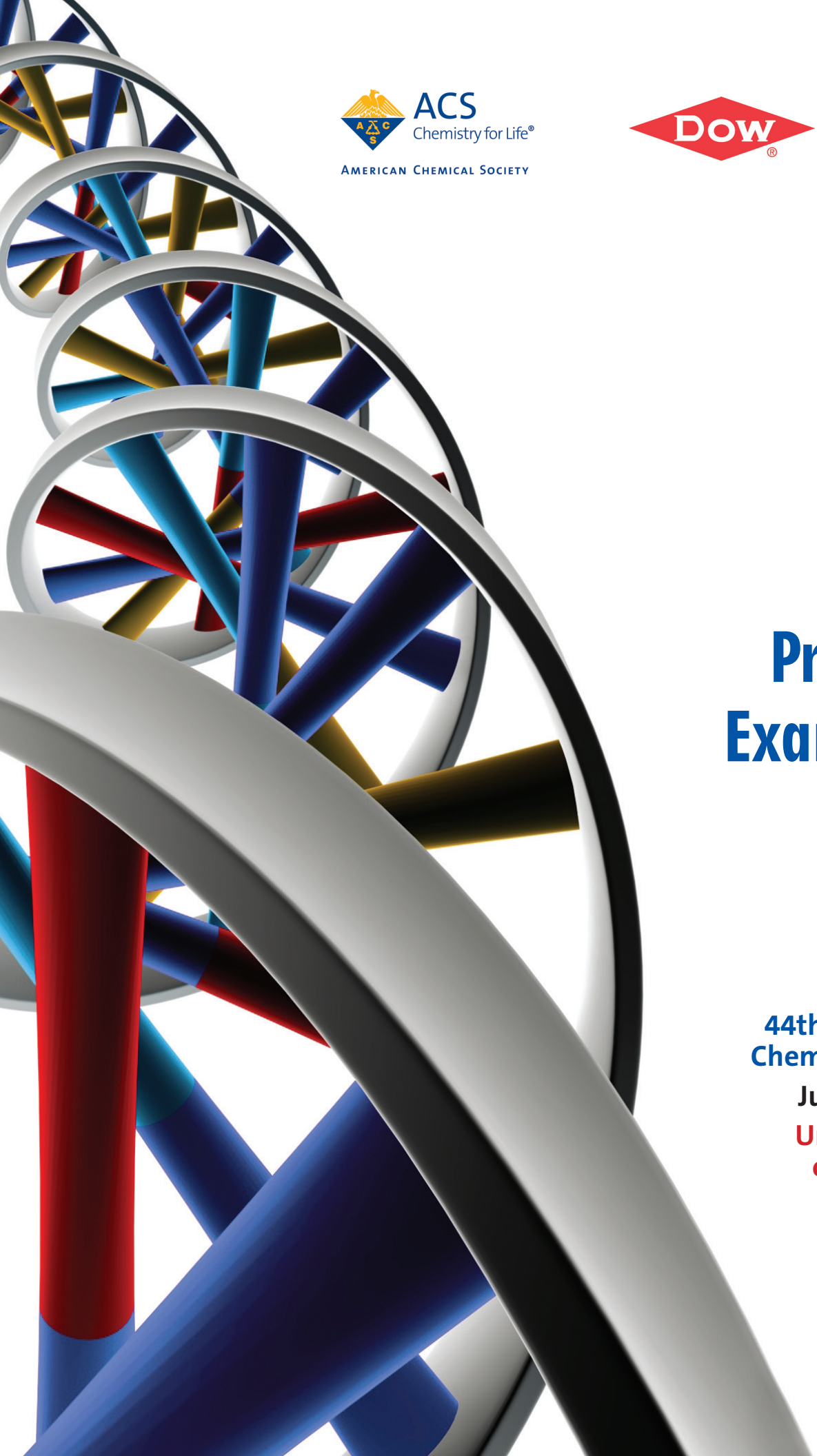


ACS Chemistry for Life®
American Chemical Society

Dow®

University of Maryland 1856

Washington, D.C. • USA
IChO 44
2012 International Chemistry Olympiad

Practical Examination

44th International Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States of America

Instructies (Experiment 1)

- Dit onderdeel van de practicumtoets bestaat uit **10** pagina's inclusief antwoordgedeelte.
- Je hebt 15 minuten leestijd voordat je met de experimenten mag beginnen.
- Je hebt **2 uur en 15 minuten** voor **experiment 1** (exclusief 15 minuten leestijd).
- Begin pas met de experimenten nadat het **START**signaal is gegeven. Je moet direct stoppen met werken als het **STOP**signaal wordt gegeven. Als je niet binnen 5 minuten nadat het **STOP**signaal is gegeven daadwerkelijk bent gestopt, word je gediskwalificeerd van de practicumtoets. **Blijf op je plek** nadat het **STOP**signaal is gegeven. Een practicumassistent controleert je werkplek. Het volgende moet **op de labtafel blijven liggen**: het vragen- en antwoordenboekje (deze bundel).
- Houd je aan de **veiligheidsregels** uit de IChO reglementen. In de practicumzaal moet je altijd een **veiligheidsbril** dragen. Je gebruikt ofwel de veiligheidsbril aanwezig op je labtafel ofwel je eigen veiligheidsbril die voldoet aan de veiligheidsvoorschriften. Je mag bij het werken met chemicaliën **veiligheidshandschoenen** dragen.
- Indien je je op een onveilige manier gedraagt, krijg je **ÉÉN WAARSCHUWING**. Bij een tweede incident word je verzocht het laboratorium te verlaten. Je mag dan niet meer terugkeren en je krijgt een score van nul punten voor de gehele practicumtoets.
- Aarzel niet om je assistent te raadplegen wanneer je vragen hebt omtrent de veiligheidsvoorschriften of om de practicumzaal te verlaten.
- Je mag uitsluitend werken op de aangewezen werkplek. Deze is speciaal gemarkeerd.
- Gebruik voor de antwoorden uitsluitend de verstrekte pen, dus **niet** het potlood.
- Gebruik alleen de verstrekte rekenmachine.
- Geef antwoorden en berekeningen alleen binnen de aangegeven kaders. Alles buiten de kaders wordt niet beoordeeld. Als je kladpapier nodig hebt, kun je daarvoor de achterzijde van de antwoordbladen gebruiken.
- Gebruik de container met het label '**Used Vials**' voor het verwijderen van vaatjes die gereageerde oplossingen bevatten.
- Gebruik de container met het label '**Liquid Waste**' voor het verwijderen van afvaloplossingen.
- Gebruik de container met het label '**Broken Glass Disposal**' voor het verwijderen van de resten van de ampul.
- Wanneer je een fout hebt gemaakt of iets hebt gebroken en je hebt **extra spullen of chemicaliën** nodig, neem dan contact op met een practicumassistent. Wat je nodig hebt, wordt verstrekt. De eerste keer word je dat niet aangerekend, maar als je nog meer nodig hebt, krijg je **1 strafpunt** (van de in totaal 40 punten).
- De officiële Engelstalige versie van deze practicumtoets is op verzoek beschikbaar wanneer iets niet duidelijk is.

Chemicaliën en benodigdgeden (Experiment 1)

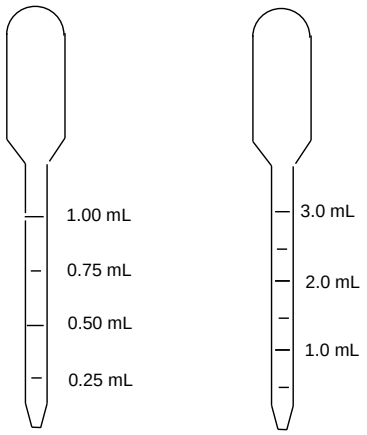
Chemicaliën en benodigdheden (de tekst die op het label staat is hier vetgedrukt tussen aanhalingstekens weergegeven)

	R-zinnen[+]	S-zinnen[+]
~2 M HCl,[*] waterige oplossing, 50 mL in een fles	R34, R37	S26, S45
~0,01 M KI_3,[*] waterige oplossing, 10 mL in een fles, met label '$\mathbf{I_2}$'		
Aceton, $\mathbf{(CH_3)_2CO}$, M = 58,08 g mol^{-1}, dichtheid = 0,791 g mL^{-1}, 10,0 mL in een vaatje	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Aceton-*d*$_6$, $(CD_3)_2CO$, M = 64,12 g mol^{-1}, dichtheid = 0,872 g mL^{-1}, 3,0 mL in een geopende ampul	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

[+] Zie pagina 3 voor de formulering van de R- en S-zinnen.
[*] De exacte molariteit is op het label weergegeven. De naam van de stof wordt voorafgegaan door de concentratie in mol L^{-1}.

Benodigdheden - Kit #1

- Een glazen fles gevuld met gedestilleerd water
- Vijftien 20 mL glazen vaatjes met teflon schroefdop
- Tien 1 mL plastic pasteurpipetten met een schaalverdeling per 0,25 mL (zie de afbeelding hiernaast)
- Tien 3 mL plastic pasteur pipetten met een schaalverdeling per 0,5 mL (zie de afbeelding hiernaast)
- Een digitale timer (stopwatch)



Naam: Code: BEL

Risico(R)- en Veiligheids(S-)zinnen (Experiment 1)

R11 Licht ontvlambaar

R34 Veroorzaakt brandwonden

R36 Irriterend voor de ogen

R37 Irriterend voor de ademhalingswegen

R66 Herhaalde blootstelling kan een droge of gebarsten huid veroorzaken

R67 Dampen kunnen slaperigheid en duizeligheid veroorzaken

S9 Op een goed geventileerde plaats bewaren

S16 Verwijderd houden van ontstekingsbronnen

S26 Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen

S45 Ingeval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen)

Naam: Code: BEL

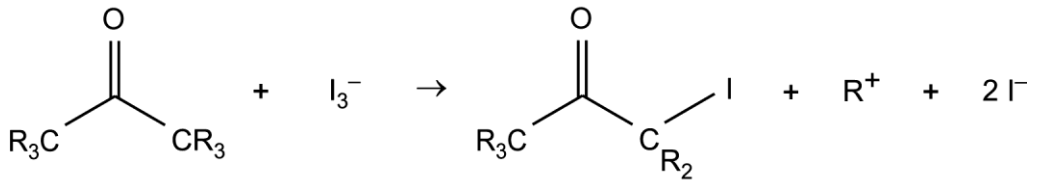
Experiment 1 18% van het totaal

a	b	c	d	e	f	g	Exp. 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Kinetiek, isotoopeffect en mechanisme van de jodering van aceton

Ontdekkingen over de mechanismen waarmee chemische reacties verlopen, liggen ten grondslag aan de kennis met betrekking tot katalyse en syntheses. Kinetiek is een krachtige methode om een reactiemechanisme op te helderen, omdat de manier waarop de snelheid van een reactie verandert met de omstandigheden, direct voortvloeit uit het reactiemechanisme. Een andere krachtige methode om een reactiemechanisme op te helderen, is de studie van moleculen met verschillende isotopen. Er treden dan dezelfde reacties op, maar er zijn kleine verschillen in reactiesnelheid vanwege het verschil in de massa's van de atoomkernen.

In dit experiment gebruik je kinetiek en isotoopeffecten om informatie te verkrijgen over de jodering van aceton (propanon, $(CH_3)_2CO$) in een zure waterige oplossing:



R = H of D

Voor deze reactie kan de volgende reactiesnelheidsvergelijking worden opgesteld:

$$s = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

Hierin is k de reactiesnelheidsconstante en zijn m, n en p gehele getallen die de orde van de reactie in respectievelijk $(CH_3)_2CO$, I_3^- en H^+ aangeven.
Het is de bedoeling dat je de waardes van k, m, n en p bepaalt.
Bovendien ga je de reactiviteit van aceton vergelijken met die van aceton–d_6 om het isotoopeffect (k_H / k_D) van de reactie te bepalen. In aceton–d_6 zijn alle zes waterstofatomen (^1H) vervangen door deuteriumatomen (^2H of D).
Uit de verzamelde gegevens trek je tenslotte een conclusie over het mechanisme van deze reactie.

Lees voor je begint de gehele beschrijving van het experiment door en maak een planning.

Werkwijze

Reactiesnelheden zijn afhankelijk van de temperatuur. Schrijf de temperatuur in de practicumzaal op (vraag de practicumassistent):

°C

Instructies voor het gebruik van de digitale timer (stopwatch)

1) Druk op de knop **[MODE]** tot het icoon **COUNT UP** in het display staat
2) Druk op de knop **[START/STOP]** om de tijdmeting te starten.
3) Druk weer op de knop **[START/STOP]** om de tijdmeting te stoppen.
4) Druk op de knop **[CLEAR]** om het display schoon te maken.

Algemene werkwijze

Meet de gekozen volumes zoutzuur, gedestilleerd water en kaliumtri-jodide-oplossing (met het label '$\mathbf{I_2}$') af en giet ze in het reactievat. De beginconcentraties van de reagentia in het reactiemengsel moeten liggen binnen de hieronder gegeven grenzen (het is niet nodig dat je het gehele gebied onderzoekt, maar je waarden mogen niet significant buiten deze grenzen liggen):

$[H^+]$: tussen 0,2 en 1,0 mol L^{-1};
$[I_3^-]$: tussen 0,0005 en 0,002 mol L^{-1};
[aceton]: tussen 0,5 en 1,5 mol L^{-1}.

Breng de reactie op gang door het gekozen volume aceton toe te voegen. Sluit het reactievat dan snel af, start de timer en schud het mengsel één keer flink. Zet het vervolgens op een witte ondergrond. Schrijf de gebruikte volumes van de reagentia op in de tabel bij **a**.

Je moet het reactievat niet onder het vloeistofniveau vasthouden of aanraken als je een reactie voorbereidt of wanneer die reactie plaatsvindt. Het voortschrijden van de reactie kun je volgen door het verdwijnen van de geelbruine kleur van de tri-jodide-oplossing. Schrijf op hoe lang het duurt voordat de kleur geheel is verdwenen. Zet het reactievat wanneer de reactie is afgelopen ergens op je werkblad neer waar je er geen last van hebt; laat het afgesloten staan om jezelf niet aan de dampen van joodaceton bloot te stellen.

Herhaal de reactie zo vaak als nodig is met verschillende concentraties van de reagentia. Schrijf de gebruikte concentraties van de reagentia op in de tabel bij **c**.

Hint: wijzig telkens één concentratie.

Als je klaar bent met het onderzoek naar de reactiesnelheid met aceton, ga je de snelheid van de reactie met aceton–d_6 onderzoeken. Houd er rekening mee dat je slechts de beschikking hebt over 3,0 mL aceton–d_6, terwijl je ruim voldoende aceton hebt gekregen. Dit vanwege de hoge kosten van isotoop-gelabeld materiaal. Je krijgt dan ook een strafpunt als je extra aceton–d_6 nodig hebt.
Steek je hand op als je dit reagens nodig hebt; dan komt een practicumassisent je helpen de ampul open te maken.
Reacties met deuterium–gesubstitueerde verbindingen verlopen in het algemeen langzamer dan reacties met waterstof–gesubstitueerde verbindingen. Daarom is het raadzaam reactie-omstandigheden te kiezen die resulteren in snellere reacties als je met $(CD_3)_2CO$ werkt.

Als je klaar bent:

a) leeg je de waterfles en zet je die, samen met materiaal dat je niet hebt gebruikt, terug in de doos met het label '**Kit#1**';
b) doe je de gebruikte pipetten en vaatjes in de daartoe bestemde containers in de zuurkast;
c) doe je alle brokken van de lege ampul in de container met het label '**Broken Glass Disposal'.**

Je kunt je werkblad schoonmaken nadat het **STOP**signaal is gegeven.

a. Schrijf de resultaten voor aceton, $(CH_3)_2CO$, in onderstaande tabel. *Het is misschien niet nodig te gehele tabel in te vullen c.q. te gebruiken.*

Proef #	Volume HCl oplossing, mL	Volume H_2O, mL	Volume I_3^- oplossing, mL	Volume $(CH_3)_2CO$, mL	Ontkleuringstijd, s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Schrijf de resultaten voor aceton–d_6, $(CD_3)_2CO$, in onderstaande tabel. *Het is misschien niet nodig te gehele tabel in te vullen c.q. te gebruiken.*

Proef #	Volume HCl oplossing, mL	Volume H_2O, mL	Volume I_3^- oplossing, mL	Volume $(CD_3)_2CO$, mL	Ontkleuringstijd, s
1d					
2d					
3d					
4d					

c. Gebruik onderstaande tabellen om concentraties en gemiddelde reactiesnelheden te berekenen voor de proeven die je hebt gedaan. Neem daarbij aan dat het totale volume van het reactiemengsel gelijk is aan de som van de volumes van de oplossingen die je hebt samengevoegd. **Je hoeft niet al je proefjes te gebruiken voor de berekening van *k* (onderdelen e en f), maar je moet wel aangeven welk(e) proefje(s) je in je berekening hebt gebruikt door een vinkje (✔) te zetten in één van de vierkantjes in de meest rechtse kolom.**

$(CH_3)_2CO$:

Proef #	Begin $[H^+]$, mol L^{-1}	Begin $[I_3^-]$, mol L^{-1}	Begin $[(CH_3)_2CO]$, mol L^{-1}	Gemiddelde ontkleuringssnelheid, mol L^{-1} s^{-1}	Proef gebruikt in de berekening van k_H? **Ja**	**Nee**
1					☐	☐
2					☐	☐
3					☐	☐
4					☐	☐
5					☐	☐
6					☐	☐
7					☐	☐
8					☐	☐

$(CD_3)_2CO$:

Proef #	Begin $[H^+]$, mol L^{-1}	Begin $[I_3^-]$, mol L^{-1}	Begin $[(CD_3)_2CO]$, mol L^{-1}	Gemiddelde ontkleuringssnelheid, mol L^{-1} s^{-1}	Proef gebruikt in de berekening van k_D? **Ja**	**Nee**
1d					☐	☐
2d					☐	☐
3d					☐	☐
4d					☐	☐

d. Geef de ordes van de reactie in $(CH_3)_2CO$, I_3^- en H^+.

$$s = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

m =	n =	p =

e. Bereken de reactiesnelheidsconstante k_H voor de reactie met aceton, $(CH_3)_2CO$, en geef de juiste eenheid.

k_H =

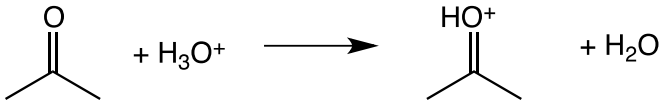
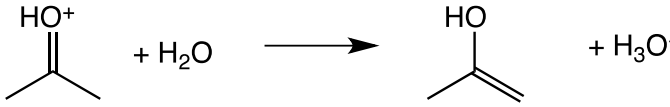
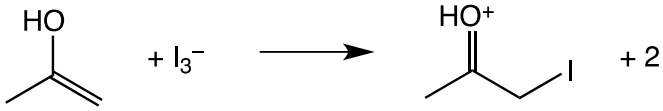
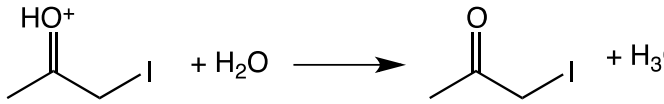
f. Bereken de reactiesnelheidsconstante k_D voor de reactie met aceton–d_6, $(CD_3)_2CO$, en bereken de waarde van k_H/k_D (het isotoopeffect van de reactie).

k_D =

k_H/k_D =

g. Uit de verkregen kinetische gegevens en de gegevens over het isotoopeffect, kun je bepaalde conclusies trekken met betrekking tot het reactiemechanisme. Hieronder is een acceptabel reactiemechanisme in vier stappen gegeven voor de jodering van aceton. Eén van deze stappen is de snelheidsbepalende stap (SBS), terwijl de eventuele voorgaande stap/stappen snel verloopt/verlopen en leidt/leiden tot een evenwicht dat sterk links ligt.

Zet een vinkje (✔) in het vak in de eerste kolom rechts van elke stap als die stap volgens jouw *experimenteel bepaalde snelheidsvergelijking* (onderdeel **d**) de snelheidsbepalende stap is en een **X** als dat niet zo is.
Zet een vinkje (✔) in het vak in de tweede kolom rechts van elke stap als die stap volgens jouw *experimenteel bepaalde isotoopeffect* (onderdeel **f**) de snelheidsbepalende stap is en een **X** als dat niet zo is.

	SBS volgens de snelheids-vergelijking?	SBS volgens het isotoopeffect?
		
		
		
		

Instructies (Experiment 2)

- Dit onderdeel van de practicumtoets bestaat uit **13** pagina's inclusief antwoordgedeelte.
- Je hebt 15 minuten leestijd voordat je met de experimenten mag beginnen.
- Je hebt **2 uur en 45 minuten** voor dit onderdeel van de practicumtoets (exclusief 15 minuten leestijd). Houd er bij de planning van dit onderdeel van de practicumtoets rekening mee dat één van de deelstappen 30 minuten vergt.
- Begin pas met de experimenten nadat het **START**signaal is gegeven. Je moet direct stoppen met werken als het **STOP**signaal wordt gegeven. Als je niet binnen 5 minuten nadat het **STOP**signaal is gegeven daadwerkelijk bent gestopt, word je gediskwalificeerd van de practicumtoets. **Blijf op je plek** nadat het **STOP**signaal is gegeven. Een practicumassistent controleert je werkplek. De volgende zaken moeten **op de labtafel blijven liggen:**
  - dit boekje met vragen en antwoordbladen;
  - één TLC–plaatje in het daarvoor bestemde hersluitbare plastic zakje waar je studentcode op staat;
  - het potje met het label '**Product**'.
- Veiligheid is uiterst belangrijk in het laboratorium. Houd je aan de **veiligheidsregels** uit de IChO-reglementen. In de practicumzaal moet je altijd een **veiligheidsbril** dragen. Gebruik de **pipetteerballon**. Je mag tijdens de experimenten **veiligheidshandschoenen** dragen.
- Indien je je op een onveilige manier gedraagt, krijg je **ÉÉN WAARSCHUWING**. Daarna word je verzocht het laboratorium te verlaten. Je mag dan niet meer terugkeren en je krijgt een score van nul punten voor de gehele practicumtoets.
- Wanneer je vragen hebt over de opdrachten in verband met veiligheidsaspecten, of wanneer je een verfrissing nodig hebt, of naar het toilet moet, neem dan contact op met een practicumassistent.
- Je mag uitsluitend werken op de aangewezen werkplek. Deze is speciaal gemarkeerd.
- Gebruik voor de antwoorden uitsluitend de verstrekte pen, dus **niet** het potlood.
- Gebruik alleen de verstrekte rekenmachine.
- Geef antwoorden en berekeningen alleen binnen de aangegeven kaders. Alles buiten de kaders wordt niet beoordeeld. Geef alle relevante berekeningen. Als je kladpapier nodig hebt, kun je daarvoor de achterzijde van de antwoordbladen gebruiken.
- Gebruik de **container** met het label '**Broken Glass Disposal'** voor het verwijderen van gebruikte vaatjes.
- Gebruik de **container** met het label '**Liquid Waste'** voor het verwijderen van alle afvaloplossingen.
- Wanneer je een fout hebt gemaakt of iets hebt gebroken en je hebt **extra spullen, of chemicaliën** nodig, neem dan contact op met een practicumassistent. Wat je nodig hebt, wordt verstrekt. De eerste keer word je dat niet aangerekend, maar als je nog meer nodig hebt, krijg je **1 strafpunt** (van de in totaal 40 punten).
- De officiële Engelstalige versie van deze practicumtoets is op verzoek beschikbaar wanneer iets niet duidelijk is.

Naam: Code: BEL

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	**1** 1,00794 **H** 0,28																	**2** 4,00260 **He** 1,40
2	**3** 6,941 **Li**	**4** 9,01218 **Be**											**5** 10,811 **B** 0,89	**6** 12,011 **C** 0,77	**7** 14,0067 **N** 0,70	**8** 15,9994 **O** 0,66	**9** 18,9984 **F** 0,64	**10** 20,1797 **Ne** 1,50
3	**11** 22,9898 **Na**	**12** 24,3050 **Mg**											**13** 26,9815 **Al**	**14** 28,0855 **Si** 1,17	**15** 30,9738 **P** 1,10	**16** 32,066 **S** 1,04	**17** 35,4527 **Cl** 0,99	**18** 39,948 **Ar** 1,80
4	**19** 39,0983 **K**	**20** 40,078 **Ca**	**21** 44,9559 **Sc**	**22** 47,867 **Ti** 1,46	**23** 50,9415 **V** 1,33	**24** 51,9961 **Cr** 1,25	**25** 54,9381 **Mn** 1,37	**26** 55,845 **Fe** 1,24	**27** 58,9332 **Co** 1,25	**28** 58,6934 **Ni** 1,24	**29** 63,546 **Cu** 1,28	**30** 65,39 **Zn** 1,33	**31** 69,723 **Ga** 1,35	**32** 72,61 **Ge** 1,22	**33** 74,9216 **As** 1,20	**34** 78,96 **Se** 1,18	**35** 79,904 **Br** 1,14	**36** 83,80 **Kr** 1,90
5	**37** 85,4678 **Rb**	**38** 87,62 **Sr**	**39** 88,9059 **Y**	**40** 91,224 **Zr** 1,60	**41** 92,9064 **Nb** 1,43	**42** 95,94 **Mo** 1,37	**43** (97,905) **Tc** 1,36	**44** 101,07 **Ru** 1,34	**45** 102,906 **Rh** 1,34	**46** 106,42 **Pd** 1,37	**47** 107,868 **Ag** 1,44	**48** 112,41 **Cd** 1,49	**49** 114,818 **In** 1,67	**50** 118,710 **Sn** 1,40	**51** 121,760 **Sb** 1,45	**52** 127,60 **Te** 1,37	**53** 126,904 **I** 1,33	**54** 131,29 **Xe** 2,10
6	**55** 132,905 **Cs**	**56** 137,327 **Ba**	**57-71** **La-Lu**	**72** 178,49 **Hf** 1,59	**73** 180,948 **Ta** 1,43	**74** 183,84 **W** 1,37	**75** 186,207 **Re** 1,37	**76** 190,23 **Os** 1,35	**77** 192,217 **Ir** 1,36	**78** 195,08 **Pt** 1,38	**79** 196,967 **Au** 1,44	**80** 200,59 **Hg** 1,50	**81** 204,383 **Tl** 1,70	**82** 207,2 **Pb** 1,76	**83** 208,980 **Bi** 1,55	**84** (208,98) **Po** 1,67	**85** (209,99) **At**	**86** (222,02) **Rn** 2,20
7	**87** (223,02) **Fr**	**88** (226,03) **Ra** 2,25	**89-103** **Ac-Lr**	**104** (261,11) **Rf**	**105** (262,11) **Db**	**106** (263,12) **Sg**	**107** (262,12) **Bh**	**108** (265) **Hs**	**109** (266) **Mt**	**110** (271) **Ds**	**111** (272) **Rg**	**112** (285) **Cn**	**113** (284) **Uut**	**114** (289) **Fl**	**115** (288) **Uup**	**116** (292) **Lv**	**117** (294) **Uus**	**118** (294) **UUo**

Atoomnummer → **1**

Atoommassa → 1,00794

Elementsymbool → **H**

Atoomstraal, Å → 0,28

57 138,906 **La** 1,87	**58** 140,115 **Ce** 1,83	**59** 140,908 **Pr** 1,82	**60** 144,24 **Nd** 1,81	**61** (144,91) **Pm** 1,83	**62** 150,36 **Sm** 1,80	**63** 151,965 **Eu** 2,04	**64** 157,25 **Gd** 1,79	**65** 158,925 **Tb** 1,76	**66** 162,50 **Dy** 1,75	**67** 164,930 **Ho** 1,74	**68** 167,26 **Er** 1,73	**69** 168,934 **Tm** 1,72	**70** 173,04 **Yb** 1,94	**71** 174,04 **Lu** 1,72
89 (227,03) **Ac** 1,88	**90** 232,038 **Th** 1,80	**91** 231,036 **Pa** 1,56	**92** 238,029 **U** 1,38	**93** (237,05) **Np** 1,55	**94** (244,06) **Pu** 1,59	**95** (243,06) **Am** 1,73	**96** (247,07) **Cm** 1,74	**97** (247,07) **Bk** 1,72	**98** (251,08) **Cf** 1,99	**99** (252,08) **Es** 2,03	**100** (257,10) **Fm**	**101** (258,10) **Md**	**102** (259,1) **No**	**103** (260,1) **Lr**

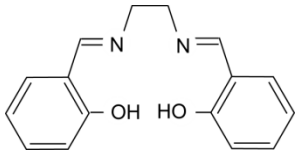
Chemicaliën en benodigdheden (Experiment 2)

<u>Chemicaliën en benodigdheden (de tekst die op het label staat is hier vetgedrukt tussen aanhalingstekens weergegeven)</u>

	R-zinnen[+]	S- zinnen[+]
(salen)H_2,[a] ~1,0 g[b, d] in een vaatje	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
$Mn(OOCCH_3)_2$ $4H_2O$, ~1,9 g[b, d] in een vaatje	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution (=lithiumchloride-oplossing), LiCl, 1 M (= mol L^{-1}) oplossing in ethanol, 12 mL in een flesje	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol, 70 mL in een flesje	R11	S7 S16
Aceton, **$(CH_3)_2CO$**, 100 mL in een flesje	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)$MnCl_x$,[c] ~32 mL[d] van een ~3,5 mg mL^{-1} oplossing in een flesje[b]		
KI_3, ~0,010 M[d] waterige oplossing,[b] 50 mL in een flesje, gelabeld '**I_2**'.		
Ascorbic Acid (=ascorbinezuur), ~0,030 M[d] waterige oplossing,[b] 20 mL in een flesje		
1% Starch (=zetmeel/stijfsel), waterige oplossing, 2 mL in een flesje		
TLC plate (=TLC–plaatje); een 5 cm × 10 cm silicagelstrip in een hersluitbaar plastic zakje		

[+] Zie pagina 15 voor de definitie van de R- en S-zinnen.

[a] (salen)H_2:



[b] De exacte waarde staat op het etiket.

[c] (salen*)$MnCl_x$ (beide R groepen zijn identiek en kunnen H, of COOH of SO_3H zijn):

[d] Het teken '~' betekent 'ongeveer'.

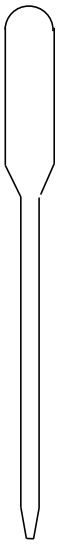
Benodigdheden

Gemeenschappelijk gebruik: balans

- Twee statieven met klemmen in de zuurkast, gelabeld met je studentcode
- Een magneetroerder met verwarmingselement
- Een 300 mm lineaal
- Een potlood

Kit #2:

- Twee 250 mL erlenmeyers (een voor synthese, een voor kristallisatie)
- Een maatcilinder met schaalverdeling, 50 mL
- Een 20 mm lang ei-vormig roermagneetje (roervlo)
- Een hirschtrechter
- Filtreerpapiertjes (cirkelvormig) voor de hirschtrechter en TLC-ontwikkelkamer
- Een 125 mL afzuigerlenmeyer voor vacuümfiltratie
- Rubberring voor afzuigerlenmeyer
- Een 0,5 L plastic bakje voor ijsbad
- Een glazen roerstaaf
- Twee 1 mL plastic pasteurpipetten (zie nevenstaande tekening)
- Een plastic spatel
- Een leeg 4 mL afsluitbaar vaatje gelabeld '**Product'** voor het reactieproduct



Kit #3:

- Drie lege kleine vaatjes met schroefdopje (voor TLC–oplossingen)
- Tien korte capillairtjes om TLC–spots te maken
- Een horlogeglas (om de TLC–ontwikkelkamer af te sluiten)
- Een 250 mL bekerglas te gebruiken als TLC–ontwikkelkamer

Kit #4:

- Een (reeds voor gebruik gereedstaande) 25 mL buret
- Een kleine plastic trechter
- Vier 125 mL erlenmeyers
- Een pipetteerballon
- Een 10 mL volumepipet
- Een 5 mL volumepipet

Risico(R)- en Veiligheids(S-)zinnen (Experiment 2)

R11 Licht ontvlambaar
R36 Irriterend voor de ogen
R37 Irriterend voor de ademhalingswegen
R38 Irriterend voor de huid
R62 Mogelijk gevaar voor verminderde vruchtbaarheid
R63 Mogelijk gevaar voor beschadiging van het ongeboren kind
R66 Herhaalde blootstelling kan een droge of gebarsten huid veroorzaken
R67 Dampen kunnen slaperigheid en duizeligheid veroorzaken

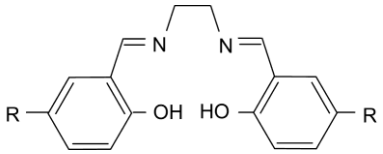
S7 In goed gesloten verpakking bewaren
S9 Op een goed geventileerde plaats bewaren
S16 Verwijderd houden van ontstekingsbronnen - niet roken -
S26 Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen
S28 Na aanraking met de huid onmiddellijk wassen met veel water
S37 Draag geschikte handschoenen
S37/39 Een beschermingsmiddel voor de handen en ogen / voor het gezicht dragen
S45 Ingeval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen)

Experiment 2 22% van het totaal

Synthese van een salen-mangaancomplex en bepaling van de formule van het product

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Exp 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Complexen van overgangsmetalen van de elementen uit het 3*d*-blok die afgeleid zijn van het bis(salicydeen)ethyleendiamineligand (salenligand), blijken efficiënte katalysatoren te zijn van diverse redoxreacties in organische syntheses.



(salen)H_2, R = H
(salen*)H_2, R = H, COOH, of SO_3H

De eigenschap van het salenligand om hogere oxidatietoestanden ((schijnbare) ladingen) te stabiliseren van de elementen uit het 3*d*-blok, is belangrijk in dit chemie-onderdeel. Speciaal verbindingen van mangaan in de oxidatietoestanden +2 en +5 kunnen worden gegenereerd afhankelijk van de reactie-omstandigheden waarin het salen–mangaancomplex wordt bereid. Bij dit experiment wordt van je gevraagd om een salen–mangaancomplex te bereiden door (salen)H_2 aan de lucht te laten reageren met Mn(II)acetaat in ethanol in aanwezigheid van lithiumchloride. Onder deze omstandigheden kun je een complex krijgen met de formule (salen)$MnCl_x$.
Hierin is x = 0, 1, 2 of 3.
Je zult moeten bepalen:

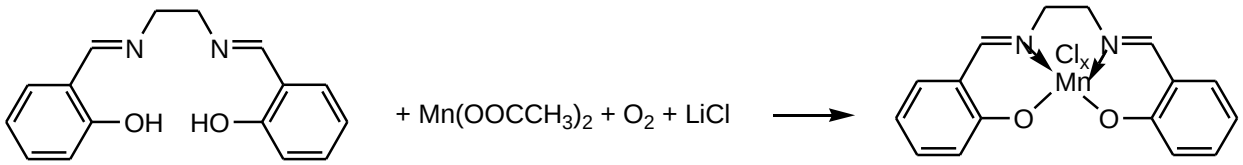
i) de massa van het product;
ii) de zuiverheid van het bereide product door middel van dunnelaagchromatografie (TLC);
iii) de oxidatietoestand van het metaal in het complex door middel van een jodometrische redoxtitratie.

Voor de redoxtitratie krijg je een oplossing van een vooraf bereide soortgelijke verbinding, (salen*)$MnCl_x$, waarin het mangaan dezelfde oxidatietoestand heeft als in je product en de R-substituent op de 5-plaats in de benzeenring is: of H of COOH of SO_3H. De substituent aan beide benzeenringen is dus identiek.

Lees eerst het hele voorschrift van dit experiment door en plan je werk voor je begint! Voor sommige handelingen is het noodzakelijk ze parallel uit te voeren om op tijd klaar te zijn.

Werkwijze:

A. Synthese van (salen)$MnCl_x$



(salen)$MnCl_x$

1) Zet 2-3 kristallen van het (salen)H_2 apart in een klein vaatje om die later bij het TLC-experiment te gebruiken.
2) Breng het voorgewogen (salen)H_2-monster (ongeveer 1,0 g) dat verstrekt is, kwantitatief over in een 250 mL erlenmeyer waarin reeds een roervlo aanwezig is. Voeg aan het reagens 35 mL absolute ethanol toe.
3) Zet de erlenmeyer op een magneetroerder met verwarmingselement. Verwarm de inhoud onder constant roeren tot de vaste stof is opgelost (meestal is de stof opgelost als het ethanol ongeveer aan de kook raakt). Verlaag dan de temperatuurinstelling zodanig dat het mengsel net onder het kookpunt blijft. Laat het mengsel niet koken, zodat de hals van de erlenmeyer koel blijft. Mocht de hals toch te heet worden om hem met blote handen aan te pakken, gebruik dan een gevouwen papieren tissue.
4) Haal de erlenmeyer van de hete plaat af en voeg aan de inhoud een voorgewogen (ongeveer 1,9 g) monster van $Mn(OAc)_2.4H_2O$ in z´n geheel toe. Een donkerbruine kleur zal ontstaan. Zet de erlenmeyer onmiddellijk terug op de hete plaat en ga gedurende 15 minuten door met verwarmen en roeren. Zorg ervoor dat het mengsel niet gaat koken, zodat de hals van de erlenmeyer koel blijft.
5) Verwijder de erlenmeyer van de hete plaat en voeg aan de inhoud de verkregen oplossing van 1 M LiCl toe (12 mL, een overmaat). Zet de erlenmeyer terug op de hete plaat; ga door met verwarmen en roeren gedurende 10 minuten. Zorg ervoor dat het mengsel niet gaat koken, zodat de hals van de erlenmeyer koel blijft.
6) Haal hierna de erlenmeyer van de hete plaat, en zet hem 30 minuten lang in een ijsbad om de kristallisatie op gang te brengen. Kras zachtjes iedere 5 minuten met een glazen staaf aan de binnenkant langs de wand onder het vloeistofniveau om de kristallisatie van (salen)$MnCl_x$ te versnellen. De eerste kristallen zullen onmiddellijk na afkoeling verschijnen of na een periode van slechts 10-15 minuten.
7) Gebruik het aansluitpunt van de vacuümleiding in de zuurkast (gelabeld met ‘Vacuum’). Zuig de gevormde kristallijne stof af door gebruik te maken van de kleine hirschtrechter en de afzuigerlenmeyer. Gebruik een plastic pasteurpipet om de vaste stof te wassen met een paar druppels aceton zonder de afzuigerlenmeyer los te koppelen van de vacuümleiding. Laat de stof gedurende 10-15 minuten op het filter aan de lucht drogen onder constant afzuigen.
8) Breng het vaste product over in een voorgewogen vaatje met label ‘Product’. Bepaal en noteer dan zijn massa, m_p, in de antwoordbox hieronder. Noteer ook de massa’s van de volgende reagentia die gebruikt zijn bij de synthese: (salen)H_2 ‘m_s’ en $Mn(OOCCH_3)_2.4H_2O$ ‘m_{Mn}’.
9) Stop het gelabeld vaatje met product in een hersluitbaar zakje.

Massa van het lege vaatje bestemd voor het product: _____ g

Massa van het vaatje met het gedroogde product: _____ g

Massa van het product, m_p: _____ g

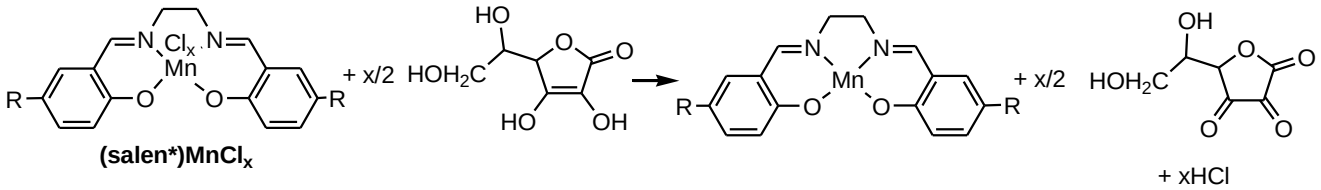
Massa van het (salen)H_2 aangegeven op het label van het vaatje (neem de waarde over van het label), m_s:

_____ g

Massa van $Mn(OOCCH_3)_2.4H_2O$ aangegeven op het label van het vaatje (neem de waarde over van het label), m_{Mn}:

_____ g

B. Volumetrische analyse van het verstrekte monster (salen*)$MnCl_x$



R = H, COOH, of SO_3H

Gebruik van de pipetteerballon

1) Koppel de pipetteerballon aan een pipet.
2) Druk stevig de pipetteerballon in.
3) Druk de bovenste pijldrukkop in om wat oplossing op te zuigen in de pipet.
4) Druk de onderste pijldrukknop in om wat oplossing te laten vloeien in het daarvoor bestemde glaswerk.

Pas op: De pipetten en de buret zijn bij dit experiment reeds klaar voor gebruik en hoeven/moeten niet eerst op concentratie te worden gebracht.

1) Pipeteer 10,00 mL van de verkregen (salen*)$MnCl_x$ oplossing in een 125 mL erlenmeyer met de volumepipet.
2) Voeg aan deze oplossing 5,00 mL van de ascorbinezuuroplossing toe en meng goed. Laat de oplossing 3-4 minuten staan.
3) Om de oxidatie van het ascorbinezuur door O_2 te voorkomen, aarzel niet en titreer de oplossing <u>onmiddellijk</u> met de KI_3 oplossing gebruikmakend van 5 druppels van een 1% stijfseloplossing (starch) als indicator. Het blauwe of blauwgroene eindpunt moet tenminste 30 seconden blijven.
4) Indien de tijd het toelaat, herhaal de titraties dan 1-2 keer om de nauwkeurigheid te verhogen.

Noteer de resultaten van je titratie(s) in de tabel hieronder.

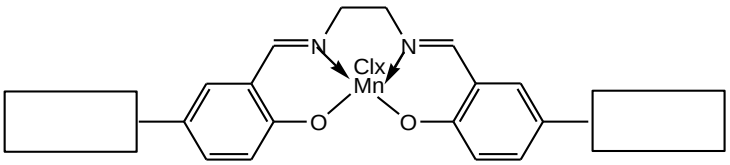
#	Beginvolume afgelezen op de buret met KI_3 oplossing, mL	Eindvolume afgelezen op de buret met KI_3 oplossing, mL	Volume van de benodigde KI_3 oplossing, mL
1			
2			
3			

i. Geef hieronder het volume aan (al of niet gemiddeld) van de benodigde KI_3 oplossing, in mL, dat je wil gebruiken voor de berekeningen van de molaire massa van (salen*)$MnCl_x$:

Volume van de KI_3 oplossing zoals gebruikt in de berekeningen: _____ mL

Concentratie van de (salen*)$MnCl_x$ (aangegeven op de label van de fles!): _____ $mg\,mL^{-1}$
Concentratie van het ascorbinezuur (aangegeven op de label van de fles!): _____ $mol\,L^{-1}$

ii. Leid af uit de titratiegegevens en de tabel hieronder: de waarde van x, de oxidatietoestand van mangaan en de identiteit van de substituent R in het salenligand (in beide gevallen is R of H of COOH of SO_3H). Geef het gevraagde weer in de box hieronder. Teken hierbij je keuze voor de R in de twee kleinere boxjes van de weergegeven structuur:



x = _____

Oxidatietoestand van mangaan: _____

R	x	$\frac{\text{theoretische molaire massa}}{x}$ in g mol^{-1}
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

C. TLC-bepaling van (salen)$MnCl_x$

1) Los een paar kristallen op van het (salen)$MnCl_x$ dat je hebt gesynthetiseerd, in een paar druppels abolute ethanol. Maak hierbij gebruik van een klein vaatje en een plastic pasteurpipet voor de ethanol.
2) Los een paar kristallen op van het (salen)H_2 in een paar druppels absolute ethanol. Gebruik hiervoor een ander flesje.
3) Gebruik een schaar als dat nodig is (op verzoek te verkrijgen van de zaalassistent) om het TLC-plaatje te knippen op een hoogte die geschikt is voor de TLC-ontwikkelkamer.
4) Vouw of knip een groot stuk filtreerpapier en plaats dit in het bekerglas zodanig dat het bijna volledig de hoogte van de wand van het bekerglas bedekt. Dat zorgt ervoor dat de hele ontwikkelkamer een verzadigde dampspanning heeft van ethanol. Voeg ethanol toe aan het bekerglas om het filtreerpapier te bevochtigen, en bedekt de bodem met een 3-4 mm hoge laag oplosmiddel. Dek het bekerglas af met een horlogeglas.
5) Teken de startlijn en markeer de opbrengplaats.
6) Gebruik de capillaire buisjes om spots van beide oplossingen aan te brengen op de TLC-plaat.
7) Ontwikkel de TLC-plaat in het bekerglas (afgedekt met het horlogeglas!) gedurende 10-15 minuten.
8) Markeer met een potlood zowel het vloeistoffront als de gekleurde spots op de TLC-plaat.
9) Droog de TLC-plaat aan de lucht en <u>stop hem terug in de hersluitbare plastic zak</u>..
10) Bereken de R_f–waarde van zowel (salen)H_2 als (salen)$MnCl_x$.

i. Schets hieronder de TLC-plaat.

ii. Bepaal en noteer de R_f –waarde van zowel (salen)H_2 als (salen)$MnCl_x$

R_f, (salen)H_2: _____

R_f, (salen)$MnCl_x$: _____

Als je klaar bent:

a) Giet je de vloeibare resterende afvalstoffen in de container met het label **Liquid Waste**.
b) Stop je de gebruikte flesjes in de container met het label **Broken Glass Disposal**.
c) Zet je het gebruikte glaswerk terug in de daarvoor bestemde doosjes met label: '**Kit #2**', '**Kit #3**' en '**Kit #4**'.