# 16e IChO, Frankfurt 1984, West-Duitsland

Theoriezitting op 2juli van 8.00—13.00 uur.

## theorie

### Anorganische chemie 1: 18 punten.

1. Het element koolstof bestaat uit de stabiele isotopen 12C (98,90 % van de atomen) 13C (1,10 % van de atomen)

Daarenboven bevat koolstof een zeer kleine fractie van het radioactieve isotoop 14C (*t*½ = 5730 jaar) Deze isotoop wordt voortdurend in het in de atmosfeer aanwezige CO2 gevormd door kosmische straling. C mengt met de isotopen 12C en 13C via de natuurlijke CO2-cyclus. De vervalsnelheid van 14C wordt weergegeven door:

 (1)

*N* is het aantal 14C-atomen op tijdstip *t*

*N*o is het aantal atomen 14C op *t* = 0.

is de vervalconstante.

Integratie van vergelijking (1) leidt tot de bekende vergelijking voor radioactief verval:



1. Wat is de wiskundige relatie tussen de parameters  en *t*½?

De vervalsnelheid van koolstof dat deel uitmaakt van de natuurlijke CO2-cyclus, blijkt 13,6 desintegraties per minuut per gram koolstof te bedragen. Als een plant (b.v. een boom) dood gaat, neemt die niet langer deel aan de CO2-cyclus. Het gevolg is, dat de vervalsnelheid van koolstof afneemt.

In 1983 werd een vervalsnelheid van 12,0 desintegraties per minuut en per gram koolstof gemeten aan een stuk hout, dat behoorde tot een Vikingschip.

1. In welk jaar werd de boom omgehakt, waarvan dit stuk hout afkomstig was?

Veronderstel dat de fout in de vervalsnelheid van 12,0 desintegraties per minuut en per gram koolstof ± 0,2 desintegraties bedraagt.

1. Wat is dan de corresponderende fout in de ouderdom van het hout in vraag b.
2. Wat is de isotopenverhouding 12C/14C van koolstof, dat aan de natuurlijke CO2-cyclus deelneemt? (1 jaar = 365 dagen)
3. De elementen strontium en rubidium hebben de volgende isotopensamenstelling:

 Strontium: 0,56 % 84Sr; 9,86 % 86Sr; 7,00 % 87Sr; 82,58 88Sr

 (deze isotopen zijn alle stabiel)

 Rubidium : 72,17 % 85Rb(stabiel) ; 27,83 % 87Rb (radioactief; *t*½ = 4,7⋅1010 jaar)

Radioactief verval van 87Rb levert 87Sr.

In Groenland wordt een gneis (een silicaatmineraal) gevonden, dat zowel strontium als rubidium bevat.

1. Gevraagd de wiskundige vergelijking die de vorming van 87Sr uit 87Rb beschrijft als functie van de tijd.

Neem aan dat de isotopenverhouding 87Sr/86Sr bepaald door massaspectroscopie bekend is en ook de isotopenverhouding 87Rb/86Sr voor de gneiss.

1. Wat is dan de mathematische relatie waarmee men de ouderdom van de gneis kan berekenen?

### Anorganische chemie II: 27 punten.

Ludwig Mond ontdekte voor de laatste eeuwwisseling dat fijnverdeeld nikkel reageert met koolstofmonooxide, waarbij Ni(CO)4 ontstaat, een kleurloze, zeer vluchtige vloeistof. De samenstelling van Ni(CO)4 kan men begrijpen met de z.g. edelgasregel.

1. Gebruik de 18-elektronenregel (edelgasregel) om de formules te voorspellen van de carbonylen van Fe° en Cr°
2. Welke samenstelling zou de 18-elektronenregel opleveren voor de eenvoudigste Cr°-nitrosyl-verbinding?
3. Leg uit dat Mn° en Co° geen zogenaamde mononucleaire carbonylcomplexen vormen van het type M(CO)x (M = metaal), maar wel verbindingen met een metaal-metaalbinding.
4. Geef de structuurformules voor Ni(CO)4 , Mn2(CO)10 en Co2(CO)8.
5. Geef aan of V(CO)6 en de verbindingen genoemd in a. en d. diamagnetisch of paramagnetisch zijn.
6. Waarom zijn de koolstofmonooxide-liganden in metaalcarbonylcomplexen veel sterker aan de metalen gebonden dan aan de booratomen in de boraanadducten? (b.v. R3B−CO ; R = alkyl).
7. Bepaal de formules van de verbindingen **A** t/m **F** in het volgende schema.



Aanwijzingen:

* Et = ethyl = −C2H5
* Analyse van **C** levert 14,75 % C en 48,90 % Br
* **D** bevat 30,70 % Fe; de molmassa van **D** is 363,8 u.
1. Voor de synthese van F wordt overmaat triethylamine gebruikt. F bevat 57,82 % C en 10,11% N.
2. Waarom wordt de verbinding **F** in de disproportioneringsreactie gevormd (zie schema bij g.) en niet het isomeer: Fe(CO)f2+ Fe(NEt3)e2−?

Aan de 18-elektronenregel wordt ook voldaan bij een verbinding die ontstaat uit elementair chroom en benzeendamp.

1. 1. Geef de ruimtelijke structuurformule van het complex.

2. Welk complex (formule) ontstaat bij de reactie tussen ijzerpoeder en cyclopentadieen?
Geef de reactievergelijking voor de vorming van het complex.
Beschrijf de structuur van het complex.

### Organische chemie I. 18 punten.

Een van de methyleenprotonen aan de dubbele binding van **A** wordt selectief gesubstitueerd door deuterium. Daarna wordt gebromeerd en vervolgens vindt dehydrobromering plaats. Daarbij onstaat het gedeutereerde product **B** en het niet-gedeutereerde product **C**.



1. Welke configuratie voor het gedeutereerde product **A** volgt er uit de gegeven reactieproducten?

De oplossing van deze vraag vereist een beschrijving van bet reactieverloop en een korte argumentatie waarom alleen **B** en **C** worden gevormd.

1. Geef een methode waarbij men uitgaande van niet-gedeutereerd **A** stereoselectief komt tot monogedeutereerd **A**.

### Organische chemie II. 27punten.

Een technisch interessante C5-koolwaterstof **A** wordt door dimerisatie afgescheiden uit de eerste fractie van het kraken van benzine. Dit wordt gedaan òf door de C5-fractie te verhitten tot 140-150 °C onder druk, òf door deze fractie gedurende enkele uren op 100 °C te houden. Daarna wordt dit mengsel onder vacuüm gedestilleerd. De koolwaterstof **A** wordt hij 200°C uit het residu overgedestilleerd.

Door behandeling van **A** met peroxoazijnzuur in neutraal milieu (natriumacetaat en natriumcarbonaat) bij 20 °C in dichloormethaan, wordt een product **B** verkregen. **B** levert bij reactie met een natriumcarbonaat oplossing in *water* twee isomere producten **C** en **D** met formule C5H8O2.

Het hoofdproduct **C** bevat drie verschillend gebonden C-atomen, terwijl in het in mindere mate gevormde product **D** vijf verschillend gebonden C-atomen aanwezig zijn. Product C is chiraal.

1. Geef de structuurformules van **A**, **B**, **C** en **D**, rekening houdend met de stereochemische weergave.
2. Hoe noemt men de reactie waarop bovengenoemde scheidingsmethode gebaseerd is?
3. Welke stereochemische regels gelden voor de dimerisatiereactie?
4. Geef de ruimtelijke structuurformule van het dimerisatieprodukt.
5. Geef het mechanisme van de vorming van **C** en **D** uit **B**.
6. Om wat voor soort isomerie gaat het bij **C** en **D**?
7. Hoeveel stereoisomeren van **C** en **D** zijn in principe mogelijk(afgezien van hun synthesemogelijkheid). Geef hun onderlinge stereochemische relaties en geef hun (ruimtelijke) structuurformules.

### Fysische chemie I 18 punten

Een zwak zuur met totale concentratie van 2,0⋅10−2 mol L−1 wordt opgelost in een buffer met pH = 8,8. Het zuurrestion A is gekleurd en heeft een molaire extinctiecoëfficiënt  =
2,1⋅104 cm2⋅mol−1.

De oplossing met een laagdikte van 1,0 cm absorbeert 60% van het invallende licht met intensiteit *I*o.

1. Geef de vergelijking die het verband weergeeft tussen de extinctie en de laagdikte.
2. Hoe groot is de concentratie van het zuurrestion in de bufferoplossing?
3. Hoe groot is de p*K*z van het zuur?

### Fysische chemie II: 27 punten

15 cm3 van een gasvormige koolwaterstof wordt gemengd met 120 cm3 zuurstof en aangestoken. Na de reactie wordt het overblijvende gasmengsel geschud met geconcentreerde KOH-oplossing in water.

Een deel van de gassen wordt volledig geabsorbeerd, terwijl 67,5 cm3 gas overblijft, van dezelfde temperatuur en druk als het oorspronkelijke gasmengsel.

1. Leg uit welke samenstelling het overblijvende gas bezit.
2. Hoe groot is de verandering in de hoeveelheid stof als 1 mol koolwater stof CxHy volledig verbrand wordt?
3. Laat door berekening zien wat de chemische formule van de koolwaterstof is, die bij deze proef werd gebruikt.

### Biochemie I 18 punten

Desoxyribonucleïnezuur (DNA) bevat het genetisch programma van alle levende wezens. Het menselijk genetisch programma is onderverdeeld in 23 chromosomen.

1. Bereken de massa in gram van een DNA-keten die van de aarde tot de maan reikt (340.000 km). Een massa van 10−18 g vertegenwoordigt 1.000 nucleotideparen. Een nucleotidepaar (basepaar) heeft een lengte van 0,34 nm.
2. Geef een schatting van hoeveel nucleotideparen er zijn opgeslagen in een chromosoom van een mens.

Menselijke cellen kunnen 50.000 verschillende proteïnen maken, die gemiddeld 300 aminozuren lang zijn. Slechts 2% van het DNA codeert proteïnen.

Het DNA van de bacteriofaag M13 heeft de volgende basensamenstelling:

A: 23, T: 36, G: 21, C: 20 mol %

1. Wat kun je hieruit afleiden over de structuur van het DNA?

### Biochemie II 18 punten

De volgorde van de aminozuren in een peptide kan bepaald worden door een combinatie van chemische en enzymatische methoden.

Het hier bedoelde peptide functioneert in het menselijk lichaam als een pijnstiller.

1. Hydrolyse van dit peptide in 6 M HCl bij 110 °C gevolgd door een analyse van de aminozuren levert een molverhouding van Gly, Leu en de aromatische aminozuren Phe, Tyr van 2 : 1 : 1 : 1.

2. Reactie van het peptide met 2,4-dinitrofluorbenzeen (DNFB), gevolgd door hydrolyse en chromatografische analyse geeft het tyrosinederivaat.

3. Gedeeltelijke hydrolyse met chymotrypsine geeft Leu, Tyr en een kleiner peptide. Na hydrolyse van dit peptide werden Gly en Phe geïdentificeerd in een molverhouding 2 : 1.

Chymotrypsine is een protease dat een peptidebinding splitst na een aromatisch aminozuur.

1. Geef de volgorde van de aminozuren met behulp van de bovengegeven informatie.
2. Geef de structuurformule van het DNFB- en van het dansylderivaat van tyrosine. Dansylchloride is 5-*N*,*N*-dimethylaminonaftaleensulfonylchloride. Wat is het voordeel van de dansylmethode in vergelijking tot de DNFB-methode?

In een vergelijkbaar peptide, dat dezelfde biologische activiteit vertoont, is leucine vervangen door methionine.



1. Leg op grond van de chemische structuur van beide aminozuren uit waardoor de vervanging mogelijk is zonder verlies van biologische activiteit.

EINDE

## uitwerking theorie

### Inorganic Chemistry I

A)

1. The relationship is : 
2. 
3. For *N*o/*N* = 13.6/12.0 *t* = 1035 years

For No/N = 13.6/12.2 t = 898 years

For No/N = 13.6/11.8 t = 1174 years

Thus, the tree was cut 1035(+ 139/– 137) years ago.

1. 

1 g  0.989 g 12C; 0.989 g 12C  (0.989/12)6.0231023 atoms 12C

12C/ 14C =  = 8.40  1011 : 1

B)

1. Equation (2) describes the decay of the 87Rb:

87Rb = 87Rbo  exp( –*t*)

The symbols 87Rb stands for the number of atoms of this nuclide. Consequently, one obtains for the formation of 87Sr from 87Rb:

87 Sr = 87Rbo– 87Rb = 87Rb  exp(*t*) –87Rb (a)

1. The formation of the radiogenic 87Sr follows equation (a).

One has to take into account that at time t=0, when the mineral was formed, there was some non–radiogenic strontium in it already:

87Sr = (87Sr)o + 87Rb  [exp(*t*) – 1]

The isotope ratio (87Sr/86Sr)o follows from the isotope composition of strontium. The time *t* in this equation corresponds to the age of the gneiss.

### Inorganic Chemistry I

1. Fe(CO)5, Cr(CO)6
2. Cr(NO)4
3. Explanation using the odd number of electrons in the Mn(CO)5 and Co(CO)4 fragments
4. Ni(CO)4 : tetrahedral geometry

Mn2(CO)10 : octahedral Mn(CO)5–structure having a Mn–Mn bond

relative orientation (conformation) of the carbonyl groups

Co2(CO)10 : CO–bridges and Co–Co bond

1. Six compounds
2. Explanation using the so–called ‘back–bonding concept’
3. Six compounds
4. h) This observation is due to differing back bonding capability of NEt3 and CO
5. i1) Structural formula of dibenzenechromium

i2) Structural formula of ferrocene

### Organic Chemistry I



The addition of bromine occurs *trans* (antarafacial). The elimination of HBr via a E2 mechanism also requires an anti–periplanar (= *trans*) arrangement of H and Br. The products given in the exercise are only formed from a *Z*–configurated aduct.

1. The bromination of A and subsequent dehydrobromination yield both *E*, *Z* isomeric bromoolefins which have to be separated. Substitution of the bromine by deuterium in the *Z*–isomer proceeds by treatment with a metal (best: Na / *t*–BuOD) under retention to A.

### Organic Chemistry II

1. 
2. Diels–Alder–reaction, 4 + 2–cycloaddition
3. *cis*–addition = suprafacial addition with respect to diene and dienophile

endo–rule : a substituent at the dienophile is oriented primarily toward the diene.

E.g.



1. C is formed via a SN2 reaction. This reaction can lead to a *cis* or a *trans* product. Because C is chiral, the *trans* product is formed. D is formed via SN2 reaction.



1. C and D are constitutional isomers.
2. There exist two diastereomers (*cis* and *trans*) of C. The *trans* form is chiral, i.e. there exists a pair of enantiomers. The *cis* form is achiral (reduction of the number of stereoisomers caused by constitutional symmetry, meso–form). D forms two diastereomers, each of them is chiral.



### Fysische chemie I

1. The Lambert–Beer Law e.g.: log (*I*o/*I*) = *E* = ε . *c* . *l*
2. log [(100–60)/100] = – 2.1 . 104 × [A–] × 1

[A–] = 1.895 . 10–5 mol cm–3 = 1.895 ⋅ 10–2 mol L–1

1. According to the Henderson–Hasselbalch–equation: pH = p*K*a + log ([A–]eq/[HA]eq ) and with the total concentration [HA]tot = [HA]eq + [A–]eq = 2 ⋅ 10–2 mol L–1

; p*K*a = 7.5

### Fysische chemie I

1. The remaining gas is oxygen since the burning products CO2 and H2O are completely absorbed in concentrated KOH solution.
2. The general stoichiometric equation for complete combustion of a hydrocarbon CxHy is

CxHy + (x + y/4) O2 → x CO2 + (y/2) H2O

The change in amount of substance per mole of hydrocarbon is

{x + (y/2) – (1 + x + y/4)} mol = [(y/4) – 1] mol

1. The equation of chemical conversion for the experimental condition is

15 CxHy + 120 O2 → 15x CO2 + (15/2)y H2O + [(120 – 15x – (15/4)y] O2

For the residual oxygen:

(1) 120 – 15x – (15/4)y = 67.5

and for the total balance of amount of substance:

(2) 15x + (15/2)y + 67.5 = 15 + 120 + 15[(y/4) – 1]

From equation (1) and (2) follows x = 2 and y = 6.

The hydrocarbon in question is ethane.

### Biochemie I

1. 1. Number of nucleotide pairs as calculated from the given length (3.4  108m/3.4  10–10m) = 1018 nucleotide pairs

2. Calculation of the weight:

1,000 nucleotide pairs = 10–18 g

1018 nucleotide pairs = 1 mg

The weight of 340.000 km DNA is 1 mg.

1. Human DNA codes for 50,000  300 amino acids in form of proteins. Each amino acid is encoded by 3 nucleotides or due to the double stranded structure of DNA by 3 nucleotide pairs. This amounts to 4.5  107 nucleotide pairs. Since only 2% of the DNA code for proteins one can calculate the number of nucleotide pairs in human DNA to 2.25  109 nucleotide pairs.
2. The DNA has to be single stranded, since the ratio of adenine : thymine and guanine : cytosine is different from one.

### Biochemie II

1. It can be derived from 1. that the net composition of the peptide is 2 Gly, 1 Leu, 1 Phe and 1 Tyr.

From 2. it can be concluded that the N–terminal amino acid has to be Tyr, since DNFB is specific for the N–terminus.

3. shows that the internal peptide has to be Gly–Gly–Phe.

The sequence is Tyr–Gly–Gly–Phe–Leu.

1. The trivial name of the peptide is Leu–Enkephaline. It acts as a pain killer in the human body.



Dansyl derivatives give increased sensitivity since they are highly fluorescent.

1. 1. Joining of the protected amino acid with the solid support.



2. Removal of the protective group with anhydrous acid.



3. Condensation of the fixed amino acid to the protected amino acid with dicyclohexylcarbodiimide.



4. Removal of the protective group.



5. Removal of the dipeptide from the support with HBr/CF3COOH.

The compound is Met–Enkephaline. Leu and Met are both nonpolar amino acids. Both side chains show a comparable van der Waals radii.

16eINTERNATIONALE CHEMIEOLYMPIADE 1984 te Frankfurt.

Practicumzitting op 4 juli van 8.00-13.30 u

Beoordeling van het praktisch werk.

Je zult beoordeeld worden op de volgende aspecten van het praktisch werk. Daarachter staat vermeld het maximaal aantal punten dat daarbij behaald kan worden.

PRAKTIKUMOPGAVE I NITRERING VAN FENACETINE

A UITVOERING VAN HET EXPERIMENTELE WERK

 1. uitvoering van de reactie 5 pnt.

 2. afscheiding en zuivering 5

 3. identificatie van bet product 11

 4. manier van werken 6 27 pnt.

B VERSLAG

 5. smeltpunten 8

 6. dunnelaagchromatografie 10 18 pnt.

C INTERPRETATIE

 7. nitreringsproduct 11

 8. wijze van nitreren 8

 9. kleurreactie 3

 10. milieuoverwegingen 5 27 pnt.

PRAKTIKUMOPGAVE II : ANALYSE VAN COLA

A UITVOERING VAN HET EXPERIMENTELE WERK

 1. bereiding van het monster 8 pnt.

 2. pH-meter 4

 3. titratie 4

 4. manier van werken 4 20 pnt.

B VERSLAG

 5. titratiecurve/buigpunt 10

 6. pH-waarden 6

 7. berekening en resultaat 6

8. waarneming en beschrijving 6 28 pnt.

## practicum

LEES VOOR JE BEGINT BEIDE OPGAVEN GEHEEL DOOR!!!

### Practicumopgave I

De nitrering van fenacetine (4-ethoxyaceetanilide of 4-ethoxy-*N*-acetylfenylamine) met salpeterzuur in azijnzuur als oplosmiddel.

Voorzichtig: Zowel zuiver azijnzuur (ethaanzuur) −op de fles staat ethansäure − als 65 %salpeterzuur (HNO3) tasten de huid aan. Als het gebeurt moet je de huid onmiddellijk afspoelen met veel water en daarna wassen met een verzadigde sodaoplossing. Salpeterzuurdampen beschadigen de ademhalingswegen; bovendien zijn nitreuze dampen die bij de reactie ontstaan zeer toxisch. De glazen verbindingsstukken van de opstelling moeten slechts licht worden ingevet.

Apparatuur

Een 250 mL vierhalskolf met roerder, thermometer, terugvloeikoeler met een slang voor de afvoer van de gassen bovenaan, een waterbad en een bunsenbrander.

Bereiding:

40 mL zuiver azijnzuur wordt met een glazen zuigerpipet in de vierhalskolf gebracht. Daarna wordt 2,0 g fenacetine in de azijn opgelost. Terwijl de afzuiging aangesloten is wordt vervolgens nog 2,5 mL 65 % salpeterzuur met behulp van een glazen zuigerpipet toegevoegd. Dit mengsel wordt gedurende vijf minuten verhit in een waterbad op 90 °C.

Afscheiding en zuivering.

Het heet waterbad wordt vervangen door ijswater. Na ca. 10 minuten wordt de gasafvoer verwijderd en ca. 120 mL gedestilleerd water toegevoegd door de terugvloeikoeler ten einde de oplossing te verdunnen.

Het roeren wordt voortgezet tot een temperatuur van 5°C is bereikt.

Het neerslag wordt afgefiltreerd en dan gewassen met porties water tot 100 mL in totaal. Daarna wordt het neerslag gedroogd bij 60 °C gedurende 2½ uur in een droogstoof.

Resultaten van het experiment

1. Bepaal het smeltpunt van fenacetine en van het reactieproduct en schrijf die op in het verslag.

Aanwijzing:

* het smeltpunt van fenacetine ligt boven 120°C
* het smeltpunt van het genitreerde product ligt boven 80 °C.

N.B. Indien nodig wordt uitleg van het gebruik van het smeltpuntapparaat op verzoek gegeven.

1. Dunnelaagchromatogram.

De relatieve posities van de vlekken van uitgangsstof en reactieproduct moeten worden bepaald.

Voor dit doel moeten van beide kleine porties apart worden opgelost in 1−2 mL aceton (propanon) −op het flesje staat dimethylketon. De oplossingen moeten met een capillairtje op de plaat worden gebracht.

Het chromatogram wordt ontwikkeld met een mengsel van 90 mL tolueen (methylbenzeen) −op het flesje staat methylbenzol−, 25 mL aceton en 5 mL azijnzuur als loopvloeistof.

Het chromatogram wordt onder UV-licht onderzocht. De vlekken worden met een potlood omcirkeld. Bepaal de *R*f-waarden.

1. Sproeireagens.

Het chromatogram moet worden besproeid in de zuurkast met de beschikbare oplossing van ijzer(III)chloride en kaliumhexacyanoferraat(III)

Interpretatie van de resultaten.

1. Welk(e) nitreerproduct(en) is (zijn) verkregen?

Maak voor je antwoord gebruik van de relatieve positie van de vlekken in het chromatogram. Laat zien hoe je aan je antwoord gekomen bent.

2. De uitgangsstof is genitreerd onder milde condities. In welk opzicht zijn deze condities mild te noemen? Waarom zijn deze condities voor deze reactie toereikend?

3. Verklaar de waargenomen kleurreactie van fenacetine met het sproeireagens.

4. Geef met enkele woorden weer hoe je het filtraat zodanig kunt behandelen dat milieuschade zoveel mogelijk wordt voorkomen

CHEMICALIËN

Zuiver azijnzuur pro analyse

Salpeterzuur *w*(HNO3) = 65%; = 1,4 g cm−3

Fenacetine p.a.

Tolueen p.a.

Aceton p.a.

Sproeireagens:

* 100 mL oplossing *w*(K3Fe(CN)6 ) = 5,0 %
* 200 mL oplossing *w*(FeCl3) = 10%
* 700 mL gedestilleerd water.

### Practicumopgave I

1. Melting points:

4–ethoxy–N–acetylphenylamin (phenacetine) : 135o C

4–ethoxy–2–nitroacetanilide : 103o C (theoretical value)

1. c) Documentation, Thin–layer chromatogram

Interpretation of the results:

1. The nitration product has almost twice the *R*f–value compared with the starting compound phenacetine. Although nitration has occurred, the molecules exhibit less dipolar character which fact indicates intramolecular hydrogen bridges. This is only possible if the acetylamino and nitro groups are located in 1.2–positions.

In accordance with the +M–effect of the acetylamino group one should expect that the nitro group would be favoured in a (free) ortho–position because of the lowered activation energy. On the other hand, one would not have expected multiple nitration because of the "mild reaction conditions" (see below) and also because of the electron withdrawing mesomeric effect (–M–effect) and the inductive electron withdrawal (–I–effect) of the nitro group that has entered the molecule.

Nitration product: 4–Ethoxy–2–nitroacetanilide

The melting point confirms this observation.

2. The nitration reaction is carried out relatively rapidly, at relatively low temperature in dilute solution and without using fuming nitric acid or "nitration acid".

Instead of sulphuric acid concentrated acetic acid is used, the molecules of the latter compound neither protonate the HNO3 sufficiently well nor do they solvate the NO2+ ions; as a result, the equilibrium reactions

HONO2 + HONO2   H2O+–NO2 + –O–NO2

and H2O+–NO2   +NO2 + H2O

are shifted far to the left; this effect is counterbalanced by the high reactivity (+M–effect) of phenacetine.

3. Phenacetine is oxidised by iron(III) ions; here, a p–quinone type molecule and iron(II) ions are formed. The iron(II) ions react at the place of their formation with the hexacyanoferrate(III) ions to give Turnbulls Blue.

4. Neutralization with sodium resp. potassium hydroxide solution, use of calcium hydroxide solution and argumentation:

NO3––ions, CH3COO––ions and 4–Ethoxy–2–nitroacetanilide are removed by biological metabolism.

### Practicumopgave II

Bepaling van het gehalte van fosforzuur in een coladrank.

APPARATUUR:

500 mL rondkolf, magneetroerder met roerkern (vlo), terugvloeikoeler, verwarmingsmantel, waterbad.

BEREIDING VAN HET MONSTER:

Breng de inhoud van een blikje cola over in een rondbodemkolf (500 mL) en roer de vloeistof gedurende 2−3 minuten.

Voeg daarna 6,0 g actieve kool (poeder) toe en kook deze suspensie gedurende 10 minuten m.b.v. een verwarmingsmantel onder terugvloeiing. Het slijpstuk van de terugvloeikoeler moet NIET ingevet worden!

Vervang de verwarmingsmantel daarna door een ijs−waterbad. Filtreer het monster na afkoelen tot 20 °C door een dubbel vouwfilter (twee filters in elkaar). Het eerste filtraat moet enkele keren opnieuw door hetzelfde filter gefiltreerd worden (“recycling”).

INSTELLEN VAN DE pH-METER:

De pH-meter en de dompelelektrode moeten m.b.v. 2 bufferoplossingen ingesteld worden. Desgevraagd wordt het gebruik van de pH-meter uitgelegd.

TITRATIE:

Titreer met de pH-meter als indicator 150 mL van de onbekende oplossing met standaard NaOH-oplossing (*c*NaOH = 0,0500 mol L−1. Het eerste equivalentiepunt van het fosforzuur wordt bereikt nadat ongeveer 6 mL NaOH-oplossing gebruikt zijn. Ga door met de titratie totdat meer dan ongeveer 12 mL NaOH-oplossing is toegevoegd.

RESULTATEN VAN DE PROEF:

1. Teken de titratiecurve en bepaal het eerste equivalentiepunt.

2. Bepaal de pH-waarde van de verwarmde cola en de pH-waarde bij het eerste equivalentiepunt.

3. Geef de berekening van het gehalte van fosforzuur in de cola.

INTERPRETATIE VAN DE PROEF:

1. Geef een beschrijving van je waarnemingen aan de oplossingtijdens de titratie. Geef een verklaring van deze waarnemingen.

2. Zou de aanwezigheid van de actieve kool de resultaten van de titratie kunnen beïnvloeden? Motiveer je antwoord.

CHEMICALIËN:

actieve kool (poeder), NaOH-oplossing, 0,0500 mol L−1, bufferoplossingen.