

## Stinkdier

Wanneer stinkdieren worden belaagd, scheiden zij een vloeistof af met een zeer onaangename geur. De belagers slaan daardoor op de vlucht.

De samenstelling van stinkdiervloeistof is omstreeks 1895 voor het eerst onderzocht door T.B. Aldrich. De conclusie was dat stinkdiervloeistof één of meer zogenoemde thiolen bevat.

Een thiol is een organische verbinding met de karakteristieke groep –SH. Een thiol kan worden weergegeven met de formule R –SH; hierin stelt R een organische groep voor.

Aldrich maakte tijdens zijn onderzoek onder andere gebruik van het feit dat thiolen zwakke zuren zijn, en dat veel thiolen reageren met een oplossing van het zout lood(II)ethanoaat (lood(II)acetaat). Bij de reactie die optreedt als een thiol aan een oplossing van lood(II)ethanoaat wordt toegevoegd, ontstaat een geel neerslag van de stof lood(II)mercaptide,  $Pb(R - S)_2$ . Tevens ontstaat ethaanzuur (azijnzuur).

- 3p **11** Geef de vergelijking van deze reactie. Gebruik voor de thiol en het lood(II)mercaptide de hierboven gegeven formules.

Aldrich hield een filtreerpapiertje, dat was bevochtigd met een oplossing van lood(II)ethanoaat, boven de stinkdiervloeistof. Het filtreerpapiertje kreeg een gele kleur (a).

Daarna loste hij wat stinkdiervloeistof op in overmaat kaliloog en hield een nieuw filtreerpapiertje met lood(II)ethanoaat boven de ontstane oplossing. Er trad geen verandering op het papiertje op (b).

Toen hij vervolgens overmaat verdund zwavelzuur toevoegde aan de oplossing van kaliloog en stinkdiervloeistof, was de gele kleur op het filtreerpapiertje weer te zien (c).

- 5p **12** Geef een verklaring voor de waarnemingen die hierboven met (a), (b) en (c) zijn aangegeven. Verwerk daarin de vergelijkingen van de reacties die optreden wanneer stinkdiervloeistof wordt toegevoegd aan kaliloog en vervolgens verdund zwavelzuur wordt toegevoegd.

Aldrich scheidde de stinkdiervloeistof in een aantal fracties. Van deze fracties bepaalde hij de massapercentages C, H en S. Daartoe werden de thiolen omgezet tot mercaptiden.

Bij de bepaling van het massapercentage C in de fractie met kooktraject tussen 100 °C en 110 °C (fractie  $\alpha$ ) verkreeg hij de volgende resultaten:

- uit 0,1535 g vloeistof ontstond 0,3239 g mercaptide;
- bij volledige verbranding van 0,2453 g van het ontstane mercaptide ontstond 0,2277 g koolstofdioxide.

3p **13** Bereken het massapercentage C in fractie  $\alpha$ .

Bij de bepaling van de massapercentages S vond Aldrich dat het massapercentage S van de fractie  $\beta$  met een hoger kooktraject (tussen 110 °C en 120 °C) lager was dan in fractie  $\alpha$ . Aldrich had dat verwacht, op basis van de bindingen die voorkomen tussen de moleculen in de fracties en de veronderstelling dat fractie  $\alpha$  en fractie  $\beta$  uitsluitend uit thiolen bestaan.

2p **14** Leg uit waarom het te verwachten is dat het massapercentage S in fractie  $\beta$  lager is dan in fractie  $\alpha$ . Ga ervan uit dat fractie  $\alpha$  en fractie  $\beta$  uitsluitend uit thiolen bestaan.

Uit zijn resultaten trok Aldrich de conclusie dat fractie  $\alpha$  grotendeels uit 1-butaanthiol bestaat. De structuurformule van 1-butaanthiol is:



1-Butaanthiol is echter niet de enige thiol met de formule  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ .

3p **15** Leg uit hoeveel thiolen er, behalve 1-butaanthiol, bestaan met formule  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ . Houd hierbij ook rekening met eventuele stereo-isomerie. Licht je antwoord toe met structuurformules.

In Noord-Amerika worden huisdieren soms door stinkdieren besproeid. Ze verspreiden daarna gedurende een lange tijd een ondraaglijke stank. Om die stank te laten verdwijnen, kunnen de huisdieren worden gewassen met een basische oplossing van waterstofperoxide. Om de juiste pH te verkrijgen, wordt natriumwaterstofcarbonaat gebruikt.

Aanbevolen wordt om de oplossing waarmee het huisdier moet worden gewassen als volgt te maken:

- neem 1 liter 3% waterstofperoxide-oplossing;
- voeg een kwart kopje (50 g) bakpoeder (natriumwaterstofcarbonaat) toe;
- voeg een theelepel afwasmiddel toe.

Omdat het waterstofcarbonaat een amfolyt is, is de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  van een oplossing van natriumwaterstofcarbonaat zowel afhankelijk van de  $K_z$  als van de  $K_b$  van  $\text{HCO}_3^-$ . Bovendien is de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  afhankelijk van  $K_w$  (de waterconstante).

De volgende formule geldt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_z}{K_b}}$ .

- 2p **16** Bereken met behulp van bovenstaande formule de pH van een oplossing van natriumwaterstofcarbonaat (298 K).
- 2p **17** Wordt de pH van de oplossing hoger, of lager wanneer een half kopje bakpoeder in plaats van een kwart kopje wordt gebruikt, of krijg je een oplossing met dezelfde pH (298 K)? Geef een verklaring voor je antwoord.

In het basische milieu van de wasvloeistof komen de thionen voor als mercaptide-ionen ( $\text{R} - \text{S}^-$ ). De geur van de stinkdiervloeistof verdwijnt doordat de mercaptide-ionen door waterstofperoxide worden omgezet tot sulfonaationen ( $\text{R} - \text{SO}_3^-$ ), de zuurrestionen van sulfonzuren ( $\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$ ).

- 3p **18** Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van het mercaptide in basisch milieu. In deze vergelijking komen behalve de formules  $\text{R} - \text{S}^-$  en  $\text{R} - \text{SO}_3^-$  ook nog  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  en  $e^-$  voor.
- 2p **19** Geef de vergelijking van de halfreactie van het waterstofperoxide en leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af voor de reactie tussen mercaptide en waterstofperoxide in basisch milieu.