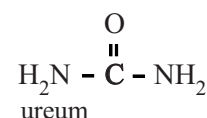


Friedrich Wöhler en ureum

Aan het begin van de 19e eeuw dachten chemici dat het onmogelijk was om organische stoffen (stoffen die door levende organismen worden gemaakt) te maken uit anorganische stoffen. Er zou een zogenoemde 'levenskracht' nodig zijn om organische stoffen te maken. Deze 'vitaliteitstheorie' werd omvergeworpen door de Duitse chemicus Friedrich Wöhler. Hij maakte in 1824 voor het eerst een organische stof (ureum) uit anorganische stoffen. Het reageerbuisje met ureum van Wöhler is nog steeds te bezichtigen in een museum in Duitsland.



Wöhler leidde dicyaangas (C_2N_2) door een oplossing van ammoniak. Uit het ontstane mengsel isoleerde Wöhler in verschillende stappen een witte vaste stof, die later ureum zou blijken te zijn. Ook bleek de stof blauwzuur (HCN) te zijn gevormd.

- 2p 1 Geef de vergelijking voor de reactie waarbij ureum en HCN ontstaan uit dicyaangas en een oplossing van ammoniak. Bij deze reactie ontstaan geen andere stoffen.

Wöhler herkende de witte vaste stof die hij had geïsoleerd op dat moment niet als ureum. Hij noemde de stof "een opmerkelijke gekristalliseerde materie". Vier jaar later probeerde hij erachter te komen welke stof hij toentertijd had geïsoleerd. Hij ontdekte dat hij dezelfde stof zuiver kon bereiden door aan zilbercyanaat (AgCNO) een oplossing van ammoniumchloride toe te voegen.

Op grond van deze bereidingswijze dacht hij dat "de opmerkelijke gekristalliseerde materie" ammoniumcyanaat (NH_4CNO) zou zijn. Hij voerde een proef uit om ammoniumionen aan te tonen. Hij loste de stof op in water en voegde wat natronloog toe. Vervolgens verwarmde hij de oplossing en hield hij een vochtig stukje rood lakmoespapier boven de warme oplossing.

- 2p 2 Geef de vergelijking van de reactie die verloopt als een oplossing die ammoniumionen bevat met natronloog wordt gemengd.
- 2p 3 Geef aan welke waarneming Wöhler verwachtte te doen indien ammoniumionen aanwezig waren in "de opmerkelijke gekristalliseerde materie" en verklaar deze waarneming.
Gebruik Binas-tabel 52A.

Wöhler kon in de stof echter geen ammoniumionen aantonen. Omdat uit andere experimenten bleek dat de “opmerkelijke gekristalliseerde materie” vergelijkbare stoffeigenschappen had als ureum, vergeleek Wöhler de door hem bepaalde massapercentages met resultaten van William Prout. Prout had de samenstelling van ureum al in 1818 onderzocht met de volgende proef. Hij liet 0,26 g ureum reageren met een overmaat koperoxide. Hierbij ontstond 0,16 g water, 0,10 dm³ koolstofdioxide en 0,10 dm³ stikstof. Er ontstond ook koper.

- 3p **4** Geef de vergelijking voor deze reactie van ureum met koperoxide.

Toen Wöhler de massapercentages H, C, N en O in de “opmerkelijke gekristalliseerde materie” bepaalde, kwam hij op 6,7% H, 20% C, 47% N en 27% O.

De door Wöhler berekende massapercentages in de stof kwamen vrijwel overeen met de door Prout gevonden massapercentages H, C, N en O in ureum.

- 4p **5** Laat dit zien met een berekening aan de hand van de experimentele resultaten van Prout.

Neem aan dat het volume van een mol gas 24 dm³ bedraagt.

Op grond van de resultaten concludeerde Wöhler dat de stof waarvan hij dacht dat het ammoniumcyanaat was, ureum moest zijn. Om te bewijzen dat ureum inderdaad uit ammoniumcyanaat kan ontstaan, deed Wöhler nog een aantal experimenten. In 1830 lukte het Wöhler om ammoniumcyanaat te maken uit zuiver cyaanzuur (HCNO) en ammoniakgas. Hij ontdekte dat ammoniumcyanaat bewaard kon worden in een afgesloten vat zonder lucht. Bij contact met lucht werd het in enkele dagen spontaan omgezet tot ureum. Bij verwarmen aan de lucht werd ammoniumcyanaat al in enkele minuten omgezet tot ureum.

- 2p **6** Leg uit wat de rol van lucht is bij de omzetting van ammoniumcyanaat tot ureum.

Stabilisator voor PVC

PVC wordt in de chemische industrie op grote schaal gemaakt door polymerisatie van vinylchloride (chlooretheen). PVC wordt vervolgens in korrelvorm geleverd aan fabrieken waar men van PVC bijvoorbeeld kozijnen, deuren, waterleidingen en kabels maakt. Hierbij wordt gebruikgemaakt van het feit dat PVC een thermoplast is.

- 2p 7 Leg uit met behulp van begrippen op deeltjesniveau dat PVC een thermoplast is.

Voorafgaand aan de verwerking tot kozijn voegt men aan de PVC-korrels allerlei stoffen toe, zoals kleurstoffen en stabilisatoren. Als PVC wordt verwarmd zonder een stabilisator, ontleedt het bij verwarmen waarbij waterstofchloride ontstaat. Bij deze ontleding ontstaan in moleculen PVC zogenoemde geconjugeerde bindingen. Daarbij zijn om en om C–C en C=C bindingen aanwezig. De H atomen rondom de C=C bindingen nemen hierbij een *trans*-positie ten opzichte van elkaar aan.

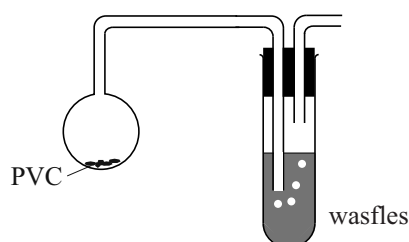
- 4p 8 Geef met behulp van structuurformules deze reactie van PVC weer. Geef hierbij een fragment uit het midden van een PVC keten weer, bestaande uit totaal 6 koolstofatomen.

Om deze ontleding te onderzoeken, verwarmt een groepje leerlingen een monster van 1,0 g PVC-korrels. Na enige tijd is er nog 0,80 gram materiaal over. De leerlingen vragen zich af hoeveel procent van het PVC op dat moment gereageerd heeft.

- 2p 9 Bereken hoeveel procent van het PVC heeft gereageerd. Neem aan dat bij de reactie van PVC het enige gasvormige reactieproduct waterstofchloride is.

Om te bewijzen dat het gas waterstofchloride is, voeren de leerlingen de proef uit in een opstelling zoals in figuur 1 schematisch is weergegeven. In de wasfles is uitsluitend water aanwezig.

figuur 1



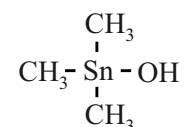
Om aan te tonen dat bij het verwarmen van PVC waterstofchloride is ontstaan, voeren de leerlingen na de proef twee afzonderlijke experimenten uit met monsters van de inhoud van de wasfles.

- 4p 10 Leg uit welke chemicaliën de leerlingen bij deze twee experimenten kunnen gebruiken en geef aan welke waarnemingen ze zullen doen, indien waterstofchloride aanwezig is in het monster.

Uit onderzoek is gebleken dat het waterstofchloride dat bij de ontleding ontstaat, deze ontleding verder katalyseert. Aan PVC worden daarom stabilisatoren toegevoegd die als functie hebben waterstofchloride te binden.

Vaak worden zogenoemde organo-tinverbindingen gebruikt. Dit zijn stoffen met de algemene formule R_nSnY_{4-n} , waarbij $n = 1, 2, 3$ of 4 . R is een organische groep (methyl, ethyl, etc). Y is een karakteristieke groep, bijvoorbeeld een Cl atoom of een OH groep.

De covalentie van het tinatoom is in deze verbindingen dus gelijk aan vier. Een voorbeeld van een organo-tinverbinding, trimethylhydroxytin, is hiernaast weergegeven.



Een veelgebruikte stabilisator is dibutyltinmaleaat. Het tinatoom is hierin door twee estergroepen gebonden aan één maleaatgroep. De naam maleaat is afgeleid van maleïnezuur (*cis*-buteendizuur). Esters van maleïnezuur worden maleaten genoemd. Tevens zijn twee butylgroepen gebonden aan het tinatoom.

Bij de reactie van dibutyltinmaleaat met waterstofchloride ontstaan butaan en monobutyl-monochloortinmaleaat.

- 4p 11 Geef met behulp van structuurformules de reactievergelijking voor de reactie van dibutyltinmaleaat met waterstofchloride.

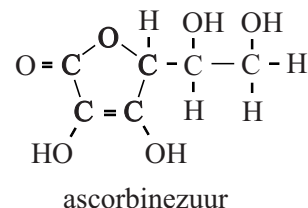
Aan PVC wordt meestal 1,0 massa% stabilisator toegevoegd. Per jaar wordt wereldwijd $2,5 \cdot 10^7$ ton PVC geproduceerd. Dat betekent dat ook een grote hoeveelheid van het vrij schaarse metaal tin nodig is voor de synthese van organotin-stabilisatoren. De massa van een mol dibutyltinmaleaat bedraagt 347 g mol^{-1} .

- 2p 12 Bereken hoeveel ton tin per jaar nodig is om de hoeveelheid stabilisator te maken die nodig is om $2,5 \cdot 10^7$ ton PVC te stabiliseren. Ga er voor de berekening van uit dat uitsluitend dibutyltinmaleaat wordt gebruikt.

In gevecht tegen bloedarmoede

Circa 1,6 miljard mensen lijden aan bloedarmoede. Met name in ontwikkelingslanden is bloedarmoede een probleem, doordat voedsel vaak arm aan ijzer is. Daarom wordt gezocht naar manieren waarop voedsel verrijkt kan worden met goed opneembaar ijzer. Om ijzer te kunnen opnemen, moet Fe^{3+} eerst worden omgezet tot Fe^{2+} . Dit gebeurt in de twaalfvingerige darm. Bij deze omzetting is het enzym DcytB betrokken.

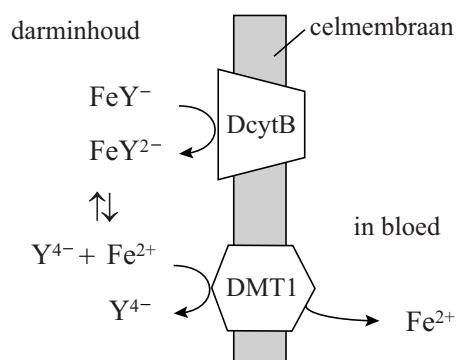
Vitamine C (ascorbinezuur) wordt hierbij omgezet tot dehydro-ascorbinezuur. De ring van ascorbinezuur blijft hierbij intact en alleen de beide OH groepen aan de ring worden omgezet tot ketongroepen.



- 3p **13** Geef de vergelijking in structuurformules van de halfreactie van ascorbinezuur tot dehydro-ascorbinezuur.
- 2p **14** Geef de vergelijking van de halfreactie van Fe^{3+} tot Fe^{2+} en de totaalreactie.

De Nederlandse firma AkzoNobel heeft een stof ontwikkeld om voedsel met goed opneembaar ijzer te verrijken: Ferrazone[®] (NaFeY). Ferrazone[®] is een zout dat bestaat uit Na^+ ionen en FeY^- ionen. Een FeY^- ion wordt gevormd als Fe^{3+} en het zwakke zuur EDTA (H_4Y) worden samengevoegd. Als Ferrazone[®] via voeding het menselijk lichaam binnenkomt, lost het volledig op en valt het uiteen in Na^+ en FeY^- . De FeY^- ionen nemen in het lichaam niet deel aan neerslagreacties.

Hiernaast is de opname van Fe^{2+} uit FeY^- in de darmen weergegeven. In de twaalfvingerige darm zet het enzym DcytB FeY^- om tot FeY^{2-} . Het eiwit DMT1 transporteert Fe^{2+} vervolgens door het celmembraan van de darmwand: het ijzer is nu opgenomen en kan door het lichaam worden gebruikt voor bijvoorbeeld zuurstoftransport.



In Binas-tabel 47 is informatie te vinden over de ligging van evenwichten waarin FeY^- en FeY^{2-} voorkomen.

Uit de tabel kan worden geconcludeerd dat de omzetting van FeY^- tot FeY^{2-} ervoor zorgt dat er ter plekke meer vrije ijzerionen in oplossing komen, waardoor er meer ijzerionen worden opgenomen in de darmwand.

- 2p **15** Leg met behulp van Binas-tabel 47 uit dat de omzetting van FeY^- tot FeY^{2-} ervoor zorgt dat er ter plekke meer vrije ijzerionen in oplossing komen.

De pH dicht bij de darmwand is laag. Dit draagt bij aan het vrijkomen van de ijzer(II)ionen uit FeY^{2-} .

- 2p **16** Leg uit dat de lage pH bijdraagt aan het vrijkomen van de ijzer(II)ionen uit FeY^{2-} .

De vrije Fe^{2+} ionen worden door het zogeheten ionkanaal van het eiwit DMT1 getransporteerd. Het ionkanaal wordt gevormd door enige α -helices van het eiwit. In de eiwitketen bevindt zich een aminozuureenheid Asp. Men vermoedt dat deze aminozuureenheid een rol speelt in het binden en transporteren van Fe^{2+} . De zijketen van Asp bevat een negatieve lading en wordt schematisch weergegeven met Asp^- . Het fragment in DMT1 dat de bindingsplek bevat is $\sim \text{Leu} - \text{Asp}^- - \text{Pro} \sim$.

- 4p **17** Geef het fragment $\sim \text{Leu} - \text{Asp}^- - \text{Pro} \sim$ weer in structuurformule. Geef in deze structuurformule ook de negatieve lading aan.

Uit onderzoek bleek dat kinderen die dagelijks meelpap kregen met Ferrazone[®] minder vaak bloedarmoede hadden. Zodoende wordt NaFeY aan voedingsproducten toegevoegd. Om het gehalte ijzer in met Ferrazone[®] verrijkt meel te bepalen, maakt men gebruik van een spectrofotometrische bepaling die volgens onderstaande beschrijving wordt uitgevoerd.

10 gram meel wordt afgewogen en gemengd met 30 mL water. Door te schudden lost alle NaFeY op. Na filtratie wordt 15 mL filtraat gemengd met fenantroline en vitamine C. Alle Fe^{3+} wordt zo omgezet tot een complex van Fe^{2+} en fenantroline. Het ontstane deeltje geeft de oplossing een oranje kleur. De intensiteit van deze kleur is recht evenredig met de concentratie ijzerionen. De verkregen oplossing wordt met water aangevuld tot 100 mL. De absorptie van de ontstane oplossing wordt bij 510 nm bepaald in een cuvet van 1,00 cm dikte. Bij een dergelijke bepaling bleek de extinctie van een monster van 10 gram meel 0,378 te bedragen.

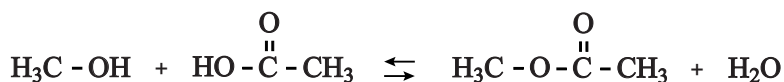
- 4p **18** Bereken het gehalte ijzer in het onderzochte meel in massa-ppm. Onder de meetomstandigheden geldt dat $\epsilon = 1,11 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

In ontwikkelingslanden wordt de lokale markt minder goed gecontroleerd. Om te voorkomen dat meel zonder of met te weinig NaFeY toch van de naam Ferrazone[®] wordt voorzien, moet een testkit worden samengesteld waarmee een handelaar kan bepalen of het meel daadwerkelijk de gewenste hoeveelheid Ferrazone[®] bevat. Zo'n testkit moet goedkoop zijn en kan daarom wel glaswerk en chemicaliën bevatten maar geen spectrofotometer.

- 2p **19** Beschrijf wat een dergelijke testkit, behalve glaswerk en chemicaliën, moet bevatten en hoe hiermee bepaald kan worden of meel de gewenste hoeveelheid Ferrazone[®] bevat.

Methylethanoaat

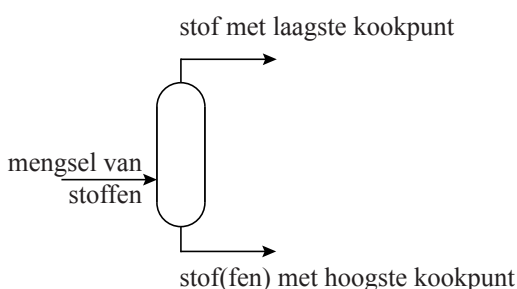
Methylethanoaat is in gebruik als oplosmiddel en als basis voor lakken. De productie van methylethanoaat ($C_3H_6O_2$) gebeurt door estervorming uit methanol en ethaanzuur. Als katalysator wordt zwavelzuur toegepast. Deze estervorming is een evenwichtsreactie.



Doordat de vorming van methylethanoaat een evenwichtsreactie is, zijn na de estervorming enkele scheidingsstappen nodig om het mengsel van stoffen afkomstig uit de reactor te scheiden. Deze scheiding kan worden bereikt met destillatie. Uit de reactor komt een mengsel van vijf stoffen: ethaanzuur, methanol, methylethanoaat, water en zwavelzuur.

In een destillatiestap wordt steeds één stof uit het mengsel afgescheiden. Aangenomen mag worden dat de scheiding volledig is. In dat geval zijn vier destillatiestappen nodig na de reactie om het mengsel volledig te scheiden. Dit gebeurt in destillatiekolommen, waarvan er in figuur 1 één schematisch is weergegeven.

figuur 1



- 2p 20 Leg uit, met behulp van gegevens uit de tabel met kookpunten hieronder, wat de minimumtemperatuur moet zijn om in de tweede destillatiekolom een scheiding te bewerkstelligen ($p = p_0$).

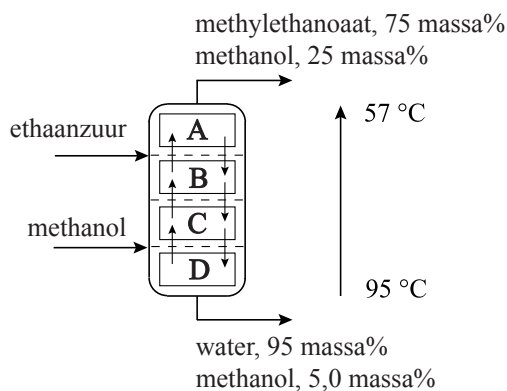
stof	kookpunt ($^{\circ}C$, $p = p_0$)
ethaanzuur	118
methanol	65
methylethanoaat	57
water	100
zwavelzuur	330

In de jaren '80 van de vorige eeuw heeft men een chemisch technologisch proces ontwikkeld, waarin een reactor en een destillatietoren worden gecombineerd. Dit proces heet 'reactieve destillatie'. Door tijdens de reactie het reactiemengsel te verwarmen, verdampt methylethanoaat uit het reactiemengsel.

- 2p 21 Leg uit wat de invloed is op de ligging van het evenwicht wanneer methylethanoaat uit het reactiemengsel verdampt.

Aan de universiteit van Oldenburg in Duitsland zijn experimenten gedaan om de productie van methylethanoaat te verbeteren. Deze experimenten zijn gedaan in een fabriek op kleine schaal, een zogenoemde proeffabriek. In de proeffabriek wordt de 'reactieve destillatie' uitgevoerd in een zogenoemde reactieve-destillatiekolom. Deze kolom is verdeeld in vier compartimenten en staat verticaal, zoals in figuur 2 is weergegeven. In compartiment C vindt de reactie plaats. De plaatsen waar ethaanzuur en methanol worden toegevoegd, zijn ook aangegeven. In de kolom neemt de temperatuur van beneden naar boven geleidelijk af van 95 °C naar 57 °C. Het ethaanzuur en de methanol worden van te voren op de vereiste temperatuur gebracht.

figuur 2



Ethaanzuur is in een deel van de kolom ook extractiemiddel: alle water en in mindere mate methanol lossen in het ethaanzuur op, methylethanoaat lost slecht op.

- 2p 22 Leg uit waarom water beter oplost in ethaanzuur dan methylethanoaat.

In de reactieve-destillatiekolom vindt een voortdurende uitwisseling van stoffen tussen de compartimenten plaats: vloeistoffen/oplossingen stromen van boven naar beneden en van beneden naar boven, gassen stromen alleen naar boven.

Wat in de verschillende compartimenten gebeurt, hangt af van de vulling van dat compartiment, de zogenoemde pakking. In de bovenbedoelde reactieve-destillatiekolom worden drie soorten pakkingen gebruikt:

- destillatiepakking: deze zorgt voor een optimaal verloop van een destillatie;
- extractiepakking: deze zorgt voor een optimaal verloop van een extractie;
- reactiepakking: deze zorgt voor een optimaal verloop van een reactie.

Aan de reactiepakking is eveneens de katalysator voor de vorming van methylethanoaat gebonden. Deze katalysator hoeft dus niet uit het reactiemengsel te worden verwijderd.

Per compartiment kunnen in principe drie verschillende soorten pakkingen tegelijk worden toegepast. De reactiepakking bevindt zich alleen in compartiment C.

3p **23** Geef voor de compartimenten B en C aan welke stoffen het compartiment van boven en van onder binnenkomen wanneer de kolom in bedrijf is. Gebruik figuur 2. Houd er rekening mee dat:

- stoffen onder hun kookpunt ook in dampvorm kunnen voorkomen;
- stoffen boven hun kookpunt ook in oplossing kunnen voorkomen.

Geef je antwoord in de vorm:

compartiment B: stof (stoffen) die van boven komt (komen): ...

compartiment B: stof (stoffen) die van beneden komt (komen): ...

compartiment C: stof (stoffen) die van boven komt (komen): ...

compartiment C: stof (stoffen) die van beneden komt (komen): ...

2p **24** Leg uit welk type (welke typen) pakking(en) in compartiment B wordt (worden) toegepast.

In figuur 2 zijn ook de resultaten vermeld die zijn verkregen in de proeffabriek van de universiteit van Oldenburg.

2p **25** Leg aan de hand van figuur 2 uit hoe groot het rendement is van de productie van methylethanoaat ten opzichte van ethaanzuur.

Een ingenieur gaat op basis van de gegevens van de proeffabriek een schatting maken voor de bouw van een echte fabriek. Deze fabriek moet $2,5 \cdot 10^4$ ton methylethanoaat per jaar gaan produceren.

5p **26** Bereken hoeveel kg mengsel van water en methanol per uur onder uit de reactieve-destillatiekolom komt in de echte fabriek.

- Neem aan dat de fabriek 360 dagen per jaar continu kan produceren.
- Gebruik bij je berekening de samenstelling van de stromen, zoals die in de proeffabriek gevonden zijn.