HOE KOMEN CHEMICI

AAN HUN FORMULES?

EEN FENOMENOLOGISCHE AFLEIDING
NAAR AANLEIDING VAN DE LEERGANG
THEORIE UIT EXPERIMENTEN

F.J.C.M. ARNOLD

AFDELING VAKDIDACTIEK SCHEIKUNDE
KATHOLIEKE UNIVERSITEIT NIJMEGEN

1. Kwalitatieve en kwantitatieve elementanalyse.

Veronderstellen we dat we een nieuwe stof hebben geïsoleerd met smeltpunt –117.3°C en kookpunt 78.5°C. Bij 20°C bedraagt de dichtheid 0.789 en de brekingsindex n_D is 1.3611.

Hoe kennen we aan deze stof een (molecuul)formule toe?

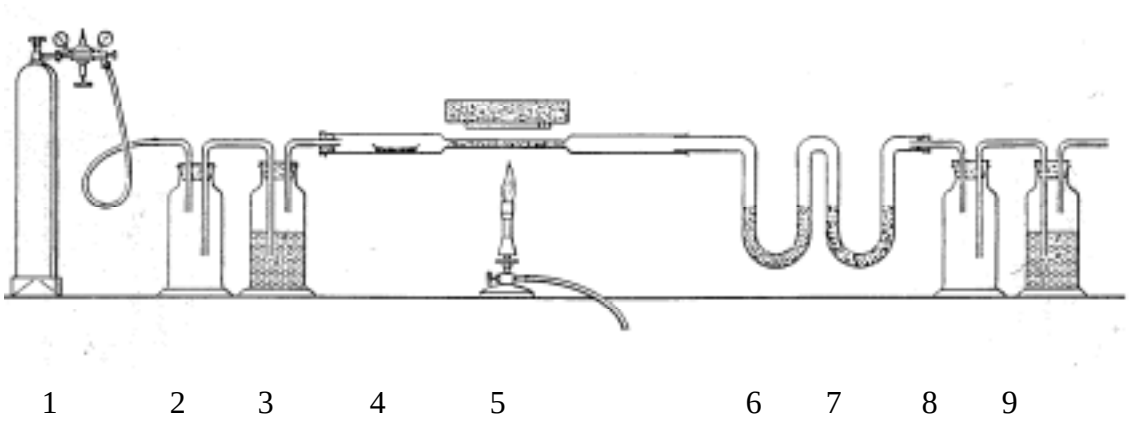
We beginnen met vast te stellen met welke elementen we de stof kunnen/moeten voorstellen.

Omdat blijkt dat de stof brandbaar is, vangen we eerst maar eens de verbrandingsproducten op. Dat blijken kooldioxide en water te zijn. Is dat alles?

Verhitten buiten toetreden van zuurstof levert eveneens water op. We komen dus aan de elementen C, H en O. Nog meer?

Eerst maar eens kijken of deze elementen de hele massa van de stof verantwoorden. De kwantitatieve analyse dus. Daarvoor zijn kant en klare apparaten in de handel.

Het principe is hieronder afgebeeld. Met op deze manier opgebouwde opstelling kunnen overigens heel aanvaardbare resultaten worden verkregen.



Legende:

1. cilinder met zuurstof
2 en 8. terugslagfles
3 en 9. geconcentreerd zwavelzuur
4. schuitje met afgewogen monster
5. vuurvaste steen als oven, met verbrandingsbuis; daarin staafvormig als katalysator
6. chloorcalcium
7. natronkalk, de beide U-buizen kunnen apart worden gewogen

Experimentele gegevens:

Uit 2.00 gram van de stof ontstaan bij verbranding 2.35 gram water en 3.83 gram kooldioxide.

Opgave 1: Bereken de verhoudingsformule van de stof.

Om de molecuulformule te kennen moeten we nog de molecuulmassa weten. Hier is dat eenvoudig: je kunt het litergewicht van de damp bij zeg 100°C bepalen en terugrekenen naar 1 bar en 25°C. In het geval van onze stof krijgen we dan 1.88 g/ L.

Opgave 2: Bereken uit dit gegeven de molecuulmassa; ken nu mede m.b.v. de uitkomst van opgave 1 aan de stof een formule toe.

Opgave 3: Welke stoffen zouden het geweest kunnen zijn? Hoe kom je tot een keuze?

2. Bedenkingen.

Tegen de inhoud van de vorige paragraaf kunnen bedenkingen van verschillende aard worden aangevoerd.
Als we kijken naar de stand van zaken in de analytische chemie, moeten we constateren dat meestal een heel andere manier wordt gevolgd om de identiteit van stoffen vast te stellen: de combinatie van gaschromatografie en massaspectrometrie geeft snelle en nauwkeurige resultaten, waarbij voor de ingewerkte interpretator van de massaspectrogrammen heel veel gegevens beschikbaar zijn die duidelijk maken welke groepen er aanwezig zijn en in welke volgorde.

Kijken we echter naar de didactiek van dit onderwerp, dan zijn er bezwaren van heel andere aard. We hebben in het verhaal tot dusver gebruik gemaakt van een aantal "feiten":

- we weten dat bij verbranding van koolstof CO_2 onstaat en bij de verbranding van waterstof H_2O, ongeacht of die elementen in een verbinding zitten of niet.
- we weten dat het litergewicht van gassen of dampen een maat is voor de molecuulmassa.
- we weten wat een molecuulmassa is.

Hoe weten we dat allemaal?

Als we onze leerlingen deze "wetens" zonder argumenten voorweten en laten naweten dragen we niet echt bij tot het proces van mondig worden. (Wie heeft in de loop van het bovenstaande niet gedacht: hoe zit dat eigenlijk?)

Wie de loop van de geschiedenis op dit gebied napluist komt tot de bevinding, dat er een vlekkenpatroon van vondsten, gissen en veronderstellen bestaat, met achteraf begrijpelijke missers en voorvallen van evident geluk.

Klaarblijkelijk is het beeld dat we graag schetsen over de natuurwetenschappelijk methode op z'n zachtst gesproken geflatteerd. Een bijzondere rol speelt daarin het modeldenken: heel vaak zijn atoom- en molecuultheorieën nuttig geweest, maar zij maskeren vaak het feit dat onze kennis kan berusten op speculaties die niet integraal geverifiëerd worden; ook tijdens de studie hebben we vaak genoegen genomen met niet- of halfbeargumenteerde kennis.

Toch kan met de belangrijkste elementen uit de geschiedenis wèl een logisch verhaal worden verteld. En dat is niet onrealistisch, want het bevat alle cruciale momenten uit de geschiedenis die leidden tot een gefundeerd model voor stoffen en hun eigenschappen.

We kiezen ervoor, dat pas in een laat stadium de mocuul- en de atoomtheorie wordt ingevoerd. Dat is verdedigbaar vanuit het gegeven, dat de kwantitatieve wetmatigheden weliswaar middels deze theorieën voor sommigen meer tot de verbeelding spreken, maar dat het onderzoek daaraan geen nieuw impulsen ontleende. En in kwalitatief opzicht is de atoomtheorie van Dalton die in dit stadium van het onderwijs wordt gebruikt eigenlijk niet geschikt als verklaring.

Deze omstandigheden hebben enkele van de grootste onderzoekers tot het einde van de 19^{e} eeuw ertoe gebracht chemie te bedrijven zonder deze theorieën. Ostwalt bijvoorbeeld schreef in 1890 een vierdelig overzichtswerk 'Lehrbuch der Chemie' geheel zonder atomen. (De tweede druk uit 1910 overigens bevatte op grond van met name de ontdekking van de radio-activiteit in 1896 wel de atoomtheorie.)

Bovenstaand argument geeft nog alleen aan, waarom de atoomtheorie niet nodig is. Maar er is ook een positief argument om hem niet te gebruiken: een fenomenologische redenering scherpt het gevoel voor logica en dwingt ons, om geen stappen uit een dergelijke redenering weg te laten. Er gaat dan een sterke voorbeeldwerking van uit voor de leerlingen.

Overigens hoeft niet te worden ontkend, dat voor sommige chemici het hanteren van een atoom- en molecuultheorie juist heel productief was. Een treffend voorbeeld vinden we in Van 't Hoff, die in 1874 het werk van Pasteur aan optisch actieve stoffen onderbouwde met een artikel "Voorstel tot uitbreiding der … structuurformules in de ruimte", waarin de tetraëdervorm voor de bindingen van koolstof werd uitgewerkt. Wij zullen voor deze cursus een hybride methode volgen, die recht doet aan opbouw van onze kennis waar dwingende logica voldoende is, en gebruik maken van intelligente veronderstellingen als het molecuulmodel kan zijn, waar dat in de loop van de geschiedenis ook gebeurde.

3. Opnieuw op weg.

We beginnen met de volgende situatie: Er zijn heel veel stoffen en reacties bekend. Op grond van een onderscheid in reactietypen, waarbij ontledingsreacties een bijzondere plaats innemen, worden de stoffen onderscheiden in enkelvoudige en samengestelde. De enkelvoudige stoffen veranderen in samenstellingsreacties wezenlijk van karakter; men moet zeggen dat ze verdwijnen, evenals de stoffen waarmee ze reageren. Er ontstaan nieuwe stoffen met geheel andere eigenschappen. Maar er is wetmatigheid: men meent niet meer, zoals nog maar honderd jaar eerder, dat uit lood op de een op andere manier goud gemaakt kan worden, noch dat iets lood om oud ijzer is. Kortom, er bestaat een verhelderend elementbegrip.

Dan, we bevinden ons intussen in het laatste kwart van de achttiende eeuw, komt er een vracht aan kwantitatieve gegevens beschikbaar. We geven er hier die ook in een kabinet van een school te reproduceren zijn.

Zo zijn, bij reacties van verschillende soorten – verbindingsreacties en verdringingsreacties – de volgende massaverhoudingen aangetroffen:

koper : chloor	1,00 : 1,10
koper : zwavel	1,00 : 0,29
zink : waterstof	1,00 : 0,03
koper : zuurstof	1,00 : 0,25
koper : waterstof	1,00 : 0,03
waterstof : zuurstof	1,00 : 8,33
koper : zink	1,00 : 1,03

We gebruiken hier de term **equivalentgetallen**, omdat in reacties bijvoorbeeld een gram koper gelijkwaardig is aan 1,03 gram zink, en – via bijvoorbeeld zink – aan 0,03 gram waterstof.

Als we de stof met de laagste equivalentmassa op 1 stellen, krijgen we:

stof	equivalentgetal
waterstof	1,0
zuurstof	8,0
zwavel	16,0
koper	31,7
zink	32,7
chloor	35,5

(Er zijn overigens ook wel problematische kwesties: van ijzer bijvoorbeeld bestaan verschillende equivalentgetallen. Hetzelfde geldt voor zuurstof, alleen was in de vroege negentiende eeuw waterstofperoxide nog niet bekend.

Opgave 4: Welk equivalentgetal heeft zuurstof in waterstofperoxide?)

Een andere kwantitatieve regelmaat betreft reacties tussen gassen. Deze regelmaat staat bekend als de **Wet van Gay Lussac:**

De volumina van gasvormige stoffen die bij reacties verdwijnen en ontstaan, verhouden zich als eenvoudige gehele getallen, als ze worden gemeten bij dezelfde temperatuur en druk.

De equivalentgetallen zijn echte elementeigenschappen. Ze zijn heel nuttig, doordat we van allerlei reacties de optimale massaverhoudingen kunnen berekenen, uitgaande van de enkelvoudige stoffen. Maar theoretisch komen we er niet veel verder mee.
Als we kijken naar het volume van gassen, zien we een paradoxale situatie:
Fysisch gezien hebben gasvormige stoffen wel als karakteristiek voor de stof de massa per volume-eenheid (bij gelijke temperatuur en druk) en de eigenschappen die daarmee direct samenhangen zoals de snelheid van het geluid in dat gas. Maar de uitzettingscoëfficient en de elasticiteit zijn voor alle gassen gelijk; dit is een andere formulering van de wet van Boyle-Gay Lussac. En ook bij chemische reacties zijn volume en volumeverhoudingen niet erg discriminerend. We zouden dan denken dat gassen niet zo'n goed aanknopingspunt bieden voor vordering op theoretisch gebied. Want dan kijken we immers graag naar verschillen?
Maar het is nu juist de wet van Gay-Lussac die ons verder helpt. Kijk maar.
1 Liter waterstof en 1 liter chloor regeren tot 2 liter waterstofchloride. We <u>moeten</u> dus zeggen, dat 1 liter waterstof 2x zoveel element waterstof bevat als 1 liter waterstofchloride. Hetzelfde geldt voor chloor. Met gebruik van de elementsymbolen kunnen we dan schrijven:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ H_1Cl_1 \qquad \text{of} \qquad H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$$

Let op: de indices staan hier niet voor een aantal deeltjes. We geven met index 2 aan, dat bijvoorbeeld de stof waterstof met betrekking tot het element waterstof verdunbaar is met een factor 2.
We zeggen, dat 1 ***stofportie*** *waterstof 2* ***elementporties*** *waterstof bevat.*

Opgave 5: Waarom moeten we bij waterstofchloride indices 1 schrijven of de indices weglaten?

Op dezelfde manier komen we tot de vergelijking voor de vorming en ontleding van water:

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O \qquad \text{en} \qquad 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$$

De reacties moesten natuurlijk wel worden uitgevoerd boven 100^0C. Gelukkig verleent de gaswet van Boyle-Gay Lussac aan dergelijke manipulaties betekenis.
Opgave 6: De vorming van ozon uit zuurstof en van stikstofmono-oxide uit stikstof en zuurstof verloopt ook onder de meest gunstige omstandigheden niet volledig. Leg uit hoe dan de redenering moet luiden om tot een reactievergelijking te komen.

We zagen, dat voor het bepalen van de verdunbaarheid, en dus voor het toekennen van formules voor stoffen nodig is, dat de stof in gasvorm is of gebracht kan worden. Er is een manier waarop nu toch ook andere stoffen in de redenering betrokken kunnen worden.
Als we 1 liter zuurstof laten reageren met overmaat koolstof bij ca 350^0C, ontstaat een nieuw gas waarvan bij de uitgangscondities het volume eveneens 1 liter bedraagt.

Opgave 7: Leg uit dat we moeten zeggen, dat kool(stof)dioxide is ontstaan.

Bij 1100^0C ontstaat uit 1 liter zuurstof en overmaat koolstof 2 liter van een gas met andere eigenschappen dan koolstofdioxide. Omdat zuurstof met betrekking tot element zuurstof is verdund met een factor 2 noemen we dit gas kool(stof)mono-oxide.
Koolstof kan met de meest geavanceerde apparatuur niet in de gasvorm worden gemanipuleerd.
We moeten voor de reacties voorlopig dus zoiets schrijven als:

$$x\,C + O_2 \rightarrow C_xO_2 \qquad \text{en} \qquad 2x\,C + 0_2 \rightarrow 2\,C_xO$$

Voor beide gassen geldt, dat er geen reacties bekend zijn waarbij koolstof met betrekking tot het element wordt verdund. Daarom schrijven we in plaats van x één.
Op dezelfde manier kunnen we nu allerlei reacties onderzoeken waarin de enkelvoudige stoffen en elementen zwavel, seleen, telluur en borium betrokken zijn.
Maar het merendeel van de elementen kan op deze manier niet worden ontsloten.

Nu herinneren we ons, dat er ook nog de equivalentgetallen waren.
Eerst onderzoeken we de betekenis voor de stoffen uit de gasreacties.
Het blijkt dat 1 liter waterstof bij 1 atmosfeer en 20^0C 0,0893 gram weegt.
1 Equivalent ofwel 1 gram is dan 11,23 liter.
Nu maken we een belangrijke afspraak, die alleen dient om voortaan gemakkelijker te kunnen werken met stofporties en elementporties:
We nemen als eenheid voor een elementportie waterstof 1 gram. We doen dat, omdat dit de kleinste bekende elementportie is.
Dan wordt 1 stofportie waterstof 2 gram, ofwel 22,46 liter. Het gevolg en nut mag duidelijk zijn: 1 stofportie van elke stof is de som van de elementporties van de samenstellende elementen, en de relatie tot de elementportie waterstof is dan eenvoudig.
(Dat later eerst $1/16^e$ elementportie zuurstof en daarna $1/12^e$ elementportie koolstof de eenheid werden, is niet van principieel belang.)
We kunnen nu ook een ander begrip dat tot dusver uit de lucht was komen vallen fenomenologisch definiëren, namelijk het begrip valentie.
De valentie van een element is het aantal elementporties waterstof of een daarmee vergelijkbaar element waarmee één elementportie van dat element kan reageren. (Er staat: of een daarmee vergelijkbaar element, omdat niet alle stoffen met waterstof reageren. Er kan dan ook worden vergeleken met chloor of, rekening houdend met de factor 2, met zuurstof.)

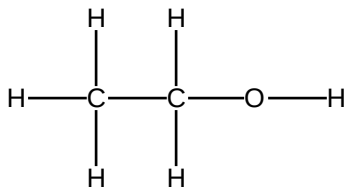
Opgave 8 : De massa van 1 liter zuurstof bedraagt 1,30 gram, die van 1 liter van het gevormde koolstofdioxide 1,81 gram en van 1 liter koolmonoxide 1,16 gram.
Bereken hieruit hoeveel 1 elementportie koolstof bedraagt.
En hoeveel is een equivalent koolstof (t.o.v. zuurstof)? En de valentie van koolstof?
Opgave 9: Leg uit hoe reacties met methaan kunnen bevestigen dat een stofportie koolstof 12 gram bedraagt.
Opgave 10: Terug naar de formule voor C_2H_6O; hebben we nu hetgeen we bij de vaststelling van die formule gebruikten correct afgeleid?

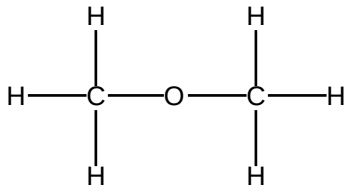
We hebben op deze manier een wetenschappelijk verantwoorde basis gekregen voor het bepalen van de formules voor heel veel stoffen. Maar die stoffen moeten dan wel als gas of damp te wegen zijn, zodat door vergelijken met waterstof de grootte van een stofportie bepaald kan worden.

En dat is voor een groot aantal stoffen niet mogelijk of buitensporig moeilijk. Suiker en tal van andere koolstofverbindingen bijvoorbeeld ontleden ver voordat er van verdamping sprake kan zijn. Daarover handelt paragraaf 5. Eerst behandelen we een ander probleem.

4. Eén formule, meerdere stoffen.

Er zijn twee stoffen gevonden, waarvoor de formule C_2H_6O moet zijn.
De ene heet ethanol, kookpunt 78.2 ^{0}C, smeltpunt –114.1 ^{0}C, de andere heette methoxymethaan of ook wel dimethylether, maar tegenwoordig oxybismethaan, kookpunt –24.8 ^{0}C, smeltpunt –141.5 ^{0}C.
Hoe kunnen er twee stoffen bestaan met dezelfde formule, en wat betekenen die namen?
Omdat we bezig zijn een verhaal te vertellen dat geen stappen overslaat, die voor een logisch betoog nodig zijn, moet hier eerst een opmerking worden geplaatst over de deeltjestheorie.
Als we het bestaan van atomen aannemen, en dat atomen van zuurstof twee, van waterstof een en van koolstof vier bindingsmogelijkheden hebben, kunnen we zonder meer twee schetsjes maken. Blijft nog even het punt welke tekening overeenkomt met welke stof, maar dat stuk moet in elk geval netjes worden beredeneerd.
Kunnen we ook dergelijke tekeningen maken en aan stoffen toekennen zonder dat we eerst een atoomtheorie hebben opgesteld?
Laten we eens kijken naar een opmerkelijk verschil in chemisch karakter tussen de beide stoffen:
de stof met het hoogste smelt- en kookpunt (alkohol) reageert met natrium onder ontwikkeling van waterstof, de andere stof niet. Toch bevatten beide stoffen evenveel waterstof.
Dat kunnen we alleen verklaren als we aannemen dat in alkohol minstens een deel van de waterstof andere eigenschappen heeft dan de waterstof in de ether.
We kunnen zelfs precies vaststellen welk deel, want als we de reactie kwantitatief uitvoeren merken we op, dat er twee stofporties alkohol nodig zijn voor de vorming van één stofportie waterstof. Het gaat dus bij alkohol om één elementportie waterstof met een afwijkend kenmerk.
Als we nu proberen dit gegeven te combineren met de valenties die we kenden voor de samenstellende elementen, komen we eveneens tot de formules:





(Het is voor iemand die is opgegroeid met de atoomtheorie moeilijk die los te laten. Toch staan hierboven de eigenschappen die we eerder hebben gezien, en er hoeft niets méér te staan. We kunnen zeggen, dat we de aangetoonde eigenschappen in een plat vlak hebben afgebeeld. Later kunnen we zelfs tot drie dimensies uitbreiden.)
Ook daarbij zou den we nog niet in deeltjes hoeven te denken. Maar het is wel heel ondankbaar om tegen de hoofdstroom in te roeien alleen voor de logische discipline. Bovendien vragen we van de leerlingen ook minder wanneer we ze een concreet virtueel steuntje geven.

5. Stofporties van niet-verdampbare stoffen: vriespuntsverlaging en kookpuntsverhoging.

Smelt- en kookpunt van stoffen kennen we als heel gevoelige maatstaven voor de zuiverheid ervan. We hebben de neiging te destilleren of om te kristalliseren totdat deze eigenschappen "deugen" en daarmee basta. Maar bestuderen van de regelmaat in smeltpunten en kookpunten van mengsels (die we dan ineens oplossingen noemen) stelt ons in staat stofporties te bepalen voor niet-verdampbare stoffen.
We bepalen de stolpunten en daarmee de vriespuntsverlaging van een aantal oplossingen:

aantal gram opgeloste stof per 100 gram water	vriespuntsverlaging in ^{0}C						
	alkohol	keuken-zout	suiker	broom	propanol	kool-dioxide	chloor
1,00	0,40	0,64	0,05	0,11	0,31	0,42	0,26
2,00	0,80	1,27	0,11	0,23	0,62	0,85	0,52
3,00	1,19	1,91	0,16		0,93	1,27	0,79
4,00	1,58	2,54	0,22		1,24	1,69	1,05

Nu zien we, dat er wel voor elke stof een lineair verband bestaat tussen het aantal gram opgeloste stof en de vriespuntsverlaging, maar dat het verband voor elke stof een andere helling oplevert. Als we de gegevens voor de stoffen waarvan we de stofporties kennen naar die stofporties omrekenen, zien we dat de hellingen samenvallen. En als we extrapoleren naar één stofportie per 100 gram water, krijgen we voor al die stoffen een waarde van 18.5^{0}C.
Uit soortgelijke experimenten met andere oplosmiddelen blijkt, dat de waarde van de vriespuntsdaling per 100 gram karakteristiek is voor het oplosmiddel. Voor sommige oplosmiddelen is die waarde zeer groot; voor ethyleendibromide (1,2-dibroometheen) is de waarde 118.0^{0}C, voor triphenylmethaan 124.5^{0}C, voor kamfer zelfs 444^{0}C. Dat maakt heel nauwkeurige bepalingen mogelijk.

Opgave 11: Bereken nu zelf de massa van 1 stofportie suiker en keukenzout.

Wat nu, met keukenzout was toch iets anders aan de hand?
Inderdaad, maar ook hier willen we de afleiding uit experimentele gegevens. We kunnen ons herinneren, dat we over de groep stoffen die we zouten noemen een heel veelbetekenende eigenschap kennen: zoutoplossingen bevatten meerdere van elkaar onafhankelijke reactiemogelijkheden. (Zo kan een oplossing van blauwvitriool -kopersulfaat- reageren met sulfide tot een zwart neerslag, waarbij na filtratie blijkt dat de blauwe kleur van de oplossing verdwenen is, terwijl het filtraat nog een wit neerslag geeft met barietoplossing. De proef kan ook in omgekeerde volgorde worden uitgevoerd, met hetzelfde resultaat.) We kunnen die onafhankelijke reactiemogelijkheden wel verklaren met behulp van een model, maar we móéten ze toeschrijven aan stoffelijke entiteiten die we reagentia zullen noemen, en zullen aanduiden

met superscript ^{r}. We moeten, als we de samenstelling van kopersulfaat kennen, voor het oplossen schrijven:
Kopersulfaat $\rightarrow$ koper ^{r} + sulfaat ^{r} .
Dergelijke oplossingen hebben ook altijd de eigenschap dat ze de elektrische stroom geleiden. Gelukkig bestaan er van de stoffen die in oplossing reagentia opleveren ook voorbeelden die in gasvorm kunnen voorkomen. Waterstofchloride is een voorbeeld.
Resultaten van een experiment:

hoeveelheid toegevoegde chloorwaterstof per 100 g water	vriespuntsdaling in ^{0}C
1,00 g	0,98
2,00 g	2,00
3,00 g	3,12

Opgave 12: 1 stofportie chloorwaterstof konden we al eerder bepalen op 36.5 gram. Bereken de vriespuntsdaling per stofportie chloorwaterstof in 100 gram water. Wat valt op?
De vergelijking wordt: HCl $\rightarrow$ H ^{r} + Cl ^{r}
Opgave 13: Bereken nu de waarde van 1 stofportie keukenzout.

De kwalitatieve analyse van keukenzout leert, dat daarin de elementen natrium en chloor voorkomen. (De synthese wijst daar natuurlijk ook op.)
Laat zien dat we nu zowel de formule voor keukenzout als de elementportie voor natrium kunnen bepalen. Geef nauwkeurig aan hoe de redenering moet luiden.

Op deze manier kunnen we ook voor aan aantal andere elementen de elementportie bepalen. Een voorbeeld: Als we een 102,0 gram waterstofchloride-oplossing met een vriespuntsdaling van 2,00^{0}C laten reageren met overmaat zink, ontwijkt waterstof en ontstaat een oplossing met een vriespuntsdaling van 1,50^{0}C. Er heeft dan 1,77 gram zink gereageerd.

Opgave 14: Bereken de waarde voor een stofportie zink en de valentie. Zijn deze uitkomsten in overeenstemming met de waarde voor de equivalentmassa van zink? Hoe luidt dan de formule voor zinkchloride?
Opgave 15: Laat zien hoe je mede met behulp van de vriespuntsdaling kunt achterhalen dat het product van de reactie tussen natrium en water NaOH moet zijn.

Naar analogie van het begrip stofportie spreken we ook over een reagensportie.
De vergelijking voor de reactie luidt: Zn + 2H ^{r} + 2Cl ^{r} $\rightarrow$ Zn ^{r} + 2Cl ^{r} + H_2 .

6. Het bijzondere karakter van reagentia: Elektrochemie.

De vriespuntsverlaging voor oplossingen die reagentia bevatten wordt wel “abnormale vriespuntsverlaging” genoemd. Dat is natuurlijk niet juist, want dat hoort blijkbaar zo, het is juist kenmerkend. Maar het bestaan van reagentia roept wel de vraag op: waarin onderscheiden ze zich van “gewone” stoffen?
Het feit dat alle oplossingen met reagentia de elektrische stroom geleiden en alle oplossingen zonder reagentia niet, moet haast wel wat betekenen. In elk geval is er reden in die hoek verder te experimenteren.
Daarbij valt op, dat er altijd chemische reacties optreden als elektrische stroom door een oplossing gaat. Het beste kunnen we die reacties bestuderen door gebruik te maken van gelijkspanning: dan onstaan aan de positieve en de negatieve pool verschillende producten, en daarvan kunnen we de identiteit en de hoeveelheden vaststellen.

Er zijn twee soorten systemen:
1. Galvanische cellen, waarbij chemische reacties gepaard gaan met stroomlevering.
2. Elektrolysecellen, waarbij juist onder invloed van een aangelegde spanning reacties optreden.

Wanneer we dezelfde stoffen gebruiken verlopen de reacties in elektrolysecellen in tegengestelde richting als in galvanische cellen.
Faraday heeft uitvoerig het verband onderzocht dat bestaat tussen de hoeveelheid elektrische lading en de hoeveelheden stoffen die bij reacties “op afstand” betrokken zijn. Hij mat daartoe de stroomsterkte gedurende de tijd die nodig was voor de reactie, en integreerde over de tijd. Die hoeveelheid wordt berekend in Coulomb en vaak uitgedrukt in Faraday. (1 F = $9{,}65.10^4$ C)
Reacties op afstand zijn ook op school heel goed kwantitatief te volgen. Er moet gezorgd worden voor een goede scheiding van de halfcellen, bijvoorbeeld door middel van een zoutbrug. (Houd er rekening mee, dat een poreuze wand wel ideaal lijkt, maar voor reacties van langere duur niet geschikt. In tegenstelling tot wat vaak wordt gedacht laat hij namelijk echt wel reagentia door. De menging verloopt alleen langzamer dan wanneer er geen scheidingswand aanwezig is.) De snelheid wordt iets groter als we in plaats van twee bekerglaasjes met een zoutbrug een wijde U-buis gebruiken, waar onderin een KCl-gelatine-oplossing is gegoten. (Je kunt dan spreken van een "zouttunnel".) Maar dan nog duren de experimenten erg lang. Een didactisch verantwoorde oplossing kan zijn, dat één voorbeeld wordt uitgevoerd, waarbij enkele leerlingen op zich nemen ook tussen de lessen van tijd tot tijd de stroomsterkte te meten. Als dan het verloop grafisch wordt uitgezet kan door tellen op grafiekpapier een heel goede benadering worden verkregen van de getransporteerde elektriciteit.
Dan blijkt per stofportie zink die in oplossing gaat 2 F lading getransporteerd te worden. Daarbij ontstaat in de andere halfcel bijvoorbeeld koper of waterstof, maar we kunnen ook experimenten uitvoeren waarbij in de andere halfcel uit bijvoorbeeld chloor reagens chloor (chloride) onstaat. De massaverhoudingen zijn altijd gelijk aan hetgeen we vinden bij de directe reacties.
Op grond van deze resultaten mogen we spreken van **elektrovalentie**, hoewel we zelfs als we geneigd zijn aan elektriciteit de tekens positief en negatief toe te kennen, over de betekenis van het teken bij specifieke reagentia niets kunnen zeggen. Daarvoor is nodig dat we over de aard van elektriciteit meer weten.

Eerst beschrijven we enkele proeven met ijzer; het voorkomen van meerdere equivalentgetallen, en dus valenties, kan zo namelijk heel goed nader worden bestudeerd.
Bekend is uit eerdere experimenten, dat er twee reagentia ijzer bestaan, een groen en een geel. Ook, dat het groene door reactie met broomwater overgaat in het gele, en dat er indicatoren voor beide reagentia bestaan: een oplossing van roodbloedloogzout voor het groene, (geeft een intens blauwe kleur) en een oplossing van kaliumrhodanide voor het gele (kleurt de oplossing rood). Deze indicatoren zijn ook heel prettig als we later proeven over corrosie willen doen.
De proeven worden uitgevoerd in U-buizen.

1. Fe / NaCl-oplossing ------KCl-gelatine------ HCl-oplossing / Pt.
N.B. Het linker been is afgesloten en er is boven de oplossing koolzuurgas gespoten.

Gedurende 48 uur blijft het potentiaalverschil 0.25 V en de stroomsterkte 0.6 mA. In die tijd is de massa van de spijker van 12,63 g tot 12,60 g afgenomen.

Opgave 16: Bereken hoeveel coulomb lading er zal stromen als 1 stofportie ijzer verdwijnt.

2. Pt / 10,0 ml oplossing met groen reagens ijzer -----KCl-gelatine------broomoplosssing / C.

De metingen:

tijd in min	spanning in V	stroomsterkte in mA
0	0,60	0,36
40	0,54	0,32
75	0,48	0,30
115	0,45	0,29
190	0,40	0,25

Na 190 minuten werd door vergelijking met buizen met bekende concentraties van het complex geel reagens ijzer-rhodanide de concentratie geel reagens ijzer bepaald. Deze was $3{,}7.10^{-3}$ reagensportie per liter.

Opgave 17 zou luiden:

a. Hoeveel reagensporties ijzer zijn er in de 10,0 ml ontstaan?
b. Maak m.b.v. een diagram een zo nauwkeurig mogelijke schatting van de getransporteerde lading.
c. Nauwkeurige bepaling levert de waarde 3,57 C op. Bereken hoeveel lading zal stromen als 1 reagensportie groen reagens ijzer wordt omgezet.

3. Fe / keukenzoutoplossing ------ KCl-gelatine ------broom in kaliumnitraatoplossing / C.
(Voor de precieze uitvoering zie Theorie uit Experimenten Bovenbouw deel 1,1990, p445, of Theorie uit Experimenten Bovenbouw deel 2 ,2000, p29-7. Deze is van belang, omdat hier extra broom moet worden toegevoegd, en het broom niet met de gelatine in contact mag komen.)
Hier werd 0,50 g ijzer omgezet in geel reagens ijzer. Er is juist 2585 C lading getransporteerd.

Opgave 18: Laat het verband zien tussen 1 stofportie ijzer, 1 reagensportie van zowel groen als van geel reagens ijzer, en de hoeveelheid getransporteerde lading.

We zullen afspreken dat we de valentie van reagentia **elektrovalentie** noemen, en kunnen de reagentia voorlopig schrijven als Fe^{II} respectievelijk Fe^{III}.

7. Van elektrochemie naar een atoommodel.

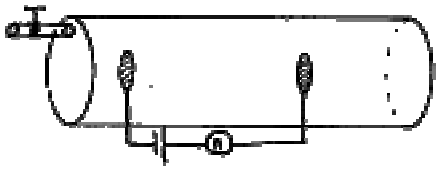
Op een voltmeter staan bij de busjes een + en een - . De verleiding is dan erg groot om reagens koper positief te noemen; het verdwijnt bij elektrolyse immers aan de elektrode verbonden met het negatieve busje, en er ontstaat daar stof koper. Maar onderwijs dat geen stappen overslaat (epistemisch onderwijs, naar het griekse epistemai, ik begrijp), moet daarvan wel verantwoording afleggen door antwoord te geven op de vragen:

- hoe komen de + en de – op de voltmeter?
- Wat betekenen die + en de -?

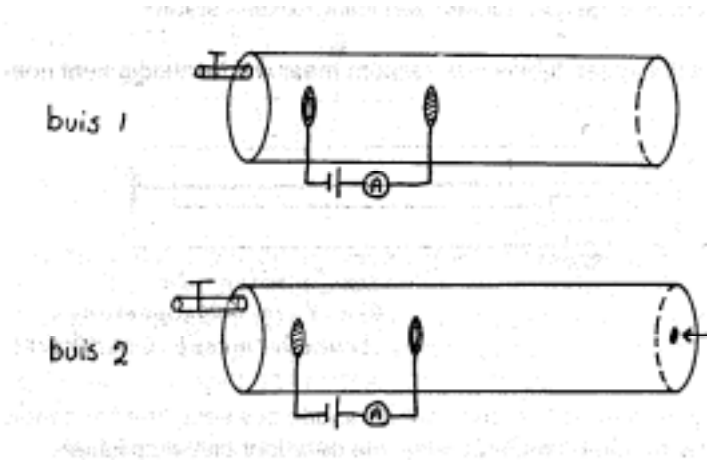
Dat verhaal is niet lang, is niet moeilijk, en het bereidt bijvoorbeeld ook begrip over de galvanische cel beter voor en bijvoorbeeld massaspectrometrie.
Stappen in het verhaal:

- glazen en ebonieten of andere kunststof staven wrijven, elektroscoop.
- aantrekken, afstoten en ontladen van gewreven staven door elkaar.
- het benoemen van lading als + en -, vanwege het ontladen logischer dan A en B of Noord en Zuid.
- de arbitraire (en ongelukkige) keuze voor “glaselektriciteit” als positief.

Na dit verhaal kan worden teruggekoppeld naar de elektrochemische proeven. Er is dan een afgerond stuk ontstaan, dat overigens nog niet de atoomtheorie bevat.
Die spookte natuurlijk al lang rond, maar op de keper beschouwd was de experimentele evidentie niet voldoende om hem te rechtvaardigen.
In de laatste decennia van de negentiende eeuw veranderde dat snel: met name de natuurkunde bevestigde noties over dicontinuïteit en leidde daarmee tot een verantwoord corpusculair model.
Thomson heeft met naar hem genoemde buizen, die zo goed mogelijk vacuüm werden gezogen, bestudeerd wat er gebeurt als over twee elektroden een potentiaalverschil wordt aangebracht.

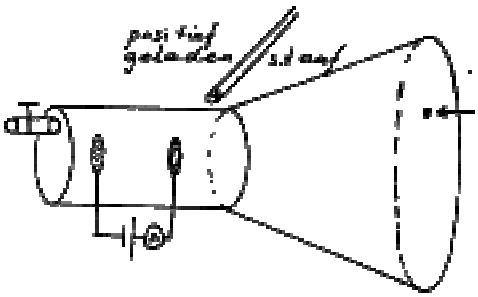


Bij een potentiaalverschil van 20 V slaat de Ampèremeter niet uit: wel bij een potentiaalverschil van 20.000 V.
Dat er in de buis ook ladingstransport is tussen de elektroden, liet Thomson zien door middel van aangepaste versies van de buis:



In de kathode van buis 1 en in de anode van buis 2 is een gat gemaakt. Bij beide buizen zijn de uiteinden voorzien van een fluorescerende laag. Als nu weer een potentiaalverschil van 20.000 V wordt aangebracht, slaat de Ampèremeter bij de beide buizen even ver uit. Alleen bij buis 2 komt er recht achter het gat in de elektrode een lichtgevende ronde vlek. Verder is er aan de buizen niets te zien.

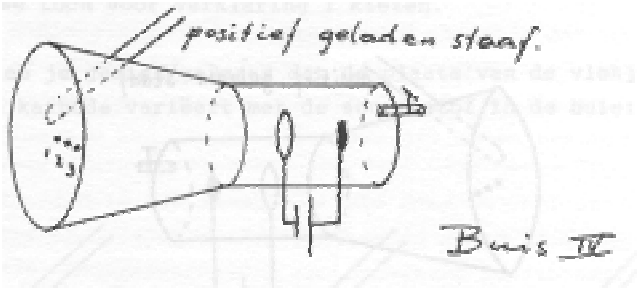
We moeten concluderen, dat vanaf de kathode van buis 2 lading naar de anode wordt "gestraald", en dat deze lading er gedeeltelijk doorheen gaat. Zo'n buis heet daarom kathodestraalbuis. Een TV-buis is een toepassing.
Met een aangepaste versie van buis 2 kan over de straling nog iets worden vastgesteld: buis 3.



Buis 3

De kathodestraling wordt door een positief geladen staaf ("glaselektriciteit") aangetrokken. Deze straling moet dus negatief zijn. Het komt niet zo mooi uit, dat het de negatieve lading is die beweegt, want we hadden juist afgesproken dat de elektrische stroom loopt van plus naar min. Maar we moeten daarmee blijkbaar leren leven.
Er bestaat in de natuurkunde de overtuiging dat, wanneer we te maken hebben met afbuiging, er sprake moet zijn van deeltjes. Thomson dacht dus, dat elektriciteit uit deeltjes moet bestaan. Hij noemde die deeltjes elektronen. Aan macroscopische proeven kan worden vastgesteld, dat de afbuiging van geladen deeltjes evenredig is met de lading, en omgekeerd evenredig met de massa. Als we dat voor elektronen ook aannemen, en nauwkeurige proeven doen over afbuigen onder invloed van een lading, kunnen we de verhouding e/m voor het elektron bepalen.
Pas in 1913 is het Millikan gelukt door middel van zijn beroemde druppeltjesproef de eenheidslading te bepalen. Die schreef hij toe aan het elektron. Toen kende hij ook de massa.

Maar de mogelijkheden van de Thomsonbuis zijn nog niet uitgeput: we kunnen in de laatstgetekende buis de spanningsbron omdraaien.



Als er dan een gas onder heel lage druk wordt ingebracht, kunnen we bij een potentiaal-verschil van 20.000 V verschillende vlekjes zien, als tenminste een positieve lading in de buurt is. We zien ook, dat deze zogenaamde kanaalstraling door de positieve lading wordt afgestoten. (De term kanaalstralen werd ingevoerd, omdat in de eerste proeven in de elektrode niet zomaar een gat zat, maar een buisje.)
We trekken drie conclusies:

1. de straling is positief,
2. er moet ook hier sprake zijn van deeltjes met een zekere massa,
3. als alle deeltjes dezelfde massa hebben, zijn er ladingen van bijvoorbeeld 1+, 2+ en 3+, want de afbuigingen zijn veelvouden van elkaar.

Ter verklaring van deze verschijnselen veronderstelde Thomson, dat alle stoffen bestaan uit deeltjes met positieve en negatieve bestanddelen. (Die waren al lang gepostuleerd, en atomen genoemd.) De negatieve, elektronen, dacht hij (voornamelijk) aan de buitenkant, de positieve meer binnenin. Het optreden van positieve straling kan dan worden verklaard door ook nog aan te nemen, dat door de elektronen die vanuit de kathode krachtig naar rechts bewegen, elektronen uit de deeltjes van het gas worden geschoten. De positieve deeltjes, ionen genaamd, die dan ontstaan worden naar links getrokken: veel landen er op de kathode, maar er schieten er ook doorheen. Blijkbaar kunnen er door een krachtige ontlading uit de neutrale deeltjes ook

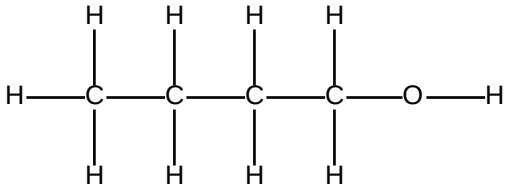
meerdere elektronen worden verwijderd. Dat levert dan de vlekjes op met afbuigingen die veelvouden van elkaar zijn.
(Het bestaan van ionen was overigens al veel eerden aangenomen, onder andere door Michael Faraday en Svante Arrhenius. We kunnen zeggen, dat ionen de deeltjestheorie vertegenwoordigen bij het begrip reagens uit §6.)
Nog een oogst uit dergelijke experimenten: als we bij de vierde buis die hierboven staat beschreven een heel krachtig elektrisch of magnetisch veld aanbrengen, wordt de spreiding van de ionen zo groot, dat we maar van één soort lading de deeltjes kunnen opsporen, bijvoorbeeld van de deeltjes met een enkelvoudige lading.

Opgave 19: Waar blijven die andere soorten deeltjes dan?

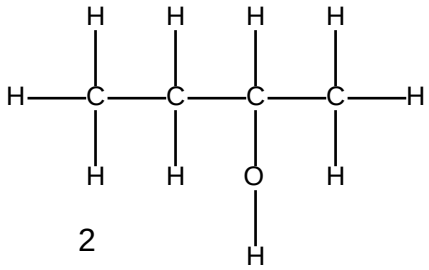
Maar dan zien we meestal wel iets nieuws: zelfs bij enkelvoudige stoffen, waarvan we aannemen dat ze uit één atoomsoort bestaan, krijgen we meerdere vlekjes. Deze liggen te dicht bij elkaar om veroorzaakt te zijn door veelvouden in lading. We moeten wel aannemen, dat ze verschillen in massa. Omdat de bijbehorende stoffen echter in chemisch opzicht identiek zijn en dus op dezelfde plaats in Mendelejew's systeem thuishoren, noemen we ze isotopen.

8. Meer over isomeren.

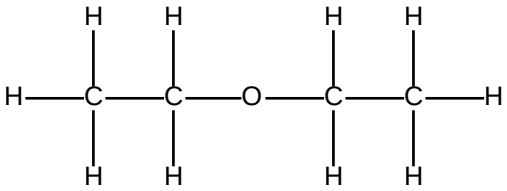
Het is tegenwoordig heel eenvoudig om veel te weten te komen over de structuur, ook van nieuwe stoffen. In §2 werd daarop al gezinspeeld. Maar die moderne methoden zijn gebaseerd op kennis over structuren. En hoe is die kennis tot stand gekomen?
Er kunnen bijvoorbeeld 7 stoffen getekend worden voor $C_4H_{10}O$, als we rekening houden met de valenties van koolstof, waterstof en zuurstof:



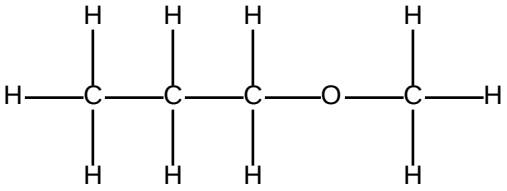
1



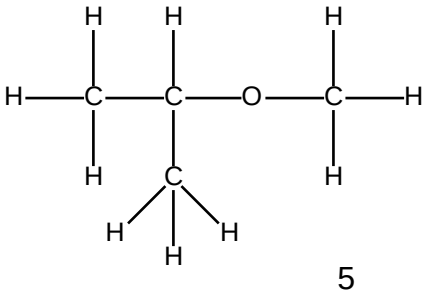
2



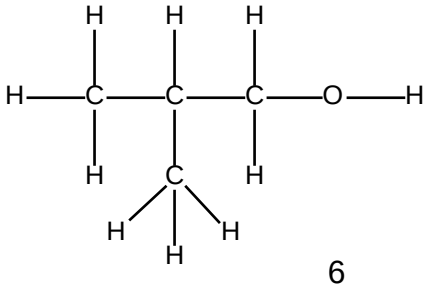
3



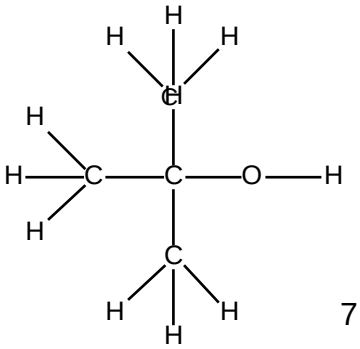
4



5



6



7

En er blijken ook evenveel verschillende stoffen A tot en met G te bestaan waaraan na analyse die formule moet worden toegekend. Maar hoe weten we nu welke formule bij welke stof hoort?
Er is in de tijd van de alchemisten en daarna zeer veel kennis vergaard, vaak niet erg systematisch, over allerlei stoffen en reacties. In § 4 is al genoemd de reactie van sommige koolstofverbindingen met natrium. Daaruit moest worden afgeleid, dat bij dergelijke verbindingen één van de elementporties (of een van de waterstofatomen) een bijzondere positie heeft. Dat betreft hier de stoffen met formules 1, 2, 6 en 7. We noemen deze stoffen alkoholen. Maar dat helpt ons nog niet om vast te stellen welk van de alkoholen in elk van de vier flesjes zit, net zomin als we zomaar weten hoe het zit met de andere drie stoffen, die we ethers noemen.
Verder experimenteren dus. Maar eerst een overzicht:

stof	reactie met natrium	kookpunt
A	nee	34.6 ^{0}C
B	ja	82.4 ^{0}C
C	ja	117.7 ^{0}C
D	ja	99.5^{0}C
E	ja	107.8 ^{0}C
F	nee	39.1 ^{0}C
G	nee	30.7 ^{0}C

We weten nu dat de stoffen B tot en met E de OH-groep moeten hebben die met natrium reageert. Dit zijn dus de alkoholen (zie §4). A, F en G zijn de ethers.
We kunnen over de identiteit speculeren aan de hand van de kookpunten, maar ook die gedachten konden pas opkomen toen de formules al waren toegekend. Chemisch dus.

We voegen aan B tot en met E een aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat toe. In de buizen met C, D en E zien we een reactie: de oplossing wordt groen. Aan de buis met B zien we geen verandering. Kunnen we alweer wat zeggen?

Opgave 20: Probeer de alkoholen met de structuren 1, 2, 6 en 7 op grond van hun structuur zodanig in te delen, dat je de reactiviteit van drie alkoholen en het niet reageren van de vierde kunt begrijpen. Lukt dat? Wat heb je voor veronderstellingen gebruikt? Berusten die op voorkennis?

Omdat we veronderstellen dat we met de reactieproducten voorzichtig moeten zijn, extraheren we de vier oplossingen met ether in plaats van ze te verwarmen. Vervolgens destilleren we de ether af, en onderzoeken we de nieuwe stoffen kwantitatief.
De resultaten:

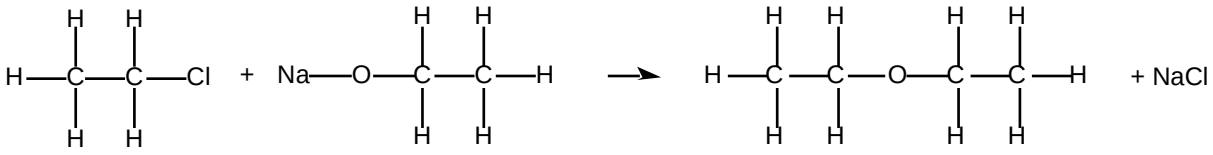
Oorspronkelijke stof	Formule	Nieuwe stof	Formule	Kookpunt
B	$C_4H_{10}O$	B'	$C_4H_{10}O$	82.4 ^{0}C
C	$C_4H_{10}O$	C'	$C_4H_8O_2$	163.7 ^{0}C
D	$C_4H_{10}O$	D'	C_4H_8O	79.6 ^{0}C
E	$C_4H_{10}O$	E'	$C_4H_8O_2$	154.4 ^{0}C

Om de puzzel zo snel mogelijk op te kunnen lossen zoeken we in de resultaten van eerdere chemici nog meer gegevens. Daarbij zijn natuurlijk reacties met eenvoudiger alkoholen belangrijk.

alkohol	formule	nieuwe stof	formule	kookpunt
methanol	CH_4O	mierezuur	CH_2O_2	101 ^0C
ethanol	C_2H_6O	azijnzuur	$C_2H_4O_2$	117.9 ^0C
propanol P	C_3H_8O	zuur P'	$C_3H_6O_2$	141.1 ^0C
propanol Q	C_3H_8O	aceton	C_3H_6O	56.1 ^0C

Opgave 21: Maak nu het verhaal voor de alkoholen af.

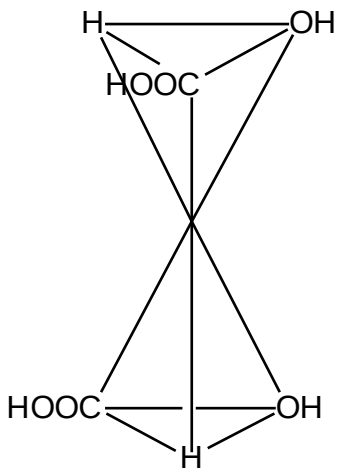
Nu hebben we nog de ethers A, F en G. Daarbij is wat ongelukkig, dat ze geen van drieën reactief zijn, en bij eventuele reactie sterk op elkaar lijken.
In zulke gevallen doen we meestal een intelligente gok, en bewijzen ons gelijk door middel van synthese: we maken de stoffen uit kleinere eenheden en kijken of de eigenschappen overeenkomen met die van de te onderzoeken stof.
Voor het geval van de ethers is er de mooie synthese van Williamson:
Maak van één van de koolstofstukjes een chloorverbinding, neem van het andere koolstofstukje een alkohol. Laat de alkohol reageren met natrium, en dan:



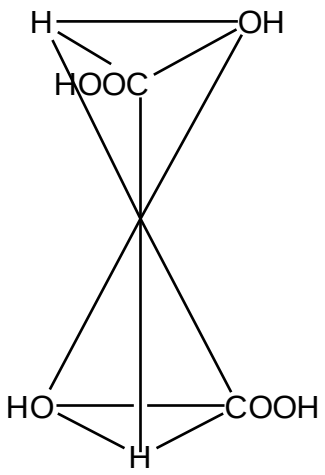
Als we genoeg van deze oefeningen hebben gedaan en over een voorraad aan goed gedocumenteerde formules beschikken, kunnen we moderne methoden als massaspectrometrie en NMR loslaten op een flink aantal stoffen die representatief zijn voor bepaalde groepen en combinaties van groepen. Dan pas kunnen we patronen zien en de schijnbare uitzonderingen toeschrijven aan fragmentatie (massaspectrometrie) of "shift" (NMR).

9. De ruimte in.

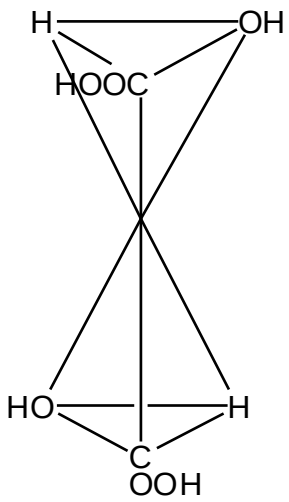
Het woord stereo-isomerie zegt heel mooi wat er in onze theorie aan de hand is: we hebben aan afbeelden van eigenschappen of van deeltjes in het platte vlak niet genoeg om alle voorkomende eigenschappen te beschrijven.
Het verhaal begint rond 1820 met Biot, die voor een aantal natuurlijke koolstofverbindingen vaststelde, dat ze het vlak van gepolariseerd licht draaien. In 1844 vond Mitscherlich, dat wijnsteenzuur optisch actief is, maar het isomere racemisch wijnsteenzuur niet.
Al voordat Pasteur in 1848 aan zijn onderzoek over natriumammoniumracemaat begon, was de aandacht gevallen op het feit, dat de twee optisch tegengestelde vormen van kwarts ook spiegelbeeldige kristallen hebben. Het bijzondere van Pasteur was, dat hij oplossingen van racemaat zo zorgvuldig liet uitkristalliseren, dat hij ook daar spiegelbeeldige kristallen vond: hij kon die ook sorteren. En oplossingen van deze soorten waren weer optisch actief. Een oplossing van gelijke gewichtsdelen van de beide soorten draaide het gepolariseerde licht weer niet. Pasteur maakte ook een vorm van wijnsteenzuur die in zich niet optisch actief is: mesowijnsteenzuur.
Deze resultaten waren voor Van ’t Hoff en LeBel in 1874 aanleiding om onafhankelijk van elkaar een ruimtelijke verklaring te geven. Overigens had al in 1867 Kekulé het tetraedermodel voor koolstof opgesteld.
De titel van Van ’t Hoff is treffend: "Voorstel tot Uitbreiding der …structuurformules in de ruimte".
Hij voegt ook tekeningen toe, en ik heb zelf in 1956 op de zolder van het oude organische lab in Leiden een doosje gevonden met de papieren tetraëdertjes die Van ’t Hoff bij zijn colleges zou hebben gebruikt. Ze zijn nu in het Boerhaavemuseum te Leiden.
Van ’t Hoff kon met zijn uitbreiding ook verklaren waarom de mesovorm van Pasteur niet optisch actief is: er is daar sprake van interne compensatie van het optisch effect van elk der beide asymmetrische centra door elkaar.



D-wijnsteenzuur



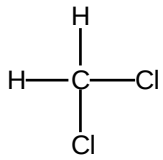
L-wijnsteenzuur

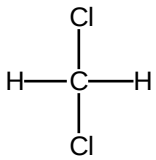


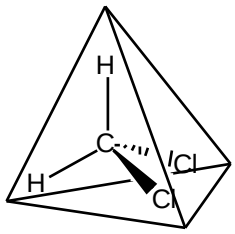
meso-wijnsteenzuur

Het is overigens mogelijk de ruimtelijke structuur veel eenvoudiger te introduceren.

Als we in het platte vlak blijven, moeten er twee isomeren bestaan van CH_2Cl_2 (zie figuren hieronder). Deze twee stoffen moeten ook verschillende eigenschappen hebben, bijvoorbeeld smelt- of kookpunt.
Er bestaat echter maar één zo'n stof, dus moeten de valenties van koolstof gelijkwaardig zijn.







10. Afsluiting.

Het is verleidelijk om na dit alles de verbinding te leggen met de modernere methoden voor structuurbepaling. Daarbij zouden dan in elk geval de spectroscopie van elektromagnetische golven moeten zijn, en de massaspectrometrie.
Hulpmiddelen zijn er tegenwoordig genoeg, zowel op Internet als in de vorm van CD-ROM. Eén voorbeeld: het makkelijk verkrijgbare "Spectroscopy for schools & Colleges" van de Royal Society for Chemistry, www.rsc.org.uk.

En weten we hoe structuurbepalingen aan DNA, RNA en eiwitten plaatsvinden?
Leerstof voor het VWO is dat niet, maar het is wel een uitdagende exercitie om daar achter te komen.