

Vwo docent bij een scheikundesectie van de UU

Docent: Tom Pot

Sectie: practicumorganisatie Scheikunde en de vakgroep Condensed Matter and Interfaces van de Universiteit Utrecht)

Periode: augustus 2010 – juli 2011

Voorwoord

Van augustus 2010 tot en met juli 2011 zijn vijf docenten voor één dag per week gedetacheerd geweest bij een vakgroep van de Bètafaculteit van de Universiteit Utrecht. Ik heb me gericht op het oprispen van de eigen praktische vaardigheden en het verzamelen, aanpassen en testen van proeven, die wel bij de lesstof van het vwo aansluiten, maar waarvoor op een middelbare school de instrumenten ontbreken of waarvoor de inrichting van de practicumruimte ontoereikend is. Het heeft geresulteerd in een verzameling proeven waar op een middelbare school goed aan kan worden begonnen. Vervolgens moeten de practica worden afgerond met een meting op de universiteit. De meeste proeven duren langer dan een blokkuur op school en ze zijn daardoor vooral geschikt voor Eigen eXperimenteel Onderzoek (EXO) of als basis voor een profielwerkstuk (PWS). Een enkele proef is geschikt als klassikaal practicum. In dit verslag zijn alleen de proeven beschreven en zijn de meetresultaten niet bijgevoegd.

Dankwoord

Mijn dank voor de prettige en leerzame periode op de UU gaat in de eerste plaats uit naar Kees van Walree. Daarnaast ben ik regelmatig op het goede spoor gezet en met praktische zaken geholpen door Stephan Jonker, Vera Kaats, Paul Peijzel, Jan Ebskamp, KoTilman, Stef de Ridder en Iris Caris. De contacten met collega-docenten Coen, Roelof, René en Kees-Jan waren schaars, maar opbouwend en in de toekomst kunnen we profiteren van het netwerk dat is ontstaan. Met de universiteit zijn na een jaar bijspijkeren in de chemie contacten ontstaan die de organisatorische veranderingen van de universiteit zouden moeten weerstaan. Het is voor mij als docent bijzonder waardevol om goede leerlingen echt metingen te laten doen met instrumenten (IR, NMR, MS, GC) die in de lesstof van het voortgezet onderwijs voorkomen. Ik hoop dat de universiteit deze leerlingen verwelkomt.

Inhoud

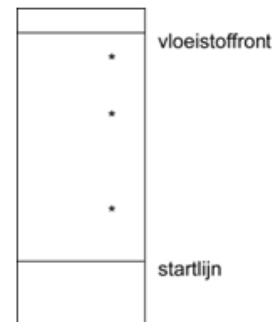
1. Dünnelaagchromatografie van vier aminozuren
2. Extractie en chromatografie van anthocyaninen in hibiscus
3. Colorimetrie van anthocyaninen
4. Kolomchromatografie van kleurstoffen in limonade
5. Spectrometrie aan kleurstoffen in limonade
6. Omesteren en analyse van triglyceriden in plantaardige olie en ei
7. Biodiesel: omesteren van triglyceriden in plantaardige olie
8. Stoomdestillatie van eugenol uit kruidnagelen
9. Infraroodspectroscopie van trans- en cis-vetzuren in vet uit de supermarkt
10. Construeren van en meten aan de Grätzel-cel
11. Synthese van polymelkzuur
12. Meer experimenten (niet uitgevoerd)

1. Dunnelaagchromatografie van vier aminozuren

Sommige opgaven op het vwo lijken meer bedoeld om na te gaan of leerlingen de regels hebben geleerd, dan om te leren wat er in werkelijkheid gebeurt. Een voorbeeld hiervan is de onderstaande opgave (zie kader) waarin gesuggereerd wordt dat een mengsel van aminozuren goed gescheiden kan worden met papierchromatografie. Het principe van chromatografie en de relatie tussen structuur en eigenschappen van moleculen komt daarin tot zijn recht, maar de praktijk is anders.

Opgave II Chromatografie

Aminozuren kunnen gescheiden worden door papierchromatografie. Papier bestaat vooral uit cellulose. Aan de cellulose is altijd een laagje water geadsorbeerd, zodat papier te beschouwen is als een sterk polaire stof. Als loopvloeistof wordt een mengsel van ethanol en ammonia gebruikt. Ethanol is hierin de minst polaire stof. Deze loopvloeistof is veel minder polair dan het papier. Een mengsel van alanine, leucine en asparaginezuur wordt op deze manier gescheiden. Het resultaat is weergegeven in onderstaand diagram:



Uit de formules van de aminozuren kun je het polaire karakter van de stoffen afleiden. De formules kun je vinden in Binas tabel 67C.

3p - 5 Leg uit welk van deze drie aminozuren bij deze scheiding de bovenste vlek geeft.

2p - 6 Bereken de R_f -waarde van dit aminozuur.

De verdelingsconstante is gedefinieerd als $K_v = [X]_s / [X]_m$.

2p - 7 Beredeneer hoe K_v voor asparaginezuur verandert, als het gehalte ethanol in de loopvloeistof wordt vergroot.

2p - 8 Beredeneer hoe de R_f -waarde van asparaginezuur verandert als het gehalte ethanol in de loopvloeistof wordt vergroot.

Antwoordmodel

5 maximumscore 3

De stationaire fase is zeer polair en de loopvloeistof is minder polair. De minst polaire stof komt dus het hoogst. Dit is leucine.

– de loopvloeistof is minder polair dan de stationaire fase: 1p

– de minst polaire stof komt dus het hoogst: 1p

– dit is dus leucine: 1p

6 maximumscore 2

R_f -waarde is afgelegde afstand / afstand vloeistoffront = $4,3/5,7 = 0,75$

– gebruik van juiste formule voor de R_f -waarde: 1p

– juiste getallen in de berekening gebruikt: 1p

7 maximumscore 2

Als er meer ethanol in de loopvloeistof zit wordt deze minder polair. Asparaginezuur hecht dan nog beter/lost minder op, dus $[X]_s/[X]_m$ wordt nog groter.

– de loopvloeistof wordt minder polair: 1p

– K_v van een polaire stof wordt dus groter: 1p

8 maximumscore 2

Hoe groter K_v , hoe kleiner de R_f -waarde, dus kleiner.

Een mengsel van de aminozuren leucine, alanine, lysine en asparaginezuur is op verschillende manieren geprobeerd te scheiden. Bij papierchromatografie komen de aminozuren nauwelijks van hun plaats of ontstaan slechts twee vlekjes op het chromatogram. De aminozuren lopen niet mee in mengsels van ethylacetaat en ethanol en lopen allemaal en in vrijwel gelijke mate mee met mengsels van ethanol en ammonia, met water of met citroenzuurbuffer.

Dunnelaagchromatografie geeft een iets beter resultaat dan papierchromatografie en dan blijkt pas dat de scheiding afhankelijk is van de pH van het loopmiddel.

Met een citroenzuurbuffer van pH=3 worden als R_f -waarden gevonden:

$$R_{f \text{ asp}} = \frac{50}{70} \text{ tot } \frac{65}{70} = 0,7 \text{ tot } 0,9 \text{ (langwerpige vlek, pH=3)}$$

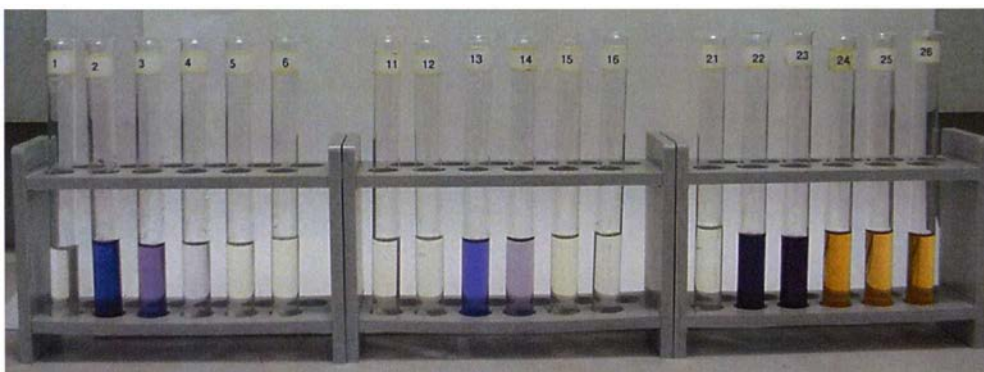
$$R_{f \text{ leu}} = \frac{40}{66} \text{ tot } \frac{60}{66} = 0,6 \text{ tot } 0,9 \text{ (langwerpige vlek, pH=3)}$$

$$R_{f \text{ asp}} = \frac{48}{67} \text{ tot } \frac{63}{67} = 0,7 \text{ tot } 0,9 \text{ (langwerpige vlek, pH=3)}$$

Bij pH=12 gaat leucine het meest en lysine het minst mee met de loopvloeistof. De aminozuren waaieren echter uit en silicagel/kieselgoer valt uiteen als de pH boven de 9 komt.

Het scheiden van het mengsel van asparaginezuur, leucine en lysine met behulp van dunnelaagchromatografie door na de eerste keer het chromatogram te drogen, daarna te kantelen en vervolgens een loopmiddel met hogere pH te nemen, leidt nog steeds tot onvoldoende scheiding.

Kolomchromatografie is de aangewezen manier om een mengsel van aminozuren te scheiden. Een kolom met ionenwisselaar Dowex W50-X8 en het opbrengen van opeenvolgende citroenzuurbuffers (eerst pH=3,6 en dan pH=5,6) en tenslotte natronloog (pH=13) als loopmiddel geven een goede scheiding. Onderaan de kolom worden fracties opgevangen in reageerbuizen en wordt ninhydrine-reagens toegevoegd (verwarmen). Vroege, middel en late fracties verkleuren wel na toevoegen van het reagens en fracties uit tussenliggende reageerbuisjes verkleuren niet na toevoegen van het ninhydrine-reagens.



Afbeelding: gekleurde fracties van kolomchromatografie van aminozuren na reactie met ninhydrine-reagens (foto afkomstig van Stephan Jonker, de proef van Tom Pot gaf een overeenkomstig resultaat).

2. Extractie en chromatografie van anthocyanen in hibiscus

Veel planten zijn rood of blauw gekleurd door anthocyanen (ook wel anthocyaninen genoemd). Het zijn bladpigmenten die goed oplossen in water en vanwege de rode kleur als E163 worden toegevoegd aan levensmiddelen (zie <http://www.food-info.net/nl/e/e163.htm>).

Er is geprobeerd om een mengsel van anthocyanen door middel van kolomchromatografie te scheiden en de NMR- en IR-spectra van één van de kolomfracties anthocyanen te interpreteren.

Van ca. 6 gram gedroogde hibiscusbladeren is een extract gemaakt. Hiertoe zijn de bladeren ruim een uur in 30 mL ethanol gelegd. Vervolgens is gefiltreerd en is het filtraat bij ca. 50 °C ingedampt. De verkregen stof is een kleverige pasta en geen droog poeder. De stof is opnieuw opgelost in ethanol en hieraan is magnesiumsulfaat toegevoegd. Het is weer gefiltreerd en het filtraat is weer ingedampt tot het bijna droog was.

Van het geconcentreerde filtraat zijn vijf druppels op een kolom gevuld met silicagel gebracht. Als loopmiddel is een mengsel van 1-propanol : demiwater = 2 : 1 gebruikt. Er trad scheiding op van rode en blauwe pigmenten. De blauwe kleurstoffen bleven bovenin de kolom aan het silicagel zitten en de blauwe stoffen gingen mee met het water. Het is achteraf niet gelukt om de blauwe stoffen nog van de silicagel af te krijgen. De blauwe anthocyanen hechten beter aan silicagel dan dat ze oplossen in ethanol of water.

De rest van het geconcentreerde filtraat is gedurende 14 dagen in een exsiccator geplaatst. Een etmaal is mogelijk lang genoeg, maar door omstandigheden is het twee weken in de exsiccator blijven staan.

Het resultaat was 0,12 gram fijn droog rood poeder. Het IR-spectrum ervan liet vrij veel zwakke pieken zien, zodat besloten is om het rode poeder te zuiveren door adsorptie van de blauwe pigmenten aan silicagel. Ongeveer 0,05 gram van het droge rode poeder werd opgelost in ca. 20 mL demiwater en hieraan werden enkele grammen silicagel toegevoegd. De rode pigmenten bleven in oplossing en de blauwe stoffen hechtten aan de silicagel. De silicagel is afgefiltreerd en nagespoeld met ca. 30 mL demiwater. Tenslotte is het filtraat ingedampt op 50 °C tot het bijna droog was en vervolgens weer gedroogd in een exsiccator.

Het IR-spectrum van het gezuiverde extract was beter (bevatte geen zwakke banden meer), maar het blijft lastig om bindingen en groepen aan absorptiepieken te kunnen toewijzen. Het spectrum staat op de volgende pagina afgebeeld, met daarboven de algemene structuurformule van anthocyanen.

Mijn inschatting is dat leerlingen het spectrum, na al het werk om de rode kleurstof vrij zuiver in handen gekregen te hebben, vinden tegenvallen. Er is gezocht naar een mengsel dat goed kan worden gescheiden en waarvan minstens één van de afgescheiden stoffen een infraroodspectrum geeft dat duidelijkere banden laat zien. Dit is gelukt met een mengsel van kleurstoffen in aanmaaklimonade en scheiding door middel van kolomchromatografie, zie hiervoor hoofdstukken 4 en 5 in dit verslag.

Algemene structuurformule van anthocyanidine en anthocyanen

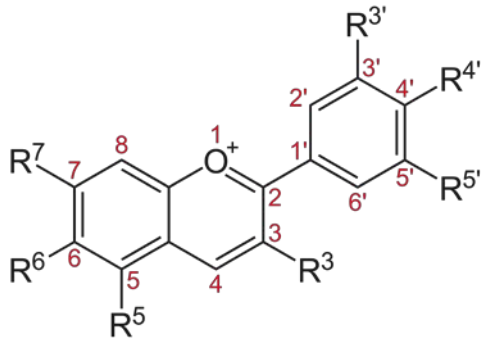
Anthocyanidine: $R = H, OH$ of OCH_3

Anthocyanen: minstens één R is glucose

(bronnen:

<http://en.wikipedia.org/wiki/Anthocyanin>,

<http://nl.wikipedia.org/wiki/Anthocyaan>)



Informatie over anthocyanen (anthocyaniden) als kleurstof voor levensmiddelen

(bron: <http://www.evmi.nl/e-nummers/59/E163/>)

E163 : Anthocyaninen

Rubriek Eigenschappen

Kleurstof (E100-E200)
Rood-paarse kleurstoffen, instabiele kleurstoffen. Licht vervaagt de kleur. Bij lage pH zijn de kleuren roder en intenser, bij hogere pH blauwer en vager.

Producten

Bessensap, bramensap e.d., vla, pudding, (instant) puddingpoeder, instant mousse, jelly-poeder, frisdranken, (vruchten)limonadesiropen.

Meer informatie

Herkomst:

Komen voor als glycosiden in planten.

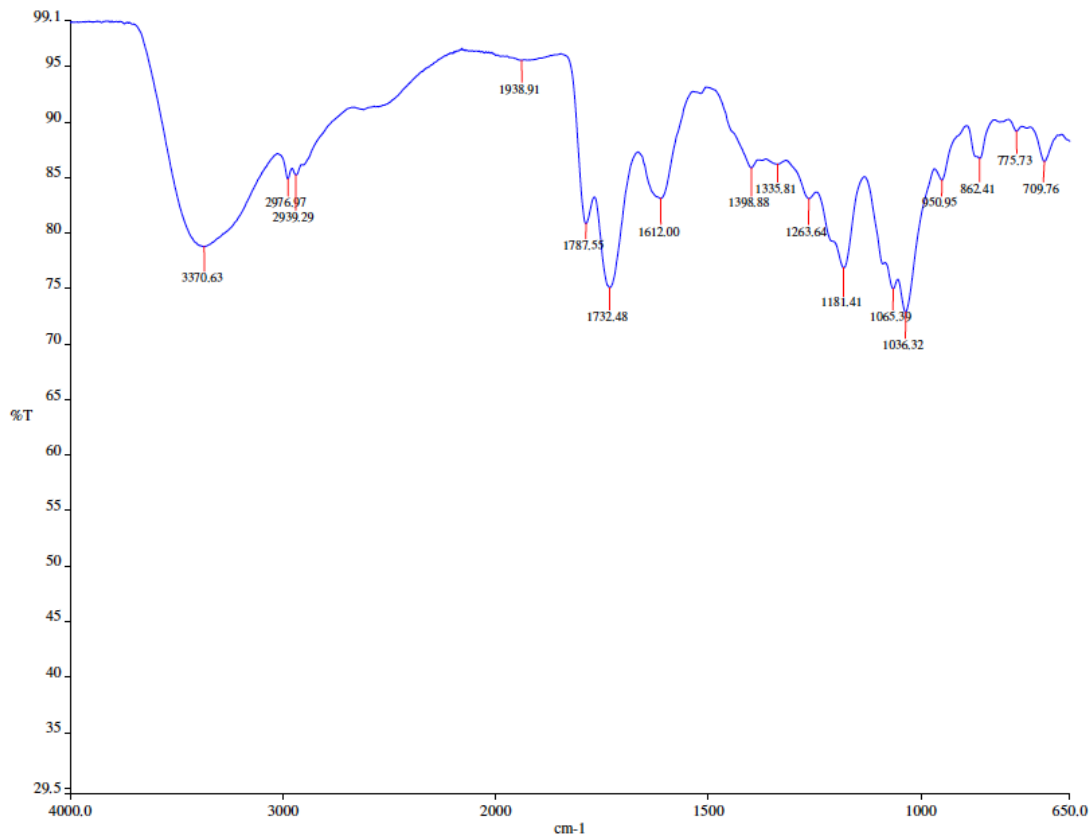
ADI (Aanvaardbare dagelijkse inname)

(JEFCA):

Tot 2,5 mg/kg lichaamsgewicht.

Infraroodspectrum van gezuiverd en gedroogd extract van hibiscusbladeren

(gemeten met Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer)



c:\pel_data\spectra\anthocyaninen 2 tom pot.001

3. Colorimetrie van anthocyanen

Extracten van hibiscusbladeren zijn met een spectrofotometer onderzocht. Een extract ("thee") kleurt lichtrood als ethanol of water wordt gebruikt. Dit verandert naar donkerrood als de pH wordt verlaagd en naar blauw als de pH wordt verhoogd. Er zijn absorptiepieken rond 520 nm en 200 nm, afhankelijk van de pH, zoals blijkt uit de spectra op de volgende pagina.

De concentratie anthocyanen in een extract zou gemeten kunnen worden, mits anthocyanen als zuivere stof beschikbaar zijn om als standaard te kunnen dienen. In de catalogi van Aldrich, Merck, Fluka, Sigma en Alfa Aesar komen anthocyaan en anthocyanine niet voor. Het wordt als voedseladditief E163 gebruikt en zou daardoor in de levensmiddelenindustrie wel verkrijgbaar moeten zijn.

De fotometrische bepaling van anthocyanen in een plantenextract heeft enkele bezwaren:

- het gaat vrijwel altijd om een mengsel van anthocyanen,
- andere stoffen in planten kunnen ook worden geëxtraheerd en licht absorberen,
- andere planten dan hibiscus bevatten andere anthocyanen in andere verhoudingen.

Mogelijke vervolgprouven zijn niet betrouwbaar:

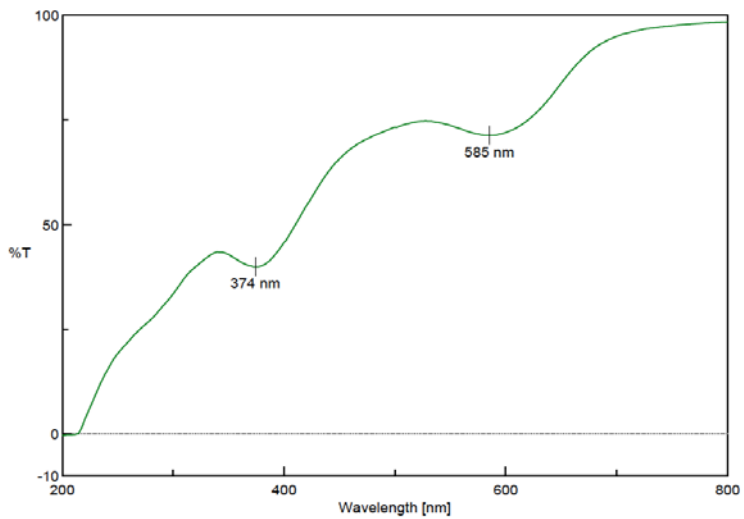
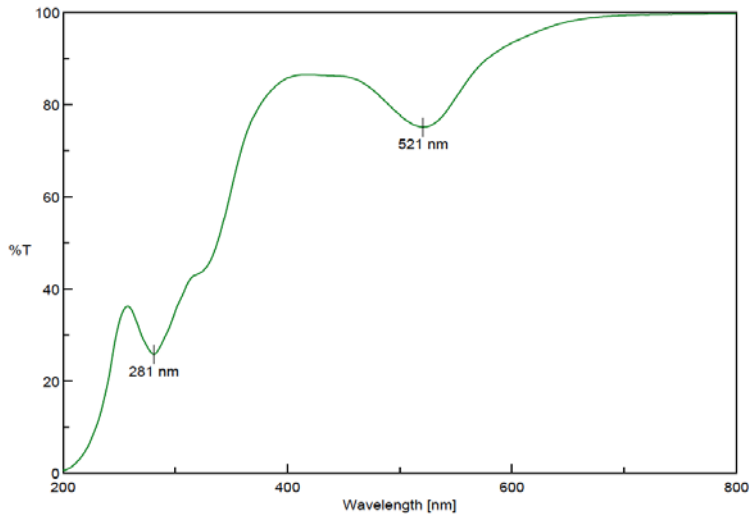
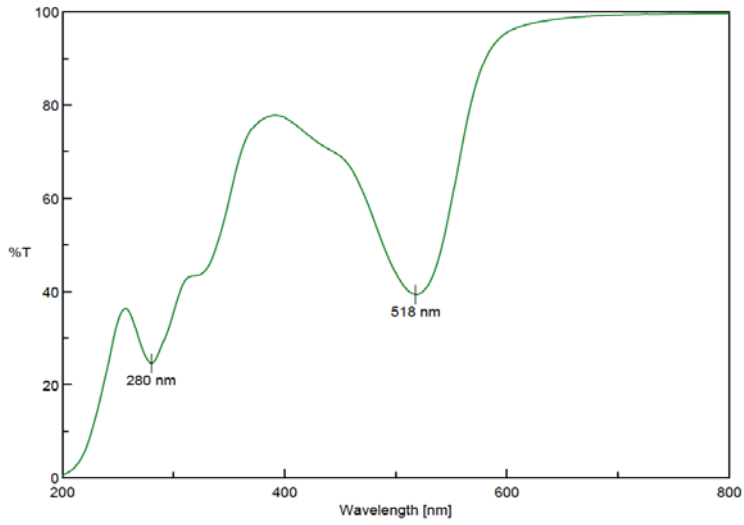
- de concentratie sulfiet in witte wijn zou meetbaar moeten zijn doordat anthocyanen met sulfiet reageren. De afname van anthocyanen zou daardoor evenredig zijn met de hoeveelheid sulfiet die aanwezig is geweest. Bij de concentraties sulfiet die in wijn voorkomen, blijkt de afname van de absorptie door anthocyanen uiterst gering te zijn: slechts enkele procenten verschil in absorbance tussen oplossingen in water van alleen anthocyanen en anthocyanen met sulfiet (10 mg/L).
- literatuur wijst ook op de onbetrouwbaarheid van colorimetrische bepalingen van anthocyanen (*J. Tabart e.a., Evaluation of spectrophotometric methods for antioxidant compound measurement in relation to total antioxidant capacity in beverages, Food Science, volume 120, issue 2, p.607-614, mei 2011*).

Om bovenstaande redenen is afgezien van analyses met behulp van anthocyanen.

Het is op een middelbare school wel mogelijk om plantenbladeren te extraheren en verband te leggen tussen structuurformule en pH, en vervolgens dat een verandering van de molecuulstructuur door protonering of de-protonering de absorptie van fotonen met resp. lagere dan wel hogere frequentie tot gevolg heeft.

Spectra van extract van hibiscus (anthocyaninen in water)

(bij pH=2, pH=7 en pH=12 (van boven naar onder), spectrofotometer Jasco V-630)



4. Kolomchromatografie van kleurstoffen in limonade

De oploslimonade “Kool-Aid”, groen, bevat een gele en een blauwe kleurstof die door middel van kolomchromatografie zijn te scheiden. Dit is gedaan volgens een voorschrift van “Staalmeesters” (<http://www.chromatografie.net/>).

Staalmeesters verkoopt gepakte kolommen en toebehoren voor kolomchromatografie in het onderwijs en levert daar goede voorschriften bij. Sinds kort levert het bedrijf het met “Kool-Aid” vergelijkbare “Flavor-Aid” bij hun lespakketten.

Een kolommetje van enkele centimeters lang dat gepakt is met ... wordt klaargemaakt voor gebruik door er met een injectiespuit water over te persen. Vervolgens wordt de groene limonade op dezelfde wijze, met injectiespuit, op de kolom gebracht. Er is dan al direct enige scheiding zichtbaar, maar de meeste kleurstof blijft bovenin de kolom zitten. Hierna wordt met de injectiespuit een oplossing bestaande uit 10% ethanol en 90% water door de kolom geperst en onder de kolom wordt een geel extract opgevangen. Daarna wordt met 40% ethanol (en 60% water) ook de blauwe kleurstof van de kolom verwijderd en opgevangen. De kolommen worden nagespoeld met water en zijn daarna klaar voor een volgend gebruik.

De gele kleurstof is voedingsadditief E102, tartrazine, en ook bekend als *yellow 5*. Na indampen van het extract en drogen in een exsiccator ziet het er oranje-geel uit.

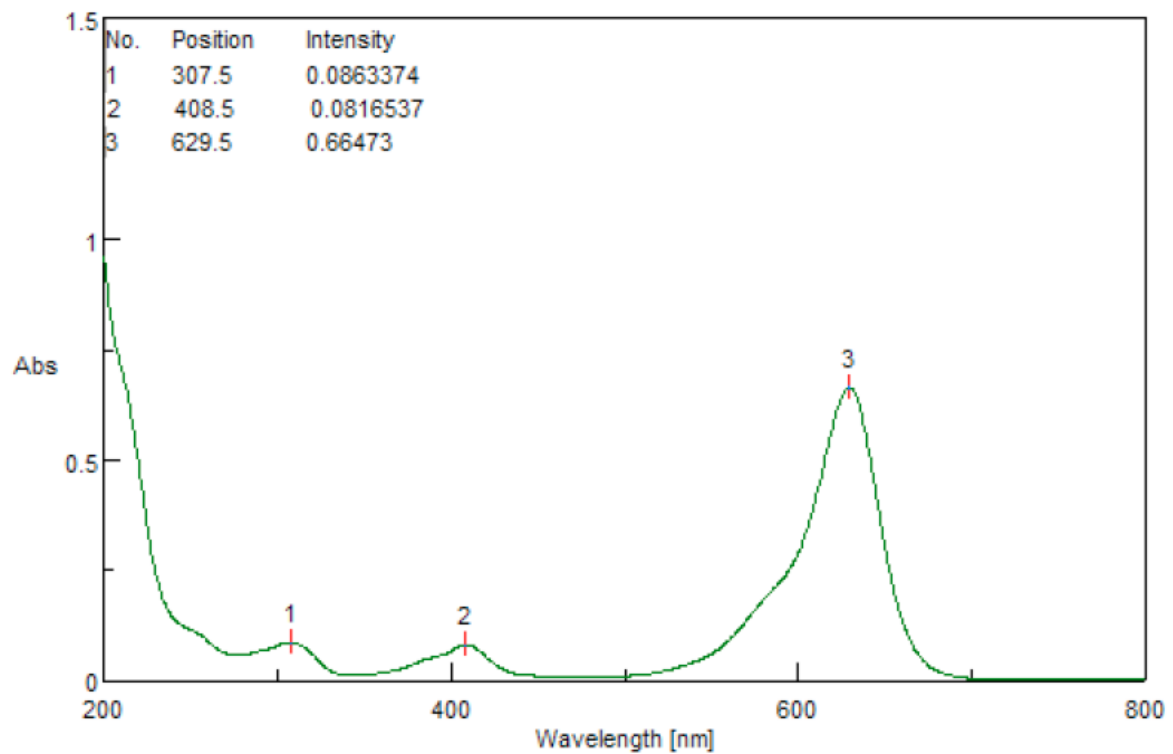
De blauwe kleurstof is voedingsadditief E133, *brilliant blue FCF*, en heeft vele namen waaronder *blue no. 1*. Deze blauwe kleurstof ziet er na indampen en drogen in een exsiccator rood-blauw uit. Zowel de gele als de blauwe kleurstof zijn synthetisch.

Overigens aardig om te weten: Kool-Aid is één van de eerste oploslimonades geweest en stamt al uit 1927 (bron: <http://en.wikipedia.org/wiki/Kool-Aid>). Luguber is verder dat “*drinking the Kool-Aid*” een gezegde is dat aangeeft dat iemand iets blind, volgzaam aanneemt. Het gezegde zou ontstaan zijn na de dood van 909 leden van de sekte *Peoples Temple* in Jonestown, Guyana, in 1978. Zij hebben zich vergiftigd of zijn gedwongen om zich te vergiftigen, door oploslimonade te drinken waaraan cyanide was toegevoegd (bron: http://en.wikipedia.org/wiki/Drinking_the_Kool-Aid). Het is twijfelachtig of de betreffende oploslimonade Kool-Aid is geweest.

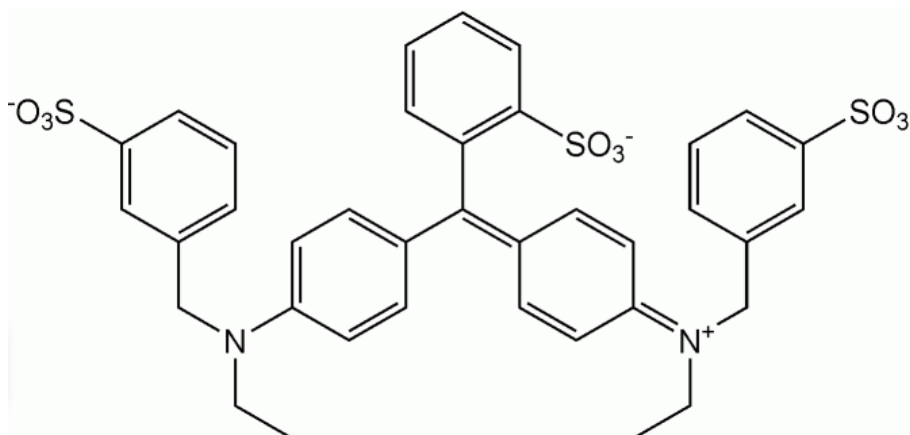
5. Spectrometrie aan kleurstoffen in limonade

Van de oranje-gele en blauwe kleurstoffen die met kolomchromatografie zijn verkregen (zie het hoofdstuk 4), zijn IR- en UV/vis-spectra opgenomen.

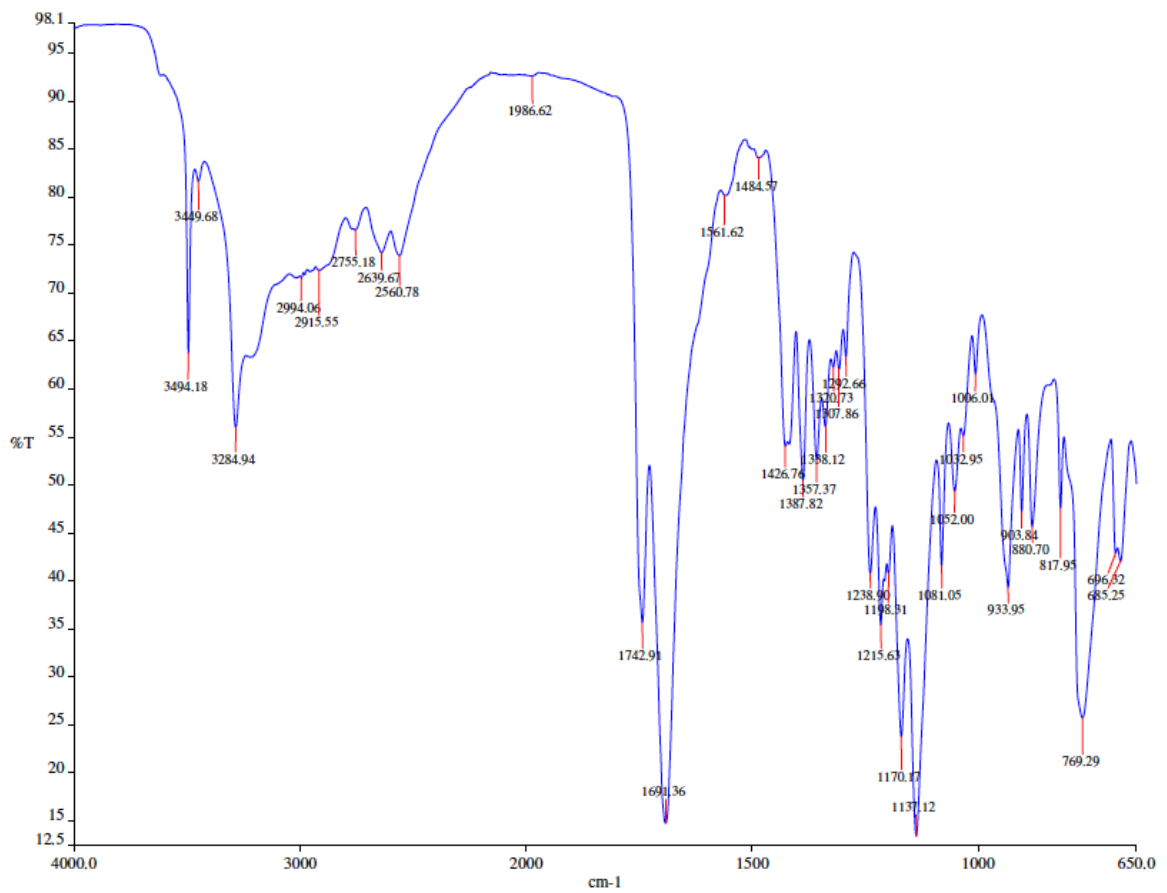
Infraroodspectrum van blauwe kleurstof E133 uit groene limonade "Kool-Aid"
(gemeten met Jasco V-630)



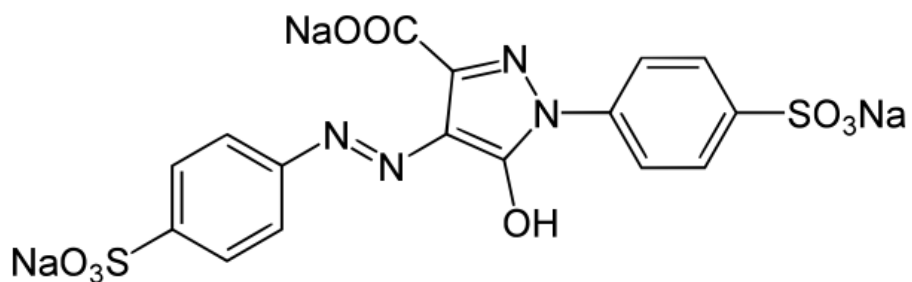
Structuurformule van blauwe kleurstof E133 uit groene limonade "Kool-Aid"
(bron: http://en.wikipedia.org/wiki/Brilliant_Blue_FCF)



Infraroodspectrum van oranje-gele kleurstof E102 uit groene limonade "Kool-Aid"
(gemeten met Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer)



Structuurformule van oranje-gele kleurstof E102 uit groene limonade "Kool-Aid"
(bron: <http://nl.wikipedia.org/wiki/Tartrazine>)



6. Omesteren en analyse van triglyceriden in plantaardige olie en ei

In levende wezens komen triglyceriden en fosfolipiden voor. Het is met gaschromatografie mogelijk om na te gaan welke vetzuren deel uitmaken van de triglyceriden en fosfolipiden. Hiervoor moeten deze stoffen eerst worden omgeësterd, de triglyceriden en fosfolipiden zullen eerder ontleden dan verdampen en de kookpunten van de vetzuren zijn hoger dan de methylesters die uit deze vetzuren ontstaan (bijvoorbeeld: de kookpunten van oliezuur en methyloleaat zijn resp. 360 °C en 219 °C).

Een voorschrift om snel en eenvoudig om te esteren is als bijlage toegevoegd (het bevat ook opgaven voor vwo-leerlingen). Het voorschrift is toegepast op diverse plantaardige oliën en het eigeel van een kippenei. De omestering kan op school plaatsvinden en de analyse met behulp van gaschromatografie zou op de universiteit kunnen gebeuren. De pieken van de chromatogrammen zijn aan esters en daarmee aan vetzuren in de olie of het eigeel, met behulp van het chromatogram van een mengsel met bekende methylestervetzuren, toe te wijzen.

De resultaten van de analyse door middel van gaschromatografie zijn heel geschikt om met leerlingen te praten over de relatie tussen kookpunt, molecuulstructuur en molecuulmassa.

Naast plantaardige olie en eigeel zou ook chocola kunnen worden onderzocht.

7. Biodiesel: omesteren van triglyceriden in plantaardige olie

Het maken van biodiesel volgens de bijlage “Biodiesel proefvoorschrift” wordt op de middelbare school uitgevoerd als een zogeheten EXO (“Eigen eXperimenteel Onderzoek”). Een tweetal leerlingen is dan onder leiding buiten het lokaal en onder toezicht van een TOA bezig met een bijzonder practicum. De leerlingen krijgen het voorschrift en het glaswerk wordt klaargezet. Het tweetal bouwt eerst de opstelling en verwarmt een kleine hoeveelheid water of ethanol om te oefenen met het glaswerk. Pas daarna wordt biodiesel gemaakt (de opstelling wordt grondig gedroogd).

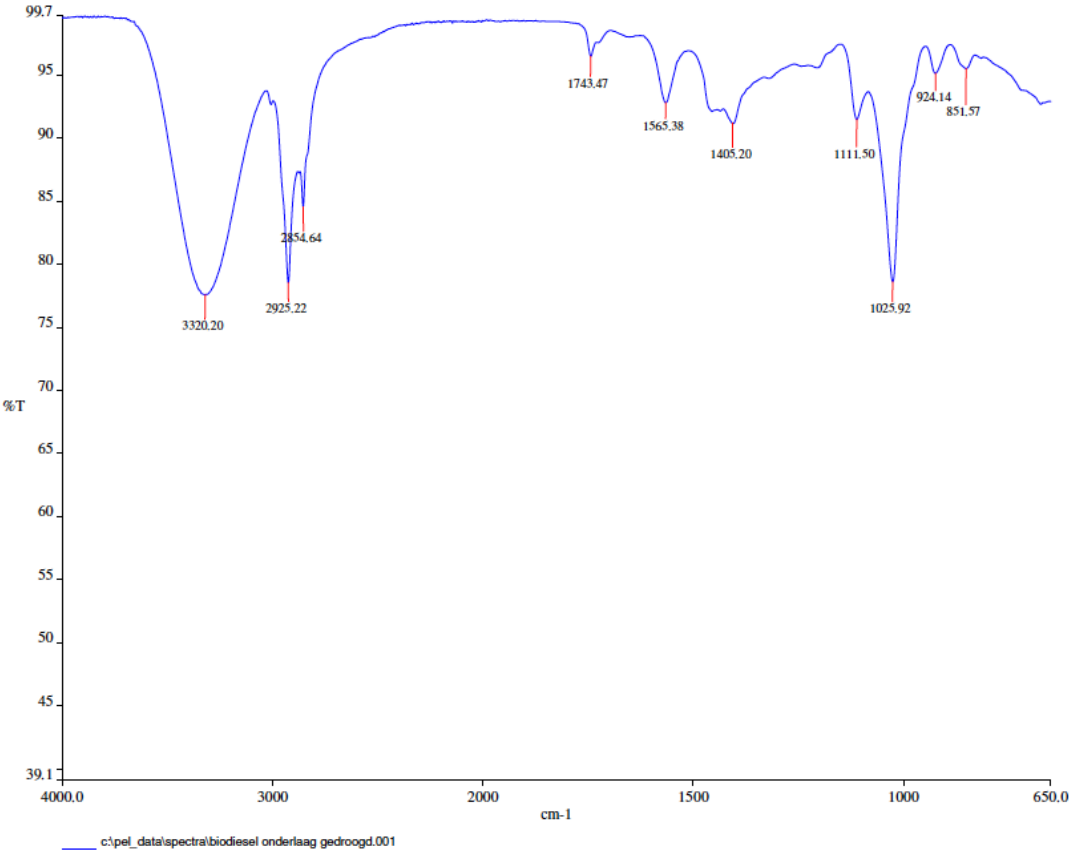
De biobrandstof wordt minstens twee maal gemaakt. Eén keer uit een olie met meervoudig onverzadigde vetzuren en één keer uit een plantaardige olie met glyceryltri-esters met palmitaatgroepen. Vanuit de bereiding gezien is zonnebloem- of arachideolie net zo geschikt als koolzaadolie, maar koolzaadolie wordt in Nederland verbouwd voor biodiesel en verdient vanwege de context de voorkeur. Het is te koop in natuurvoedingswinkels.

Biodiesel met palmitaatgroepen zal al bij kamertemperatuur een vaste stof bevatten en dat is heel nadelig voor de verbranding in een dieselmotor. Het wel of niet ontstaan van een vaste stof is goed zichtbaar en dit wordt gekoppeld aan een aantoningstest (practicum) voor onverzadigde koolwaterstoffen en de zelfontbranding (theorie) door hoge druk in de dieselmotor.

Leerlingen zouden hun eigen biodiesel kunnen testen in een motortje voor modelbouw, maar de meeste van dit soort motortjes werken op brandstofmengsels met lage kookpunten en zijn niet ontworpen voor dieselachtige brandstoffen (zie bijvoorbeeld de website van een grote fabrikant van dit soort motortjes, <http://www.supertigre.com/faq/faq-q663.html>).

Nader onderzoek aan de producten kan niet op school. De universiteit biedt wel mogelijkheden, bijvoorbeeld om een infraroodspectrum op te nemen. Als alle leerlingen met scheikunde een biodiesel op de school maken en enkele leerlingen deze stoffen op de universiteit gaan meten, kan vervolgens iedere leerling zijn of haar spectrum analyseren op karakteristieke bindingen en groepen.

Onderlaag biodiesel uit koolzaadolie (bruine vloeistof, gedroogd met magnesiumsulfaat en daarna gefiltreerd) (gemeten met Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer)



8. Stoomdestillatie van eugenol uit kruidnagelen

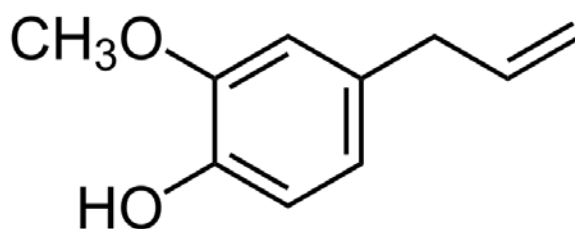
Uit 12 gram kruidnagelen (een doosje uit de supermarkt) is 0,8 gram eugenol verkregen door middel van stoomdestillatie. Het aantal extractiestappen is gehalveerd en terug gebracht tot vier. Als organisch extractiemiddel is petroleumether gebruikt omdat het minder stinkt en minder schadelijk is dan het dichloormethaan dat nog in menig *textbook* staat voorgescreven. Het aangepaste voorschrift is achterin dit verslag als bijlage toegevoegd.

Eugenol kookt bij 253 °C of 256 °C (resp. bronnen: <http://nl.wikipedia.org/wiki/Eugenol> en <http://en.wikipedia.org/wiki/Eugenol>). Het NIST webbook vermeld 526 K als kookpunt en dat komt overeen met 253 °C. Het is daardoor een stof die uit zichzelf nauwelijks verdampen zal bij het kookpunt van water, maar het komt wel met de waterdamp mee.

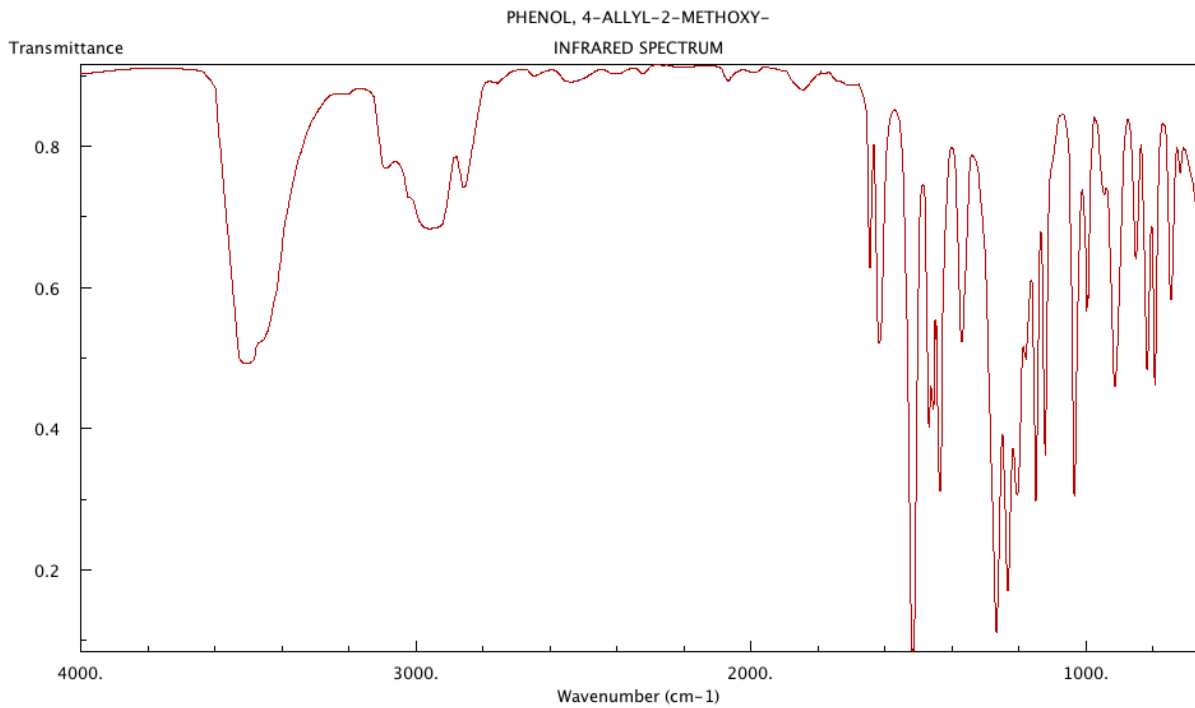
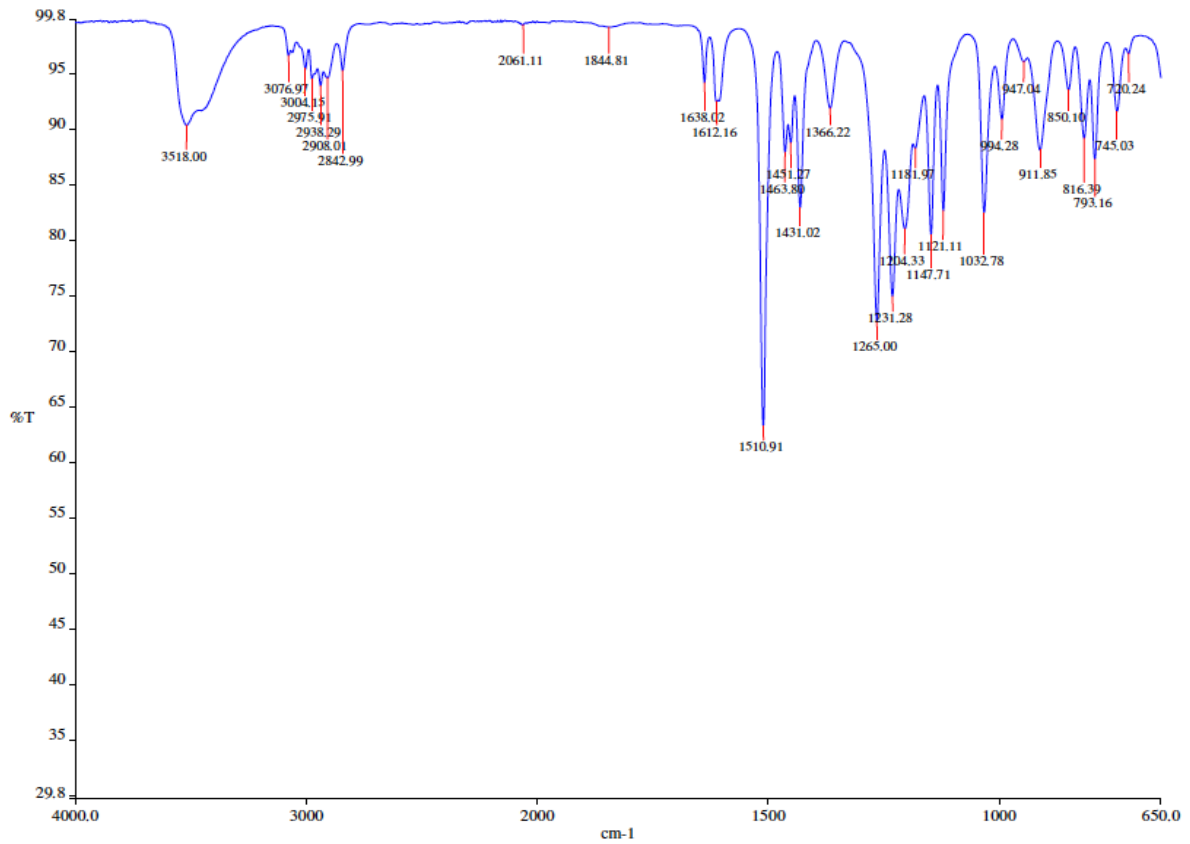
De codestillatie van eugenol en water berust met name op het verschijnsel dat het aantal mol van stoffen in de dampfase evenredig is met hun dampdrukken. In het geval van water en eugenol zijn hun respectievelijke dampdrukken bij benadering 1 en 0,004 bar (iets minder, want het vloeistofmengsel zal koken als de gezamenlijke dampdrukken 1 bar zullen zijn). Hoewel de dampdruk van eugenol laag is, zal, als er bijvoorbeeld 250 mL water ofwel bijna 14 mol water is over gedestilleerd, er $0,004 \times 14 = 0,06$ mol eugenol ofwel 9 gram eugenol mee gedestilleerd zijn (uit 12 gram kruidnagelen, aangenomen dat er zoveel en geen andere verdampbare stof in kruidnagelen zit). Een lage dampdruk alleen is zodoende geen belemmering om een stof middels extractie en destillatie te verkrijgen. (bron dampdruk eugenol: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C97530&Units=SI>)

Structuurformule van eugenol

(bron: <http://nl.wikipedia.org/wiki/Eugenol>)

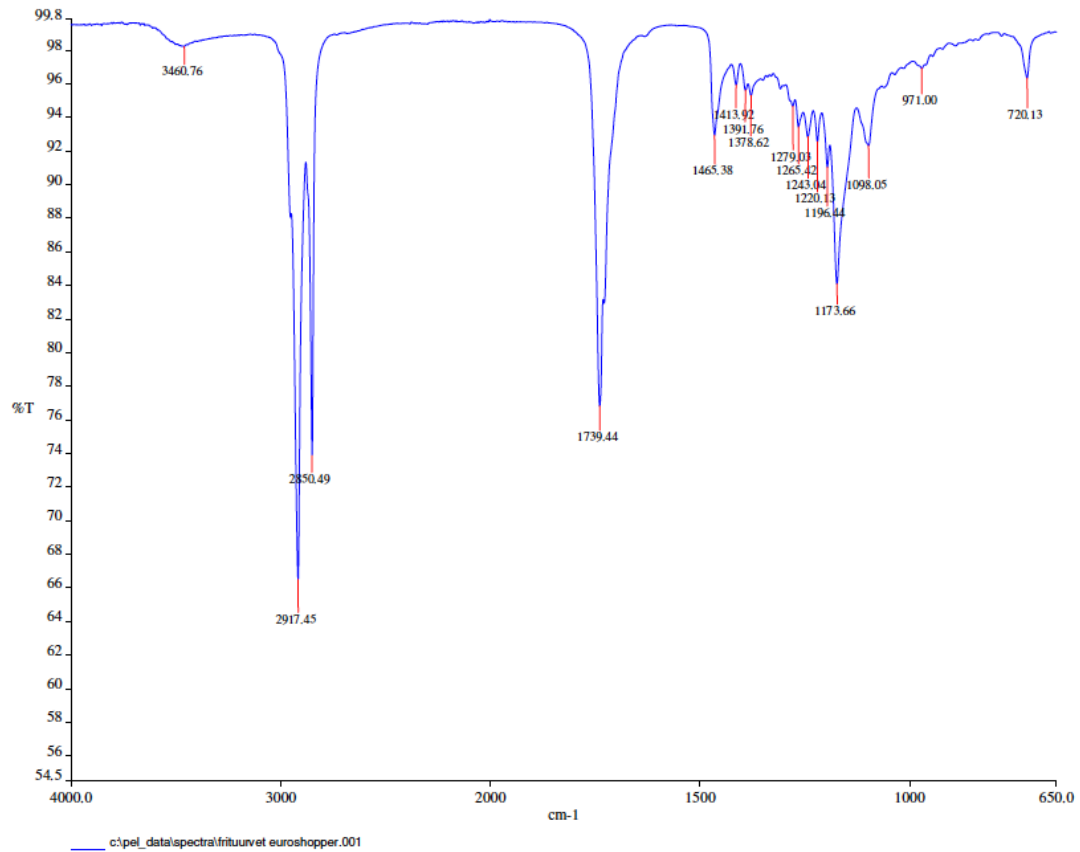


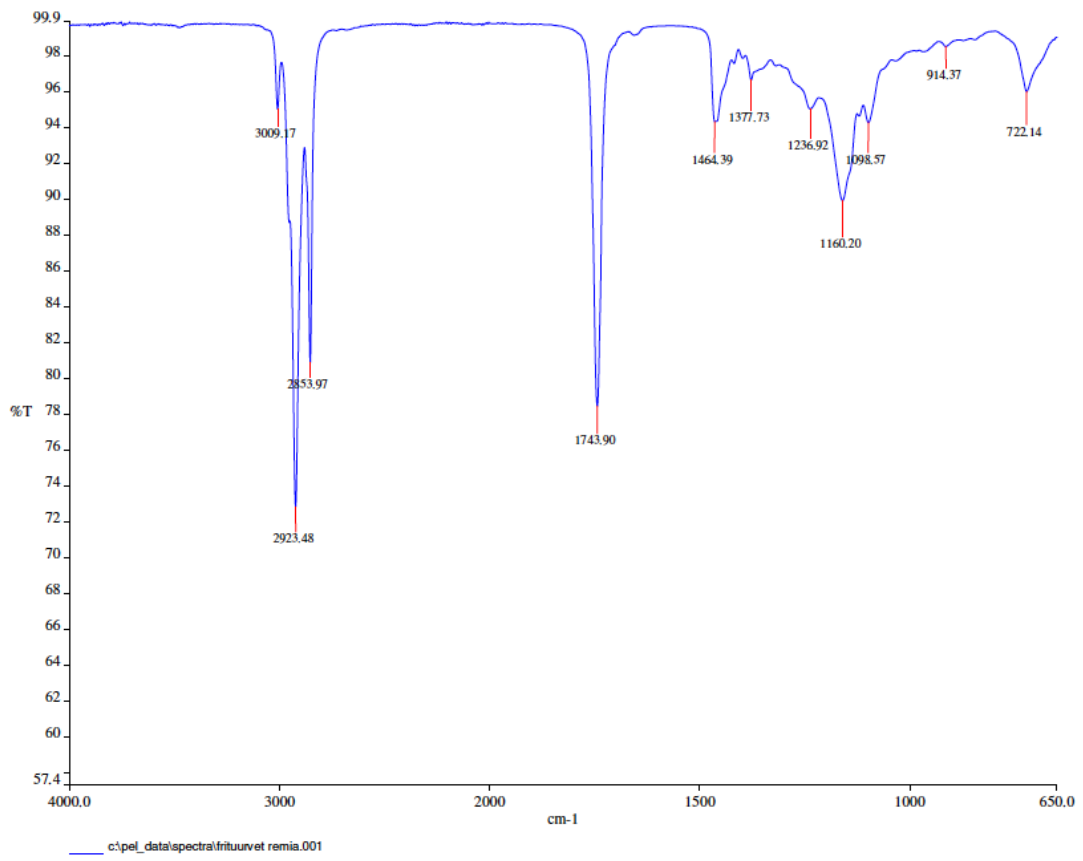
Infraroodspectra van eugenol (boven zelf gewonnen en gemeten met Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, onder uit NIST webbook:
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C97530&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>)



9. Infraroodspectroscopie van trans- en cis-vetzuren in vet uit de supermarkt

Euroshopper frituurvet en Remia frituurvet (gemeten met Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer)

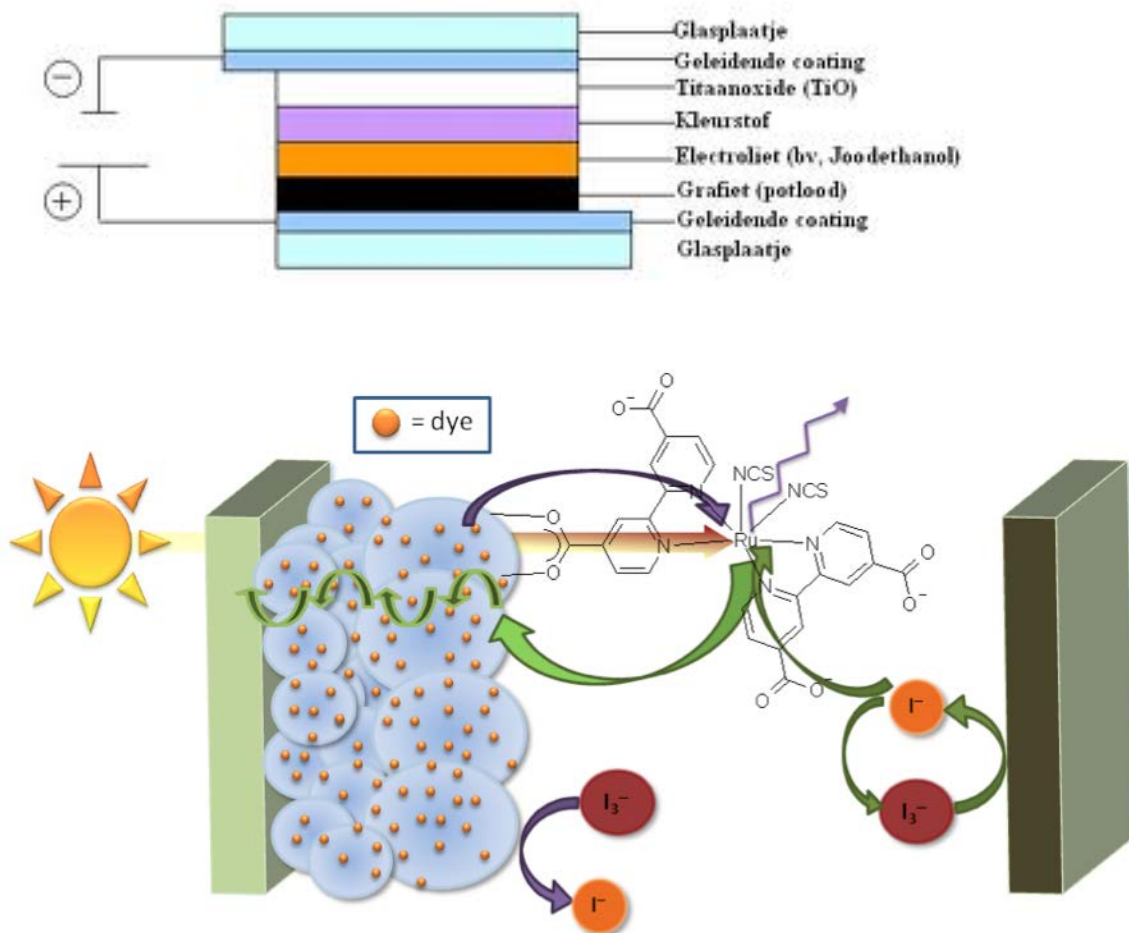




10. Construeren van en meten aan de Grätzel-cel

De Grätzelcel is een zonnecel, genoemd naar de Zwitserse hoogleraar vaste stof chemie Michael Grätzel en werkt met een natuurlijke kleurstof. In de kleurstofmoleculen worden elektronen door licht aangeslagen en nanodeeltjes titaandioxide nemen de aangeslagen elektronen op. Ze worden verder getransporteerd door een elektrolyt met daarin het redoxkoppel $3 I^-$ en I_3^- . De elektronen worden vervolgens opgenomen door de halfgeleider SnO_2 , gedoped met fluor. Het elektrisch circuit wordt voltooid met een elektrische belasting (bijv. een ampère- of voltmeter) en een grafietlaagje dat contact maakt met de kleurstof en de titaandioxide. Onderstaande afbeeldingen geven beide de bouw van en het elektronentransport in de Grätzelcel weer.

Bouw van en elektronentransport in de Grätzelcel



Het rendement van de beste Grätzelcellen was begin 2011 ruim elf procent. Hiervoor werden speciale synthetische pigmenten gebruikt. De zonnecel werkt echter ook met anthocyanen (bladpigmenten). Met de benodigde stoffen en onderdelen is een Grätzelcel binnen een uur zelf gemaakt en een cel met een oppervlak van 4 cm² genereert dan een stroomsterkte van 4 mA en een spanning van 0,45 V. Het rendement van een cel met plantepigmenten is hooguit één procent, maar het is voldoende om een elektrische rekenmachine of een klokje met lcd-schermje op te laten werken.

De cel is erg robuust. Na twee weken bewaren in de koelkast levert het nog dezelfde spanning en stroomsterkte als toen de cel pas gemaakt was. Dit wordt ook niet beïnvloed door een 75W gloeilamp op korte afstand (20 cm) of een ijsbadje waar de cel op gelegd wordt. Het losmaken en weer verbinden van de elektrische contacten brengt ook geen verandering in het vermogen van de cel teweeg. Pas nadat de cel herhaaldelijk (4 maal) uit elkaar gehaald en weer in elkaar gezet was, nam het vermogen ervan af (ongeveer tien procent).

Literatuur, handleiding en filmpjes met zelfbouw-instructies:

- Meyer, G., The 2010 Millennium Technology Grand Prize: Dye-Sensitized Solar Cells, ACS NANO, 2010.
- Smestad, G., Gratzel, M., Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, Journal of Chemical Education, vol.75 no.6, juni 1998.
- <http://solideas.com/solrcell/cellkit.html>, <http://solideas.com/solrcell/dutch.html>
- <http://www.youtube.com/watch?v=WHTbw5jy6qU&feature=related>

Benodigheden voor een zelfbouw Grätzelcel:

- glasplaatjes met coating van SnO₂ gedoped met fluor
- glasplaatjes zonder coating
- potlood voor opbrengen van grafietlaagje
- anthocyanen (uit hibiscusthee of vruchtensap o.i.d.)
- titaandioxide (zeer fijn verdeeld)
- oplossing van jood en kaliumjodide
- snoeren, klemmetjes, tape

11. Meer experimenten (niet uitgevoerd)

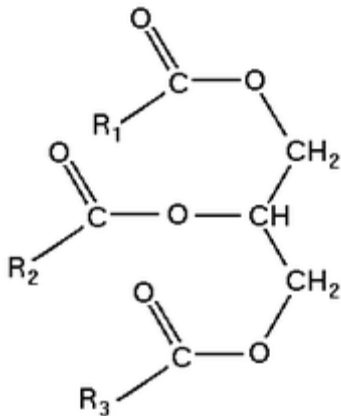
- Melk
 - Winning van caseïne uit melk (verwarmen, aanzuren, filtreren, drogen)
 - Maken van kunsthoorn (knopen en kammetjes en dergelijke)
 - Maken van caseïnelijm (mengen van kwark met gebluste kalk)
 - Maken van melkwol (synthetische vezel “lana italana” van Antonio Ferretti)
 - Infraroodspectroscopie van caseïnepolymeer
- Biopolymeren
 - Vergelijkbaar met “melk” direct hierboven en “synthese van polymelkzuur” eerder in dit verslag, maar dan met de grondstoffen maïs, aardappel, cellulose en wol
- Chromatografie van zetmeelmonomeren (hydrolyse van zelf gewonnen zetmeel uit aardappel, papierchromatografie van de hydrolyserende oplossing op diverse tijdstippen, vergelijking van chromatogrammen met chromatogrammen van glucose, maltose en amylose, reagens is een oplossing van zilvernitraat in ammonia)
- Onderzoek naar reactiesnelheid, reactiemechanisme en activeringsenergie van reacties van koolstofverbindingen (of eenvoudiger: waterstofperoxide)

BIJLAGE

Bepalen van vetzuurgroepen in plantaardige oliën

Inleiding

De moleculaire structuur van plantaardige oliën is een drievoudige ester van glycerol en vetzuren. Schematisch kan een molecuul van een plantaardige olie als volgt weergegeven worden:



In bovenstaande structuurformule zijn elk van de groepen R_1 , R_2 en R_3 een veresterd vetzuur.

Door reactie met loog gaan de esterbindingen open en ontstaan vetzuurionen ($R_1\text{-COO}^-$, $R_2\text{-COO}^-$, $R_3\text{-COO}^-$) en glycerol. De vetzuurionen reageren met methanol tot een methylestervetzuur en OH^- ionen. Het methylestervetzuur is de ester van methanol en het vetzuur.

Om te achterhalen welke vetzuren onderdeel van een plantaardige olie zijn, wordt het reactiemengsel na het omesteren geëxtraheerd met heptaan en wordt vervolgens een minieme hoeveelheid (1 μL) van het extract ingespoten op een gaschromatograaf. Dit laatste is een instrument waarin de stoffen van een mengsel kortere of langere tijd verblijven, afhankelijk van de mate waarin de moleculen van de stoffen meegaan met een gasstroom in het instrument en de mate waarin de moleculen hechten aan een stof in het instrument. Het principe is gelijk aan dat van papierchromatografie (denk aan het scheiden van viltstiftinkt in klas 3).

De tijd die een stof in de gaschromatograaf verblijft, is karakteristiek voor die stof. Als de verblijftijd van een onbekend methylestervetzuur hetzelfde is als de verblijftijd van een bekend methylestervetzuur, dan gaat het om één en dezelfde stof. Hiermee is vast te stellen welke vetzuren in een plantaardige olie aanwezig zijn.

Vetzuren in diverse oliën

Olie	Vetzuren in de olie
zonnebloemolie	linolzuur (9,12-oktadieenzuur), oliezuur (9-oktadeceenzuur)
olijfolie	oliezuur, palmitinezuur (hexadecaanzuur)
walnootolie	linolzuur, α -linoleenzuur (9,12,15-oktadecatrieenzuur)
palmolie	vooral verzadigde vetzuren

Werkwijze omesteren olie

Noteer jullie namen, de datum en de naam van de te onderzoeken olie op het monsterflesje.

Breng de inhoud van een half volgezogen pasteurpipet (ca. 0,5 gram) in een 10 mL maatcilinder of een kleine erlenmeyer. Zet deze op een magneetroerder en doe er een roervlo in. Voeg 2,5 mL heptaan toe en los de olie op door te roeren. Voeg 2,5 mL KOH in methanol toe (100 g KOH per liter). Roer heel goed gedurende 2 minuten (met vortex, de lagen moeten goed mengen). Scheidt de heptaanlaag (de bovenlaag) van de methanollaag door het met een pasteurpipet op te zuigen. Breng daarna de heptaanlaag in een kleine erlenmeyer en voeg ongeveer een theelepeltje water vrij magnesiumsulfaat toe. Zwenk of kwispel de erlenmeyer gedurende tien tellen. Filtreer de vaste stof af en bewaar het filtraat (de nu water vrije heptaanlaag) in jouw monsterflesje voor latere analyse op een gaschromatograaf.

Analyse

Voor analyse van de methylestervetzuren die door omesteren van de olie zijn ontstaan, wordt gebruik gemaakt van de gaschromatograaf Shimadzu GC-8A in de labzalen op de begane grond van het Wentgebouw van de Universiteit Utrecht.

Omstandigheden: polaire kolom CP SIL58, 230 °C, gasflow ... L/min.

Opdrachten

- 1) Geef de structuurformule van de ester van ethanol en propaan zuur.
- 2) Geef de structuurformules van een verzadigd en een onverzadigd vetzuur.
- 3) Wat zijn vrije vetzuren?
- 4) Geef de vergelijking van de reactie van glyceryl trilinolaat met OH^- -ionen. Teken de organische verbindingen in structuurformules. Noem deze reactievergelijking "I".
- 5) Geef de vergelijking van de verestering van linolaat en methanol. Teken ook hier de organische verbindingen in structuurformules. Noem deze reactievergelijking "II".
- 6) Wat is omesteren?

Reacties I en II zijn evenwichtsreacties.

- 7) Welke reactieproducten kun je verwachten als je zonnebloemolie gaat omesteren? Geef namen en/of structuurformules.

Als naast heptaan ook water aan het reactiemengsel wordt toegevoegd, ontstaat een ander reactieproduct: zeep. Hetzelfde gebeurt als helemaal geen heptaan en uitsluitend water wordt toegevoegd aan het mengsel van olie en KOH in methanol.

- 8) Leg uit waardoor door het toevoegen van water zeep ontstaat.

Ga in de volgende opgaven van deze molaire massa's uit: plantaardige olie 880, vetzuur 280, methanol 32, KOH 56 (allemaal g/mol).

- 9) Laat door berekening zien dat er voor de omestering volgens bovenstaande werkwijze een overmaat aan methanol en ook een overmaat aan KOH aanwezig is.

Alleen stoffen die redelijk vluchtig zijn (bij de temperatuur waarop de gaschromatograaf is ingesteld) kunnen met een gaschromatograaf worden geanalyseerd. Zeep is vanwege zijn hoge kookpunt niet met een gaschromatograaf te analyseren.

- 10) Leg uit dat methylestervetzuren een lager kookpunt hebben dan zeep. Betrek in je uitleg de twee soorten bindingen waarmee zeepmoleculen elkaar aantrekken.

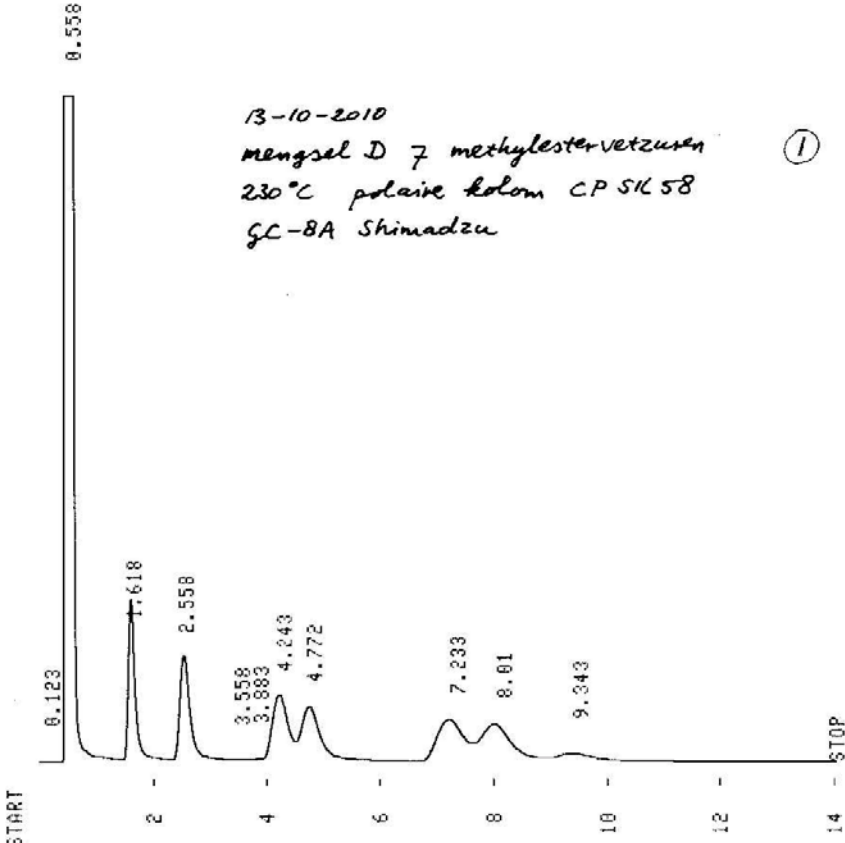
- 11) Leg uit dat methylestervetzuren ook een lager kookpunt hebben dan de vetzuren. Betrek in je uitleg de twee soorten bindingen waarmee vetzuurmoleculen elkaar aantrekken.

Conclusies

De onderzochte olie bevat de vetzuren

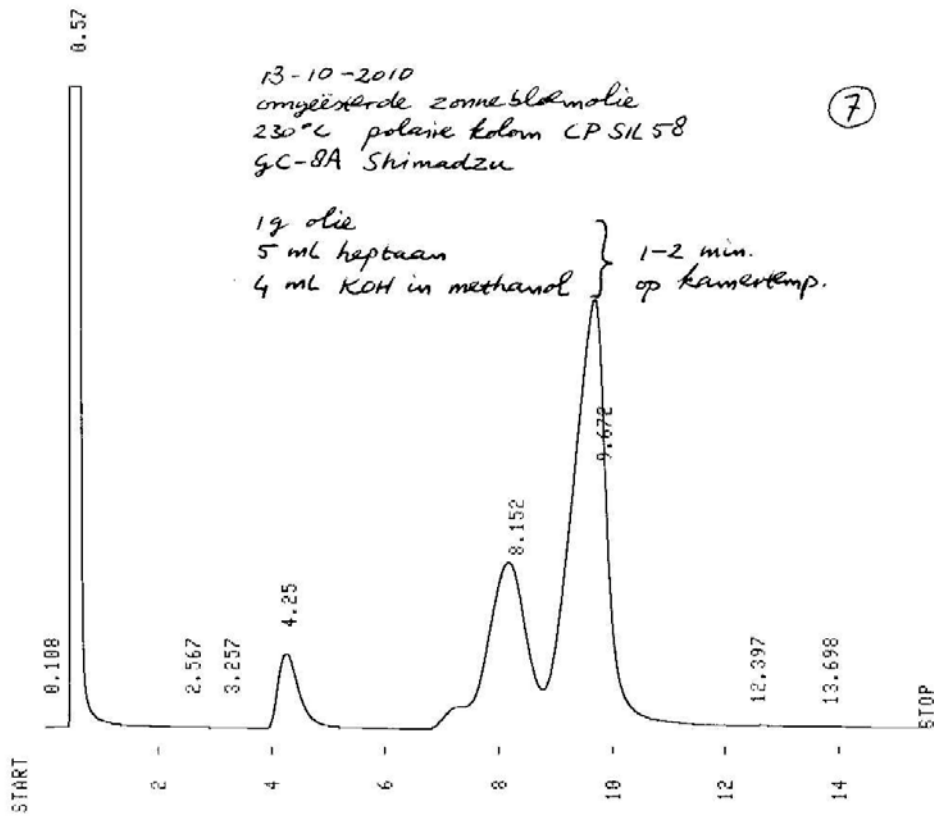
BIJLAGE

Gaschromatogram van methylestervetzuren van: ...



BIJLAGE

Gaschromatogram van methylestervetzuren in omgeësterde zonnebloemolie



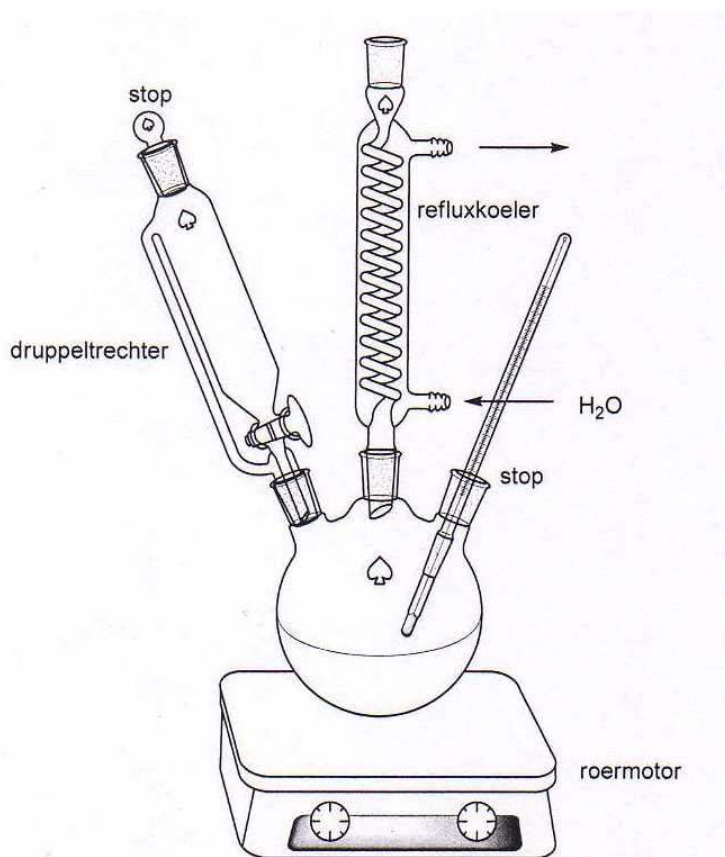
BIJLAGE

Biodiesel proefvoorschrift

Nodig

- gedroogd en gepoederd natriumhydroxide (NaOH)
- absolute methanol CH_3OH (watervrij)
- verzadigde NaCl-oplossing
- plantaardige olie (bijv. palmolie of zonnebloemolie)
- föhn
- verwarmingsplaat of -mantel
- driehalsrondbodempkolf
- refluxkoeler
- druppeltrechter
- thermometer

Opstelling



Voorschrift

1,3 gram gepoederd droog NaOH wordt toegevoegd aan 36 mL absolute methanol in een erlenmeyer die afgesloten wordt met een stop. Onder voorzichtig verwarmen met een föhn lost de NaOH op in de methanol. Dit gaat langzaam.

60 mL plantaardige olie wordt in de driehalskolf gedaan en verwarmd tot 60 °C. Voeg druppel voor druppel 12 mL toe van de oplossing van NaOH in methanol.

Verwarm het mengsel twee uur op 60 °C.

Stop het verwarmen en laat het reactiemengsel afkoelen. Er ontstaan twee lagen. Scheid de twee lagen. Was de bovenlaag met 30 mL verzadigde NaCl-oplossing. Er ontstaan weer twee lagen. Scheid ook deze lagen en bewaar de bovenlaag, dit is de biodiesel.

Veiligheidsinstructies

Draag bril en labjas. NaOH is bijtend en gevaarlijk voor ogen en huid. Spoel het direct af met heel veel water. Methanol is brandbaar, gevaarlijk voor ogen en irriterend voor de huid. Spoel ook methanol direct met veel water af. Ook een verzadigde oplossing van NaCl is bijtend voor de ogen en moet direct met veel water uit de ogen worden gespoeld. Wees voorzichtig met warme stoffen en warme voorwerpen.

Bronnen

1. Practicum Meten en Maken deel 3, Onderdeel analytische chemie & biochemie, 27 Scheidingsmethoden, versie 2004/2005