

Laboratoriekurset

1. Innføring i laboratorieteknikk. Fremstilling og innstilling av lut og syre.

Innføring i laboratorieteknikk

a. Kontroll og kalibrering av utstyret. (*Individuell oppgave*).

Det skal kalibreres et utvalg målekolber, byretter og pipetter som vil bli benyttet senere i kurset. Hver student skal merke sitt kalibrerte utstyr og anvende kun dette i volumetrisk arbeid. I senere rapporter skal det tydelig gå frem hvilke justeringer av avlest volum som er gjort på grunnlag av kalibreringsresultatene fra denne oppgaven.

Utstyr som skal kalibreres:

1 glasspipette på 50 ml

1 glasspipette på 25 ml

2 byretter med teflonhane på 50 ml

Kalibrering og forskriftsmessig behandling av glassutstyret er en betingelse for nøyaktighet i analysene. Rengjør alt utstyr med såpe og vann, og om nødvendig med kromsvovelsyre. Bruk pipetteballong, ikke munnen, ved pipettering.

Husk at volumetrisk utstyr ikke skal utsettes for varme, verken kokende væsker eller tørkeskap!

Det leveres inn rapport over kalibreringsresultatene for byrettene og pipettene. Vurder resultatene, og sammenlign disse med fabrikantens spesifikasjoner.

Behandling og kalibrering av volumetrisk utstyr er beskrevet i en rekke lærebøker i analytisk kjemi. Det vises til disse og til forelesningene. Ved kalibreringene benyttes prinsippet med veiing av det målte volum vann.

Fremstilling og innstilling av lut og syre

Før arbeidet påbegynnes må studentene finne ut fra litteraturen hvordan oppgaven best bør utføres. Dette er beskrevet i en rekke forskjellige lærebøker. Oppgave b og c fordeles mellom gruppene slik at halvparten av gruppene innstiller natronluten og den andre halvparten innstiller syreløsningen. Alle grupper skal gjennomføre oppgave d.

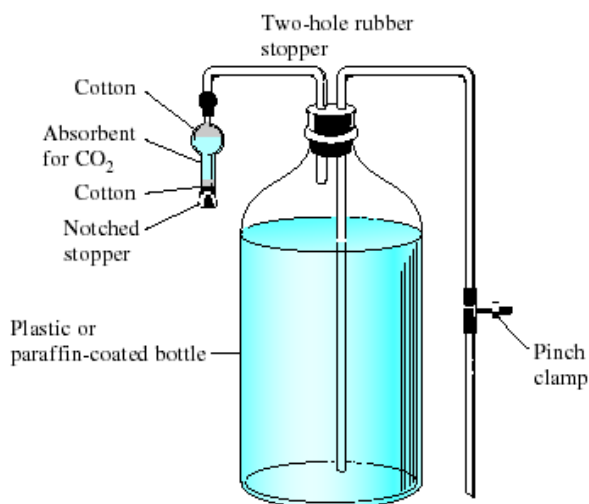
b. Fremstilling og innstilling av 0,1 M natronlut (*Gruppearbeid*).

Det skal lages ca. 2 liter lut pr. gruppe. Luten standardiseres mot kaliumhydrogenftalat.

Innveid kaliumhydrogenftalat (som leveres ut i et veieglass) er på forhånd tørket 1 t. ved 110°C. Som indikator benyttes fenolftalein.

Ferdiglaget lut oppbevares fortrinnsvis på plastflaske (tett tilskrudd).

NB! Alt vann som brukes må kokes for å fjerne CO₂. Under avkjøling må også CO₂-opptak fra luften hindres. Dette gjøres f.eks. ved å sette kork i flasken hvor vannet står til avkjøling. Gjennom korken stikkes et rør som inneholder Ascarite. Dette absorberer CO₂:



c. Fremstilling og innstilling av 0,1 M saltsyre (*Gruppearbeid*).

Det lages ca. 2 liter saltsyre pr. gruppe. Denne standardiseres mot natriumkarbonat med metylrødt som indikator. Saltsyren innstilles mot Na_2CO_3 , som på forhånd er tørket 2 timer ved 110°C (evt. krystallvann forsvinner samtidig). Endepunktet ved titreringen fastlegges ved sammenligning med blindprøve. Som slik blindprøve brukes en buffer med $\text{pH} = 4,0$, tilsatt indikator.

d. Bestemmelse av utlevert syre eller base ved kolorimetrisk titrering. (*Gruppearbeid*).

Den innstilte syren skal først titreres mot den innstilte luten med fenolftalein som indikator, og resultatet sammenholdes med resultatet av innstillingen av henholdsvis syren og av luten. Deretter skal utlevert syre eller base bestemmes ved kolorimetrisk titrering.

Feilgrense: 0,5 %.

2. Bestemmelse av kalsium og magnesium med EDTA.

Med EDTA menes her dinatriumdihydrogenetylendiamintetraeddiksyredihydrat)

Prinsipp: EDTA oppfattes som primær standard, men kontrollinnstilles mot CaCO_3 . Sum av kalsium og magnesium bestemmes ved kompleksometrisk titrering med EDTA-løsningen. Ved å gjenta titreringen i sterkt basisk løsning, maskeres magnesium ved felling som hydroksid, og kalsium bestemmes.

NB! Sørg for at CO_2 ikke tas opp fra luften under titreringene.

a. Fremstilling og innstilling av 0,01 M EDTA. (*Individuell oppgave*).

Fremstilling: EDTA tørkes 2 t ved 80°C . Når EDTA er nøyaktig tørket og utveid, er det en primær standard. Det skal lages 500 ml 0.01 M EDTA. Både EDTA og CaCO_3 leveres ut i veieglass.

Løsningen kontrollinnstilles med CaCO_3 : Ca. 1 g CaCO_3 p.a. (nøyaktig utveid) løses i minst mulig saltsyre, CO_2 kokes ut og løsningen fortynnes til 1 liter i en målekolbe. 25 ml av kalsiumløsningen pipetteres ut i en 250 ml erlenmeyerkolbe og fortynnes med vann til ca. 50 ml. Det tilsettes 2 ml ($\text{pH} = 10$) ammoniumbuffer og 0.5 ml 0.005 M magnesium-EDTA-løsning. Endelig tilsettes Erio T indikator, og det titreres med EDTA til omslag

fra rødt til blått. Sammenlign med en blindprøve. Sammenhold resultatet av standardiseringen med den verdi som svarer til innveid mengde EDTA. Forklar hvorfor Mg-EDT-A-løsning tilsettes.

For å bestemme omslagspunktet ved titreringen, må det brukes blindprøve.

Blindprøve: Utkokt, destillert vann tilsettes samme buffermengde som den ukjente prøven. Det tilsettes også indikator.

b Bestemmelse av kalsium og magnesium i blanding. (*Individuell oppgave*).

Prosedyre: For å hindre utfelling av hydroksid, foregår titreringen ved pH = 10. Da kompleksdannelsen skjer langsomt ved værelsestemperatur, bør titreringen foregå ved ca. 60°C.

Summen av kalsium og magnesium i løsningen bestemmes ved å titrere tre paralleller av den utleverte prøven på følgende måte: 25 ml av den utleverte prøven pipetteres ut i en 250 ml erlenmeyerkolbe, det fortynnes til 100 ml med destillert vann og tilsettes 10 ml buffer, samt indikator, Erio T. Løsningen varmes til ca. 60°C. Det titreres med EDTA til omslag fra rødt til blått, under sammenligning med en blindprøve.

Deretter titreres tre nye paralleller på følgende måte; 25 ml av prøven pipetteres ut i en 250 ml erlenmeyerkolbe, fortynne med vann til ca. 50 ml og tilsettes forsiktig 5 ml 2 M NaOH. Etter tilsats av Calconkarbonsyre-indikator titreres med EDTA fra rødt til blått. På denne måten bestemmes mengden av kalsium, idet magnesium felles som hydroksid og derfor ikke bindes av EDTA.

Mengden av magnesium bestemmes således "på differanse". Vurder de spesielle feilkilder som kan gjøre seg gjeldende ved bestemmelsene.

Feilgrenser: Mg^{2+} : 1.5 %
 Ca^{2+} : 1.5 %

3. Iodometrisk bestemmelse av kobber.

Prinsipp: Kobber(II)innholdet i en prøve bestemmes ved å tilsette overskudd av iodid. Det felles CuI, og en ekvivalent mengde iod dannes. Denne tilbaketitreres med standard natriumtiosulfat.

a. Fremstilling og standardisering av 0,1 M natriumtiosulfat. (*Individuell oppgave*).

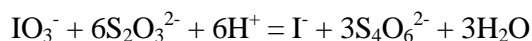
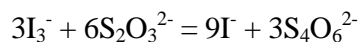
Prosedyre: Det skal lages 500 ml 0.1 M standard natriumtiosulfatløsning. Natriumtiosulfatpentahydrat løses i destillert vann (som er kokt i minst 5 min. og deretter avkjølt). Løsningen standardiseres mot kaliumiodat:

Kaliumiodat tørkes i 1 t. ved 120°C. Ca. 1.25 g nøyaktig innveid kaliumiodat has i et ca. 400 ml begerglass og løses i minst mulig vann og overføres til en 500 ml målekolbe som fylles med vann til merket.

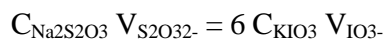
Det tas ut 50.0 ml prøver av ovennevnte primære standard av kaliumiodat. Ca. 3 g kaliumiodid tilsettes og løses opp ved svak rysting. Deretter tilsettes 2 ml 6 M HCl, og det rystes svakt igjen. Deretter titreres straks med tiosulfatløsningen som skal standardiseres. Det titreres til gulfargen er nesten forsvunnet, deretter tilsettes 5 ml stivelseindikator og titreringen fortsettes til blåfargen akkurat forsvinner.

NB! Kontroller alltid reaksjoner med stivelse ved hjelp av blindprøver.

Reaksjonsligninger for innstilling av tiosulfatløsning mot iodatløsning:



Dette tilsvarer:

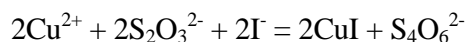
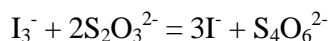
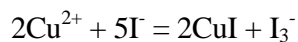
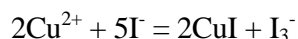
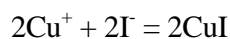
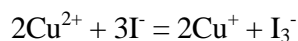


b. Bestemmelse av kobber ved titrering med tiosulfat. (*Individuell oppgave*).

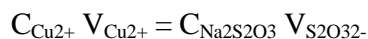
Prosedyre: 50 ml av prøven (som er $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) tas over i et ca 250 ml begerglass og tilsettes 10 ml konsentrert svovelsyre. Blandingen kokes i avtrekk til det dannes en hvit gass av SO_3 . Dermed fjerner man NO_3^- som ellers vil oksidere I^- til I_2 . Deretter tilsettes forsiktig ca. 20 ml destillert vann. Deretter igjen tilsettes konsentrert ammoniakk til blått kobberkompleks dannes. Så tilsettes 3 M svovelsyre til blåfargen forsvinner + 1 ml i overskudd. Etter avkjøling tilsettes 4 g fast kaliumiodid som løses opp, og det titreres umiddelbart med standard natriumtiosulfat som under pkt. 1. Det oppnås et skarpere endepunkt om man tilsetter 2 g fast KSCN like før endepunktet nås.

Feilgrense: 1.0 %.

Reaksjonsligninger ved titrering av kobber:



Dette tilsvarer:



4. Spektrofotometrisk bestemmelse av jern. (Gruppearbeid)

Prinsipp: Jern(III) reagerer med tiocyanat og gir en rekke rødfargede komplekse forbindelser med generell formel $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, der $n = 1, \dots, 6$.

Denne rødfargen utnyttes spektrofotometrisk til bestemmelse av treverdig jern der tiocyanat er til stede i stort overskudd.

Det arbeides i sterkt surt miljø for å hindre hydrolyse.

Reagenser.

1. Standardløsning av treverdig jern.

0,432 g fast ammoniumjern(III)sulfat løses i vann der det er tilsatt 5 ml konsentrert saltsyre og det fortynnes med vann til 500 ml i en målekolbe. Beregn konsentrasjonen av treverdig jern i mg/ml. Det kan ses bort fra evt. vanninnhold i fast ammoniumjern(III)sulfat.

2. Kaliumtiocyanatløsning.

30,0 g kaliumtiocyanat løses i 150 ml vann i et beger. Konsentrasjonen av tiocyanat blir da ca 2 M. Det er unødvendig å kjenne nøyaktig konsentrasjon.

3. 2 M salpetersyre (utleveres).

Det er unødvendig å kjenne nøyaktig konsentrasjon.

Prosedyre: 25,0 ml av utlevert prøveløsning overføres til en 50 ml målekolbe. Det tilsettes 5 ml av ovennevnte tiocyanatløsning ved hjelp av en byrette og 10 ml av salpetersyren ved hjelp av en målesylinder. Det fortynnes med vann til merket på målekolben, som deretter ristes. En kyvette fylles med denne løsningen og absorbansen måles ved 480 nm.

Målingen gjentas med standardløsningen av treverdig jern.

Konsentrasjonen av utlevert treverdig jern bestemmes ut fra målt absorbans for prøveløsningen og for standardløsningen ved hjelp av en graf.

5. A Gravimetrisk bestemmelse av jern. (Gruppearbeid).

Prinsipp: Jerninnholdet i en prøve bestemmes ved å oksidere jernet til Fe^{3+} , deretter gjøres løsningen tilstrekkelig basisk (med NH_3) slik at $\text{Fe}(\text{OH})_3$ felles kvantitativt. Bunnfallet glødes til Fe_2O_3 og veies. Forøvrig vises til læreboken.

Husk å gløde og veie porselensdignene før arbeidet begynner.

Prosedyre: En parallell på 25 ml tas ut i et 400 ml begerglass, tilsettes 1 ml kons. HNO_3 og kokes forsiktig i 3-5 minutter, til væsken er klar gul. Litt vann kan tilsettes om det skulle bli så lite væske at det spruter.

Prøve på fullstendig oksidasjon av Fe^{2+} utføres slik:

1 dråpe av løsningen fortynnes til ca. 1 ml med destillert vann. 1 dråpe av denne løsningen settes på en porselensplate og tilsettes en dråpe 0.1 % $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -løsning.

I tilfelle blåfarging må det tilsettes mer salpetersyre og kokes litt til før ny prøve utføres. Resten av den fortynnede prøveløsning helles tilbake i begerglasset. Løsningen i begerglasset fortynnes til ca. 200 ml og varmes opp til koking. Deretter tilsettes langsomt, og under omrøring, 1:1 NH_3 -løsning inntil svakt overskudd. For å undersøke om tilstrekkelig mengde NH_3 er tilsatt benyttes pH-papir. Ikke dypp pH-papiret i væsken, men ta opp en dråpe med en glasstav. Etter at fellingen har fått synke til bunns, dekanteres det meste av væskefasen av gjennom et 12 cm sortbånd (askefritt) filter.

Fellingen vaskes 3-4 ganger i begerglasset med til sammen 75 ml kokende 1 % NH_4NO_3 -løsning, og overføres deretter kvantitativt til filteret. Husk å la vaskevannet også gå gjennom filteret. Til slutt vaskes fellingen på filteret med varm NH_4NO_3 -løsning inntil vannet gir negativ test på klorid (fra klorid i utlevert prøve) med prøve med salpetersur løsning av AgNO_3 . Filterpapiret med fellingen overføres til en glødet (800-1000°C) og veiet porselensdigel. Digelen med innhold tørkes 20 - 30 minutter i tørkeskap (110°C), deretter foraskes filterpapiret over Meklerbrenner uten at det antennes og digelen (uten lokk) glødes i ovn ved 850°C i 15 minutters perioder inntil konstant vekt er oppnådd. Ut fra vekten av Fe_2O_3 beregnes utlevert mengde Fe.

Feilgrense: 1,0 %.

5. B Gravimetrisk bestemmelse av klorid. (Gruppearbeid).

Prinsipp: Kloridinnholdet i en prøve bestemmes ved å tilsette overskudd av sølvnitrat og veie felt sølvklorid.

Tre glass- eller porselensfilterdigler vaskes med konsentrert salpetersyre, deretter med vann og deretter med destillert vann og tørkes i varmeskap til konstant vekt. Utlevert løsning fortynnes til 250 ml, og det tas ut tre prøver på 25.0 ml i begerglass på 400 ml. Hver prøve tilsettes 150 ml destillert vann og nøyaktig 0.5 ml kons. HNO_3 . Deretter felles forsiktig med et lite overskudd av 0,1 M AgNO_3 (utlevert mengde klorid er ca. 1.0 g).

For at felt AgCl skal bli lett å filtrere, må det tilsettes nøyaktig oppgitt mengde HNO_3 før felling med AgNO_3 . Fellingen må foregå ved 80°C. Løsningen varmes på plate, **ikke i varmeskap**, og holdes ca. 30 min. ved denne temperaturen (på vannbad) før avkjøling og etterfølgende filtrering. Begerglassene pakkes inn i aluminiumsfolie for å hindre spalting av AgCl p.g.a. solly.

Bunnfallet må vaskes med 0,1 M salpetersyre til man finner at vaskevannet er fritt for Ag^+ -ioner. Ag^+ i vaskevannet viser at overskudd AgNO_3 ikke er vasket bort. Dette gir for høy vekt, for bunnfallet etter tørking vil da være en blanding av AgCl og AgNO_3 . Overskudd av Ag^+ har også innvirkning ved spalting av AgCl p.g.a. lys. Forøvrig vises til læreboken.

Feilgrense: 0,5 %.

6. A Bestemmelse av sulfat ved felling som bariumsulfat etter ionebytterseparasjon. (Gruppearbeid)

Prinsipp: En prøve inneholder både jern- og sulfationer. Sulfat bestemmes gravimetrisk (BaSO_4), men jern interfererer pga. medfelling. Dette hindres ved å fjerne jern ved hjelp av en kationbytter - før felling. (Jern kan bestemmes ved redokstitrering der sulfat ikke vil interferere).

Preparering av ionebytter: (1 kolonne pr gruppe)

Som ionebytter benyttes en vanlig byrette med en glassullpropp nederst. Ionebyttermasse (kationbytter: Dowex 50) has i et begerglass og tilsettes 150 ml 9 M HCl. Det røres av og til, i ca. 10 minutter. Deretter helles væsken av, og massen vaskes godt i destillert vann til vaskevannets pH-verdi er godt over 4. Byretten fylles med masse til ca. 30 cm opp i røret. For å lette overføringen av ionebyttermasse til byretten, slemmes massen opp i destillert vann, og blandingen helles i byretten. Overskudd av væske tappes ut, men **la hele tiden massen være dekket av væske**. Det skal ikke være luftblærer i massen. Vannet tappes ut og prøves på kloridioner. Nytt vann fylles på, og vaskingen fortsetter til vannet er fritt for klorid. Utvasking av overskytende mengde HCl går raskest dersom den hovedsakelig foregår i begerglasset, før ionebyttermassen fylles i byretten.

Preparering av tinn(II)kloridløsning:

110 g *p.a.* $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ løses i 250 ml kons. saltsyre og fortynnes til 1 l med destillert vann. Løsningen tilsettes ca. 15 g granulert tinn.

Preparering av kvikksølv(II)kloridløsning:

50 g *p.a.* HgCl_2 løses i destillert vann til 1 l.

Prøven tas gjennom en kationbytter for å fjerne interfererende jernioner. Deretter felles med overskudd av bariumklorid og felt bariumsulfat veies.

Husk å gløde og veie porselensdignene før arbeidet begynner.

Prosedyre: 25 ml av den utleverte prøven overføres til ionebytteren. Løsningen tappes med en hastighet av ca. 3 ml/minutt ned i et 400 ml begerglass. Det vaskes med ca. 60 ml destillert vann og vaskevannet får også gå ned i begerglasset. For at mengde sulfat skal bli nøyaktig bestemt må ionebyttermassen vaskes nøye både før og etter at ukjent løsning har gått igjennom. Om all sulfat er kommet igjennom, prøves ved å ta en dråpe av det siste vaskevannet på et rent urglass og tilsette en dråpe BaCl_2 -løsning. Fås felling, spyles denne over i begerglasset, og vaskingen fortsetter. Løsningen fortynnes til ca. 200 ml, og pH justeres til ca. 2 med HCl. Etter at løsningen er varmet til kokepunktet, felles forsiktig med 0,1 M BaCl_2 . Kok deretter forsiktig et par minutter før avkjøling og filtrering med blåttbånd filterpapir. Etter avbrenning av filterpapir over Meklerbrenner, glødes bunnfallet i ovn ved 600°C i 15 minutters perioder inntil konstant vekt er oppnådd. Når filterpapiret brennes bort, har det lett for å sprute så lenge filterpapiret er vått. Det kan benyttes tørkeskap for å fjerne en del av væsken. Utlevert mengde sulfat: 2.4 - 2.8 g.

Feilgrense: 1,0 %.

6. B Bestemmelse av jern ved titrering med kaliumdikromat. (Gruppearbeid).

Prinsipp: Jern i utlevert løsning reduseres til toverdige med tinn(II)klorid. Deretter titreres jernet til treverdige med standard kaliumdikromat.

Prosedyre: 50 ml av den utleverte prøven tas ut i en 500 ml erlenmeyerkolbe og tilsettes 10 ml 12 M HCl. Løsningen oppvarmes til koking og SnCl_2 -løsningen tilsettes dråpevis under svak rysting til fargen skifter fra gult (treverdige jern) til fargeløst/svakt grønt, pluss to dråper i overskudd. Deretter avkjøles løsningen og 10 ml av HgCl_2 -løsningen tilsettes (alt på en gang). Etter kort tid skal det dannes et **hvitt** silkeaktig bunnfall. Etter 2-3 min. tilsettes 200 ml destillert vann, 5 ml konsentrert svovelsyre og 10 ml konsentrert fosforsyre. Titrer umiddelbart etter denne tilsatsen. Det titreres med standard (0.0167 M) kaliumdikromat der

natriumdifenylaminsulfonat (8 dråper) brukes som indikator. Først titreres raskt til løsningen får en gråblå farge. Deretter fortsettes titreringen dråpevis, med noen sekunders ventetid mellom hver dråpe, helt til en dråpe gir en fiolett farge som holder seg uforandret etter rysting. Ved beregning av utlevert mengde jern, må det benyttes tilstrekkelig antall siffer i molariteten på standard $K_2Cr_2O_7$ -løsningen.

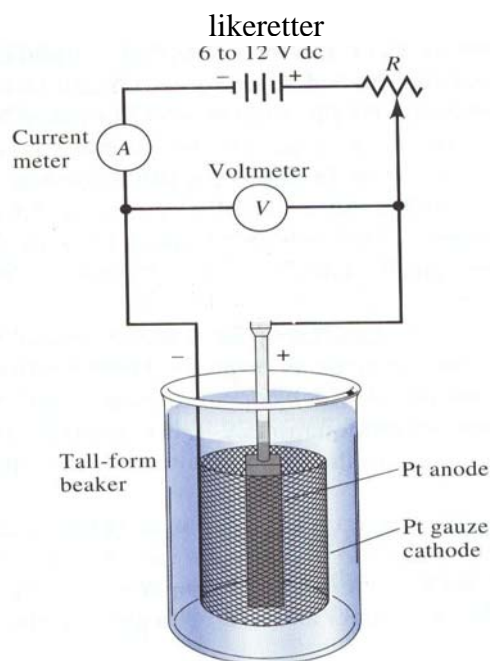
Feilgrense: 0,5 %.

6. C Bestemmelse av kobber ved elektrogravimetri i kobber / nikkel løsning. (Gruppearbeid)

Prinsipp: Kobberioner i løsning reduseres elektrolytisk til metallisk kobber som veies.

Prosedyre: 50 ml av den utleverte prøven tas ut i et 150 ml begerglass, hvor det på forhånd er anbrakt en plastbelagt magnetrører. Det tilsettes 2 ml kons. H_2SO_4 og 1 ml kons. HNO_3 , og løsningen fortynnes til ca. 100 ml. Et sett med to platinaelektroder utleveres. Den største elektroden benyttes som katode. Denne renses før bruk i 8 M HNO_3 i 10 min. og vaskes med destillert vann og deretter med ren aceton. Deretter tørkes den noen minutter ved ca. $100^\circ C$, avkjøles og veies. Deretter utføres elektrolysen. Etter en times elektrolyse tilsettes ca 0.5 g urea (oppløst på forhånd) og elektrolysen fortsetter 1/2 time til.

Apparaturskisse:



NB! Platinaelektroder må rekvireres hos laboranten **før arbeidstidens slutt**. Elektrodene leveres tilbake rengjort for kobber.

Passende påtrykt celledspenning er noe over 3 volt, men må ikke overskride 4 volt. Kontroller spenningen under elektrolysen. Løsningen blir ikke fargeløs selv om all kobber er fjernet fordi Ni^{2+} gir en svak grønnfarge. La strømmen stå på helt til katoden er tatt opp av løsningen og spyl med destillert vann. Etter avsluttet elektrolyse settes løsningen til side for analyse på nikkel.

Magnetrøreren bør holdes i gang under hele elektrolysen. Påse imidlertid at magneten ikke kommer nær elektrodene. Katoden vaskes med destillert vann, deretter med ren aceton og tørkes noen minutter ved ca. $100^\circ C$, avkjøles og veies. **Feilgrense: 0,5 %.**