

Eksperiment 3: Iodometrisk titrering

Innledning

En løsning $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ble standardisert og ble funnet til å ha en konsentrasjon på $0,097 \pm 0,008\text{M}$ ved at den ble titrert mot en primærstandard av KIO_3 . En ukjent prøve av kobber ble titrert mot den standardiserte løsningen ved bruk av jodometri, og massen ble bestemt til å være $0,93 \pm 0,08\text{ g}$. Dette er et relativt avvik på 4% fra teoretisk beregnet verdi på 0,97 g.

1 Teori

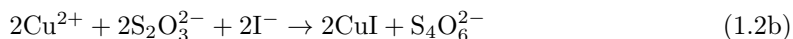
1.1 Redokstitrering og Jodometri

I en redokstitrering reagerer stoffene som titreres mot hverandre i en redoksreaksjon^[1]. Ekvi-valenspunkt kan bestemmes ved bruk av farget oksidasjonsmiddel som kaliumpermanganat^[2], eller ved bruk av en passende indikator for stoffene tilstede.

Jodometri er en form for redokstitrering hvor jod brukes som reduksjonsmiddel. Analytten reduseres i et overskudd av jodid. En mye brukt indikator i jodometri er stivelse.^[3] Selv ved meget små mengder jod i løsningen vil tilsetning av stivelse gi en sterk blåfarge^[4]. Reaksjonsligning for jodometrisk titrering av kobber er:

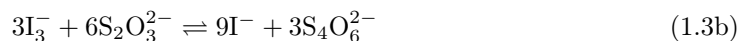
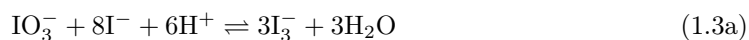


Den resulterende konsentrasjonen av jod (opptrer som I_3^- i overskudd av jodid) kan bestemmes ved å titrere mot en standard av natriumtiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Kobberjodid felles ut av løsningen og oksideres ikke tilbake av tiosulfaten. Reaksjonsligning for dette samt totalreaksjon for titreringen blir:



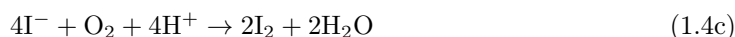
1.1.1 Instilling av standard

Natriumtiosulfat er ikke en god standardløsning og må instilles mot en primærstandard av kaliumjodat (KIO_3). I surt miljø vil kaliumjodat reagere i overskudd av jodid til jod (trijodid) som tiosulfatstandarden kan titreres mot^[1]. Reaksjonene for denne titreringen blir:



1.1.2 Potensielle bireaksjoner ved jodometrisk titrering

CO₂ er lett løselig i vann og danner karbonsyre^[5], som vist i likning 1.4a. Karbonsyra gir en svakt sur løsning ved at den spaltes og danner H⁺-ioner (likning 1.4b). I surt miljø vil oksygen fra luft kunne redusere jodioner til jod, vist i likning 1.4c, derfor brukes CO₂-fritt vann i jodometriske titreringer.



Reaksjon 1.5a viser at jod i basisk løsning kan danne hypojoditt, HIO. Dette stoffet er lite stabilt og spaltes raskt videre til jodid og jodat, som vist i likning 1.5.^[6] For å unngå dannelse av hypojoditt må jodtitrering utføres med nøytral eller svakt sur løsning^[7].



1.2 Utvidet spesialoppgave

1.2.1 Alternativ klassisk metode: EDTA kompleksitrering

En alternativ klassisk metode for bestemmelse av kobberioner er kompleksitrering med EDTA^[8]. Denne metoden bygger på det at EDTA danner chelatkomplekser med toverdige metallion som er veldig sterke komplekser. Denne kompleksdannelsen kan utnyttes til å finne konsentrasjonen av f.eks. kobber i en løsning da det er kjent at det dannes komplekser med støkiometrisk forhold 1:1. Dersom en har en indikator for enten kobber eller EDTA kan titreringen gjøres direkte^[9].

Prosedyren for direkte EDTA titrering blir da: Vi har et kjent volum med analyttløsningen i en beholder med en indikator. Denne indikatoren må enten gi farge ved tilstedeværelse av kobber (kobberkomplekser er typisk blå) eller gi farge ved tilstedeværelse av EDTA. pH må holdes rundt 10 i løsningen da EDTA er en fireprotisk syre (etylendiamintetraeddiksyre) og vi trenger at det er i protolysesteg 4. Det er også viktig at pH ikke går for langt over 10 da kobberhydroksid er tungt løslig og ville felt ut ved høy pH. Egnert pH stabilisator vil da være en ammoniumbuffer da den har pK_a i området rundt 10. EDTA løsning av kjent konsentrasjon tilsettes så til titrerendepunkt. Ved en indikator for kobber vil endepunktet sees ved at fargen fra indikatoren forsvinner da komplekseringen har brukt opp kobberet. Ved en indikator for EDTA vil en se en farge oppstå da det vil komme fritt EDTA i løsning når det ikke er mer kobber.

1.2.2 Alternativ instrumentell metode: ICP-MS

En alternativ instrumentell metode for bestemmelse av kobberioner er ICP-MS^{[10][11]}. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spektroskopi) er en instrumentell metode for å finne den atomiske sammensetningen av en forbindelse/løsning/blanding. Den baserer seg på å kompletionisere analytten til enkeltioner (derav plasma) som den akselerer ved elektromagnetiske felt og filtrerer med elektriske linser og kvadropoler som sentraliserer ionestrålen og detekterer

masse/ladningsforholdet. Dette gir en ekstremt nøyaktig sammensetning av blandingen da vi nærmest teller enkeltatomer. Den er sensitiv helt ned i pico-femto miljø og er rimelig rask å utføre (rundt 15 minutter). Den kan imidlertid ikke gjøre alt og en av de viktigste begrensningene er at den kun gir statistikk på hvilke atomsammensetning du har (Empirisk formel) og ikke om hvilke kjemiske strukturer og sammensetninger en har. Dette gjør blant annet at organiske stoffer er ganske upraktisk å måle, da en bare får masse karbon, hydrogen, oksygen og nitrogen. Instrumentene er også forferdelig dyr, noe som gjør det litt mindre tilgjengelig for enhver analyse. Instrumentene får også problemer dersom det er for mye stoff i prøven. Om konsentrasjonene begynner å gå særlig mye over mikronivå kan en få problemer med stoffavsetninger på kjeglene som holder trykkdifferensialen i instrumentet. Disse har åpninger som er meget liten for å slippe gjennom en tynn stråle med ioner og for å ha vakuum i detektor delen av instrumentet, som kan tettes til.

1.2.3 Alternative bruksområder for jodometrisk titrering

Jodometri og kan brukes til å bestemme en rekke andre stoffer som kan reagere i redoks reaksjoner. Dette kan være andre monoatomiske metallioner som jern^[12] og tin^[13] eller polyatomiske stoffer som kromater^[14] og kalsiumoksider^[15].

2 Eksperimentelt

2.1 Preparering og standardisering av natriumtiosulfatløsning

Natriumtiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ($7,9939 \pm 0,0001\text{g}$, vannfri) og kaliumjodat (KIO_3) ($1,3006 \pm 0,0001\text{g}$) ble veid ut i hver sine beholdere og fortynnet til $500,0 \pm 0,5\text{mL}$ hver. 3 paralleller på $50,0 \pm 0,1\text{mL}$ kaliumjodat ble pipettert ut i $250,0 \pm 0,3\text{mL}$. Hver prøve ble tilsatt kaliumjodid ($3 \pm 1\text{g}$) og HCl (2mL 6M) og titrert umiddelbart mot tiosulfatløsningen. Stivelse ($5 \pm 1\text{mL}$) ble tilsatt som indikator da løsningen var svakt gul.

2.2 Bestemmelse av kobber i ukjent prøve

En ukjent prøve ble fortynnet til 250 mL. 3 paralleller av $50,00 \pm 0,035\text{mL}$ ukjent prøve ble overført til 250 mL erlenmeyerkolber og tilsatt $10 \pm 1\text{mL}$ konsentrert svovelsyre (H_2SO_4). Løsningen ble kokt til hvit SO_3 damp var godt synlig. Løsningen ble kjølt ned til romtemperatur og $20 \pm 3\text{mL}$ rent vann ble forsiktig tilsatt. Konsentrert ammoniakk ble tilsatt forsiktig til fargeendring fra grønn/turkis til dyp blå. 3M svovelsyre ble tilsatt til løsningen endret farge tilbake til grønnaktig og deretter ytterligere 1mL. Løsningen ble kjølt ned, tilsatt $4 \pm 0,5\text{g}$ kaliumjodid og titrert umiddelbart mot tiosulfatstandarden under omrøring til løsningen ble lys gulaktig. $5 \pm 1\text{mL}$ stivelse og $2 \pm 0,5\text{g}$ kaliumtiocyanat (KSCN) ble tilsatt og det ble titrert forsiktig videre til fargeomslag.

3 Resultater

3.1 Innstilling av standard

Måledata for innstillingen av standarden og resultatkonsentrasjonen står listet i tabell 3.1. En av parallellene ble overtitrert og derfor forkastet.

Tabell 3.1: Masse utveid jodatstandard og målt titrervolum samt beregnet konsentrasjon i tiosulfatstandarden. Beregninger er lagt ved i vedlegg A.

m_{KIO_3} [g]	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ [mL]	$\bar{C}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ [M]
1,3006	37,8	$0,097 \pm 0,008$
	37,5	

3.2 Bestemmelse av kobber i ukjent prøve

Måledata for titrering av ukjent prøve står listet i tabell 3.2. En av prøvene ble ødelagt og ble derfor forkastet.

Tabell 3.2: Målt titrervolum for ukjent prøve. Beregninger er lagt ved i vedlegg A.

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ [mL]	m_{Cu} [g]	Forventet m_{Cu} [g]	Avvik (rel)
29,8	$0,93 \pm 0,08$	0,9703	4%
30,8			

4 Diskusjon

4.1 Standardisering av natriumtiosulfatløsning

Standardiseringen av natriumtiosulfatløsningen viste at konsentrasjonen var lavere enn beregnet. Det betyr at det var mindre stoff i det utveide enn oppveid. Dette skyldes enten en feil i vekten, eller urent stoff, som vann i det tørkede stoffet.

De tre parallellene med kaliumjodatløsning ble tilsatt kaliumjodid på samme tid, men det tok lang tid før tilsetning av saltsyre. Etter tilsetningen av HCl ble løsningen umiddelbart titrert. I reaksjonen mellom KIO₃ og KI (ligning 1.3) dannes det I₃⁻, altså jod i overskudd av jodid. Jod er flyktig (men ikke like mye i overskudd av jodid), og kan ha fordampet. Jod er det som reagerer som redoksreaksjon med natriumtiosulfat. Mindre jod vil føre til lavere titrervolum av natriumtiosulfat brukt som i beregninger vil gi en høyere konsentrasjon av natriumtiosulfat enn den faktiske. Reaksjon 1.3 går mye raskere ved tilsetning av saltsyre, så det var antageligvis ikke mye som ble produsert før tilsetning av saltsyra (og etter ble det titrert straks), men dette kan ha påvirket resultatet av standardiseringen.

Byretta hadde en liten lekkasje i hanen, noe som vil gi en viss usikkerhet i målingene. Dette vil gi et økt titrervolum, men det er uvisst i hvilken retning det vil slå ut for hver parallell.

Prøve 1 ble overtitrert, og derfor fjernet, så resultatene er kun basert på de to gjenstående parallellene. Dette øker usikkerheten og muligheten for utslag av tilfeldige feil.

CO₂-fritt vann ble brukt i forsøket. Dette er fordi jodioner kan oksideres til I₂ i surt miljø (ligning 1.4a), noe som er flyktig og vil skape feilkilder.

Det var urenheter i kaliumjodatløsningen, mulig korkstøv fra CO₂-fritt vannkolbene. Jod angriper kork, så dette vil muligens påvirke resultatene, men ikke på en skala som er i nærheten av utstyrets feilmargin.

Hvis ventetiden fra innstilling til titrering er for lang vil tiosulfat kunne brytes ned og løsningen kan få en lavere konsentrasjon. Dette stemmer med standardiseringen, da målt konsentrasjon er lavere enn den beregnet. Dette kan altså skyldes for lang tid mellom forberedelse av natriumtiosulfatløsning og titrering. Utslaget av dette kunne vært redusert ved å redusere tiden mellom innstillingstitreringen av tiosulfatstandard og titreringen av den ukjente prøven.

4.2 Bestemmelse av kobberinnhold

Hvis beregnet konsentrasjon for natriumtiosulfatløsninga fra standardiseringa er for høy gir det en høyere beregnet konsentrasjon for kobber også i resultatene fra titreringa. Det vil gi en høyere verdi for antall gram kobber. Dette stemmer ikke med vårt resultat, som er at verdien er lavere enn fasit. Lang ventetid før titrering kan også føre til tap av jod, som fører til en høyere verdi for kobber-innhold enn fasit.

Om beregnet konsentrasjon for natriumtiosulfat-løsning er for lav medfører det lavere mengde kobber beregnet i løsninga. Dette stemmer med fasit. Overtitrering ved innstilling av natriumtiosulfatløsninga, tidligere nevnt nedbryting av tiosulfat eller lekk byrette kan være årsak til en lavere verdi for kobber-innhold enn fasiten.

Prøven med en ukjent mengde kobbernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) blandet med svovelsyre ble i forsøket oppvarmet på kokeplate for å drive ut svoveltrioksid (SO_3) fra løsningen. Varmen på platen ble noe tilfeldig satt, og den anbefalte koketiden på ca ett minutt etter at hvit svoveltrioksidrøyk startet å framkomme ble kun omtrentlig overholdt. Kokingen fulgte dermed ikke nødvendigvis en ideell prosedyre, og kan, eksempelvis pga av manglende utdriving av SO_3 , ha bidratt til det noe lavere enn forventede sluttresultatet.

Surhetsgraden ble regulert uten tilgang til presist volumetrisk utstyr. Dette kan ha ført til at pH ikke var optimal før titreringen startet. Er løsningen for basisk kan hypojoditt dannes, og hypojoditt videre til jodid og jodat (se ligning 1.5). Dette anses å potensielt kun være et problem om løsningen ikke surgjøres tilstrekkelig. pH må være nesten nøytral, men litt mer på sur side. Derfor nøytraliseres amoniakk med svovelsyre til fargeomslag og så ble omtrentlig en mL ekstra tilsatt.

I_2 og I_3^- kan adsorbere på CuI fellingen. Det tilsettes derfor SCN^- for å frigjøre jodet, men det vil likevel kunne skje at ikke all jod blir i løsningen.

Da parallell nummer 1 ble titrert, var ikke byretten fylt helt opp, noe som medførte en etterfylling. Under etterfyllingen ble det en diskusjon rundt hva nøyaktig den avleste verdien var før ny titreringsløsning ble påfylt. Det vil derfor være en høyere usikkerhet tilknyttet det ene delvolumet som er benyttet i beregningen av det totalt brukte volumet.

I parallell 2 ble natriumtiosulfat tilsatt istedenfor stivelse. Dette ødela parallellen, og den ble forkastet. Dette øker den mulige spredningen av resultatene, og eventuelt forsterker bidraget fra den mistenkte økte usikkerheten i parallell nr. 1.

4.3 Utvidet spesialoppgave

4.3.1 Feilkilder for avvik fra fasit

4.3.2 Feilkilder for alternativ klassisk metode

4.3.3 Feilkilder for alternativ instrumentell metode

4.3.4 Sammenligning opp mot alternative metoder

Referanser

- [1] D. Skoog, D. West, F. Holler, and S. Crouch, *Skoog and West's Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning, 2014.
- [2] G. Wibetoe, "Titrimetri." <https://snl.no/titrimetri>, 2018. Hentet 04.10.2018
- [3] E. Jacobsen, "Jodometri." <https://snl.no/jodometri>, 2018. Hentet 04.10.2018

- [4] B. Haraldsen, Haakon & Pedersen, "Jod." <https://snl.no/jod>, 2018. Hentet 04.10.2018
- [5] B. Haraldsen, Haakon & Pedersen, "Karbondioksid." <https://snl.no/karbondioksid>, 2018. Hentet 04.10.2018
- [6] B. Pedersen, "Jodoksyser." <https://snl.no/jodoksyser>, 2018. Hentet 04.10.2018
- [7] E. Jacobsen, "Jodimetri." <https://snl.no/jodimetri>, 2018. Hentet 04.10.2018
- [8] A. Cameron and N. Gibson, "Edta titrations with extractive end-points: Ii. determination of copper, nickel, iron, chromium and vanadium," *Analytica Chimica Acta*, vol. 25, no. 5, pp. 429–433, 1961.
- [9] R. P. Singh, "Direct edta titration of copper(ii) and iron(iii)," *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, vol. 265, pp. 32–32, May 1973.
- [10] M. Noël, J. R. Christensen, J. Spence, and C. T. Robbins, "Using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (la-icp-ms) to characterize copper, zinc and mercury along grizzly bear hair providing estimate of diet," *Science of the Total Environment*, vol. 529, no. C, pp. 1–9, 2015.
- [11] A. Milne, W. Landing, M. Bizimis, and P. Morton, "Determination of mn, fe, co, ni, cu, zn, cd and pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (hr-icp-ms)," *Analytica Chimica Acta*, vol. 665, no. 2, pp. 200–207, 2010.
- [12] C. Zhou and W. Qu, "Rapid determination of copper and iron in ore leaching solution by iodometry," vol. 781-784, pp. 2328–2331, 2013.
- [13] R. A. Guedes De Carvalho, "Study of interferences in the iodometry of tin its application to ore analysis," *Analytica Chimica Acta*, vol. 14, no. C, pp. 28–38, 1956.
- [14] W. Vosburgh, "Potassium dichromate as a standard in iodimetry and the determination of chromates by the iodide method," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 44, no. 10, pp. 2120–2130, 1922.
- [15] O.-W. Lau, S.-F. Luk, N. L. Cheng, and H.-Y. Woo, "Determination of free lime in clinker and cement by iodometry: an undergraduate experiment in redox titrimetry.(environmental chemistry)(statistical data included)," *Journal of Chemical Education*, vol. 78, no. 12, 2001.

Vedlegg A: Beregninger

Na₂S₂O₃:

Vekt: 7.9939 g

Molmasse: 158.1082 g/mol

$$\text{Antall mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3: \frac{7.9939 \text{ g}}{158.1082 \text{ g/mol}} = 0.05055968 \text{ mol}$$

Volum: 0.5 L

$$\text{Beregnet konsentrasjon Na}_2\text{S}_2\text{O}_3: \frac{0.05055968 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.10111936 \text{ mol/L}$$

KIO₃:

Vekt: 1.3006 g

Molmasse: 214.0010 g/mol

$$\text{Antall mol KIO}_3: \frac{1.3006 \text{ g}}{214.0010 \text{ g/mol}} = 6.077541694 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Volum: 0.5 L

$$\text{Konsentrasjon KIO}_3: \frac{6.077541694 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.012155 \text{ mol/L}$$

Standardisering av Na₂S₂O₃:

Volum per prøve: 0.0500 L

	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3
Titrvolum [mL]	38.2	37.8	37.5

Prøve nummer 1 ble sett bort fra på grunn av overtitrering.

$$\text{Gjennomsnittsvolum (V}_e\text{): } \frac{37.8 + 37.5}{2 \times 1000} = 0.03765 \text{ L}$$

$$\text{Faktisk konsentrasjon Na}_2\text{S}_2\text{O}_3: \frac{6 \times 0.012155 \text{ mol/L} \times 0.0500 \text{ L}}{0.03765 \text{ L}} = 0.09685258964 \text{ mol/L}$$

Bestemmelse av kobberinnhold:

Volum ukjent løsning: 0.250 L

Volum per prøve: 0.0500 L

	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3
Titrvolum [mL]	29.8	—	30.8

Prøve nummer 2 ble sett bort fra på grunn tilsetning av feil stoff.

$$\text{Gjennomsnittsvolum (V}_e\text{): } \frac{29.8 + 30.8}{2 * 1000} = 0.0303 \text{ L}$$

$$\text{Beregnet konsentrasjon Cu}^{2+}: \frac{0.09685258964 \text{ mol/L} * 0.0303 \text{ L}}{0.05000 \text{ L}} = 0.05869266932 \text{ mol/L}$$

$$\text{Antall mol Cu}^{2+}: 0.05869266932 \text{ mol/L} * 0.250 \text{ L} = 0.01467316733 \text{ mol}$$

$$\text{Mengde Cu}^{2+} \text{ i ukjent løsning: } 0.01467316733 \text{ mol} * 63.546 \text{ g/mol} = 0.9324210912 \text{ g} \approx \underline{\underline{0.932 \text{ g}}}$$

Fasit for mengde kobber i stamløsning

Konsentrasjon av stamløsning: 0.5 mol/L

Oppgitt volum av stamløsning: 30.54 mL = 0.03054 L

$$\text{Antall mol kobber i stamløsning: } 0.5 \text{ mol/L} * 0.03054 \text{ L} = 0.01527 \text{ mol}$$

$$\text{Mengde kobber i stamløsning: } 0.01527 \text{ mol} * 63.546 \text{ g/mol} = 0.97034742 \text{ g} \approx \underline{\underline{0.970 \text{ g}}}$$

Usikkerhetsberegning for tiosulfat instilling

Konsentrasjon for hver av parallellene:

$$C_1 = \frac{6 \cdot 0.012155 \text{ mol/L} \cdot 0.0500 \text{ L}}{0.0378 \text{ L}} = 0.09647$$

$$C_2 = \frac{6 \cdot 0.012155 \text{ mol/L} \cdot 0.0500 \text{ L}}{0.0375 \text{ L}} = 0.09724$$

Standardavvik for to verdier forenkles til differanse / 2:

$$2\sigma = 0.9724 - 0.9647 = 0.0077 \approx 0.008 \text{ } 8.2\%$$

Usikkerhet for ukjent prøve

Usikkerhet i volum:

$$2\sigma = 30.8 - 29.8 = 1.0 \text{ } 3.3\%$$

Kombinert usikkerhet:

$$2\sigma_{slutt} = \sqrt{0.033^2 + 0.082^2} \approx 9\%$$

$$0.93 \text{ g} \cdot 9\% \approx 0.08 \text{ g}$$