

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

---

# ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 11: Ογκομετρήσεις

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

*Αναπληρωτής Καθηγητής*



© 2019 - 2020

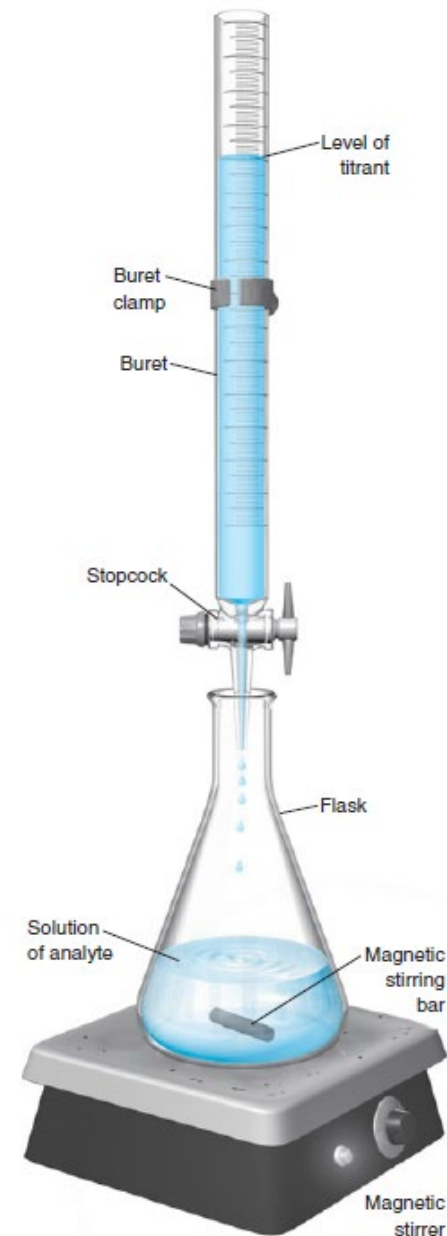
# 1. Ογκομετρήσεις

Διαδικασίες στις οποίες γίνεται μέτρηση όγκου ενός αντιδραστηρίου που απαιτείται ν' αντιδράσει με την προς ανάλυση ουσία, ονομάζονται **ογκομετρικές αναλύσεις** (volumetric analyses).

Σε μια **ογκομέτρηση** (ή τιτλοδότηση) (titration), αύξων όγκος ενός πρότυπου διαλύματος προστίθεται στην προς ανάλυση ουσία, μέχρι η αντίδραση να καταστεί πλήρης. Από τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτήθηκε, μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα της προς ανάλυση ουσίας.

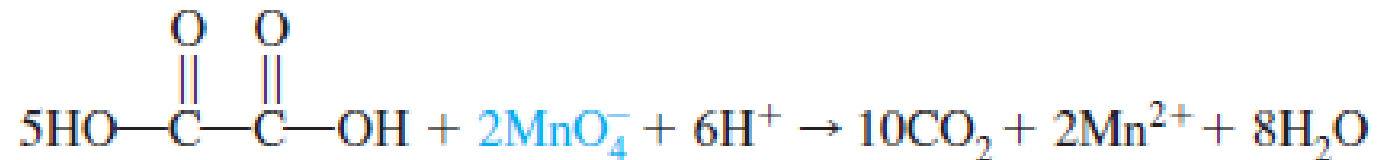
Το πρότυπο διάλυμα προστίθεται με προχοϊδα (βλέπε σχήμα). Οι κύριες απαιτήσεις για μια αντίδραση ογκομέτρησης είναι η μεγάλη σταθερά ισορροπίας και η ταχεία πρόοδος. Θα πρέπει δηλαδή κάθε επιπλέον όγκος που προστίθεται να καταναλώνεται γρήγορα και πλήρως.

Κοινές ογκομετρήσεις βασίζονται σε αντιδράσεις οξέος – βάσεως, οξειδωσης – αναγωγής, δημιουργίας συμπλόκου και καθίζησης.



# 1. Ογκομετρήσεις

Σε μια ογκομέτρηση, το **ισοδύναμο σημείο** (equivalence point) επιτυγχάνεται όταν ο όγκος του πρότυπου διαλύματος αντιστοιχεί στην ακριβή ποσότητα που είναι στοιχειομετρικώς απαραίτητη για την αντίδραση με την προς ανάλυση ουσία. Για παράδειγμα, στην παρακάτω αντίδραση 5 mol οξαλικού οξέος αντιδρούν με 2 mol υπερμαγγανικού σε θερμό, όξινο περιβάλλον:



**Analyte**  
Oxalic acid  
colorless

**Titrant**  
Permanganate  
purple

colorless    colorless

Αν το άγνωστο δείγμα περιέχει 5 mmol οξαλικού οξέος, το ισοδύναμο σημείο επιτυγχάνεται όταν έχουν προστεθεί 2 mmol of  $\text{MnO}_4^-$ . Το ισοδύναμο σημείο είναι το ιδανικό (θεωρητικό) αποτέλεσμα που επιζητείται σε μια ογκομέτρηση.

Αυτό το οποίο πραγματικά μετριέται είναι το **τελικό σημείο** (end point), το οποίο εμφανίζεται από μια αιφνίδια αλλαγή σε μια φυσική ιδιότητα του διαλύματος. Π.χ., στην παραπάνω αντίδραση το τελικό σημείο γίνεται αντιληπτό από μια απότομη εμφάνιση πορφυρού χρώματος του υπερμαγγανικού μέσα στην φιάλη.

# 1. Ογκομετρήσεις

Πριν από το ισοδύναμο σημείο, όλο το υπερμαγγανικό καταναλώνεται από το οξαλικό οξύ και η φιάλη παραμένει άχρωμη. Μετά το ισοδύναμο σημείο, το  $\text{MnO}_4^-$  που δεν έχει αντιδράσει συσσωρεύεται μέχρι να γίνει οπτικά αντιληπτό. Το πρώτο ίχνος πορφυρού χρώματος σηματοδοτεί το τελικό σημείο.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού του τελικού σημείου περιλαμβάνουν:

1. Ανίχνευση αιφνίδιας αλλαγής στην τάση ή το ρεύμα μεταξύ ενός ζεύγους ηλεκτροδίων
2. Ανίχνευση αλλαγής χρώματος ενός δείκτη (indicator), και
3. Παρακολούθηση απορρόφησης φωτός

Ένας δείκτης είναι μια ουσία με μια φυσική ιδιότητα (συνήθως χρώμα) που αλλάζει απότομα πολύ κοντά στο ισοδύναμο σημείο. Η αλλαγή προκαλείται από την εξαφάνιση της προς ανάλυση ουσίας ή την εμφάνιση περίσσειας πρότυπου διαλύματος.

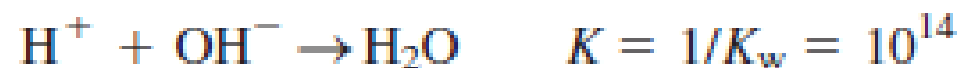
Η διαφορά μεταξύ του τελικού σημείου και του ισοδύναμου σημείου είναι ένα αναπόφευκτο **σφάλμα ογκομέτρησης**. Η εκτίμηση του σφάλματος γίνεται με την διεξαγωγή μιας ογκομέτρησης αναφοράς (blank titration), η οποία πραγματοποιείται υπό την απουσία της προς ανάλυση ουσίας.

Για παράδειγμα, με βάση την προηγούμενη αντίδραση, μπορεί να γίνει ογκομέτρηση υπό την απουσία οξαλικού για να διαπιστωθεί πόσος όγκος διαλύματος υπερμαγγανικού απαιτείται για να παραχθεί παρατηρήσιμο χρώμα. Τότε αφαιρείται αυτός ο όγκος από τον αντίστοιχο της αναλυτικής ογκομέτρησης.

## 2. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

### Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ

Το πρώτο βήμα είναι να δοθεί η χημική αντίδραση μεταξύ του πρότυπου διαλύματος και της προς ανάλυση ουσίας. Εδώ χρησιμοποιείται ως παράδειγμα η ογκομέτρηση 50.00 mL 0.020 M KOH με 0.10 M HBr. Η τελική χημική εξίσωση θα είναι:



Επειδή η σταθερά ισορροπίας γι' αυτήν την αντίδραση είναι  $10^{14}$  μπορεί να ειπωθεί ότι η αντίδραση είναι πλήρης. Όποια ποσότητα  $\text{H}^+$  προστίθεται, θα καταναλώσει στοιχειομετρικά ποσότητα  $\text{OH}^-$ . Πρέπει να είναι γνωστός ο όγκος του ( $V_e$ ) που απαιτείται για να επιτευχθεί το ισοδύναμο σημείο:

$$\underbrace{(V_e(\text{mL}))(0.1000 \text{ M})}_{\substack{\text{mol of HBr} \\ \text{at equivalence point}}} = \underbrace{(50.00 \text{ mL})(0.02000 \text{ M})}_{\substack{\text{mol of OH}^- \\ \text{being titrated}}} \Rightarrow V_e = 10.00 \text{ mL}$$

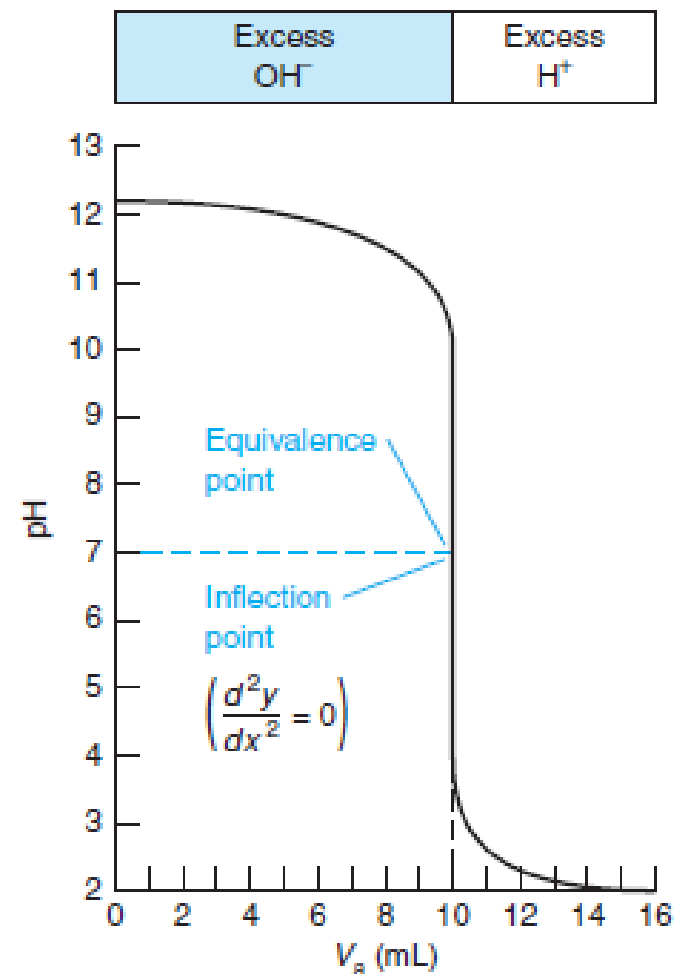
## 2. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Όταν προστεθούν 10.00 mL HBr, τότε η ογκομέτρηση έχει ολοκληρωθεί. Πριν από αυτό το σημείο υπάρχει περίσσεια OH<sup>-</sup>. Μετά τον V<sub>e</sub>, υπάρχει περίσσεια H<sup>+</sup> στο διάλυμα. Το pH προσδιορίζεται από την διάσταση του νερού:



$$K_w = x^2 \Rightarrow x = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7.00$$

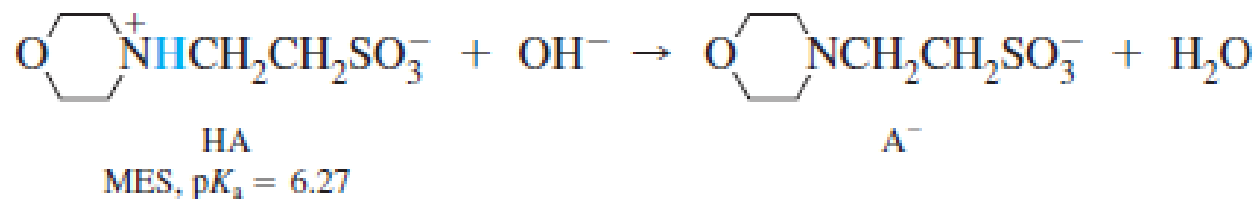
Το pH στο ισοδύναμο σημείο σε μια ογκομέτρηση μιας ισχυρής βάσης μ' ένα ισχυρό οξύ είναι 7.00.



## 2. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

### Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Λαμβάνεται ως παράδειγμα η ογκομέτρηση 50.00 mL διαλύματος MES 0.020 M με διάλυμα NaOH 0.10 M. Το MES είναι η συντομογραφία του 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid, το οποίο είναι ένα ασθενές οξύ με  $pK_a$  6.27. Η αντίδραση έχει ως εξής:



Πρώτα υπολογίζεται ο όγκος της βάσης,  $V_b$ , που απαιτείται για να ληφθεί το ισοδύναμο σημείο:

$$\underbrace{(V_b(\text{mL}))(0.1000 \text{ M})}_{\text{mmol of base}} = \underbrace{(50.00 \text{ mL})(0.02000 \text{ M})}_{\text{mmol of HA}} \Rightarrow V_b = 10.00 \text{ mL}$$

## 2. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Εδώ θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η συγκέντρωση του  $A^-$  δεν είναι πλέον 0.020 M, η οποία ήταν η αρχική συγκέντρωση του HA, γιατί το  $A^-$  αραιώθηκε κατά την προσθήκη NaOH από την προχοΐδα.

$$F' = \underbrace{(0.020\ 00\ M)}_{\text{Initial concentration of HA}} \underbrace{\left( \frac{50.00\ \text{mL}}{50.00\ \text{mL} + 10.00\ \text{mL}} \right)}_{\text{Dilution factor}} = 0.016\ 7\ M$$

Initial volume of HA (points to 50.00 mL)  
Total volume of solution (points to 50.00 mL + 10.00 mL)

Υπολογίζοντας το  $F'$ , μπορεί να επιλυθεί το πρόβλημα προσδιορισμού του pH:

$$\frac{x^2}{F' - x} = \frac{x^2}{0.016\ 7 - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1.86 \times 10^{-8} \Rightarrow x = 1.76 \times 10^{-5}\ M$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 9.25$$

Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι 9.25. Δεν είναι 7.00.

Σε μια ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση, το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι πάντα υψηλότερο του 7.00, διότι το οξύ μετατρέπεται στην συζυγή του βάση.

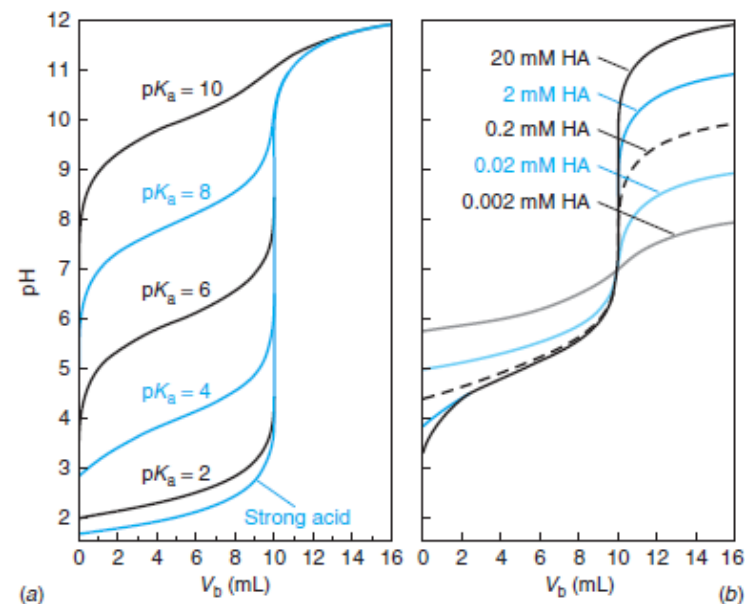
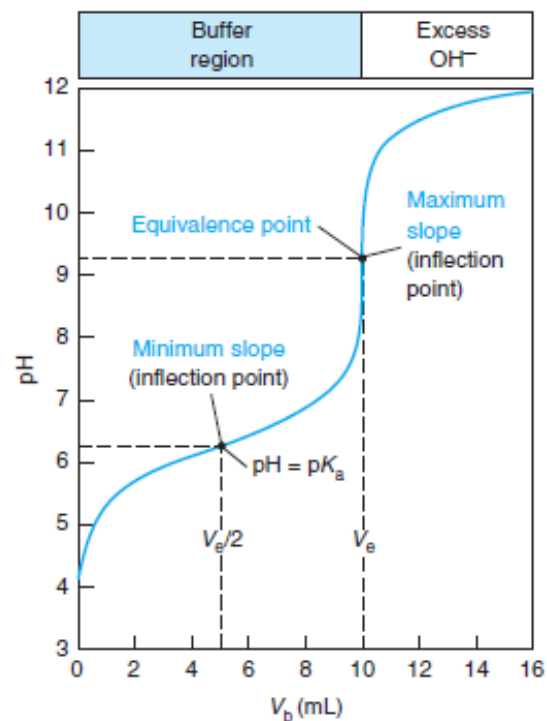


## 2. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Η καμπύλη ογκομέτρησης έχει δύο ευκόλως διακριτά σημεία (βλέπε εικόνα). Το ένα είναι το ισοδύναμο σημείο, που βρίσκεται στην απότομη μεταβολή, και το άλλο είναι το σημείο όπου  $V_b = 1/2(V_a)$  και  $\text{pH} = \text{p}K_a$ . Σ' αυτό το σημείο η καμπύλη έχει μικρότερη κλίση.

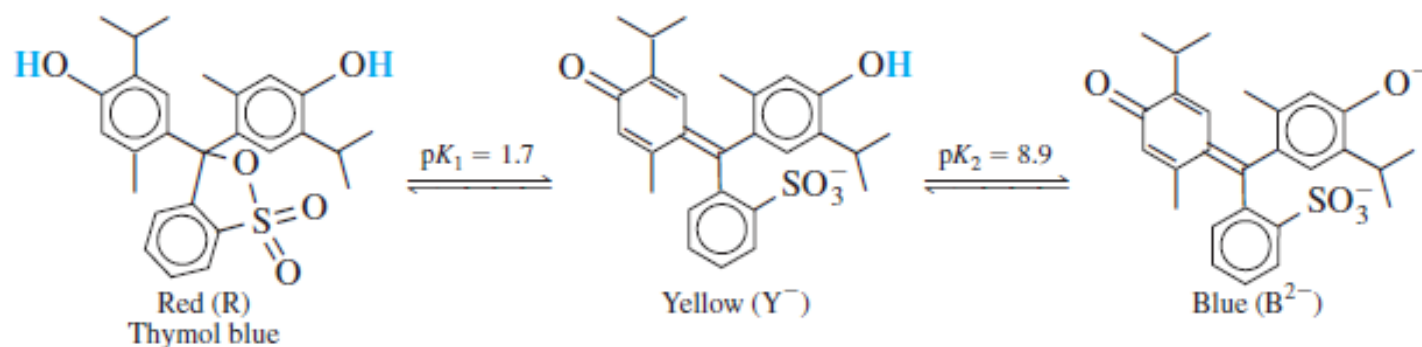
Καθώς το HA καθίσταται ασθενές (με υψηλότερη  $\text{p}K_a$ ), ή καθώς οι συγκεντρώσεις της προς ανάλυσης ουσίας και της πρότυπης μειώνονται, η κλίση κοντά στο ισοδύναμο σημείο μειώνεται, μέχρι που το ισοδύναμο σημείο γίνεται πολύ ρηχό για να γίνει αντιληπτό.

Επομένως, δεν είναι πρακτικό να ογκομετρείται ένα πολύ ασθενές οξύ ή ένα οξύ με πολύ χαμηλή συγκέντρωση.



### 3. Επισήμανση τελικού σημείου με δείκτες

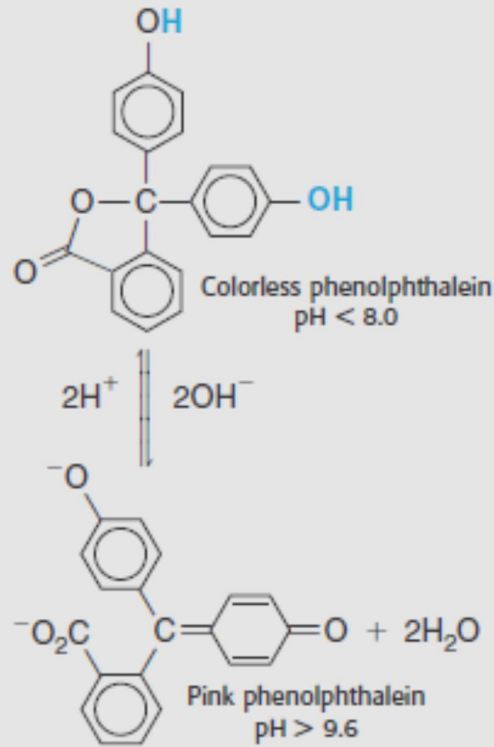
Ένας δείκτης οξέος – βάσεως είναι ο ίδιος ένα οξύ ή μία βάση, του οποίου οι διάφορες πρωτονιωμένες δομές έχουν διαφορετικά χρώματα. Ένα παράδειγμα είναι το κυανούν της θυμόλης (thymol blue).



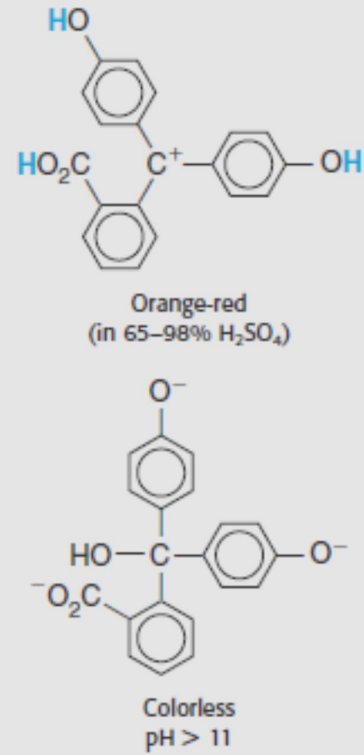
Σε pH < 1.7, η δεσπόζουσα δομή έχει χρώμα κόκκινο. Μεταξύ pH 1.7 και 8.9, έχει χρώμα κίτρινο και για pH > 8.9, το χρώμα αλλάζει σε κυανό.

pH	[Y <sup>-</sup> ]:[R]	Color
0.7	1:10	red
1.7	1:1	orange
2.7	10:1	yellow

One of the most common indicators is phenolphthalein, usually used for its colorless-to-pink transition at pH 8.0–9.6.



In strong acid, the colorless form of phenolphthalein turns orange-red. In strong base, the red species loses its color.<sup>8</sup>



OH<sup>-</sup>

H<sup>+</sup>

H<sub>2</sub>O

Beginning of titration

Equivalence point

When phenolphthalein stays pink for 10 s or so and clears the acid is neutralized

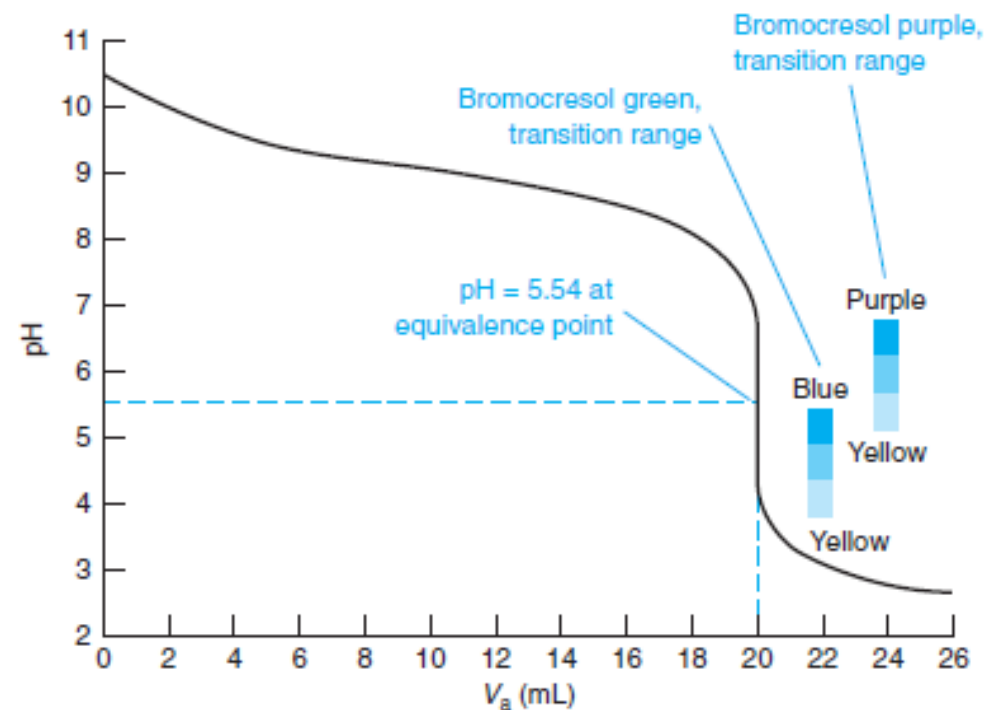
$$\text{resolving power} = \frac{(V_f - V_i)}{M}$$

## 4. Επιλογή δείκτη

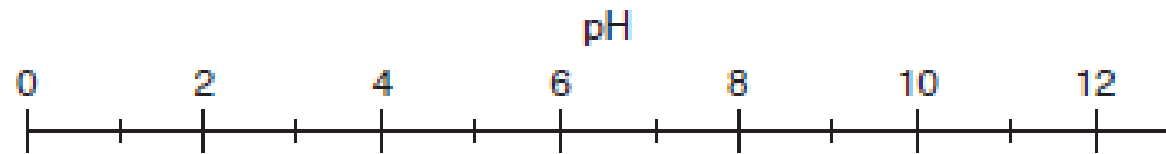
Στην εικόνα φαίνεται καμπύλη ογκομέτρησης με ισοδύναμο σημείο  $\text{pH} = 5.54$ . Ένας δείκτης με αλλαγή χρώματος κοντά σ' αυτό το  $\text{pH}$  θα ήταν χρήσιμος για την υπόδειξη του τελικού σημείου.

Το  $\text{pH}$  μειώνεται απότομα (από 7 σε 4) μέσα σ' ένα μικρό εύρος όγκου. Επομένως, οποιοσδήποτε δείκτης με αλλαγή χρώματος μέσα σ' αυτό το εύρος  $\text{pH}$  θα έδινε μια καλή προσέγγιση του ισοδύναμου σημείου.

Η διαφορά μεταξύ του παρατηρούμενου τελικού σημείου (μεταβολή χρώματος) και του πραγματικού ισοδύναμου σημείου ονομάζεται **σφάλμα δείκτη**.



Indicator



Methyl violet ——— yellow  violet

Crystal violet ——— yellow  blue

Cresol red ——— red  yellow

Bromphenol blue ——— yellow  blue

Methyl orange ——— red  yellow


Bromcresol green ——— yellow  blue

Methyl red ——— red  yellow

Methyl purple ——— purple  green

Bromothymol blue ——— yellow  blue

Litmus ——— red  blue

Cresol red ——— yellow  red

Thymol blue ——— red  yellow ——— yellow  blue

Phenolphthalein ——— colorless  red violet

Thymolphthalein ——— colorless  blue

Alizarin yellow R ——— yellow  red

## 5. Καμπύλες ογκομετρήσεων καθίζησης

Στην σταθμική ανάλυση, είναι δυνατόν να μετρηθεί άγνωστη συγκέντρωση  $I^-$  προσθέτοντας περίσσεια  $Ag^+$  και ζυγίζοντας το ίζημα  $AgI$  [ $I^- + Ag^+ \rightarrow AgI(s)$ ].

Σε μια ογκομέτρηση καθίζησης (precipitation titration), γίνεται παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης μεταξύ του αναλύτη ( $I^-$ ) και του τιτλοδότη ( $Ag^+$ ) για να εντοπιστεί το σημείο ισοδυναμίας στο οποίο υπάρχει επακριβώς αρκετός τιτλοδότης για στοιχειομετρική αντίδραση με τον αναλύτη.

Γνωρίζοντας πόσος τιτλοδότης προστέθηκε, υπολογίζεται η ποσότητα του αναλύτη.

Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και το μέγεθος του γινομένου διαλυτότητας ( $K_{sp}$ ) επηρεάζουν την ευκρίνεια του τελικού σημείου.

## 5. Καμπύλες ογκομετρήσεων καθίζησης

Δίνεται η ογκομέτρηση 25.00 mL of 0.100 0 M I<sup>-</sup> με 0.050 00 M Ag<sup>+</sup>



Η αντίδραση είναι η αντίστροφη της διάλυσης AgI(s), του οποίου το γινόμενο διαλυτότητας είναι μικρό:



Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση ογκομέτρησης είναι μεγάλη ( $K = 1/K_{sp} = 1.2 \times 10^{16}$ ), κι έτσι η ισορροπία βρίσκεται σχεδόν πλήρως προς τα δεξιά. Κάθε ποσότητα Ag<sup>+</sup> αντιδρά σχεδόν πλήρως με το I<sup>-</sup>, αφήνοντας εν διαλύσει μόνο ίχνη Ag<sup>+</sup>. Στο ισοδύναμο σημείο, θα υπάρξει αιφνίδια αύξηση στην [Ag<sup>+</sup>] διότι δεν έχει απομείνει I<sup>-</sup> για να καταναλώσει τον προστιθέμενο Ag<sup>+</sup>. Ο όγκος διαλύματος Ag<sup>+</sup> ( $V_e$ ) που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο υπολογίζεται με βάση ότι 1 mol of Ag<sup>+</sup> αντιδρά με 1 mol of I<sup>-</sup>:

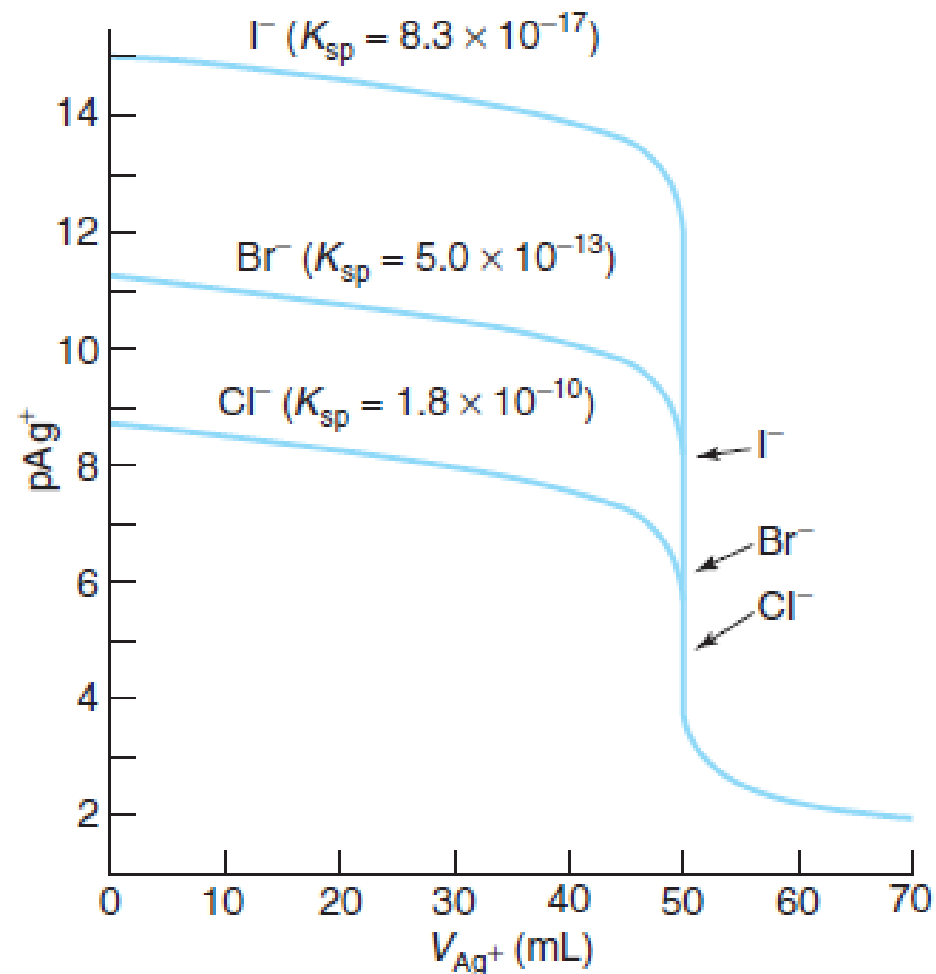
$$\underbrace{(0.025\ 00\ L)(0.100\ 0\ mol\ I^{-}/L)}_{mol\ I^{-}} = \underbrace{(V_e)(0.050\ 00\ mol\ Ag^{+}/L)}_{mol\ Ag^{+}} \\ \Rightarrow V_e = 0.050\ 00\ L = 50.00\ mL$$

## 5. Καμπύλες ογκομετρήσεων καθίζησης

Η εικόνα δείχνει πως η  $K_{sp}$  επηρεάζει την ογκομέτρηση ιόντων αλογόνου. Το λιγότερο διαλυτό προϊόν, AgI, δίνει την πιο απότομη μεταβολή στο ισοδύναμο σημείο.

Εντούτοις, ακόμα και για τον AgCl, η καμπύλη είναι αρκετά απότομη για να εντοπιστεί με ακρίβεια το ισοδύναμο σημείο.

Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ισορροπίας για μια αντίδραση ογκομέτρησης, τόσο πιο έντονη θα είναι η μεταβολή στην συγκέντρωση κοντά στο ισοδύναμο σημείο.



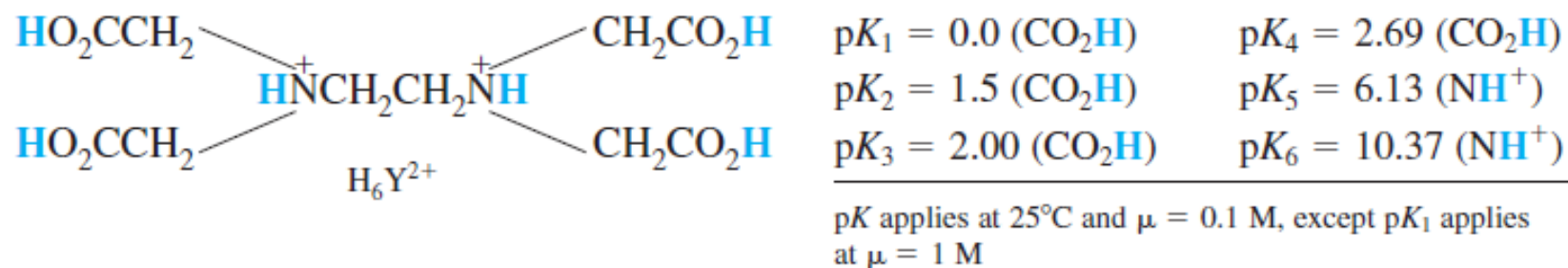


## 5. Ογκομετρήσεις με EDTA

Μια ογκομέτρηση βασιζόμενη σε δημιουργία συμπλόκου ονομάζεται **συμπλοκομετρική ογκομέτρηση** (complexometric titration). Οι συνδέτες (ligands) σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα σε αναλογία 1:1 με όλα τα μεταλλικά ιόντα, εκτός από τα μονοσθενή ιόντα, όπως  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , και  $\text{K}^+$ . Η στοιχειομετρία είναι 1:1, ανεξάρτητα από το φορτίου του ιόντος.

Το EDTA είναι μακράν ο πλέον χρησιμοποιούμενος συμπλοκοποιητής (chelator) στη αναλυτική χημεία. Με απευθείας ογκομέτρηση, ή μέσω μιας σειράς έμμεσων αντιδράσεων, ουσιαστικά κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα μπορεί να μετρηθεί με EDTA.

Το EDTA είναι ένα εξαπρωτικό σύστημα, που συμβολίζεται ως  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ . Τα επισημασμένα όξινα άτομα υδρογόνου είναι αυτά που χάνονται όταν σχηματίζεται σύμπλοκο με μεταλλικό ιόν.

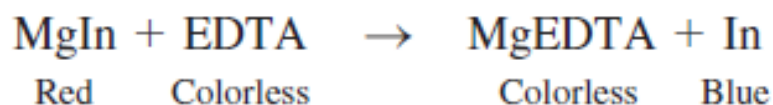


Οι τέσσερις πρώτες τιμές  $pK$  αντιστοιχούν στα καρβοξυλικά πρωτόνια και οι δύο τελευταίες είναι για τα ιόντα αμμωνίου. Το ουδέτερο οξύ είναι τετραπρωτικό, με τύπο  $\text{H}_4\text{Y}$ .

## 6. Μεταλλικά ιόντα - δείκτες

Ο πιο κοινός τρόπος ανίχνευσης του τελικού σημείου στις ογκομετρήσεις είναι με δείκτη μεταλλικού ιόντος. Οι δείκτες μεταλλικού ιόντος (επόμενη διαφάνεια) είναι ενώσεις που αλλάζουν χρώμα όταν δεσμεύουν μεταλλικό ιόν. Οι χρήσιμοι δείκτες πρέπει να σχηματίζουν λιγότερο ισχυρά σύμπλοκα με τα ιόντα απ' ό,τι το EDTA.

Μια τυπική ογκομέτρηση φαίνεται από την αντίδραση του  $Mg^{2+}$  με EDTA σε pH 10 με δείκτη Calmagite.



Στην αρχή του πειράματος, μια μικρή ποσότητα δείκτη (In) προστίθεται στο άχρωμο διάλυμα  $Mg^{2+}$  προς δημιουργία ερυθρού συμπλόκου. Καθώς προστίθεται το EDTA, αντιδρά πρώτα με το ελεύθερο, άχρωμο  $Mg^{2+}$ . Όταν το ελεύθερο  $Mg^{2+}$  καταναλωθεί, η τελευταία ποσότητα EDTA που προστίθεται πριν το ισοδύναμο σημείο εκτοπίζει τον δείκτη από το ερυθρό σύμπλοκο MgIn. Η μεταβολή από το ερυθρό MgIn στο κυανό, αδέσμευτο In σηματοδοτεί το τελικό σημείο της ογκομέτρησης.

Οι περισσότεροι δείκτες ιόντων είναι επίσης και δείκτες οξέος-βάσεως. Επειδή το χρώμα του ελεύθερου είναι εξαρτώμενο από το pH, οι περισσότεροι δείκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε ορισμένα εύρη pH. Για παράδειγμα, το πορτοκαλί ξυλενόλης (xylenol orange) αλλάζει από κίτρινο σε κόκκινο όταν δεσμεύει μεταλλικό ιόν σε pH 5.5. Αυτή η μεταβολή χρώματος γίνεται εύκολα αντιληπτή.

**Common metal ion indicators**

Name	Structure	$pK_a$	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite	<p>(<math>H_2In^-</math>)</p>	$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	$H_2In^-$ red $HIn^{2-}$ blue $In^{3-}$ orange	Wine red
Eriochrome black T	<p>(<math>H_2In^-</math>)</p>	$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	$H_2In^-$ red $HIn^{2-}$ blue $In^{3-}$ orange	Wine red
Murexide	<p>(<math>H_4In^-</math>)</p>	$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	$H_4In^-$ red-violet $H_3In^{2-}$ violet $H_2In^{3-}$ blue	Yellow (with $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ ); red with $Ca^{2+}$
Xylenol orange	<p>(<math>H_3In^{3-}</math>)</p>	$pK_2 = 2.32$ $pK_3 = 2.85$ $pK_4 = 6.70$ $pK_5 = 10.47$ $pK_6 = 12.23$	$H_5In^-$ yellow $H_4In^{2-}$ yellow $H_3In^{3-}$ yellow $H_2In^{4-}$ violet $HIn^{5-}$ violet $In^{6-}$ violet	Red
Pyrocatechol violet	<p>(<math>H_3In^-</math>)</p>	$pK_1 = 0.2$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	$H_4In$ red $H_3In^-$ yellow $H_2In^{2-}$ violet $HIn^{3-}$ red-purple	Blue

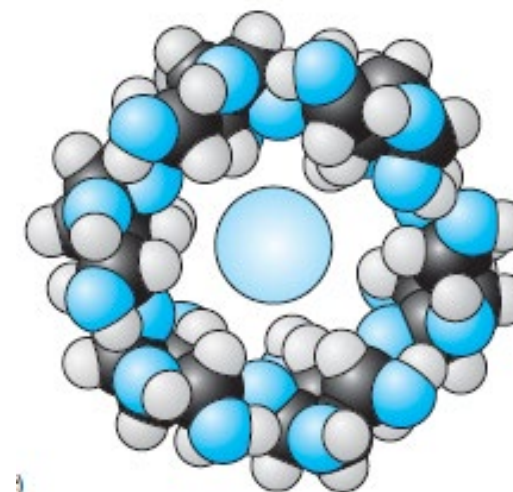
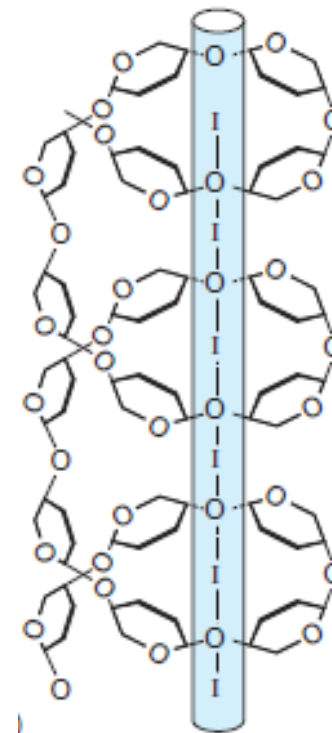
## 7. Ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγής

### Το σύμπλοκο αμύλου – ιωδίου

Πολλές αναλυτικές τεχνικές βασίζονται σε αντιδράσεις O/A που εμπλέκουν ιώδιο. Το άμυλο είναι ο δείκτης επιλογής γι' αυτές τις τεχνικές, επειδή σχηματίζει ένα έντονα κυανό σύμπλοκο με ιώδιο. Το άμυλο δεν είναι δείκτης O/A. Ανταποκρίνεται ειδικά στην παρουσία  $I_2$  και όχι στην μεταβολή δυναμικού O/A.

Το ενεργό κλάσμα του αμύλου είναι η αμυλόζη, ένα πολυμερές του σακχάρου α-D-γλυκόζη. Υπό την παρουσία αμύλου, το ιώδιο σχηματίζει αλύσους  $I_6$  μέσα στην έλικα της αμυλόζης και το χρώμα μεταβάλλεται σε σκοτεινό κυανό.

Το άμυλο βιοδιασπάται εύκολα και γι' αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιείται φρέσκο διάλυμα. Ένα προϊόν υδρόλυσης του αμύλου είναι η γλυκόζη, η οποία είναι αναγωγικό. Επομένως, μερικώς υδρολυμένο άμυλο μπορεί να αποτελεί πηγή σφάλματος σε μια ογκομέτρηση O/A.



## 7. Ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγής

### Ιωδομετρικές μέθοδοι

Όταν ένας αναγωγικός αναλύτης ογκομετρείται με ιώδιο (για να δώσει  $I_2$ ), η μέθοδος ονομάζεται ιωδομετρία (iodimetry). Στη ιωδομετρία, ένας οξειδωτικός αναλύτης προστίθεται σε περίσσεια σε  $I_2$  προς σχηματισμού ιόντων  $I_3^-$ , τα οποία ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού (thiosulfate).

Το μοριακό ιώδιο είναι ελαφρώς υδατοδιαλυτό ( $1.3 \times 10^{-3}$  M στους 20 °C), αλλά η διαλυτότητά του ενισχύεται μέσω συμπλοκοποίησης με ιόντα ιωδίου ( $I^-$ ).



Τυπικά, ένα διάλυμα  $I_3^-$  0.05 M για ογκομετρήσεις παρασκευάζεται διαλύοντας 0.12 mol of KI και 0.05 mol of  $I_2$  σε 1 L νερού. Όταν λέγεται ότι χρησιμοποιείται ιώδιο ως τιτλοδότης, σχεδόν πάντα εννοείται διάλυμα  $I_2$  συν περίσσεια  $I^-$ .

## 7. Ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγής

### Χρήση δείκτη αμόλου

Το άμυλο είναι δείκτης για το ιώδιο. Σ' ένα διάλυμα όπου δεν υπάρχει κάποια άλλη χρωστική ουσία, είναι δυνατόν να παρατηρήσουμε χρώμα όταν η συγκέντρωση του  $I_3^-$  είναι 5  $\mu\text{M}$ . Υπό την παρουσία αμόλου, το όριο ανίχνευσης είναι 10 φορές χαμηλότερο.

Στην ιωδομετρία (ογκομέτρηση με  $I_3^-$ ), η πρώτη σταγόνα περίσσειας  $I_3^-$  μετά το ισοδύναμο σημείο μετατρέπει το διάλυμα σε σκοτεινό κυανό. Στην ιωδομετρία, το  $I_3^-$  είναι παρόν κατά την διάρκεια της αντίδρασης, μέχρι το ισοδύναμο σημείο.

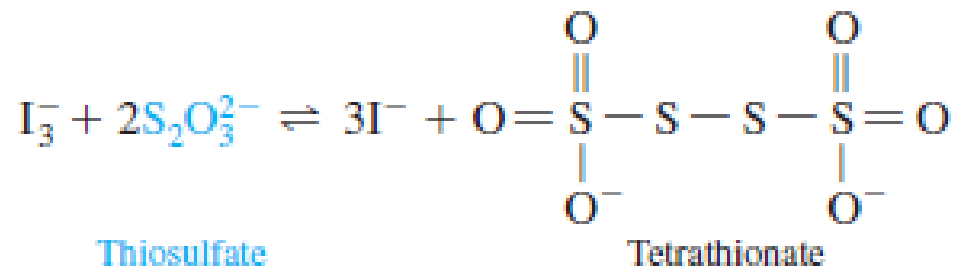
Το άμυλο δεν πρέπει να προστεθεί, παρά μόνο ακριβώς πριν το ισοδύναμο σημείο (οπτική ανίχνευση του ασθενούς χρώματος του  $I_3^-$ ). Διαφορετικά, μια ποσότητα μοριακού ιωδίου τείνει να παραμένει ενωμένη στα σωματίδια αμόλου και μετά το ισοδύναμο σημείο.

Η συμπλοκοποίηση αμόλου-ιωδίου εξαρτάται από την θερμοκρασία. Στους 50 °C, το χρώμα έχει το 1/10 της έντασης απ' ότι στους 25 °C. Επίσης, οι οργανικοί διαλύτες μειώνουν την συνάφεια του ιωδίου για το άμυλο και μειώνουν σημαντικά την χρησιμότητα του δείκτη.

## 7. Ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγής

### Η χρήση θειοθειικού νατρίου (sodium thiosulfate)

Το θειοθειικό νάτριο είναι ένας σχεδόν αποκλειστικός τιτλοδότης για το  $I_3^-$ . Σε ουδέτερο ή όξινο διάλυμα, το  $I_3^-$  οξειδώνει το θειοθειικό σε τετραθειονικό:

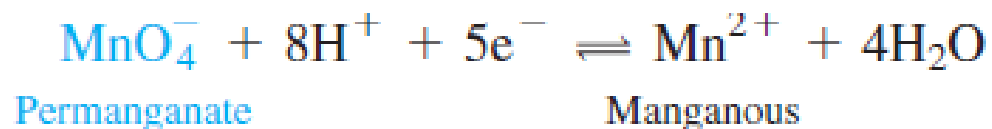


Ένα mole  $I_3^-$  ισοδυναμεί με ένα mole  $I_2$ .  $I_2$  και  $I_3^-$  είναι αλληλομετατρέπόμενα μέσω της ισορροπίας  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ . Σε βασικό διάλυμα,  $I_3^-$  δίνει αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής (disproportionation) σε  $I^-$  και  $HOI$ , που μπορεί να οξειδώσει το  $S_2O_3^{2-}$  σε  $SO_4^{2-}$ . Συνεπώς, η παραπάνω αντίδραση πρέπει να πραγματοποιείται σε  $pH < 9$ .

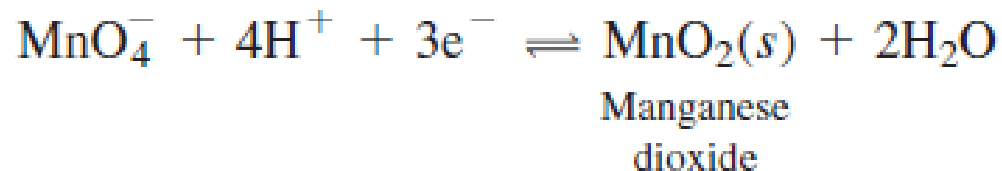
## 7. Ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγής

### Οξείδωση με υπερμαγγανικό κάλιο

Το υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ ) είναι ισχυρό οξειδωτικό με έντονο ιώδες χρώμα. Σε ισχυρά όξινο διάλυμα ( $\text{pH} \leq 1$ ), ανάγεται σε άχρωμο  $\text{Mn}^{2+}$ .



Σε ουδέτερο ή αλκαλικό διάλυμα, το προϊόν είναι ένα καστανό στερεό,  $\text{MnO}_2$ .



Σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα (2 M NaOH), παράγεται πράσινο μαγγανικό ιόν.

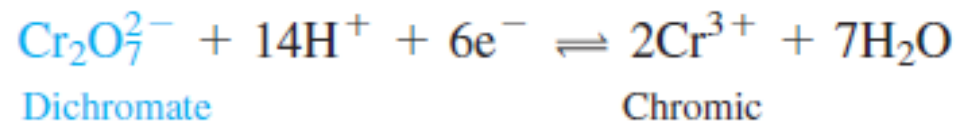




## 7. Ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγής

### Οξείδωση με διχρωμικό κάλιο

Σε όξινο διάλυμα, το πορτοκαλί διχρωμικό ιόν είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό που ανάγεται σε χρωμικό ιόν:



Σε 1 M HCl, το διχρωμικό είναι λιγότερο ισχυρό οξειδωτικό απ' ότι το  $\text{MnO}_4^-$ . Σε αλκαλικό διάλυμα, το  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  μετατρέπεται σε κίτρινο χρωμικό ιόν ( $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ), το οποίο έχει μηδενική οξειδωτική ισχύ:



## Βιβλιογραφία

Harris D.C., **2016**. Quantitative Chemical Analysis, 9<sup>th</sup> Edition, W. H. Freeman and Company, NY.