



Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ

Τομέας Φαρμακευτικής Χημείας

Εργαστήριο Φαρμ. Ανάλυσης

Φαρμακευτική Ανάλυση Ι

4^ο Έτος

Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις

Ι. Ντότσικας

Οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις



-Βασίζονται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

$$eqs_{\text{αναγωγικού}} = eqs_{\text{οξειδωτικού}}$$

-**Οξειδωτικό σώμα** : σώμα που προκαλεί οξείδωση, ενώ το ίδιο υφίσταται αναγωγή

- **Αναγωγικό σώμα** : σώμα που προκαλεί αναγωγή, ενώ το ίδιο υφίσταται οξείδωση

Σε αυτές τις αντιδράσεις έχω μεταφορά e^- και μεταβολή των αριθμών οξείδωσης ➡ χρήσιμη η μεταβολή για τους συντελεστές στις αντιδράσεις

Η **κανονικότητα** (Normality) σύμβολο N, είναι έκφραση συγκέντρωσης ενός υδατικού διαλύματος και δηλώνει τα **γραμμοϊσοδύναμα** (eq) μιας χημικής ένωσης ή ενός ιόντος που είναι διαλυμένα σε ένα λίτρο διαλύματος.

Οι μονάδες της είναι eq/L και πολλές φορές συμβολίζονται με **N**.

Π.χ. διάλυμα 1 N είναι το διάλυμα που περιέχει σ' ένα λίτρο 1 eq από το διαλυμένο σώμα ή ιόν και ονομάζεται **κανονικό** διάλυμα.

Η κανονικότητα δίνεται από τη σχέση : $N = eq/V$ (Άρα **eq = N*V**) και συνδέεται με τη συγκέντρωση μοριακότητας (Molarity) με την εξίσωση :

όπου : **$N = x * C$**

Και ειδικά για τις **οξειδοαναγωγικές** αντιδράσεις το x είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του κεντρικού στοιχείου της ένωσης όταν αυτή δρα ως οξειδωτικό ή αναγωγικό σώμα σε αντίδραση οξειδοαναγωγής

$$1 \text{ eq} = 1 \text{ mole}/x$$

-Συνήθως χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα οξειδωτικών ουσιών, που είναι πιο σταθερά.

-Τα διαλύματα των αναγωγικών ουσιών οξειδώνονται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (εξαίρεση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

-Για να χρησιμοποιηθεί μία αντίδραση οξειδοαναγωγής σε **ποσοτική** ογκομετρική ανάλυση πρέπει:

- 1) η διαφορά μεταξύ των κανονικών δυναμικών αναγωγής των 2 σωμάτων να είναι αρκετά μεγάλη $\Delta E \geq 0,5 \text{ V}$
- 2) Η **ταχύτητα** της αντίδρασης να είναι μεγάλη (έστω και με καταλύτες) για να έχω **άμεση** ογκομέτρηση

-Υπάρχει και η περίπτωση της προσθήκης περίσσειας και **επανογκομέτρηση**

Τα πιο συνηθισμένα οξειδωτικά και αναγωγικά αντιδραστήρια είναι:

Οξειδωτικά	Αναγωγικά
KMnO_4	Fe^{2+}
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{As}_2\text{O}_3^{2-}$
Ce^{4+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
KBrO_3	
HIO_4	

Στις οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις συχνά **ΔΕΝ απαιτείται** η προσθήκη **Δεικτών**, καθώς η οξειδωμένη και η ανηγμένη μορφή των αντιδρώντων σωμάτων έχουν **ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΧΡΩΜΑ**



Γενικές αρχές

1. Θα πρέπει να αποκαθίσταται στιγμιαία ισορροπία μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων

ισορροπία $\Delta G=0$

$$G_{\text{αντιδρώντων}} = G_{\text{προϊόντων}}$$

$$E_{\text{Aox,Ared}}^0 - E_{\text{Box,Bred}}^0 = RT/nF \ln K \Rightarrow E_{\text{Aox,Ared}}^0 - E_{\text{Box,Bred}}^0 = 2.303 RT/nF \log K$$



$$E_{\text{Aox,Ared}}^0 - E_{\text{Box,Bred}}^0 = \log K \quad 0.0592/n$$

2. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά $E_A^0 - E_B^0$ τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς K . Για να είναι ποσοτική η αντίδραση (>99,9%), πρέπει η διαφορά να είναι πολύ μεγάλη

Τα ιόντα Fe^{+2} μπορούν να ογκομετρηθούν με Ce^{+4} ;



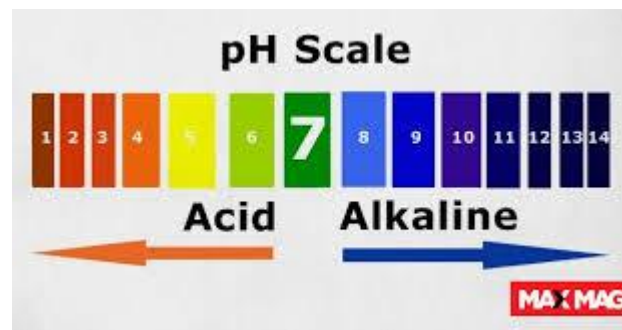
$$K = \frac{[\text{Ce}^{+3}][\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}][\text{Fe}^{+2}]} \geq \frac{99.9 \times 99.9}{0.1 \times 0.1} = 9.98 \times 10^6 \cong 10^6$$

$$\left. \begin{array}{l} E_{\text{Ce}^{+4}, \text{Ce}^{+3}}^0 = 1.45 \text{ Volt} \\ E_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}}^0 = 0.77 \text{ Volt} \end{array} \right\} \Rightarrow 0.0592 \log K = 1.45 - 0.77 \Rightarrow \log K = 11.62 \Rightarrow K = 4.17 \times 10^{11} > 10^6$$

**Η ογκομέτρηση είναι
δυνατή**

-Εφόσον σε μία οξειδιομετρική αντίδραση λαμβάνουν μέρος κατιόντα οξωνίου, το pH επηρεάζει σημαντικά το βαθμό πραγματοποίησης της αντίδρασης

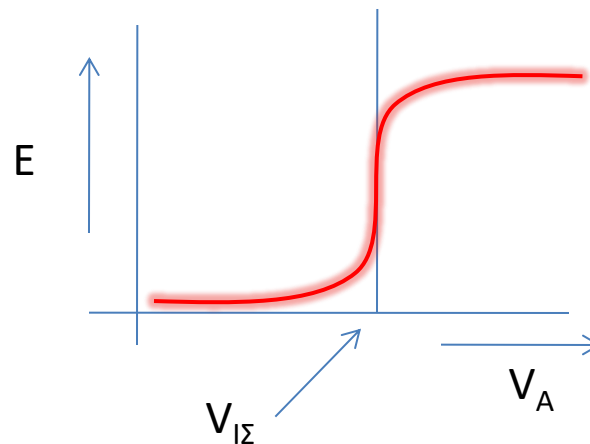
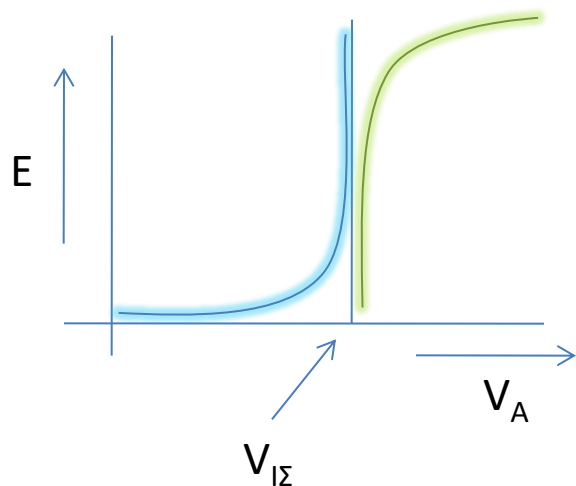
- Εφόσον τα ιόντα οξωνίου συμμετέχουν στα αντιδρώντα, το όξινο περιβάλλον ευνοεί την αντίδραση, π.χ. υπερμαγγανικό κάλιο
- Εφόσον τα ιόντα οξωνίου συμμετέχουν στα προϊόντα, το αλκαλικό περιβάλλον ευνοεί την αντίδραση,



Καμπύλες οξειδομετρικών ογκομετρήσεων – δυναμικό ισοδύναμου σημείου

Καμπύλη ογκομετρήσεως

(αναγωγικό B ογκομετρέιται με οξειδωτικό A)



Στο Ι.Σ. το δυναμικό της
οξειδομετρικής ογκομέτρησης
ισούται με το ημιάθροισμα των
κανονικών δυναμικών

$$E_{ΙΣ} = E_B^0 + \frac{1}{2}(E_A^0 - E_B^0) = \frac{1}{2}(E_A^0 + E_B^0)$$

Εύρεση τελικού σημείου

Εύρεση Τ.Σ. χρωματικά

Συχνά τα ίδια τα διαλύματα έχουν χαρακτηριστικό χρώμα και αποχρωματίζονται κατά την διαδικασία της ογκομέτρησης

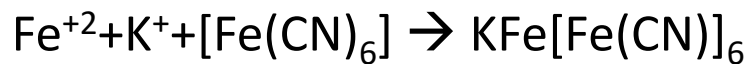
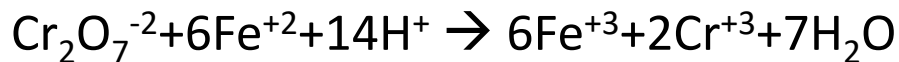
π.χ. $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{ιωδες}$ $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{άχρωμο}$ (Τ.Σ. ρόδινο)
 $\text{I}_2 \rightarrow \text{καστανό}$ $\text{I}^- \rightarrow \text{άχρωμο}$ (Τ.Σ. υποκίτρινο)

Εύρεση Τ.Σ. με δείκτες

A) Εξωτερικοί δείκτες $\rightarrow$ αποσύρεται μικρή ποσότητα δείγματος από το ογκομετρούμενο διάλυμα (σταγόνα) και δοκιμάζεται με αντίδραση σε ξεχωριστό διάλυμα

αποσύρεται σταγόνα του διαλύματος

ογκομέτρηση Fe^{+2}

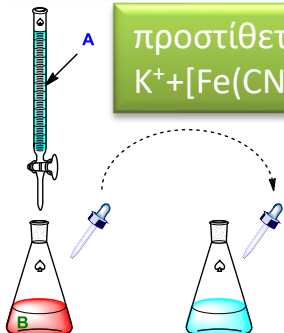


εύρεση Τ.Σ.

προστίθεται στο διάλυμα
 $\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ σιδηρικυανιούχα

ύπαρξη $\text{Fe}^{+2} \rightarrow$ κυανή χροιά (λόγω σχηματισμού $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

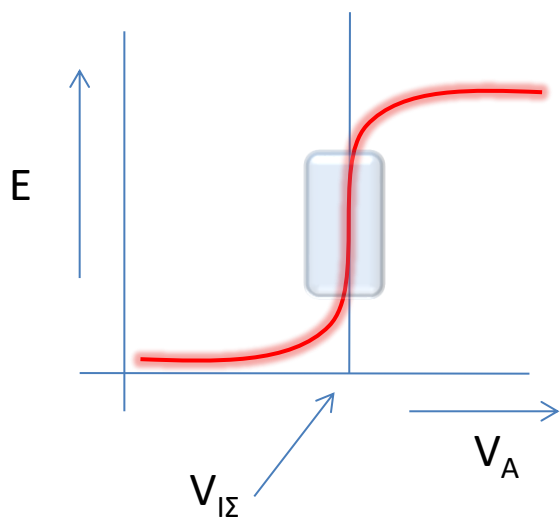
$\text{Fe}^{+3} \rightarrow$ άχρωμο (αδυναμία σχηματισμού $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)



B) Εσωτερικοί δείκτες → χρωστικές ουσίες με δυνατότητα οξειδαναγωγής και με διαφορετικό χρώμα της οξειδωμένης από την ανηγμένη μορφή



προκειμένου να είναι αισθητή η περιοχή μεταλλαγής χρώματος $[\text{In}_{\text{red}}] \geq 10 [\text{In}_{\text{ox}}]$

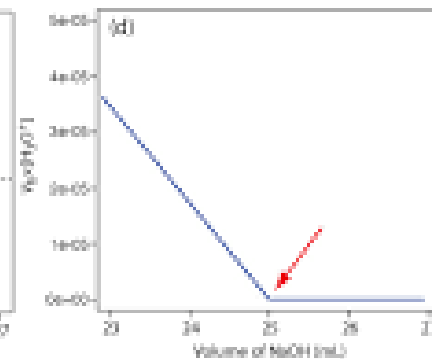
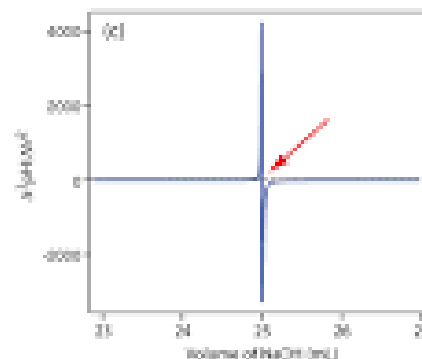
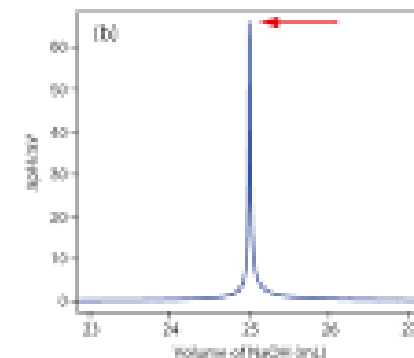
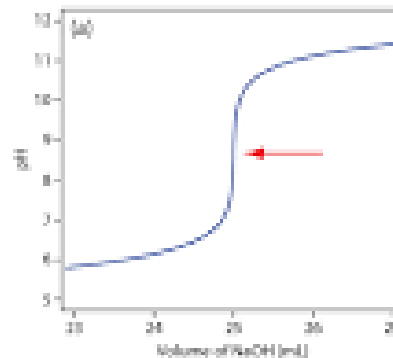
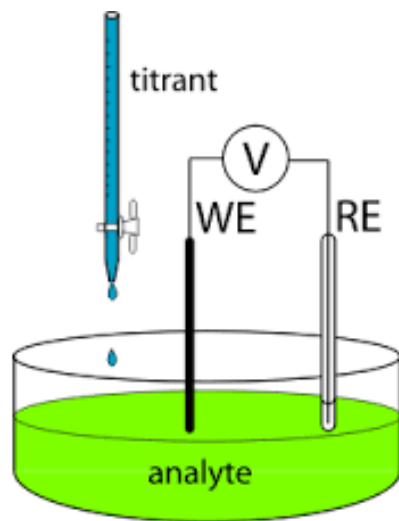


Η περιοχή μεταλλαγής του δείκτη να συμπεριλαμβάνεται στην περιοχή απότομης μεταβολής του δυναμικού γύρω από το Ι.Σ.

Πρέπει πρώτα να αντιδράσει ο αναλύτης με το ογκομετρικό διάλυμα και μετά ο δείκτης!!!

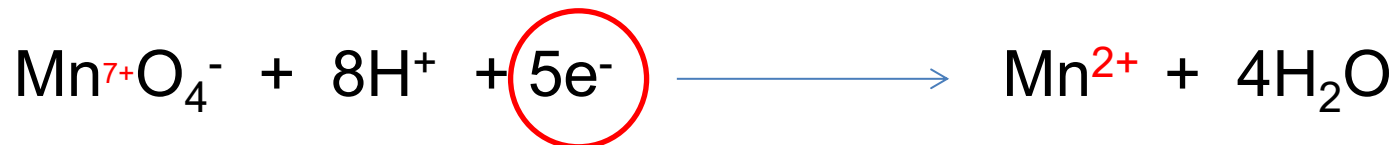
Εύρεση Τ.Σ. ποτενσιομετρικά

- απότομη μεταβολή δυναμικού γύρω από το Ι.Σ.
- $dE/dV \rightarrow \max$
- $d^2E/dV^2 \rightarrow$ αλλαγή αλγεβρικού προσήμου



προσδιορισμοί με υπερμαγγανικά (KMnO_4)

-**Οξειδωτικό σώμα** που ανάγεται σε **όξινο** περιβάλλον με **H_2SO_4** (όχι HNO_3 ή HCl) σύμφωνα με την ημιαντίδραση:



Το γραμμοϊσοδύναμο του KMnO_4 είναι :

$$\text{eqKMnO}_4 = \text{moles KMnO}_4 \textcircled{/5}$$

Σε **ουδέτερο** περιβάλλον:



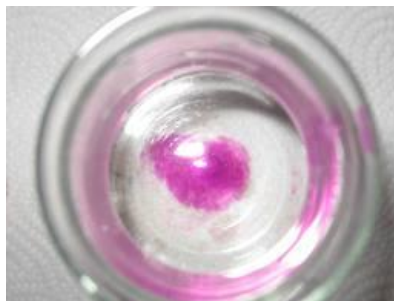
προσδιορισμοί με υπερμαγγανικά (KMnO_4)

-Ο πυρολουσίτης καταλύει ο ίδιος την παρακάτω αντίδραση (αυτοκατάλυση) σε $\text{pH} > 7$



-Το διάλυμά του KMnO_4 έχει χρώμα $\mu\omega\beta$ (βάφει ρούχα)

-Το Τ.Σ. των ογκομετρήσεων με εντοπίζεται από το $\epsilon\rho\upsilon\theta\rho\omicron\iota\acute{\omega}\delta\epsilon\varsigma$ χρώμα που προσδίδει στο ογκομετρούμενο διάλυμα η 1^η σταγόνα σταγόνα που προστίθεται μετά το Ι.Σ.



προσδιορισμοί με υπερμαγγανικά (KMnO_4)

Παρασκευή διαλυμάτων KMnO_4

- Το στερεό KMnO_4 δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ογκομετρικού διαλύματος (περιέχει πυρολουσίτη.....που προκαλεί αποσύνθεση των διαλυμάτων του). Πρόβλημα και η πιθανή ύπαρξη οργανικών προσμίξεων που αυξάνουν το σχηματισμό πυρολουσίτη

ΛΥΣΗ:

- Διάλυση σε υπερκάθαρο νερό
- Βρασμός προς καταστροφή των οργανικών προσμίξεων
- Διήθηση μετά από λίγες ημέρες προς απομάκρυνση ιχνών πυρολουσίτη (υαλοβάμβακας, πορώδης πλάκα)

Τιτλοδότηση



προσδιορισμοί με υπερμαγγανικά (KMnO_4)

1. Προσδιορισμός αλάτων ασβεστίου

CaCl_2 CaCO_3
Χλωριούχο Ανθρακικό

$\text{Na}^+ \text{O}^- \text{C} \text{O}^- \text{Na}^+$
 NH_4OH

methy. red 3 drops

H_2O HCl

Ca^{+2} Ca^{+2}

Γλυκονικό Γαλακτικό

$\text{Ca}^{+2} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{CO}_4$

$\text{CaC}_2\text{CO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

Ca^{+2} $\text{O}^- \text{C} \text{O}^-$
οξαλικό ασβέστιο

KMnO_4 H_2SO_4 H_2O

προσδιορισμοί με υπερμαγγανικά (KMnO_4)

2. Προσδιορισμός θειϊκού υποσιδήρου Fe^{+2}

-συστατικό ιχνοστοιχείων, συμπληρωμάτων σιδήρου

Σε όξινο περιβάλλον (H_2SO_4) :



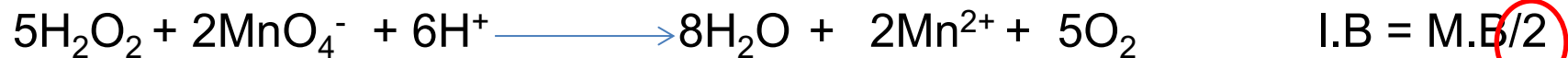
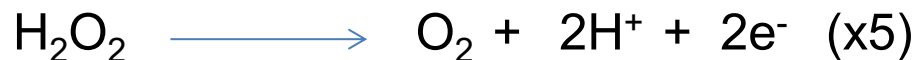
$$\text{I.B} = \text{M.B}/1$$



προσδιορισμοί με υπερμαγγανικά (KMnO_4)

3. Προσδιορισμός διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου

-Αντισηπτικό (3% β/ο, οξυζενέ). Γιατί **αφρίζει** στις πληγές;
Ημιαντιδράσεις:



-Εκτός της περιεκτικότητας % β/ο, για το H_2O_2 χρησιμοποιούμε τους **όγκους**, ως μία άλλη έκφραση περιεκτικότητας. Σχετίζονται με τους όγκους O_2 που απελευθερώνονται από την αντίδραση:



1 mole = 34,02 g ελευθερώνουν 11,2 L O_2

ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

-Χρήση I_2 ως οξειδωτικό (λιγότερο ισχυρό από $KMnO_4$).
Συνήθως επανογκομετρώ την περίσσεια του

Το I_2 έχει **μικρή διαλυτότητα** στο H_2O ($1,3 \times 10^{-3} M$ στους $20^\circ C$)
Η διαλυτότητά του αυξάνεται **παρουσία KI** γιατί σχηματίζεται
σύμπλοκο : $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$
Το συγκεκριμένο σύμπλοκο εμποδίζει την **εξάχνωση** του I_2 .

Το I_2 οξειδοανάγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Καστανό έως ανοιχτό μπεζ

άχρωμο



Τα I^- **οξειδώνονται** από το O_2 του ατμοσφαιρικού αέρα προς I_2 :

$$O_2 + 4H^+ + 4I^- \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$$

ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

Τιτλοδότηση ογκομετρικών διαλυμάτων I_2



As_2O_3 → διάλυση με H_2O υπό βρασμό υπό προσθήκη $NaOH$ → εξουδετέρωση με H_2SO_4 (φαινολοφθαλείνη) → προσθήκη περίσσειας $NaHCO_3$

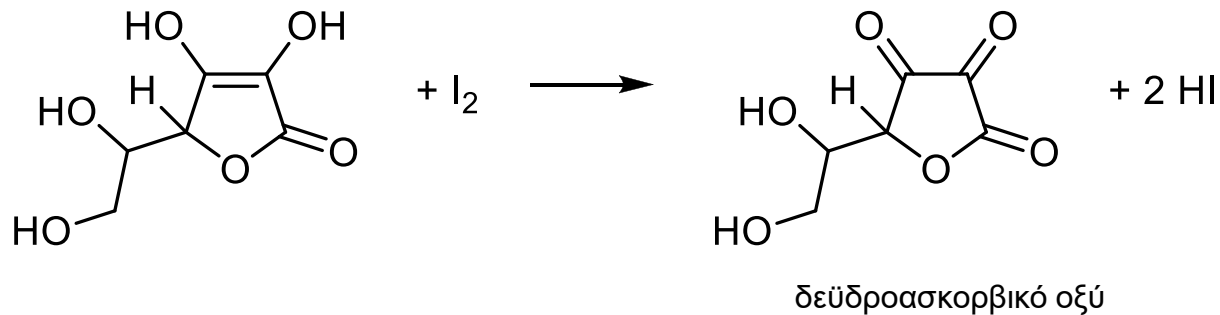
Διάκριση:

- 1) Άμεσες ογκομετρήσεις
- 2) Επανογκομετρήσεις περίσσειας ιωδίου
- 3) Ογκομετρήσεις του ιωδίου που εκλύεται από την επίδραση οξειδωτικής ουσίας σε ιωδιούχο κάλιο

ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

Άμεσες ογκομετρήσεις με 0.1 N I_2

1. Προσδιορισμός ασκορβικού οξέος

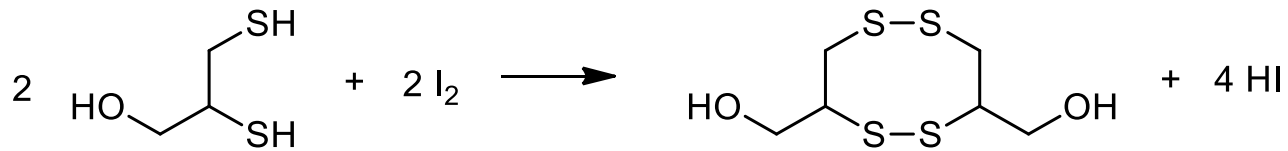


Η αντίδραση γίνεται σε **όξινο** περιβάλλον, χωρίς δείκτη άμυλο

Το $I.B = M.B/2$

ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

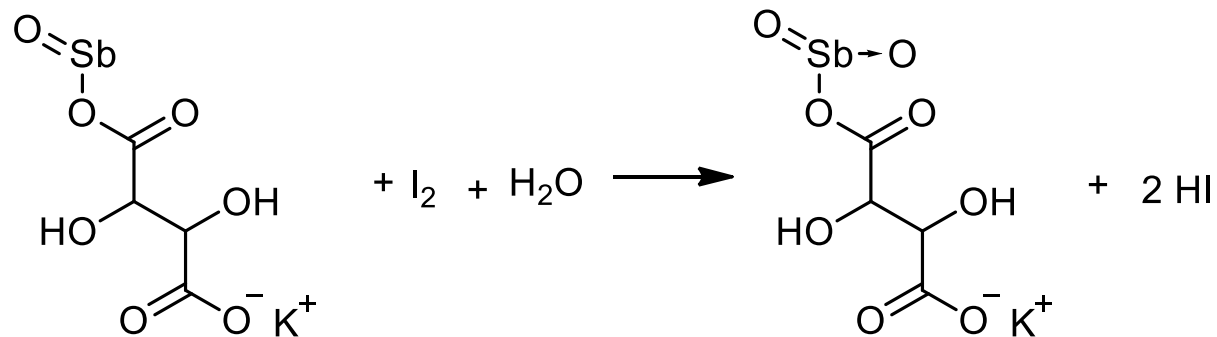
2. Προσδιορισμός διμερκαπρόλης



3. Προσδιορισμός ενώσεων Sb^{3+}

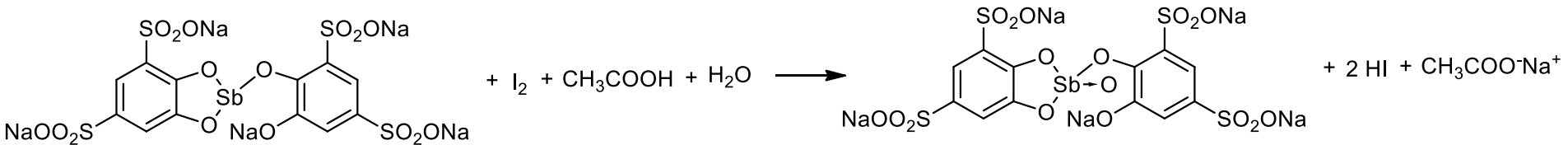


3α. Τρυγικό καλαιοαντιμονύλιο



ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

3β. Στιβοφαίνη

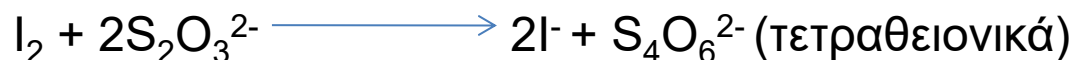


Ιωδιόμετρικοί προσδιορισμοί

Επανογκομετρήσεις περίσσειας ογκομετρικού διαλύματος I_2

Αντιδράσεις οι οποίες για να ολοκληρωθούν απαιτείται χρόνος (όχι άμεσες χρονικά)

Προσθήκη περίσσειας ογκομετρικού διαλύματος $I_2 \rightarrow$ επανογκομέτρηση με $Na_2S_2O_3$



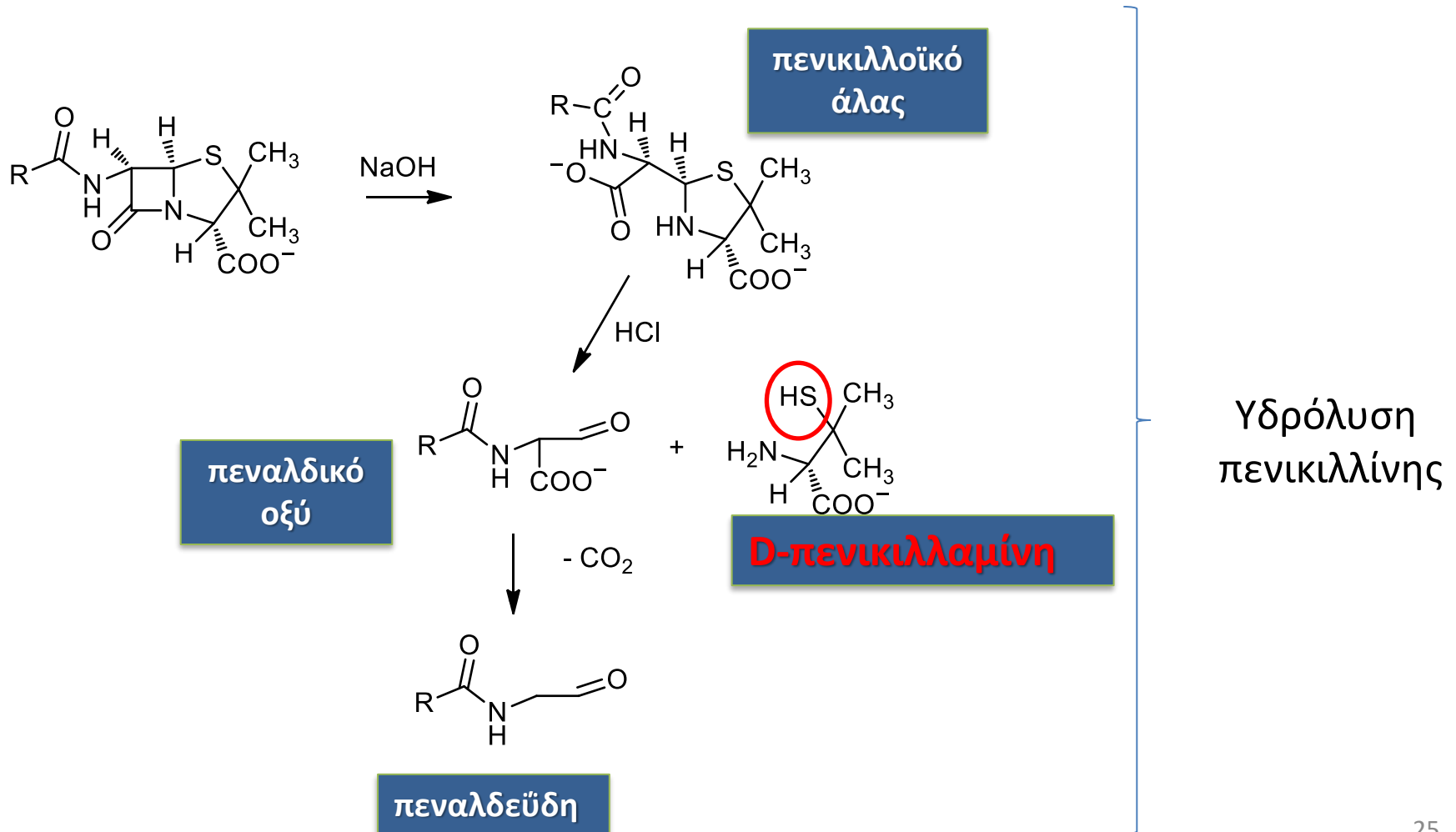
Σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 9$) :



Τα θειοθειϊκά αντιδρούν **μόνο** με I_2 από τα αλογόνα!

ιωδομετρικοί προσδιορισμοί

4. Ιωδομετρικός προσδιορισμός ολικών πενικιλινών

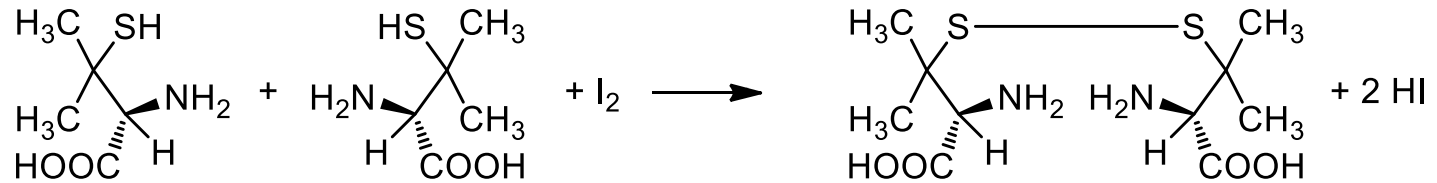


ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

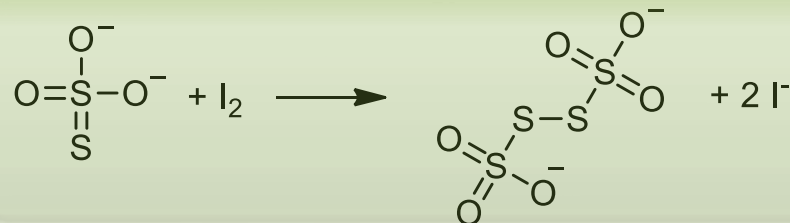
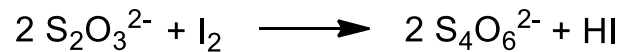
D-πενικιλλαμίνη

(0.02 N I₂)

Ογκομετρικός
προσδιορισμός



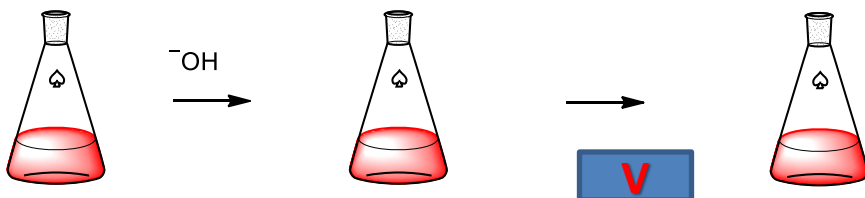
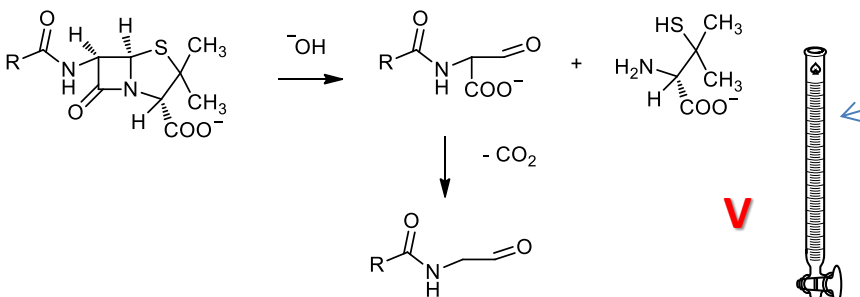
(0.02 N Na₂S₂O₃)



Ιωδιόμετρικοί προσδιορισμοί

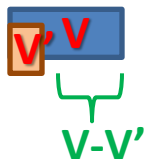
ΑΓΝΩΣΤΟ

Ογκομέτρηση προϊόντος διάσπασης



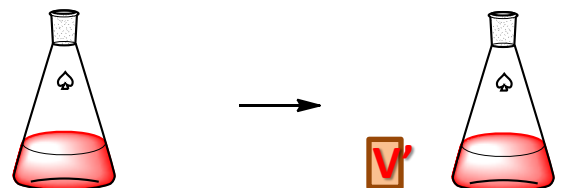
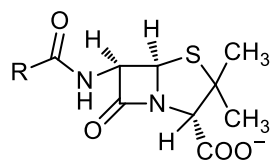
όγκος αντιδραστήριου
που καταναλώθηκε από
τα προϊόντα διάσπασης
και το αδιάσπαστο
μόριο

$$m_x = m_{MW} N (V - V')$$



ЛЕУКО

Ογκομέτρηση ακέραιης πενικιλλίνης



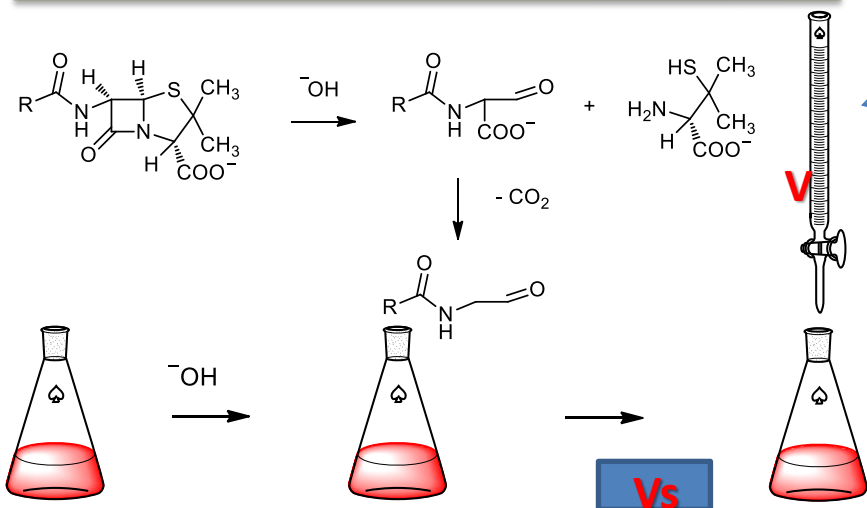
όγκος αντιδραστηρίου
που καταναλώθηκε
από το ακέραιο μόριο

όγκος αντιδραστηρίου που
καταναλώθηκε ΜΟΝΟ από τα
προϊόντα διάσπασης

ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

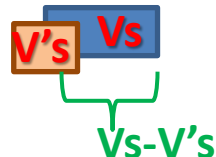
ΑΚΟΜΑ ΠΙΟ ΣΩΣΤΑ:

Ογκομέτρηση προϊόντος διάσπασης
ΠΡΟΤΥΠΗΣ πενικιλίνης



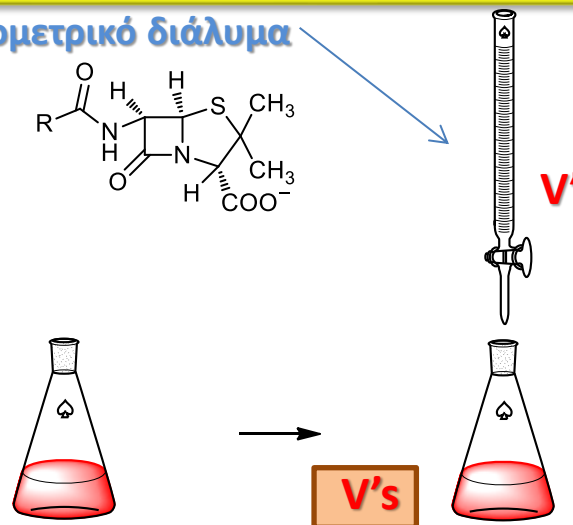
όγκος αντιδραστηρίου που καταναλώθηκε
από τα προϊόντα διάσπασης και το
αδιάσπαστο μόριο της ΠΡΟΤΥΠΗΣ

$$m_x = m_{MW} N (V_s - V's)$$



Ογκομέτρηση ακέραιης ΠΡΟΤΥΠΗΣ
πενικιλίνης

ίδιο ογκομετρικό διάλυμα



όγκος αντιδραστηρίου που
καταναλώθηκε από το ακέριο
μόριο της ΠΡΟΤΥΠΗΣ

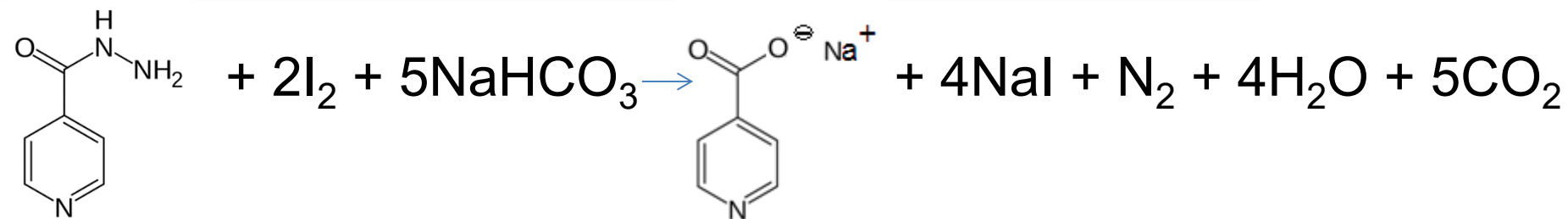
όγκος αντιδραστηρίου που
καταναλώθηκε MONO από τα
προϊόντα διάσπασης

Συνολικά (σύγκριση της αναλυόμενης προς την ΠΡΟΤΥΠΗ ουσία)

$$m_x = m_s (V - V') / (V_s - V's)$$

ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

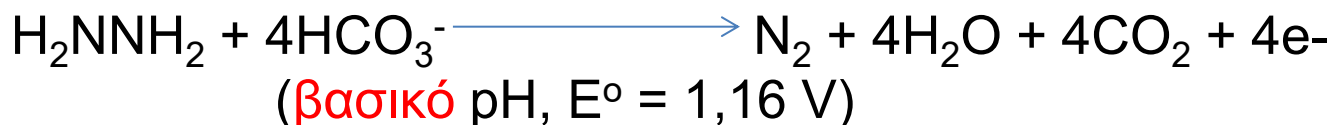
5. Ιωδομετρικός προσδιορισμός ισονιαζιδίου



Για τον προσδιορισμό του:

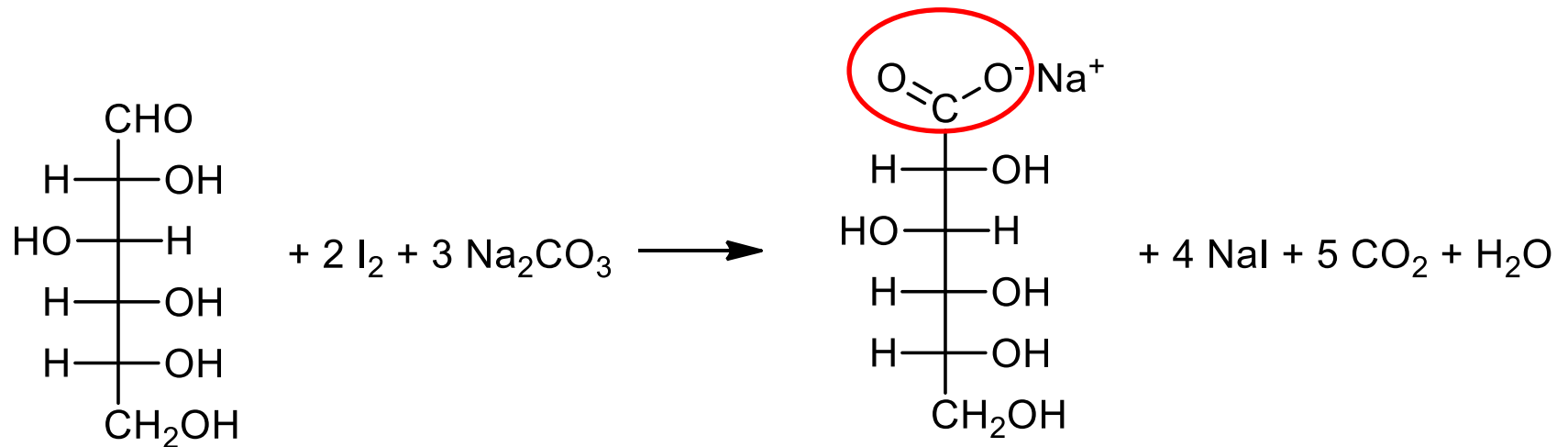
A) Πρέπει να **υδρολύσω** το ισονιαζίδιο προς **υδραζίνη** (H_2NNH_2) και ισονικοτινικό νάτριο.

B) **Οξειδώνω** την υδραζίνη (αναγωγικό σώμα) προσθέτοντας γνωστή περίσσεια διαλύματος I_2 και επανογκομετρώ με $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ μέχρι αποχρωματισμού.



ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

6. Ιωδομετρικός προσδιορισμός D-γλυκόζης



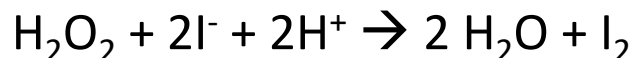
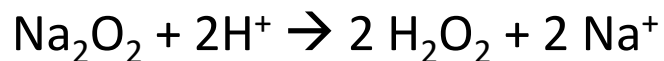
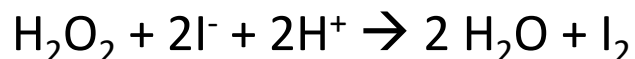
ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί

Ογκομετρήσεις I_2 που εκλύεται από την επίδραση οξειδωτικής ουσίας σε περίσσεια KI



7. Προσδιορισμοί υπεροξειδίων

Σε όξινες συνθήκες (H_2SO_4) $\rightarrow I_2 \rightarrow$ επανογκομέτρηση ($Na_2S_2O_3 - 0.1N$)



8. Προσδιορισμός τριχλωριούχου σιδήρου

Σε όξινες συνθήκες (HCl) $\rightarrow I_2 \rightarrow$ επανογκομέτρηση ($Na_2S_2O_3 - 0.1N$)



ογκομετρήσεις με ιωδικό κάλιο

Σε πολύ όξινο περιβάλλον ($[\text{HCl}] > 4\text{N}$):

τα IO_3^- ανάγονται τελικά ως εξής (σε πρώτη φάση σε I_2 και αν $[\text{HCl}] = 1\text{N}$):



Άρα $\text{eq}_{\text{IO}_3^-} = \text{mole}_{\text{IO}_3^-} / 4$

Το κατιόν ιωδίου σχηματίζει χλωριούχο ιώδιο ICl



Το ICl είναι ασταθές και υδρολύεται:



ογκομετρήσεις με ιωδικό κάλιο

Η σταθεροποίησή του πραγματοποιείται με προσθήκη CN^- στον **απαγωγό!!!** (HCN)



Το ICN είναι σταθερότερο από το ICl .



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Η οξειδωτική δράση του ιωδικού καλίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl και την παρουσία ή μη κυανιούχων

ογκομετρήσεις με ιωδικό κάλιο

1. Προσδιορισμός συστατικών βάμματος ιωδίου

-Σύσταση:	I ₂	20 g
	NaI	24 g
	Αιθανόλη	500 mL
	Νερό έως	1000 mL



-Προσδιορισμός I₂:

Γίνεται με άμεση ογκομέτρηση ποσότητας του βάμματος με Na₂S₂O₃



ογκομετρήσεις με ιωδικό κάλιο

-Προσδιορισμός **NaI**:

Γίνεται με **συν**ογκομέτρηση I_2 και I^- με **KIO₃** σε **πολύ όξινο** περιβάλλον, με προσθήκη CN^-



Έχουμε **συνογκομέτρηση** του I_2 με τα I^- .

Για αυτό το λόγο **ΑΦΑΙΡΟΥΜΕ** τα eq_{I_2} που είχα προσδιορίσει προηγουμένως.