

**ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ  
ΜΑΓΓΑΝΙΟΜΕΤΡΙΑ:  
ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΑΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ**

**Αθήνα, 2018**

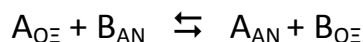
## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

- Είναι πιθανώς η μεγαλύτερη ομάδα ογκομετρικών μεθόδων ανάλυσης
- Εφαρμόζεται στον προσδιορισμό πληθώρας ανόργανων και οργανικών ουσιών
- Στις οξειδοαναγωγικές ογκομετρήσεις χρειάζονται πρότυπα διαλύματα λίγων σχετικά ουσιών γιατί **ένα ισχυρό οξειδωτικό (αναγωγικό) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μεγάλου αριθμού αναγωγικών (οξειδωτικών) ουσιών**
- Προτιμάται η χρήση προτύπου διαλύματος οξειδωτικού, γιατί είναι δύσκολη η αποφυγή οξείδωσης προτύπου διαλύματος ισχυρού αναγωγικού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο

**Εξαιρέση: το θειοθειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )**

- Για να είναι μια **οξειδοαναγωγική αντίδραση κατάλληλη για ογκομετρική ανάλυση**, πρέπει να είναι:
  - ▶ Στοιχειομετρική
  - ▶ Ποσοτική
  - ▶ Ταχεία
  - ▶ Εύκολη στον καθορισμό του τελικού σημείου (π.χ. δείκτες)
- **Χαρακτηριστικές Κατηγορίες Οξειδοαναγωγικών Ογκομετρήσεων**
  - ▶ **Μαγγανιομετρία** ( $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ )
  - ▶ Χρωμιομετρία ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ )
  - ▶ Δημητριομετρία ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ )
  - ▶ **Ιωδιομετρία – Ιωδομετρία**
  - ▶ Υπεριωδιομετρία ( $\text{IO}_4^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ ) κ.λπ.

## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ



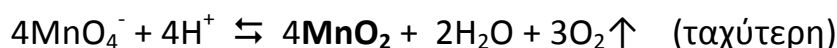
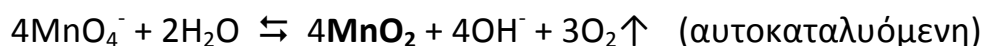
### ΜΑΓΓΑΝΙΟΜΕΤΡΙΑ

$KMnO_4$  : πρότυπο διάλυμα - ισχυρό οξειδωτικό

*δεν είναι πρωτογενές πρότυπο* αν και καθαρό (99,6 %): *αποσυντίθεται*  
βράζεται, διηθείται και φυλάσσεται σε σκουρόχρωμες φιάλες

### ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. **ΑΠΟΣΥΝΤΙΘΕΤΑΙ** σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα

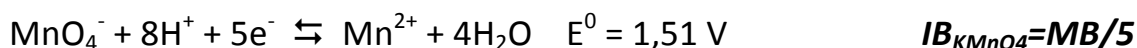


Η αποσύνθεση του  $KMnO_4$  επιταχύνεται από: το **φως**, **θερμότητα**,  $Mn^{2+}$

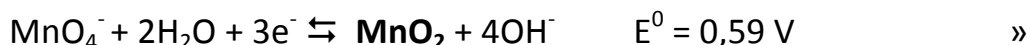
2. **ΟΞΕΙΔΩΝΕΙ** ΤΑ  $Cl^- \rightarrow Cl_2$

3. **ΑΝΑΓΕΤΑΙ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΙΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ**

• **Ισχυρά όξινα διαλύματα ( $[H^+] > 0,5M$ )**



• **Ασθενώς όξινα, ουδέτερα & ασθενώς αλκαλικά διαλύματα (pH 2-12)**



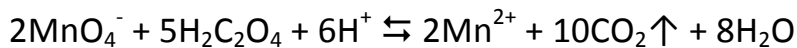
• **Ισχυρά αλκαλικά διαλύματα ( $[OH^-] \approx 1 \text{ M}$ )**



# ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΑΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

## ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Τα οξαλικά ιόντα ογκομετρώνται με πρότυπο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  σε ισχυρά όξινο με  $\text{H}_2\text{SO}_4$  περιβάλλον:



**Βιβλιογραφία:** «Ποσοτική Ανάλυση» των Θ.Π. Χατζηγιάννου, Α.Κ. Καλοκαιρινού και Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά, Αθήνα 1998, Κεφάλαιο 12

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Οξαλικό νάτριο, πρωτογενής πρότυπη ουσία
2. Διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,9 M (1,8 N)

**ΠΡΟΣΟΧΗ!!! ΣΤΟΝ ΑΠΑΓΩΓΟ ΜΕ ΓΥΑΛΙΑ**

**Η αραιώση πυκνών οξέων γίνεται πάντα με προσθήκη του οξέος σε  $\text{H}_2\text{O}$ !**

### **Παρασκευή**

Ανά δυάδα φοιτητών, σε ογκομετρική φιάλη των **1000 ml**, που περιέχει περίπου **600 ml  $\text{H}_2\text{O}$** , προστίθενται **προσεκτικά 50 ml π.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (36 N)**. Το διάλυμα αραιώνεται βραδέως και με ήπια ανακίνηση μέχρι τη χαραγή και αναμιγνύεται πολύ καλά με επανειλημμένη αναστροφή της φιάλης, κατά τα γνωστά.

- Δε χρησιμοποιείται  $\text{HCl}$  γιατί τα  $\text{Cl}^-$  δρουν αναγωγικά:  
$$2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$$
- Δε χρησιμοποιείται  $\text{HNO}_3$  γιατί αντιδρά με τα  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

### 3. Πρότυπο διάλυμα $\text{KMnO}_4$ ( $\sim 0,1 \text{ N} \equiv 0,02 \text{ M}$ )

#### *i) Παρασκευή*

Με ένα **γυάλινο χωνί** και τη **λαβίδα** σας πηγαίνετε στο παρασκευαστήριο για να πάρετε **υαλοβάμβακα** (**δεν τον πιάνουμε με τα χέρια!**) για τη διήθηση του  $\text{KMnO}_4$ .

Στη συνέχεια, με ογκομετρικό κύλινδρο, παίρνουμε **50 ml** από το πυκνότερο  $\text{KMnO}_4$  (1 N) και το διηθούμε με προσοχή, μέσω του χωνιού με τον υαλοβάμβακα, σε ογκομετρική φιάλη των **500 ml**. **Εκπλένουμε μόνο με 5 ml** απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, αραιώνουμε **περίπου** μέχρι τη χαραγή και ανακινούμε καλά, κατά τα γνωστά. Προστατεύουμε τη φιάλη από το φως ή μέσα στο ντουλάπι ή καλύπτοντάς την.

#### *ii) Τιτλοδότηση*

#### **ΠΡΟΣΟΧΗ!!!**

- Πριν από την πλήρωση της **προχοϊδας με το διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  0,1 N**, αυτή πρέπει να **εκπλένεται με 5-10 ml** από το ίδιο διάλυμα για **ομογενοποίηση**.
- Να πληρώνεται, επίσης, το **κάτω της στρόφιγγας τμήμα της προχοϊδας**.
- Η **ανάγνωση της προχοϊδας** γίνεται στην **κορυφή του μηνίσκου** και όχι στη βάση του, **λόγω του έντονου χρώματος των υπερμαγγανικών ιόντων**.
- Η **παρατήρηση της αλλαγής του χρώματος** του διαλύματος της κωνικής φιάλης να **υποβοηθείται με τοποθέτηση λευκού χαρτιού** κάτω από την εκάστοτε κωνική φιάλη.
- Στη συγκεκριμένη άσκηση, **το ρόλο του δείκτη παίζει ο ίδιος ο τιτλοδότης**. Επειδή λοιπόν η οποιαδήποτε χρώση του διαλύματος προέρχεται από την **πρώτη περίσσεια του διαλύματος του  $\text{KMnO}_4$** , θα πρέπει να επιδιώκεται **το πιο αχνό ρόδινο χρώμα** του ογκομετρούμενου διαλύματος.

Ζυγίζονται με ακρίβεια  $\pm 0,0001 \text{ g}$ , **εκ διαφοράς**, σε καθεμιά από **τρεις (αριθμημένες) κωνικές φιάλες** των 250 ml **0,25-0,30 g** πρωτογενούς προτύπου  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , το οποίο έχει προηγουμένως ξηρανθεί κατάλληλα (έτοιμο από το παρασκευαστήριο).

Η **διαλυτοποίηση** των ζυγισμένων ποσοτήτων **δεν γίνεται ταυτόχρονα** και στις τρεις κωνικές φιάλες αλλά **σε κάθε μία διαδοχικά** (Παρατήρ. 1). Στην πρώτη κωνική φιάλη προστίθενται **περίπου (με ογκομετρικό κύλινδρο) 75 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,9 Μ**. Το διάλυμα θερμαίνεται στους **80-90 °C (λίγο πριν αρχίσει ο βρασμός, Παρατήρ. 2,3)** και ογκομετρείται **θερμό** όπως είναι (Παρατήρ. 4), με το προς τιτλοδότηση διάλυμα του **KMnO<sub>4</sub>** (που βρίσκεται στην προχοΐδα), υπό συνεχή **έντονη ανάδευση** (Παρατήρ. 5) μέχρις **εμφάνισης σταθερής (επί 30 s) ελαφρά ρόδινης χροιάς**. Επειδή η χρώση του διαλύματος οφείλεται στην πρώτη περίσσεια του **KMnO<sub>4</sub>**, κοντά στο Ι.Σ. η προσθήκη του τιτλοδότη γίνεται **κατά σταγόνες**. Μετά το τέλος της πρώτης τιτλοδότησης καταγράφεται ο τελικός όγκος του **KMnO<sub>4</sub>**.

Πραγματοποιούνται **διαδοχικά** και οι δυο επόμενες τιτλοδοτήσεις.

**Αφού εκτελεστεί και τυφλό πείραμα**, υπολογίζονται οι τρεις κανονικότητες, η μέση τιμή τους και τα γνωστά στατιστικά.

#### **ΠΡΟΣΟΧΗ!!!**

- **Αδειάζουμε την προχοΐδα μεταξύ της πορείας τιτλοδότησης και ογκομέτρησης**

#### **Υπολογισμός της Κανονικότητας του τιτλοδότη (αραιού KMnO<sub>4</sub>)**

$$N(\text{meq/ml}) = \frac{m(\text{mg})_{\text{πρωτογ.πρότ. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{67,00 (\text{mg/meq})_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V (\text{ml})_{\text{KMnO}_4}}$$

## ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Ζυγίζονται με ακρίβεια  $\pm 0,0001$  g, **εκ διαφοράς**, σε καθεμιά από **τρεις (αριθμημένες) κωνικές φιάλες** των 250 ml **0,9-1,0 g** αγνώστου δείγματος  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , το οποίο έχει προηγουμένως ξηρανθεί κατάλληλα (έτοιμο από το παρασκευαστήριο).

Στην πρώτη κωνική φιάλη προστίθενται **περίπου (με ογκομετρικό κύλινδρο) 75 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,9 M** και η όλη πορεία πραγματοποιείται όπως στην τιτλοδότηση. Ομοίως, πραγματοποιούνται **διαδοχικά** και οι δυο επόμενες ογκομετρήσεις του αγνώστου. **Αφού εκτελεστεί και τυφλό πείραμα**, υπολογίζονται οι τρεις % περιεκτικότητες, η μέση τιμή τους και τα γνωστά στατιστικά.

### Υπολογισμός της % Περιεκτικότητας του αγνώστου σε $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$\% \text{Na}_2 \text{C}_2\text{O}_4 = \frac{\bar{N} \text{ (meq/ml)}_{\text{KMnO}_4} \times V \text{ (ml)}_{\text{KMnO}_4} \times 67,00 \text{ (mg /meq)}_{\text{Na}_2 \text{C}_2\text{O}_4}}{m \text{ (mg)}_{\text{δείγματος}}} \times 100$$

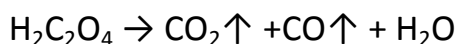
## ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΤΥΦΛΟΥ

Σε κωνική φιάλη (**ομαδικά ανά εξάδα**) προστίθενται **περίπου (με ογκομετρικό κύλινδρο) 75 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,9 M** και η όλη πορεία ογκομέτρησης πραγματοποιείται όπως και πριν.

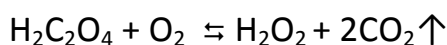
Εκτελείται τυφλό πείραμα, **μόνο μια φορά**, γιατί μικρή ποσότητα  $\text{KMnO}_4$  καταναλώνεται για την οξείδωση των αναγωγικών ουσιών που υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και για το χρωματισμό του διαλύματος μέχρι να το αντιληφθεί το ανθρώπινο μάτι. Αν απαιτηθεί **όγκος μεγαλύτερος από μια σταγόνα (0,05 ml)**, αφαιρείται από όλες τις μετρήσεις όγκων (τιτλοδοτήσεις και ογκομετρήσεις).

## ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. **Μετά τη διάλυση** του  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  επιβάλλεται η **άμεση ογκομέτρηση** του διαλύματος, γιατί αυτό αποσυντίθεται με την παραμονή.
2. Η θερμοκρασία του διαλύματος **δεν πρέπει να υπερβεί τους 90 °C**, γιατί υπάρχει κίνδυνος διάσπασης του  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  σύμφωνα με την αντίδραση:



3. Κατά την αντίδραση  $\text{MnO}_4^- - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  **σε υψηλή θερμοκρασία** είναι δυνατό να σχηματιστεί  $\text{H}_2\text{O}_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



Αν το  $\text{H}_2\text{O}_2$  αντιδράσει με το  $\text{KMnO}_4$ , δε δημιουργείται σφάλμα, αν όμως αυτό διασπαστεί πριν αντιδράσει με το  $\text{KMnO}_4$ , κατά την τιτλοδότηση καταναλώνεται μικρότερος όγκος διαλύματος  $\text{KMnO}_4$ , άρα  $N_{\text{πειρ}} > N_{\text{πραγμ}}$ .

4. Η αντίδραση  $\text{MnO}_4^- - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  είναι αργή, όπως διαπιστώνεται από τον βραδύ αποχρωματισμό των πρώτων σταγόνων του διαλύματος του  $\text{KMnO}_4$ . Γι' αυτό υποβοηθείται η αύξηση της ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης με θέρμανση του ογκομετρούμενου διαλύματος. Όμως τα ιόντα  $\text{Mn}^{2+}$ , που παράγονται από αυτή την αντίδραση, δρουν στη συνέχεια καταλυτικά και επιταχύνουν την αντίδραση ογκομέτρησης (**αυτοκατάλυση**).
5. Απαιτείται **έντονη ανάδευση** του ογκομετρούμενου διαλύματος σε όλη τη διάρκεια της ογκομέτρησης, ώστε να αποφευχθεί τοπική περίσσεια υπερμαγγανικών ιόντων, η οποία είναι δυνατό να προκαλέσει τοπική ελάττωση της συγκέντρωσης  $\text{H}^+$ , που μπορεί να οδηγήσει σε αναγωγή των  $\text{MnO}_4^-$  προς  $\text{MnO}_2$ . Επίσης, το διάλυμα των  $\text{MnO}_4^-$  πρέπει να προστίθεται **απευθείας στο ογκομετρούμενο διάλυμα** και **όχι στα τοιχώματα της κωνικής φιάλης**, για να αποφευχθεί η αναγωγή των  $\text{MnO}_4^-$  προς  $\text{MnO}_2$ .