



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ
ΤΕΙ ΗΠΕΙΡΟΥ

Γεωργική Χημεία

Εργαστηριακές ασκήσεις

Γεώργιος Παπαδόπουλος, Καθηγητής Τμ. Τεχνολόγων Γεωπόνων Τ.Ε.

Άδειες Χρήσης

Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons. Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα. Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο ΤΕΙ Ηπείρου**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.



Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



ΑΣΚΗΣΗ 9. ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Σκληρότητα νερού

A. Ζαρλαχά, ΓΚ Παπαδόπουλος

A. Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

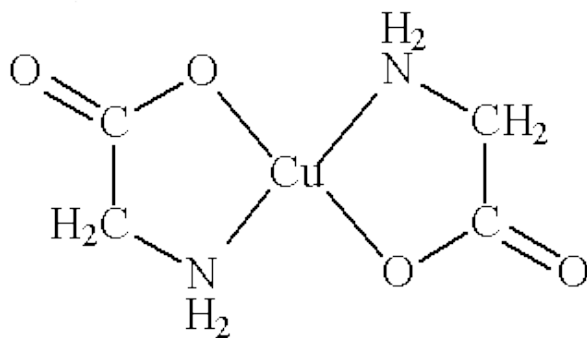
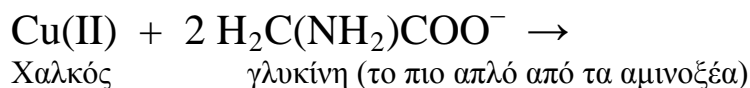
Οι συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ως αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις στο μόριο των οποίων περιέχονται ορισμένες ομάδες δότες ηλεκτρονίων, οι οποίες σχηματίζουν σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα μεταλλοϊόντα.

2. Αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων

Τα περισσότερα μεταλλοϊόντα αντιδρούν με ενώσεις που έχουν διαθέσιμα ένα ή περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων και σχηματίζουν ενώσεις ένταξης ή σύμπλοκα ιόντα. Η ένωση-δότης λέγεται υποκαταστάτης και πρέπει να έχει ένα τουλάχιστον ζεύγος ηλεκτρονίων διαθέσιμο για τον σχηματισμό του δεσμού. Συνήθεις ανόργανοι υποκαταστάτες είναι το νερό, η αμμωνία και τα ιόντα των αλογόνων.

Αριθμός ένταξης ενός κατιόντος ονομάζεται ο αριθμός των ομοιοπολικών δεσμών που τείνει να σχηματίσει το κατιόν με τις ομάδες-δότες ηλεκτρονίων. Συνήθεις τιμές του αριθμού ένταξης είναι 2, 4 και 6. Οι ενώσεις που προκύπτουν μπορεί να έχουν ουδέτερο, θετικό ή αρνητικό φορτίο. Π.χ. ο Cu(II) που έχει αριθμό ένταξης 4 σχηματίζει: α) με την NH₃ το κατιοντικό σύμπλοκο [Cu(NH₃)₄]²⁺, β) με την γλυκίνη το ουδέτερο σύμπλοκο [Cu(NH₂CH₂COO)₂] ενώ με τα Cl⁻ το ανιοντικό σύμπλοκο [CuCl₄]²⁻.

Οι ογκομετρικές μέθοδοι που βασίζονται στον σχηματισμό συμπλόκων είναι γνωστές από τις αρχές του 20ού αιώνα. Η μεγάλη όμως διάδοσή τους στην Αναλυτική Χημεία επήλθε πρόσφατα μετά την ανακάλυψη μιας ειδικής κατηγορίας ενώσεων ένταξης, των **χηλικών ενώσεων**. Όταν ένα μεταλλοϊόν συμπλοκοποιείται με δύο ή περισσότερες ομάδες—δότες ηλεκτρονίων ενός μόνο υποκαταστάτη, τότε έχουμε το σχηματισμό ενός πενταμελούς ή εξαμελούς ετεροκυκλικού δακτυλίου, της χηλικής ένωσης. Για παράδειγμα, ας θεωρήσουμε το σύμπλοκο του χαλκού με την γλυκίνη. Εδώ ο χαλκός σχηματίζει δεσμούς με το οξυγόνο της καρβοξυλικής ομάδας και το άζωτο της αμινομάδας:



Trans-

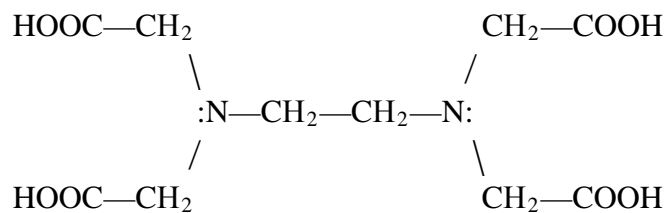
Σύμπλοκο χαλκού-γλυκίνης

Ένας υποκαταστάτης που έχει μία μόνο ομάδα δότη ηλεκτρονίων λέγεται **μονοδοντικός** (π.χ. NH_3), ενώ άλλοι που έχουν δύο ομάδες λέγονται **διδοντικοί** (π.χ. γλυκίνη). Σήμερα είναι γνωστοί τρι-, τετρα-, πεντα- και εξα-δοντικοί υποκαταστάτες. Ως αντιδραστήρια τιτλοδότησης, οι **πολυδοντικοί υποκαταστάτες** παρουσιάζουν δύο πλεονεκτήματα έναντι των μονοδοντικών: α) αντιδρούν απότομα με τα κατιόντα και συνεπώς παρέχουν οξύτερα τελικά σημεία ογκομέτρησης και β) αντιδρούν με τα μεταλλοϊόντα σε ένα συνήθως στάδιο ενώ ο σχηματισμός συμπλόκων με μονοδοντικούς υποκαταστάτες περιλαμβάνει δύο περισσότερα ενδιάμεσα στάδια.

Από τα συνήθως χρησιμοποιούμενα στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις αμινοπολυκαρβοξυλικά οξέα το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (συντμείται σε EDTA ή H4Y) το οποίο εξετάζεται στην επόμενη ενότητα.

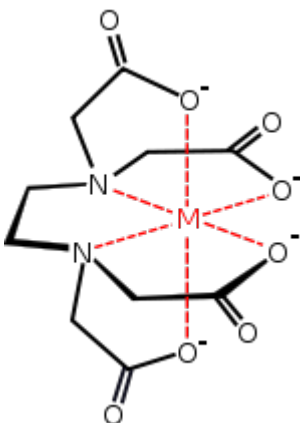
3. Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ – EDTA

Το EDTA έχει την ακόλουθη δομή (πλήρως αδιάστατο σε χαμηλό pH):



Σχήμα 1. Δομή του EDTA. Προσέξτε, ότι τα δύο άτομα αζώτου έχουν από ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων το οποίο και θα χρησιμοποιηθεί στη συμπλοκοποίηση με το μεταλλικό κατιόν (βλ. Σχήμα 2).

Εξ αιτίας των τεσσάρων ομάδων οξικού που περιέχει (όλες ιοντιζόμενες αποκτούν αρνητικό φορτίο), μπορεί να σχηματίσει μια δομή στις τρεις διαστάσεις όπου εύκολα παγιδευεται οποιοδήποτε δισθενές ή τρισθενές μεταλλικό κατιόν.



Σχήμα 2. Δομή συμπλόκου μετάλλου/EDTA. Η απεικόνιση είναι αυτή του σκελετικού μοντέλου, οπότε δεν φαίνονται τα άτομα υδρογόνου. Σε κάθε τομή δύο δεσμών που δεν εμφανίζεται κανένα άτομο, εκεί υπάρχει ένα άτομο άνθρακα με δύο άτομα υδρογόνου. Αυτή είναι η δομή που θα υπάρχει σε $\text{pH} > 5$ σε απεσταγμένο νερό (βλ. και παρατήρηση γ. στη σελίδα 3), όπου όλες οι οξικές ομάδες, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, έχουν ιοντιστεί σε $-\text{CH}_2\text{COO}^-$.

Το μόριό του έχει έξι δυνατές θέσεις δέσμευσης ενός μεταλλοϊόντος: 4 καρβοξυλικές ομάδες και 2 αμινομάδες, συνεπώς είναι ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης. Οι διάφορες μορφές του EDTA παρίστανται συνήθως ως εξής: H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} και Y^{4-} .

Το ποιά μορφή θα επικρατήσει εξαρτάται συνήθως από το pH του διαλύματος (βλέπε Σχήμα 1).

Η ευρεία χρησιμοποίηση του EDTA στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις οφείλεται σε ορισμένα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι των άλλων συμπλεκτικών αντιδραστηρίων:

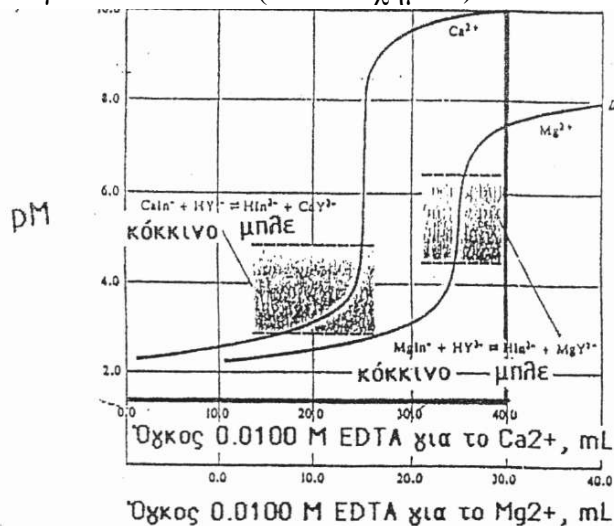
- α) Το τετρασθενές ανιόν του EDTA (Y^{4-}) σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα με τα περισσότερα μεταλλοϊόντα σε αναλογία 1:1.
- β) Με αυστηρό έλεγχο του pH μπορούμε να επιλέξουμε ποιο μεταλλοϊόν θα συμπλοκοποιηθεί.
- γ) Το EDTA κυκλοφορεί στο εμπόριο υπό την μορφή δινάτριου άλατος, $Na_2H_2Y_2H_2O$, το οποίο είναι πρότυπη ουσία ικανοποιητικού βαθμού καθαρότητας, που παρέχει καλά τελικά σημεία ογκομέτρησης και επιπλέον κοστίζει σχετικά φθηνά. Το άλας αυτό χρησιμοποιείται για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων EDTA γιατί το οξύ H_4Y είναι δυσδιάλυτο σε νερό.
- δ) Όλα τα σύμπλοκα μετάλλου/EDTA είναι ευδιάλυτα.

4. Καθορισμός του τελικού σημείου στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις

Το τελικό σημείο στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις καθορίζεται συνήθως με τη βοήθεια μεταλλικών δεικτών ή ποτενσιομετρικά ή φασματοφωτομετρικά.

Οι μεταλλικοί δείκτες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζουν με τα μεταλλοϊόντα σύμπλοκα, ΜΔ, τα οποία έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη Δ.

Θεωρητικά, είναι δυνατό να καθορισθεί το τελικό σημείο μιας συμπλοκομετρικής ογκομέτρησης από την ποτενσιομετρική καμπύλη ογκομέτρησης (E ή pM ως συνάρτηση του προστιθέμενου όγκου του EDTA (Βλέπε Σχήμα 3) ^



Σχήμα 3. Καμπύλες ογκομέτρησης 50.00 mL διαλύματος 0.00500 M ως προς Ca^{2+} και ως προς Mg^{2+} σε $pH = 10.00$. Οι σκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν στις περιοχές αλλαγής χρώματος του δείκτη EBT.

5. Προσδιορισμός της σκληρότητας νερού

Η χρήση σκληρού νερού, δηλαδή νερού που περιέχει υπερβολικές ποσότητες διαλυμένων αλάτων κυρίως του ασβεστίου και του μαγνησίου δημιουργεί πολλά προβλήματα. Πχ το σκληρό νερό προκαλεί προβλήματα στους ατμολέβητες και σε παρόμοια μηχανήματα διότι αποτίθεται CaCO_3 στα τοιχώματα αυτών κατά την θέρμανση του νερού. Επίσης πολύ σκληρό νερό δεν είναι πόσιμο και προκαλεί διαταραχές στην υγεία. Για τους λόγους αυτούς επιβάλλεται ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού ώστε όπου αυτό αποδειχθεί απαραίτητο, να λαμβάνονται μέτρα για την αποσκλήρυνσή του.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας νερού είναι η πιο σημαντική εφαρμογή των συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων με EDTA. Συνήθως προσδιορίζεται η ολική σκληρότητα του νερού δηλαδή το σύνολο ασβεστίου και μαγνησίου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι (βαθμοί σκληρότητας ή σκληρομετρικοί βαθμοί) για να εκφράσουμε την σκληρότητα του νερού:

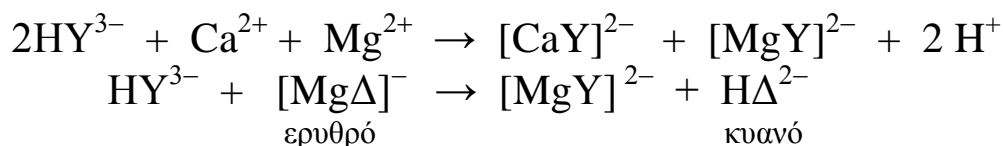
1 γερμανικός βαθμός σκληρότητας, $D^0 = 1 \text{ mg CaO}/100 \text{ mL}$ νερού

1 γαλλικός βαθμός σκληρότητας, $F^0 = 1 \text{ mg CaCO}_3/100 \text{ mL}$ νερού

1 αγγλικός βαθμός σκληρότητας: 1 κόκκος (grain = 0.0548 g) CaCO_3 ανά γαλόνι (10.000 κόκκοι) νερού.

Στις ΗΠΑ η σκληρότητα εκφράζεται σε $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ νερού δηλαδή μέρη CaCO_3 ανά εκατομμύριο (ppm).

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: κατά την ογκομέτρηση διαλύματος που περιέχει ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} με EDTA, παρουσία δείκτη μαύρου εριοχρώματος T (eriochrome black T, EBT) σε $\text{pH}=10$ (παρατήρηση 1, συμπλοκοποιείται πρώτα το ασβέστιο και έπειτα το μαγνήσιο. Στο τελικό σημείο λαμβάνει χώρα χρωματική αλλαγή από ερυθρό (χρώμα του συμπλόκου Mg-EBT) σε κυανό (χρώμα του ελεύθερου δείκτη EBT σε $\text{pH}=10$). Αρα η ποσότητα του EDTA που καταναλώνεται αντιπροσωπεύει το σύνολο ασβεστίου και μαγνησίου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Όπου: HY^{3-} : κύριο ανιόν του EDTA σε $\text{pH}=10$, Δ : δείκτης EBT.

B. Πειραματικό μέρος Αντιδραστήρια - Σκεύη

1. Πρότυπο διάλυμα EDTA 0.01000 N (βλ. παρατήρηση 2, παρακάτω)· 4 g EDTA (βλ. παρατήρηση 3, παρακάτω)· 0.1 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (βλ. παρατήρηση 4, παρακάτω) σε 1000 mL απεσταγμένου νερού.
2. Ρυθμιστικό διάλυμα $\text{pH} = 10$ (βλ. παρατήρηση 2, παρακάτω): 67,5 g NH_4Cl διαλύονται σε 570 mL πυκνής NH_3 και το μίγμα αραιώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι 1000 mL. **Το διάλυμα αυτό κρατείται στην απαγωγό εστία λόγω των επικίνδυνων ατμών αμμωνίας.**
3. Διάλυμα EBT (0,5 % w/v) σε αιθανόλη. **Προσοχή! Ο δείκτης βιάζει ρούχα και δέρμα!**
4. Προχοΐδα 50,00 mL
5. Σιφόνιο 50,00 mL
6. Κωνικές φιάλες των 250 mL

Εκτέλεση του προσδιορισμού

50,00 mL αγνώστου διαλύματος φέρονται σε κωνική φιάλη των 250 mL, προστίθενται 2 mL ρυθμιστικού διαλύματος, 4 σταγόνες δείκτη EBT και το μίγμα ογκομετρείται με το διάλυμα EDTA μέχρις αλλαγής του χρώματος από οινέρυθρο σε κυανό. Η ανάλυση επαναλαμβάνεται ακόμη δύο φορές.

Παρατηρήσεις

1. Η ογκομέτρηση γίνεται σε pH=10 διότι σε διαλύματα με pH < 10 δεν έχουμε σαφή αλλαγή χρώματος στο τελικό σημείο ενώ σε διαλύματα με pH > 10 το Mg καθιζάνει υπό τη μορφή υδροξειδίου.
2. Το ρυθμιστικό διάλυμα και το διάλυμα EDTA φυλάσσονται σε φιάλες από πολυαιθυλένιο και όχι σε γυάλινες για να μην μολυνθούν από ιόντα του γυαλιού τα οποία παρεμποδίζουν τις σχετικές αντιδράσεις.
3. Το EDTA διαλύεται αργά (~20 min ή παραπάνω). Για το λόγο αυτό η παρασκευή του θα πρέπει να γίνεται μία μέρα πριν να χρησιμοποιηθεί και αν παραμένουν αδιάλυτα σωματίδια τότε πρέπει να διηθείται γιατί αλλιώς η συγκέντρωση του συνεχώς θα μεταβάλλεται όσο αυτά διαλύονται.
4. Το μαγνήσιο είναι απαραίτητο για την επίτευξη απότομης χρωματικής αλλαγής στο τελικό σημείο.

Ερωτήσεις

Ερώτηση 1: Με βάση τον τύπο:

$$\% \text{CaO} = N_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot \text{meq CaO} \cdot 100 / V_{\text{δείγματος}}$$

όπου:

$$N_{\text{EDTA}} = 0.01000, \text{meqCaO} = 0.0560794, V_{\text{δείγματος}} = 50.00 \text{ mL},$$

να υπολογιστούν οι τρεις τιμές περιεκτικότητας και να εξαχθεί ο μέσος όρος.

Ερώτηση 2. Πώς προκύπτει ο τύπος στην Ερώτηση 1;

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ευστ. Ταμουτσίδα, *Γεωργική Χημεία*, έκδοση ίδιου, Β έκδοση, 2008
2. Μ. Λάλια – Καντούρη και Στ. Παπαστεφάνου, *Γενική και Ανόργανη Χημεία*, 2^η έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2012
3. Κ.Δ. Ξένου και Ευγ. Ξένου, *Γενική και Ανόργανη Χημεία*, Μακεδονικές Εκδόσεις, Θεσσαλονίκη, 2009
4. Ν. Λυδάκη-Σημαντήρη. *Γενική χημεία και ενόργανη ανάλυση: Θέματα και εργαστηριακές ασκήσεις*. Εκδόσεις Τζιόλα, 2009, 408 σελ.

5. G. Nelson Eby, *Principles of Environmental Geochemistry*, 2004, Thomson, Brooks/Cole, μετάφραση Νίκος Λυδάκης-Σημαντήρης, 2011, Εκδόσεις Κωσταράκη.

6*. J.M. Berg, J.L Tymozcko, L.Sryer, *Βιοχημεία*, 7^η έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2014.

7*. Γρ. Χ.Διαμαντίδη, *Εισαγωγή στη Βιοχημεία*, 3^η έκδοση, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 2007.

8*. J. Clark, R. Switzer. *Πειραματική Βιοχημεία*. 2^η έκδοση. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2000.

9* Campbell Neil A., Jane B. Reece. *Βιολογία*, τόμος I. *Η χημεία της ζωής - Το κύτταρο*, Γενετική. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2012.

*Περιέχουν αρκετά παραδείγματα για τη χρησιμότητα συγκεκριμένων δισθενών και τρισθενών μετάλλων στους ζωντανούς οργανισμούς.