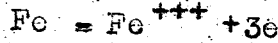
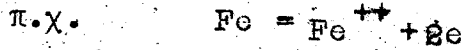
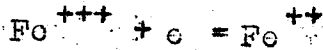


ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Μέταλλα μεταβλητού σθένους παρέχουν δύο ή περισσότερα ιόντα ανταποκρινόμενα εις διαφόρους βαθμίδας όξειδώσεως,



Άλας τρισθενούς σιδήρου δύναται νά δράση ως όξειδωτικόν αντιδραστήριον λόγω της δυνατότητας του τρισθενούς ιόντος σιδήρου νά μετατραπή εις δισθενές διά της προσλήψεως ενός ηλεκτρονίου.



Όμοίως άλας δισθενούς σιδήρου δύναται νά δράση ως αναγωγικόν αντιδραστήριον διά μεταπτώσεως του δισθενούς ιόντος σιδήρου εις τρισθενές υπό απόδοσιν ενός ηλεκτρονίου.

Εάν εις διάλυμα εις ό παρευρίσκονται άμφότεραι τά άνωτέρω άλατα βυθισθή άδρανές ηλεκτρόδιον (π.χ. πλατίνης ή χρυσοϋ) ή όξειδωτική δράσις του τρισθενούς ιόντος σιδήρου θά δειχθή εκ της τάσεως τούτου προς άπόσπασιν ηλεκτρονίων εκ του ηλεκτροδίου, ενώ αντιθέτως ή αναγωγική του δισθενούς εκ της τάσεως προς άπόδοσιν ηλεκτρονίων εις τό ηλεκτρόδιον. Άποτέλεσμα τούτου είναι ή εμφάνισις δυναμικού επί του μετάλλου έναντι του διαλύματος, ένδεικτική της θέσεως ίσορροπίας του όξειδοαναγωγικού τούτου συστήματος. Τό δυναμικόν τούτο αποτελεί μέτρον της αναγωγικής ή όξειδωτικής ικανότητας του συστήματος. Η παρεμβολή του ως άνω δυναμικού μεταξύ μετάλλου και διαλύματος μειώνει συνεχώς την ικανότητα έναλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ διαλύματος και μετάλλου και τέλος αντισταθμίζει ταύτην.

Αύξησις της συγκεντρώσεως των τρισθενών ιόντων καθιστά τό ηλεκτρόδιον θετικώτερον, ενώ αντιθέτως αύξησις των δισθενών καθιστά τούτο άρνητικώτερον. Η σχέση ή δίδουσα την εξάρτησιν του δυναμικού ενός όξειδοαναγωγικού συστήματος εκ των συγκεντρώσεων των συστατικών τούτου είναι :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C \text{ όξειδ.}}{C \text{ αναγ.}} \quad (1)$$

Τό η παριστᾷ τήν διαφοράν σθένους μεταξύ πᾶν δύο μορφῶν ἢ γενικώτερον τὸν ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων τῶν μετεχόντων τῆς ὀξειδοαναγωγικῆς ἰσορροπίας.

Τό  $E_0$  ὀνομάζεται κανονικὸν δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου ἔναντι τοῦ κανονικοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου, ἐφ' ὅσον αἱ συγκεντρώσεις τῶν δύο μορφῶν τοῦ συστήματος εἶναι ἴσαι. Παριστᾷ τοῦτο επομένως τήν ὀξειδοαναγωγικὴν ἰκανότητα τοῦ ὡς ἄνω συστήματος ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἰκανότης τοῦ ὑδρογόνου γὰρ σχηματίζει ἰόντα εἰς κανονικὸν διάλυμα ἰόντων ἰσοῦται πρὸς μηδέν.

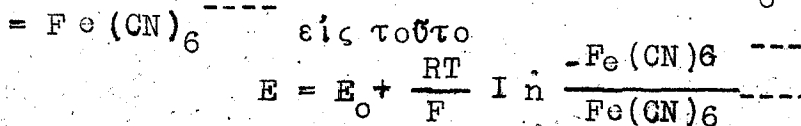
Ἡ σχέση (1) ἐφαρμοζομένη εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ συστήματος  $Pt/Fe^{+++}, Fe^{++}$  ἔχει :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(Fe^{+++})}{(Fe^{++})}, \text{ εἰς δὲ τὴν περίπτωσιν}$$

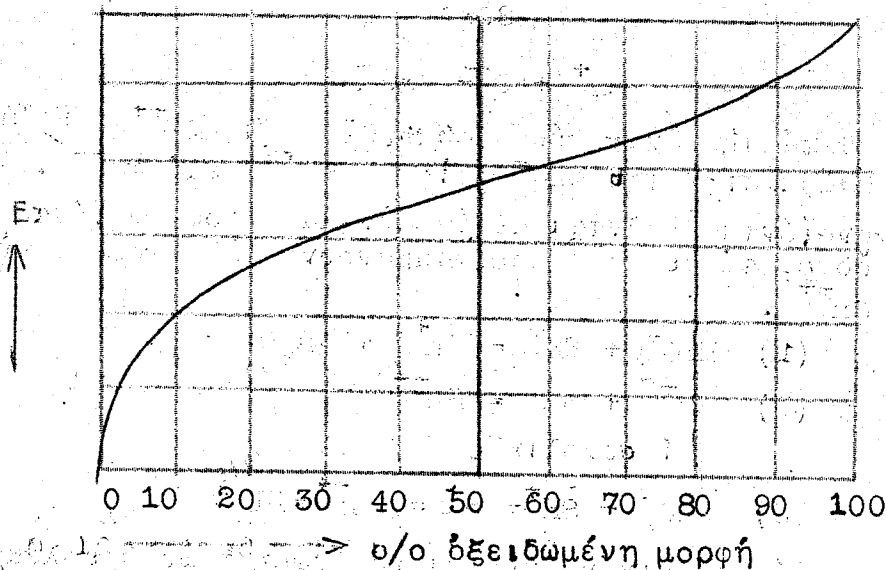
$Pt/Sn^{++++}, Sn^{++}$  ἔχει :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Sn^{++++})}{(Sn^{++})}$$

Εἶναι ἐξ ἴσου ἐφαρμόσιμος εἰς συστήματα συνιστάμενα μόνον ἐξ ἀνιόντων ὡς π.χ. :



Τό σχῆμα (1) παριστᾷ τυπικὸν παράδειγμα ἐξαρτήσεως τοῦ δυναμικοῦ ἠλεκτροδίου ὀξειδοαναγωγῆς ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν δύο μορφῶν.



Σχ. 1

Ο πίναξ I δίδει τὰ κανονικά δυναμικά διά τινά οξειδοαναγωγικά συστήματα.

Πίναξ I

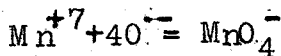
Κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής έναντι κανονικού ηλεκτροδίου  $H_2$

|                                     |                                     |        |                   |                    |       |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|-------------------|--------------------|-------|
| Cr <sup>++</sup>                    | Cr <sup>+++</sup>                   | -0,4   | Sn <sup>++</sup>  | Sn <sup>++++</sup> | 0,15  |
| Tl <sup>+++</sup>                   | Tl <sup>++++</sup>                  | -0,37  | Tl <sup>+</sup>   | Tl <sup>+++</sup>  | -1,21 |
| Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>----</sup> | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>----</sup> | +0,466 | Ce <sup>+++</sup> | Ce <sup>++++</sup> | 1,44  |
| Fe <sup>++</sup>                    | Fe <sup>+++</sup>                   | 0,772  | Ce <sup>++</sup>  | Ce <sup>+++</sup>  | 1,82  |

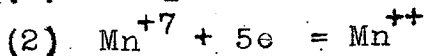
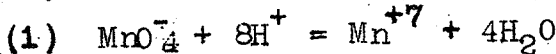
Οξειδοαναγωγικά συστήματα δύνανται νά περιλαμβάνουν κατιόντα και ανιόντα. Είς τήν κατηγορίαν ταύτην υπάγονται κυρίως στοιχεῖα δυνάμενα μέ οξυγόνον νά σχηματίσουν ανιόντα εὐκόλως ἀναγόμενα εἰς κατωτέραν βαθμίδα σθένους.

Ἐάν π.χ. ηλεκτρόδιον πλατίνης βυθισθῆ εἰς διάλυμα ὑπερμαγγανικῶν και μαγγανιούχων ἀλάτων ἀποκαθίσταται οξειδοαναγωγικόν δυναμικόν.

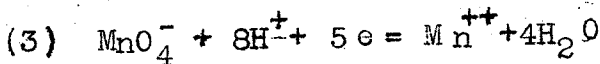
Τό  $MnO_4$  δύναται νά θεωρηθῆ ὡς προελθόν ἐκ τοῦ ἑπτασθενοῦς ἰόντος,  $Mn^{+7}$ , διά προσλήψεως 4 ἰόντων οξυγόνου.



Κατά την αναγωγή του  $\text{MnO}_4^-$  πρὸς  $\text{Mn}^{++}$  προηγείται διάσπασις τοῦ  $\text{MnO}_4^-$  εἰς  $\text{Mn}^{+7}$  καὶ  $4\text{O}^{--}$ . Τὰ ὀξυγονοῖόντα ἐνοῦνται μὲ ἰσοδύναμα ὑδρογονοῖόντα πρὸς ὕδρω, τὰ δὲ  $\text{Mn}^{+7}$  παραλαμβάνουν 5e ἀναγόμενα οὕτω πρὸς  $\text{Mn}^{++}$ .



καὶ συνολικῶς



Τὸ δυναμικὸν δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ὀφειλόμενον εἰς τὴν ἀντίδρασιν (2). Ἐπομένως  $E = E_0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(\text{Mn}^{+7})}{(\text{Mn}^{++})}$

Ἐάν ἐφαρμόσωμεν τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν εἰς τὴν σχέσηιν (1) ἔχομεν:  $\frac{(\text{Mn}^{+7})}{(\text{MnO}_4^-) (\text{H}^+)^8} = K$  (ἢ

συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς σταθερά)

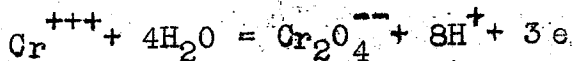
Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἀνωτέρω σχέσιν τὴν παρέχουσαν τὸ δυναμικὸν ἀντὶ τῆς  $\text{Mn}^{+7}$  τὸ ἴσον τῆς ἔχομεν:

$$E = E_0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(\text{MnO}_4^-) (\text{H}^+)^8}{(\text{Mn}^{++})} \quad \text{ὅπου } E_0 = \frac{RT}{5F} \ln K + E_0'$$

Ἡ αὐτὴ σχέσις δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὡς ἀκολούθως:

$$E = E_0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(\text{MnO}_4^-)}{(\text{Mn}^{++})} + \frac{RT}{5/8F} \ln (\text{H}^+) \quad (2)$$

Ἐμοιαὶ σχέσεις ἰσχύουν καὶ διὰ τὴν ἀντίδρασιν



ὁπότε ἔχομεν:

$$E = E_0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})} + \frac{RT}{3/8F} \ln (\text{H}^+)$$

ἢ διὰ τὴν ἀντίδρασιν  $\frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e$

$$\text{ὅπου } E = E_0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(\text{BrO}_3^-)}{(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{RT}{5/6F} \ln (\text{H}^+)$$

Είς όλας τας άνωτέρω περιπτώσεις τό δυναμικόν έξαρτάται έκ τής συγκεντρώσεως τών ίόντων ύδρογόνου. Επομένως ώς κανονικόν δυναμικόν  $E^0$  όρίζεται τό δυναμικόν υπό ίσας συγκεντρώσεις τών ίόντων και διά συκέντρωσιν ίόντων ύδρογόνου ίσην πρός τήν μονάδα.

Τό δυναμικόν ήλεκτροδίων έξ ύπεροξειδίων δύναται νά θεωρηθῆ ώς όξειδοαναγωγικόν μεταξύ τών ίόντων του συστήματος.

Ούτω τό δυναμικόν ήλεκτρόδιον  $PbO_2$  έξαρτάται έκ τών ίόντων τετρασθενούς μολύβδου παραγομένων έκ διαλύσεως του  $PbO_2$  είς ήλεκτρολύτην, ώς και έκ τής συκέντρώσεως τών δισθενών ίόντων μολύβδου του διαλύματος δηλ.  $E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Pb^{++++})}{(Pb^{++})}$

Ανάλογοι είναι περιπτώσεις είς τά  $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $Ni_2O_3$  και  $AgO$ ,

Ο πίναξ II περιλαμβάνει κανονικά δυναμικά του άνωτέρω τύπου :

Π ί ν α ξ II

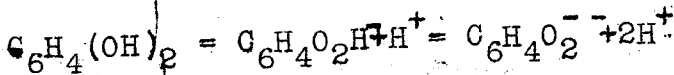
| Αντίδρασις ήλεκτροδίων                            | $E_0$ |
|---|-------|
| $V^{+++} + H_2O = VO^{++} + 2H^+ + e$             | + 0,4 |
| $U^{++++} + 2H_2O = UO_2^{++} + 4H^+ + 2e$        | 0,41  |
| $Mn^{++} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e$           | 1,5   |
| $Cr^{+++} + 4H_2O = CrO_4^{--} + 8H^+ + 3e$       | 1,3   |
| $\frac{1}{2}J_2 + 3H_2O = JO_3^- + 6H^+ + 5e$     | 1,20  |
| $\frac{1}{5}Br_2 + 3H_2O = Br_2O_3^- + 6H^+ + 5e$ | 1,49  |

Εκ τής περιοχής τής όργανικής χημείας πολλά όξειδοαναγωγικά συστήματα άπεδείχθησαν αντίστροπτά, παρέχοντα συγκεκριμένας τιμάς δυναμικού, έξαρτωμένας έκ του λόγου τής συκέντρώσεως τής όξειδωτικής μορφής πρός τήν άναγωγικήν και έκ τής συκέντρώσεως τών ίόντων ύδρογόνου.

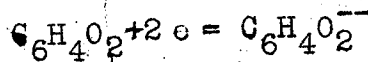
Εκ τούτων αναφερόμεν τά συστήματα κίνησης-ύδροκι-

νόνης, παραγώγων κινονών, ήμικινονών, πουρινών, άζωενάφων, άσκορβικού όξεος κλπ. Είς τας πλείστας τών άνωτέρω περιπτώσεων πρόκειται περί δισθενών όξειδοαναγωγικών συστημάτων. Τό δυναμικόν έπομένως δίδεται εκ τής σχέσεως  $E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{όξ.}}}{C_{\text{άν.}}}$ .

"Εστω τό σύστημα ύδροκινόνης - κινόνης. 'Η ύδροκινόνη είναι άσθενές όξύ ιονιζόμενον εις δύο βαθμίδας :



"Όταν ή κινόνη ανάγεται πρός ύδροκινόνην δυνάμεθα νά υποθέσωμεν ότι άρχικώς προσλαμβάνει 2 e σχηματίζοντα τό ίόν τής ύδροκινόνης



"Εν συνεχεία άποκαθίσταται ίσορροπία μετά τών άδιαστάτων μορίων ύδροκινόνης κατά την έξίσωσιν διαστάσεως. Τό δυναμικόν του συστήματος κινόνης-ύδροκινόνης θά δίδεται εκ τής σχέσεως:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(C_6H_4O_2)}{(C_6H_4O_2^{--})}$$

"Εφαρμόζοντες τόν νόμον τής δράσεως τών μαζών εις την ίσορροπίαν  $C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2^{--} + 2H^+$  έχομεν ότι

$$\frac{(C_6H_4O_2^{--})}{(C_6H_4(OH)_2)} = K \frac{(C_6H_4(OH)_2)}{(H^+)^2}$$

"Επομένως  $E = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln K + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(C_6H_4O_2)(H^+)^2}{(C_6H_4(OH)_2)}$

ή  $E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(C_6H_4O_2)}{(C_6H_4(OH)_2)} + \frac{RT}{F} \ln (H^+) \quad (3)$

Είς τά όξινα διαλύματα ο βαθμός διαστάσεως τής ύδροκινόνης είναι μικρός και έπομένως εις τας άνωτέρω σχέσεις ή συγκέντρωσις  $(C_6H_4(OH)_2)$  δύναται νά αντικατασταθῆ εκ τής όλιγής συγκεντρώσεως τής ύδροκινόνης εις τό διάλυμα.

"Εκ τής τελευταίας ως άνω σχέσεως προκύπτει ότι εις διάλυμα σταθεροῦ pH, τό δυναμικόν έξαρτάται εκ τής σχέσεως κινόνης πρός ύδροκινόνην. Αντιθέτως

ἐφ' ὅσον ἡ σχέσηις αὕτη τηρεῖται σταθερά, τὸ δυναμικὸν θά ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος, καθ' ὃν ἀκριβῶς τρόπον ἐξαρτᾶται τὸ δυναμικὸν ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου.

Διὰ τὴν τελευταίαν περίπτωσιν χρησιμοποιεῖται ἡ κινυδρόνη ἀποτελοῦσα μοριακὴν ἔνωσιν ὑδροκινόνης -κινόνης ( $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ ) ὅποτε τὸ δυναμικὸν δίδεται ἐκ τῆς σχέσεως :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (H^+) \quad (4) \quad (\text{χρησιμοποίησις}$$

διὰ προσδιορισμὸν pH) .

Εἰς ἀλκαλικά διαλύματα ἢ ὡς ἄνω ἀντικατάστασις τῆς ἀνηγμένης μορφῆς διὰ τῆς ὀλικῆς συγκεντρώσεως ταύτης εἰς τὸ διάλυμα δέν εἶναι δυνατὴ. Αὕτη θά ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν σταθερῶν ἰσορροπίας τῶν δύο βαθμίδων διαστάσεως ταύτης  $K_1$  καὶ  $K_2$ .

Ἡ πλήρης ἐξάρτησις τοῦ δυναμικοῦ εἰς τοιαύτας περιπτώσεις δίδεται ἐκ τῆς σχέσεως: (5)  $E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{ὀξ.})}{(\text{ἀναγ.}) \text{ ὀλ.}} + \frac{RT}{2F} \ln [K_1 K_2 + K_2 (H^+) + (H^+)^2]$

Διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ὑδροκινόνης ἡ σταθερά  $K_1 = 1,75 \times 10^{-10}$ , ἡ δέ  $K_2 = 4 \times 10^{-12}$ . Ἐπομένως διὰ  $(H^+) \gg 10^{-8}$  αἱ δύο πρῶται ποσότητες τοῦ τελικοῦ ὄρου τῆς ἀνωτέρω σχέσεως εἶναι ἀμελητέαι ἔναντι τοῦ  $(H^+)^2$  καὶ παραλείπονται.

Αὐτὸς εἶναι ὁ λόγος δι' ὃν τὸ ἠλεκτρόδιον κινυδρόνης δέν εἶναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθῆ διὰ  $pH > 8$ .

### Ὁξειδοαναγωγικοὶ δείκται

Πλεῖστα ὀργανικά χρωστικά ἀποτελοῦν μέ τὰς ἀντιστοιχοῦς τῶν ἀχρῶν λευκοενώσεις ὀξειδοαναγωγικά συστήματα περιέχοντα ἀντιστρεπτά δυναμικά. Τὸ δυναμικὸν τῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ λόγου τῶν δύο μορφῶν καὶ ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Εἰς περιπτώσεις συστημάτων ὁμοίων πρὸς τὸ σύστημα κινόνης -ὑδροκινόνης αἱ αὐταὶ σχέσεις αἱ διατυπωθεῖσαι διὰ τὸ τελευταῖον τοῦτο θά ἰσχύουν. Εἶναι φανερόν ὅτι δυναμικά τῶν ἀνωτέρω συστημάτων μετρούμενα ἔναντι ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου βυθιζομένου ἐντὸς τοῦ διαλύματος τούτων θά περιλαμβάνουν τὰς τιμάς ὅλων τῶν ὄρων τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξίσωσας (5)

πλήν του αναφερομένου εις την  $C_H^+$ . Το δυναμικόν ηλεκτροδίου υδρογόνου ως εξάρτησις της πίεσεως και της συγκέντρώσεως των ιόντων τούτου δίδεται εκ της σχέσεως:

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln P + \frac{RT}{F} \ln C_H^+ \quad \text{Επομένως θα υπάρ-}$$

χτη μία υποθετική πίεσις διά το ηλεκτρόδιον του υδρογόνου διά την οποίαν τούτο θα είναι ισοδύναμον προς το άνω μετρούμενον δυναμικόν οξειδοαναγωγής, δηλαδή θα εκπληρωται η σχέση:

$$- \frac{RT}{2F} \ln P + \frac{RT}{2F} \ln C_H^+ = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{οξ.}}{\text{αν.}} + \frac{RT}{2F} \ln C_H^+$$

$$\text{Άρα} - \frac{RT}{2F} \ln P = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{οξ.}}{\text{αν.}} \quad (6)$$

Η υποθετική αΐτη πίεσις  $P$  και συνεπώς το  $rH = -\log P$  είναι ένδεικτική της οξειδωτικής ικανότητας του συστήματος και ανεξάρτητον του  $rH$  του διαλύματος. Όσον υψηλότερα η τιμή του  $rH$ , τόσο οξειδωτικώτερον το σύστημα. Η ανεξαρτησία του  $rH$  από το  $pH$  δέν θά ισχύη έφ' όσον εις τον τύπον τον παρέχοντα το δυναμικόν οξειδοαναγωγής υπεισέρχονται και σταθερά διαστάσεως (5). Εις την τελευταίαν περίπτωση το  $rH$  δέν αποτελεί ικανοποιητικόν μέτρον. Έν τούτοις εις ώρισμένα βιολογικά συστήματα χρησιμοποιείται το  $rH$  μετρούμενον εις  $pH = 7$ .

Τά άνωτέρω οξειδοαναγωγικά συστήματα είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθοῦν ως δείκται τόσον διά τον προσδιορισμόν του δυναμικού έτέρου οξειδοαναγωγικού συστήματος, όσον και διά την ένδειξιν του πέρατος μι- άς οξειδοαναγωγικής τιτλοδοτήσεως. Εις την πρώτην περίπτωσην οι οξειδοαναγωγικοί δείκται θένανται νά χρησιμοποιηθοῦν διά δυναμικά οξειδοαναγωγής κείμενα εις στενήν περιοχήν περί το  $rH$  του δείκτου, το αντίστοιχόν εις το κανονικόν δυναμικόν τούτου. Δηλαδή διά  $rH$  αντίστοιχούντα περί το κανονικόν δυναμικόν του δείκτου είναι δυνατόν χρωματομετρικώς νά προσδιορισθῆ ἡ σχέση των δύο μορφών τούτου και επομένως νά υπολογισθῆ το δυναμικόν του. Εάν επομένως εις έτερον οξειδοαναγωγικόν σύστημα προστεθῆ ποσότης μικρά ενός δείκτου, το δυναμικόν του τελευταίου θα είναι συγχρόνως και δυναμικόν του οξειδοαναγωγικού συστήματος. Εάν το δυναμικόν του τελευταίου συμπέσῃ νά κείται εις τιμάς  $rH$



τοῦ δείκτου κειμένου εἰς τὴν περιοχὴν ἐναλλαγῆς τοῦ χρώματος τούτου, θὰ προσδιορισθῆ διὰ χρωματομετρῆσεως τοῦ διαλύματος. Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν δὲν συμβῆ τὸ τελευταῖον θὰ χρησιμοποιηθῆ ἕτερος δείκτης διαφορετικοῦ  $pH$  ἐναλλαγῆς κ.ο.κ. Δηλαδή ἀκολουθεῖται ὁ τρόπος καθ' ὃν προσδιορίζεται τὸ  $pH$  τῆ βοήθεια ἀναλόγων δεικτῶν.

Οἱ ὡς ἄνω δεῖκται δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρὸς ἐμδειξιν τοῦ πέρατος ὀξειδοαναγωγικῆς τιτλοδοτήσεως. Ἐάν π.χ. ἄλας δισθενοῦς σιδήρου τιτλοδοτεῖται διὰ διαλύματος διχρωμικοῦ, τὸ ὀξειδοαναγωγικὸν δυναμικὸν ἀυξάνει ἀποτόμως εἰς τὸ πέρασ τῆς τιτλοδοτήσεως. Ἐάν ἐπομένως εἰς τὸ διάλυμα τοῦ αλατος σιδήρου προστεθῆ δείκτης τοῦ ὁποῖου τὸ κανονικὸν δυναμικὸν νὰ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς μίγματα δισθενοῦς - τρισθενοῦς σιδήρου, ἀλλὰ μικρότερον τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς διαλύματα περιέχοντα καὶ διχρωμικά, ὁ δείκτης θὰ ὀξειδωθῆ ἀμέσως μετὰ τὴν πλήρη ὀξειδωσιν τοῦ σιδήρου τὸ δὲ πέρασ θὰ δεῖχθῆ ἐκ τῆς ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος τοῦ δείκτου. Διὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην κατάλληλος δείκτης εἶναι ἡ διφαινυλαμίνη ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ διαλυτοῦ σουλφονικοῦ ὀξέος, ἰδιαιτέρως παρουσία φωσφορικοῦ ὀξέος. Τὸ τελευταῖον προτίθεται εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν πρὸς δέσμευσιν τῶν τρισθενῶν ἰόντων σιδήρου καὶ ἐπομένως πρὸς τήρησιν τοῦ δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς, κατὰ τὴν πορείαν τῆς τιτλοδοτήσεως εἰς χαμηλάς τιμάς.

Ὁ πίναξ III παρέχει τὰ κανονικά δυναμικά ὀξειδοαναγωγικῶν δεικτῶν ὡς καὶ τὴν περιοχὴν  $pH$  εἰς τὴν ὁποίαν ἐπέρχεται ἐναλλαγὴ τοῦ χρώματος  $E_o^1 = E_o - \frac{RT}{F} pH$

Πίναξ III

| Ὄξειδοαναγωγικοὶ δείκται     | $E_o^1$ διὰ $pH=7$ | Περιοχὴ $pH$ |
|------------------------------|--------------------|--------------|
| Οὐδέτερον ἔρυθρόν            | -0,325             | 2-4          |
| Πράσινον ἰαγού               | +0,255             | 5-7          |
| Φαινοσαφρανίνη               | -0,252             | 5-7          |
| Ἰνδικοδισουλφονικόν ὀξύ      | -0,125             | 8-10         |
| Ἰνδικοτρισουλφονικόν ὀξύ     | -0,081             | 9,5-11,5     |
| Ἰνδικοτετρασουλφονικόν ὀξύ   | -0,046             | 11-13        |
| Κυανοῦν μεθυλεμίου           | +0,011             | 13,5-15,5    |
| Θυμολο-ινδοφαινόλη           | +0,174             | 18-20        |
| Φαινολο-ινδοφαινόλη          | +0,227             | 20-22        |
| Διφαινυλαμινοσουλφονικόν ὀξύ |                    | 26-28        |

Μέτρησις δυναμικῶν ὀξειδοαναγωγῆς:

Ὁ ἀπλούστερος τρόπος πρὸς μέτρησιν τῶν δυναμικῶν ὀξειδοαναγωγῆς εἶναι νά βυθισθῆ εἰς τὸ ὑπὸ μέτρησιν διάλυμα ἤλεκτροδίου πλατίνης καὶ τοῦ οὕτως κατασκευασθέντος ἡμιστοιχείου νά μετρηθῆ τὸ δυναμικὸν ἔναντι ἤλεκτροδίου ἀναγωγῆς (π.χ. καλομέλανος) διὰ καταλλήλου ποτενσιομέτρου. Συνήθως ἀπαιτεῖται ἡ παρέλευσις χρονικοῦ διαστήματος πρὸς ἀποκατάστασιν σταθερᾶς τιμῆς ἢ ὁποῖα καὶ θεωρεῖται ὡς ἡ ἀντιστρεπτή τιμὴ δυναμικοῦ Ἐπιτάχυνσις εἰς τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας δυνατὸν νά ἐπιτευχθῆ ἀναλόγως τῶν περιπτώσεων. Πολλὰκις ἡ χρησιμοποίησις ἐπιπλατινωμένου ἤλεκτροδίου (μέλαν λευκοχρῶσου) διευκολύνει τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας. Ἐπίσης ἡ προσθήκη οὐσιῶν εἰς τὰς ὁποίας τὸ δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς ἀποκαθίσταται ταχέως, π.χ. ἡ προσθήκη ἀλατος τετρασθενοῦς δημητρίου, παρασύρει εἰς ταχέϊαν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας τὸ εἰς ὃ προσετέθη διάλυμα. Ἐστω τὸ ὀξειδοαναγωγικὸν σύστημα  $M^{+}, M^{+}$  εἰς ὃ προσετέθη  $Ce^{+++}$ . Ἡ ἰσορροπία θά ἀποκατασταθῆ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν  $M^{+} + Ce^{+++} \rightarrow M^{++} + Ce^{++}$ . Εἶναι φανερὸν ὅτι ἡ ὅλη ἰσορροπία θά προχωρῆ μετὰ τὴν ταχύτητα ἀποκαταστάσεως τοῦ δυναμικοῦ ἰσορροπίας  $Ce^{+++} / Ce^{++}$  τὸ ὁποῖον ὅμως ἀναγκαστικῶς εἶναι καὶ δυναμικὸν  $M^{++} / M^{+}$ . Ἐννοεῖται ὅτι ἡ προσθήκη τοῦ ἀλατος δημητρίου πρέπει νά εἶναι ἀρκετὰ μικρά ὥστε νά μὴ ἀλλοιωσῇ τὴν ὑπάρχουσαν σχέσιν συγκεντρώσεως μεταξύ  $M^{++}$  καὶ  $M^{+}$ .

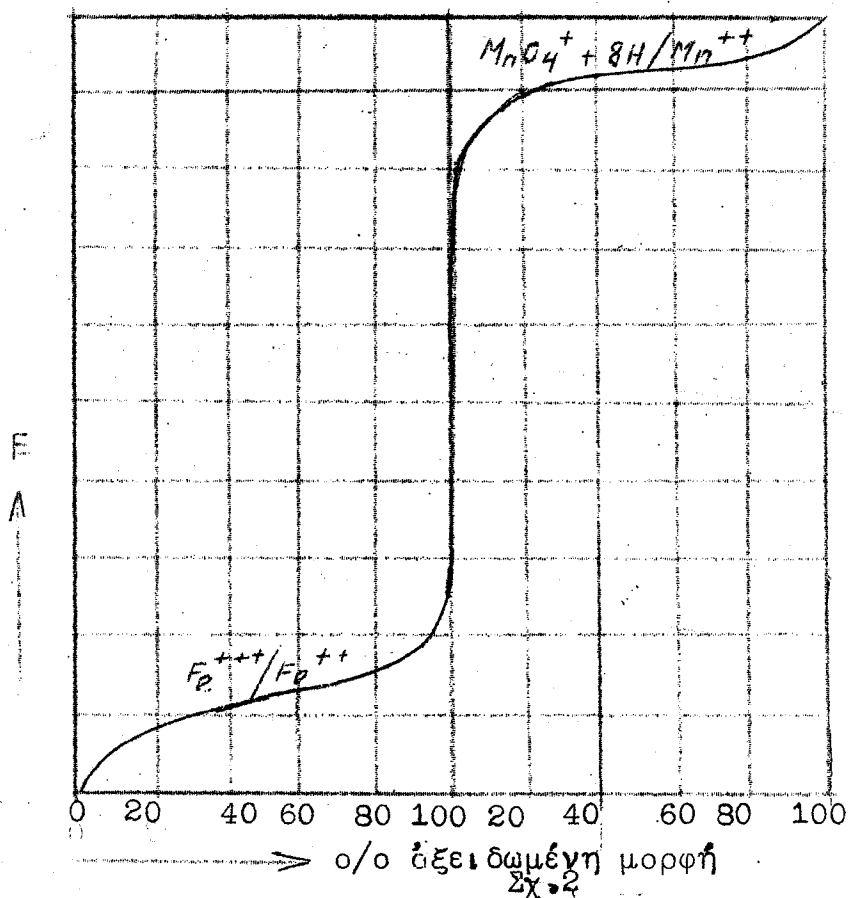
Ὄξειδοαναγωγικὴ τιτλοδότησις.

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν διαγραμμάτων ἑκατοστιαία σύνθεσις συστήματος -δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς σχ.1) καταφαίνεται ὅτι εἰς ἀκραίας συνθέσεις τούτου τὸ δυναμικὸν μεταβάλλεται ταχέως, ἐνῶ ἀντιθέτως εἰς μεσαίας συνθέσεις βραδέως. Εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο τμῆμα γενικῶς ἡ κλίσις εἶναι τόσον μικροτέρα ὅσον μεγαλυτέρα ἡ διαφορά σθένους μεταξύ τῶν δύο μορφῶν.

Ἐστω διάλυμα ἀποτελούμενον ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τὴν ἀνηγγμένην μορφήν, π.χ.  $FeCl_2$ , τιτλοδοτεῖται διὰ κατάλληλου ὀξειδωτικοῦ ἀντιδραστηρίου, π.χ.  $KMnO_4$ . Κατὰ τὴν πορείαν τῆς τιτλοδοτήσεως αὐξάνει συνεχῶς ὁ τριχλωριούχος σίδηρος καὶ τὸ δυναμικὸν ἀκολουθεῖ πορείαν ἀνάλογον τοῦ σχ.1. Ὄταν συμπληρωθῇ ἡ ὀξείδωσις, τὸ δυναμικὸν ἀποτόμως αὐξάνεται καὶ τείνει πρὸς τὰς τιμὰς τοῦ δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς τοῦ χρησιμοποιη-

θέντος ως οξειδωτικού αντιδραστηρίου. Αί λαμβανόμεναί δηλαδή έκτοτε τιμαί αντιστοιχοῦν εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν εἰς τήν καμπύλην τοῦ  $Mn / Mn^{+7}$ .

Ἡ συνολική μορφή τῆς καμπύλης τιτλοδοτήσεως θά ἀποτελεῖται ἐκ τῶν καμπυλῶν τῶν δύο οξειδοαναγωγικῶν συστημάτων διά συνδέσεως τούτων διά κοινῆς ἔφαπτομένης (σχ.2).



Εἶναι φανερόν ἐκ τοῦ σχήματος 2 ὅτι τότε μόνον εἶναι δυνατόν νά ἐπιτευχθῇ ἡ ἀπότομος ἀνοδος τῆς καμπύλης καί επομένως νά κριθῇ ἐκ ταύτης τό πέρας τῆς τιτλοδοτήσεως, ἐφ' ὅσον τά δυναμικά τῶν δύο συστημάτων διαφέρουν τουλάχιστον ὡς εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν, κατά 0,3 V. Ὡς οξειδωτικά αντιδραστήρια χρησιμοποιοῦνται ὑπερμαγγανικά καί διχρωμικά ἀλατά, θειϊκόν δημήτριον (τετρασθενές), βρωμικόν καί ἰωδικόν καί

λιον σιδηροκυανιοϋχον κάλιον, θειϊκός χαλιός κ.λ.π.

Ὡς ἀναγωγικὰ χρησιμοποιοῦνται θειϊκός σίδηρος  
τριξείδιον ἀρσενικοῦ, τιτανιοῦχα καὶ χρωμιοῦχα ἅλατα  
χλωριοῦχος κασσίτερος, σιδηροκυανιοῦχον κάλιον κλπ.

---