

Oxidációs - redukciós analízis

A **redoxititrálások** olyan oxidációs - redukciós térfogatós analitikai módszerek, amelyekben oxidáción vagy redukción alapuló kémiai reakciókat használunk fel a titrálás céljára. A redukáló hatású anyagokat oxidáló mérőoldatokkal (**oxidimetria**), az oxidáló hatású anyagokat redukáló mérőoldatokkal (**reduktometria**) titrálunk. A titrimetriás analízis általános feltételeinek nagyon sok redoxi reakció megfelel.

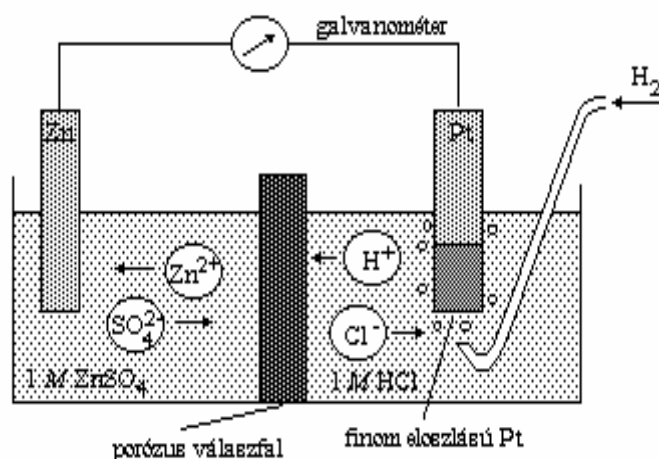
A redoxititrálásokra jellemző az oldatban jelenlevő részecskék közvetítésével lezajló elektronátmeneti reakció. A folyamatokat formálisan két redoxirendszer elektronszerjével jellemezhetjük:



A redoxi reakciók végbemenetele az analízis körülményei között fennálló **redoxipotenciál** értékétől függ.

Az egyes redoxirendszerek oxidáló, illetve redukáló képességének kvantitatív jellemzésére a **standard redoxipotenciál** (E°) értéket használjuk.

Ez az a feszültség, amit a kérdéses elektródból és hidrogénelektódból álló galvánelem pólusai között mérünk, ha mindkét oldat ionkoncentrációja $1,00 \text{ mol/dm}^3$, a hidrogéngáz nyomása $0,100 \text{ MPa}$ (ill., ha a másik elektród is gázelektrod, annak is), és a hőmérséklet $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



A redoxi potenciálok ismerete kémiai szempontból azért fontos, mert **az oxidációs-redukciós folyamatok irányáról előre lehet tájékozódni**. A pozitívabb standardpotenciálú rendszer oxidálja a negatívabb rendszert, illetve a negatívabb standardpotenciálú redukálja a pozitívabbat. Pl. fémek + sav \rightarrow hidrogéngáz + fémion.

Vagyis **a redoxi folyamat abban az irányban tud spontán végbemenni, amikor a negatívabb standardpotenciálú részecske oxidálódik**.

Az oxidimetriában olyan mérőoldatokat használhatunk, amelyek redoxipotenciálja sokkal nagyobb, mint a mérendő oldaté. A reduktometriában viszont arra kell törekedni, hogy minél kisebb redoxipotenciálú mérőoldatot alkalmazzunk.

A redoxititrálások során a redoxipotenciálra ható tényezők:

- **pH-változtatás:** Ha a redoxireakcióban oxóniumionok szerepelnek, a redoxipotenciál minden esetben nagy mértékben függ a pH-tól.
- **csapadékképződés:** Ha a redoxirendszerben résztvevő valamelyik alkotórészt rosszul oldódó csapadék formájában leválasztjuk, a rendszer redoxi tulajdonságai lényegesen megváltoznak.
- **komplekképződés:** A csapadékképződéshez hasonlóan befolyásolják a redoxipotenciál értékét a komplekképző anyagok, amennyiben a redukált és az oxidált formával különböző stabilitású komplexet képeznek.

A redoxititrálások tirálási görbéi

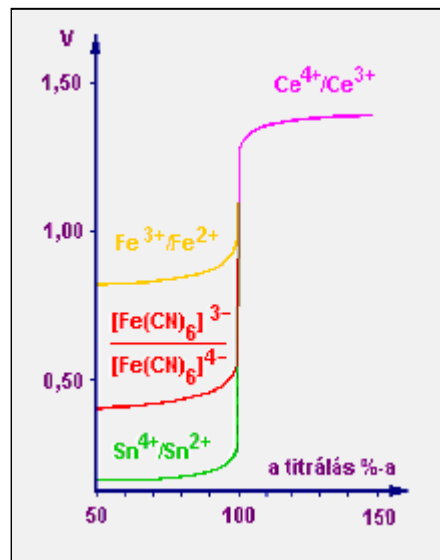
A redoxititrálások titrálási görbéi a titrálás százalékának függvényében tüntetik fel az aktuális redoxipotenciál-értékeket. A redoxipotenciál a titrálás végpontjában ugrásszerűen változik.

Valamely redukáló redoxirendszer ox_1/red_1 oldatát, valamely oxidáló redoxirendszer ox_2/red_2 oldatával titrálva a titrálás során a rendszer aktuális redoxipotenciálját a mindkét rendszerre felírható NERNST-egyenlettel számolhatjuk ki:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox.]}{[red.]}$$

- A titrálás kezdetén az ox_1 koncentrációja elenyészően kicsi, értékét megállapodás szerint 10^{-6} mol/dm³-nek vesszük.
- A titrálást megindítva az ox_1 forma koncentrációja, és ezzel az ($[ox_1] / [red_1]$) arány is növekszik. Mivel az egyenértékponthoz $[ox_1] = [red_2]$ és $[ox_2] = [red_1]$ az egyensúlyi redoxipotenciál kiszámításához mindkét rendszer aktuális redoxipotenciálját figyelembe kell venni.
- Az egyenértékponthoz elérése után a mérőoldat kerül feleslegbe, ekkor a rendszer aktuális redoxipotenciálja az ($[ox_2] / [red_2]$) arány alapján számítható a NERNST-egyenlet segítségével.

A titrálási görbék lefutása független a koncentrációtól, mert az aktuális redoxipotenciál értékek az ($[ox_1] / [red_1]$) aránytól és nem a koncentrációtól függenek. Az egyenértékponthoz bekövetkező ugrás mértéke a mérőoldat és a titrálendő anyag anyagi minőségétől függ.



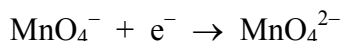
A redoxititrálások mérőoldatai

A redoxititrálások típusait az alkalmazott mérőoldat szerint nevezték el.

Permanganometria: Mérőoldata a *kálium-permanganát*, amely savas, lúgos és semleges közegben is használható. Redoxipotenciálja nagymértékben függ az oldat savasságától. Leggyakrabban erősen savas közegben használjuk. A MnO_4^- -ion savas közegben igen magas standard-potenciálú oxidálószer:



A MnO_4^- -ion redukciója azonban a közeg savasságától függően más terméket is eredményezhet. Közel semleges körülmények között Mn(IV), míg lúgos oldatban MnO_4^{2-} keletkezik:

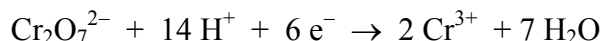


Közvetlen beméréssel 0,02 mol/dm³ koncentrációjú mérőoldatot készítünk. Ebből hígítással kapjuk a hígabb mérőoldatokat. A mérőoldat állás közben, fény és a levegő porszennyezése hatására is bomlik, pontos koncentrációját használat előtt ellenőrizni kell. Ilyen célra oxálsavat, nátrium-oxalátot vagy vas(II)-ammónium-szulfátot használunk.

A permanganátos titrálásokhoz külön *indikátorra nincs szükség*. A titrálás végpontját a permanganátion ibolya színének megjelenése, vagy eltűnése jelzi. A reakciósebesség növelésére enyhe melegítést (60-80 °C) alkalmazhatunk.

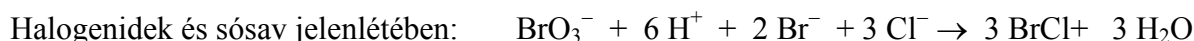
A permanganometria alkalmazása a gyakorlatban igen elterjedt: pl. vas(II)-, arzén(III)-, mangán(II)ionok, hidrogén-peroxid mérésére, **természetes vizek oxigénfogyasztásának meghatározására** (kémiai oxigénigény).

Kromatometria: Mérőoldata a kálium-dikromát, amely savas közegben az alábbi egyenlet szerint oxidál:



A mérőoldatot kristályos kálium-dikromátból pontos beméréssel készítjük. A kromatometriás titrálások végpontjelzésére *redoxiindikátorokat* használunk, leggyakrabban difenil-amin kénsavas oldatát. A kromatometriát elsősorban a vas(II)-ionok meghatározására használjuk.

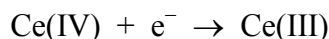
Bromatometria: Alkalmas közvetlen titrálásra és visszamérési eljárások keretében, főleg szerves anyagok (aszcorbinsav, fenol, stb.) meghatározására. Az oldat összetételétől függően különböző reakciók játszódhatnak le.



Az utóbbi két esetben az oxidációt a bróm, illetve a bróm-monoklorid végzi.

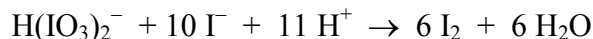
Igen előnyös, hogy a KBrO_3 -mérőoldat kristályos kálium-bromátból pontos beméréssel elkészíthető, és koncentrációját nem változtatja. A titrálás *végpontját* jelezhetjük a mérőoldat feleslegétől kiváló bróm sárga színének megjelenésével, és olyan szerves festékekkel, amelyeket a kiváló bróm elroncsol (pl. metilvörös). A bromatometriát As(III)-, Sb(III)- és Sn(II)-ionok meghatározására használjuk. Ezenkívül kálium-bromáttal a visszamérés elve alapján olyan szerves vegyületek is meghatározhatók, amelyek addíciós vagy szubsztitúciós reakciókban könnyen kötnek meg brómot (pl. fenol mérése, zsírok jódbromszámának meghatározása). A brómfelesleg visszamérését *jodometriásan* végezzük.

Cerimetria: A cérium(IV)-szulfát egy elektron felvételével redukálódik, így közbelső oxidációs állapotú termékek képződésére nincs lehetőség:

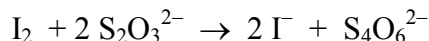


A cerimetriában, a kromatometriában és közvetlen bromatometriás titrálások esetén *redoxi indikátorok* használata szükséges. Az alkalmazott szerves vegyületek reverzibilis módon elektronokat vesznek fel, vagy adnak le, miközben megváltozik a színük. Gyakran használt indikátor a *p-etoxi-krizoidin*, amely oxidáció során vörösből sárgára, illetve a *ferroin*, amely vörösből kékre változik.

Jodometria: A jód/jodid redoxirendszer közepes redoxipotenciálja lehetővé teszi, hogy segítségével oxidálószerket és redukálószerket is meghatározhatunk. A redukálószer mérését 0,010 - 0,100 mol/dm³ **jód**-mérőoldattal közvetlenül, vagy visszaméréssel határozzuk meg. A jód-mérőoldat kálium-jodidban oldott jód, amelynek pontos koncentrációját arzén-trioxid mérésével határozzuk meg. Visszamérés esetén ismert mennyiségű jódot állítunk elő, és a jód feleslegét mérjük meg nátrium-tioszulfát-mérőoldattal. A jód előállítására leggyakrabban a kálium-hidrogén-jodátot alkalmazzuk:



Oxidálószerket esetében az oldathoz adott kálium-jodidból az oxidálószerrel egyenértékű jód válik ki, amelynek mennyiségét nátrium-tioszulfát-mérőoldattal határozzuk meg:



A vizsgálatokat 0,01-0,1 mol/dm³ koncentrációjú $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mérőoldattal végezzük. Az oldat koncentrációja állás közben változik, a vízben oldódó széndioxid hatására bomlik. A titer megállapításához ugyancsak kálium-hidrogén-jodátot – $\text{KH(IO}_3)_2$ – használunk.

A jodometriás titrálások végpontjelzésére *keményítő-oldatot* használunk, amely a jód jelenlétét intenzív kék színnel mutatja, illetve a I_2 elfogyását az elszíntelenedése jelzi. Mivel a keletkező jód-keményítő nagy jód koncentráció esetén kék szemcsék formájában kiülepedhet az oldatból - csak a titrálás vége felé, a sárga szín elhalványodásakor, adjuk az indikátort a vizsgálandó oldathoz.

A jodometriát az analitikai gyakorlatban széles körben alkalmazzák, pl. zsírok jódszámának, **vízben oldott oxigén** és réz(II)-ionok mennyiségének meghatározása.