

**Redoxi reakciók****Redoxireakció**

- elektronleadással ill. elektronfelvétellel járó kémiai folyamatok, amelyek során a reaktánsok oxidációs száma változik

**Redukálószer**

- az elektront leadó partner **oxidálódik**, oxidációs száma nő

**Oxidálószer**

- az elektront felvevő partner **redukálódik**, oxidációs száma csökken

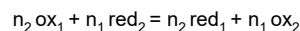
**Oxidációs szám**

- megmutatja, hogy a kémiai kötésben résztvevő elektronok egy vegyületen belül hogyan oszlanak meg a vegyület egyes alkotóelemei között

Mindig a nagyobb redoxipotenciálú rendszer oxidálja a kisebb redoxipotenciálú rendszert.

**Redoxi reakciók**

Redoxireakció általános egyenlete:

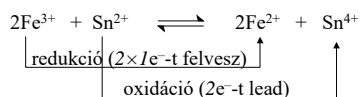


$\text{ox}_1$ : oxidálószer – önmaga redukálódik

$\text{red}_2$ : redukálószer – önmaga oxidálódik.

$n_1$ : az oxidált forma redukációjához felhasznált elektronok száma

$\text{red}_1$ ,  $\text{ox}_2$  és  $n_2$ : analóg szimbólumok.

**Redoxi reakciók**

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{V} \\ \mathcal{E}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{V} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{A pozitívabb } \mathcal{E}^0\text{-ű redox pár oxidál,} \\ \text{a negatívabb } \mathcal{E}^0\text{-ű redukál} \end{array}$$

**Redoxi egyensúlyok**

Amennyiben mind az oxidált, mind a redukált forma ugyanabban az oldatban van, a redoxi rendszer jellemzésére az ún. **redoxipotenciál** szolgál.

 **$\mathcal{E}^0$ : standard redoxipotenciál:**

Az a feszültség, amit a kérdéses elektródból és hidrogénelektrodból álló galvánelem pólusai között mérünk, ha

- mindkét oldat ionkoncentrációja 1,00 mol/dm<sup>3</sup>,
- a hidrogéngáz nyomása 0,100 MPa (1 bar) és
- a hőmérséklet 25,0 °C (298,15 K).

**Redoxi egyensúlyok**

Nernst egyenlet:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{nF} \cdot \ln \frac{(\text{ox})}{(\text{red})}$$

mely az  $\text{ox} + n e^- \rightarrow \text{red}$  félreakcióra vonatkozik

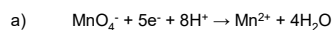
Az állandók behelyettesítése után, 10-es alapú logaritmusra átvérve, 298 K-en:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

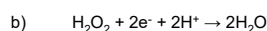
**A redoxipotenciált befolyásoló néhány tényező**

*A pH hatása a redoxi potenciálra*

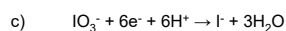
Közvetlen hatása a pH változásnak azon esetekben van, amikor a proton (illetőleg hidroxidion) a félreakcióban szerepel



$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2$$



$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]}$$

**A redoxipotenciált befolyásoló néhány tényező**

Tekintve, hogy az  $E^0$  ezen esetekben nem csupán az oxidált és redukált formára, hanem a protonra vonatkozóan is az egységnyi egyensúlyi koncentrációnál meghatározott érték, így ha a  $\text{pH} \neq 0$ , akkor az adott rendszer oxidálód, illetve redukáló képességét az  $E^0$  nem tökéletesen jellemzi. Ezért, ha az analitikában alkalmazott „állandó  $\text{pH}$ ” esete áll fenn, a jellemzésre célszerű az ún. „formálpotenciál”-t használni.

$$\text{Például: } E = E^0 + \frac{0.059}{5} \cdot \lg[\text{H}^+]^8 + \frac{0.059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{azaz: } E = E^0 - \frac{0.059 \cdot 8}{5} \cdot \text{pH} + \frac{0.0595}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$E^0 = \text{formálpotenciál}$

**A redoxipotenciált befolyásoló néhány tényező**

**Közvetett pH hatás:** a  $\text{H}^+$  (ill.  $\text{OH}^-$ ) a félreakcióban ugyan nem jelenik meg, a redoxipár valamelyik tagja melléreakciókban vesz részt a  $\text{H}^+$  (ill.  $\text{OH}^-$ )-ionnal.

pl. hidrolízis ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ )  
protonálódás ( $\text{S}/\text{S}^{2-}$ )

**A komplexképződés hatása**

A komplexképződés stabilizálja az oxidált formát a redukálttal szemben, vagy fordítva.

pl.: különböző  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  rendszerek standard redoxipotenciálja:

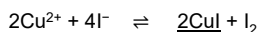
$$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} : 0.77 \text{ V}$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} : 0.36 \text{ V}$$

$$\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+} : 1.06 \text{ V}$$

**A redoxipotenciált befolyásoló néhány tényező****A csapadékképződés hatása**

Az  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0.15\text{V}$ , valamint az  $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = +0.62\text{V}$  értékek alapján egyértelmű, hogy e két redoxi rendszerrel olyan kémiai reakciót várhatunk, ahol a  $\text{I}_2$ , mint oxidálószer oxidálja a  $\text{Cu}^+$ -iont. A reakció azonban az ellenkező irányba játszódik le



$\text{Cu}^+$ -ion gyakorlatilag teljes mértékben a rosszul oldódó  $\text{CuI}$  formájában az oldat fázisból eltávozik, ami által a  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  rendszerre vonatkozó formálpotenciál jelentősen megnő. (Valójában minőségileg teljesen más redoxi rendszerekkel állunk ilyen esetekben szemben.)

A  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}_{(s)}$  félreakcióra vonatkozó formálpotenciál:  $+0.86\text{V}$

**A redoxipotenciált befolyásoló néhány tényező****Az oldószer szerepe**

Az analitikai kémiában az oldószer redoxireakciója a redoxirendszerekkel nem megengedett. Az oldószer redoxi sajátosságai határozzák meg a benne oldott stabil redoxi rendszerek potenciál tartományát.

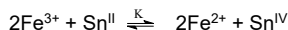
	$E^0$	
Pl.: a víz	$\text{pH} = 0.0$	$\text{pH} = 14.0$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$0.0 \text{ V}$	$-0.82 \text{ V}$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$1.23 \text{ V}$	$0.41 \text{ V}$

Savas közegben az oxidálószer, lúgos közegben a redukálószer állandóbbak.

**Redoxi folyamatok egyensúlyi állandója**

A reakció lejátszódásának mértékét a redoxi egyensúlyi állandóval adhatjuk meg.

pl. Az  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.771\text{V}$  és  $E^0_{\text{Sn}^{IV}/\text{Sn}^{II}} = +0.15\text{V}$  értékek alapján e két redoxirendszer között az alábbi reakciót várjuk:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{IV}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{II}]}$$

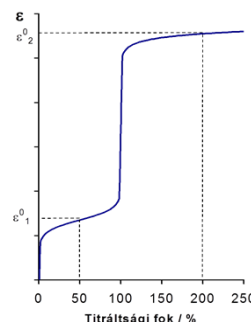
Az egyenlet átrendezése és lehetséges összevonások után:

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{IV}/\text{Sn}^{II}}) \cdot 2}{0.059}$$

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{I}} - E^0_{\text{II}}) \cdot n}{0.059}$$

**Redoxi titrálási görbe**

A redoxi potenciál ( $\mathcal{E}$ ) vagy a mérendő komponens koncentrációjának logaritmus (pX) ábrázolva a mérőoldat térfogatának függvényében.



**Ekvivalenciapont előtt:**

A titrálódó rendszer határozza meg a potenciált.

$$\text{pl. oxidimetriánál } \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

$$\text{Ekvivalenciapont: } \mathcal{E} = \frac{n_1 \mathcal{E}_1^0 + n_2 \mathcal{E}_2^0}{n_1 + n_2}$$

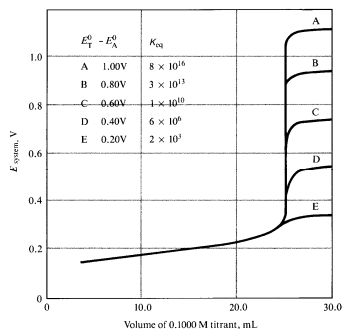
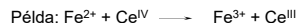
**Ekvivalenciapont után:**

A titráló redoxi rendszer határozza meg a potenciált.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

**Redoxi titrálási görbe**

Az ekvivalenciapontban a potenciálugrás a titrált és titró rendszer formálpotenciáljának különbségétől függ.

**A titrálási görbe pontjainak számolása**

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771\text{V}$$

$$E_{\text{Ce}^{IV}/\text{Ce}^{III}}^0 = 1.44\text{V}$$

0 %:

A titrálandó  $\text{Fe}^{2+}$ -oldat van jelen csupán, melyben a mérhető koncentrációban jelen lévő  $\text{Fe}^{3+}$ -ion koncentrációját megállapodás szerint  $10^{-6}$  M értékkel helyettesítjük.

A redoxipotenciált a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoxi rendszer redoxipotenciálja alapján számolhatjuk:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \lg \frac{10^{-6}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

( $c_{\text{Fe}^{2+}}$  = a  $\text{Fe}^{2+}$  analitikai koncentrációja a titrálandó mintában.)

**A titrálási görbe pontjainak számolása**

Ekvivalenciapont előtti tartomány (0 % < titrátság < 100 %)

- a vas mindkét oxidációsállapotú formája mérhető koncentrációban van jelen
- a mérőoldat hatóanyagtartalma gyakorlatilag teljes mértékben redukálódik
- a potenciált a titrálandó (a jelen példában  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) redoxirendszer potenciálja határozza meg.
- redoxipufferről van szó, a  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  arány változása következtében változik a potenciál érték a titrálás előrehaladtával

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \lg \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

**A titrálási görbe pontjainak számolása**

Az ekvivalenciapont potenciálja:

- a két redoxirendszer (titrálandó és mérőrendszer) potenciálja egyenlő
- mindkét redoxirendszernek csak az egyik oxidációs állapotú ionja van jelen jól mérhető koncentrációban
- egyik rendszer sem jobban definiált redoxirendszer, mint a másik
- a kettő együttesen határozza meg az ekvivalenciaponti potenciált

$$E_{\text{ekv}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \lg \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

$$E_{\text{ekv}} = E_{\text{Ce}^{IV}/\text{Ce}^{III}}^0 + 0.059 \cdot \lg \left[ \frac{\text{Ce}^{IV}}{\text{Ce}^{III}} \right]$$

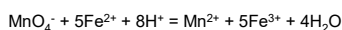
$$2E_{\text{ekv}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{IV}/\text{Ce}^{III}}^0 + 0.059 \cdot \lg \left[ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Ce}^{IV}]}{[\text{Ce}^{III}]} \right]$$

**A titrálási görbe pontjainak számolása**

Mivel a reakció során képződő  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{III}]$ , elhanyagolhatóan kis mennyiségű  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{IV}]$ , így a koncentrációk hányadosa = 1, a logaritmus tag pedig = 0. Tehát:

$$E_{\text{ekv}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{IV}/\text{Ce}^{III}}^0}{2}$$

Olyan esetben, ahol a reagáló komponensek nem 1-es sztöchiometriai egyútható szerinti mennyiségben reagálnak egymással, pl:



$$E_{\text{ekv}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \lg \left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

$$E_{\text{ekv}} = E_{\text{MnO}_4^-}^0 + \frac{0.059}{5} \cdot \lg \left[ \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] / 5$$

ahol  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$  = az adott (állandó) pH-n igaz formálpotenciál

**A titrálási görbe pontjainak számolása**

$$(1 + 5)E_{\text{ekv}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \lg \left[ \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

Mivel:  $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \cdot [\text{Fe}^{3+}]$  és  $[\text{MnO}_4^-] = 5[\text{Fe}^{2+}]$ , a koncentrációk hányadosa 1, így a logaritmus tag értéke = 0, tehát:

$$E_{\text{ekv}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6}$$

Általánosan megfogalmazva tehát megállapítható, hogy az ekvivalenciaponti potenciál a reakcióban résztvevő két redoxirendszer standard- (illetőleg formál-) redoxipotenciál-jának elektronszámváltozás szerint súlyozott átlaga:

$$\varepsilon = (n_1 \varepsilon_1^0 + n_2 \varepsilon_2^0) / (n_1 + n_2)$$

### A titrálási görbe pontjainak számolása

Az ekvivalencia pont utáni tartomány

- már nincs kémiai reakció
- a mérőoldat 100 fölélti hozzáadott mennyisége már nem reagál el
- a mérőoldat hatóanyagának mindkét oxidációs állapotú formája jól mérhető koncentrációban van
- a redoxipotenciál a mérőoldat Nernst egyenlete szerint számítható

200 %-os titráltságnál a reakcióban az ekvivalenciapontig keletkezett  $Ce^{III}$  és feleslegben a mintához adott  $Ce^{IV}$  azonos koncentrációban van jelen:

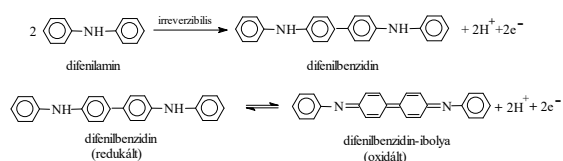
$$E_{200\%} = E_{Ce^{IV}/Ce^{III}}^0 = 1.44V$$

### Redoxi titrálások végpontjelzése

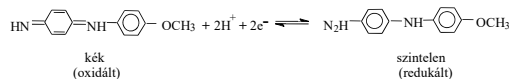
- A mérőoldat feleslege jelez, nem szükséges külön indikátor használata: pl: permanganometria
- Irreverzibilis indikálás: az ekvivalenciapont után elreagálni már nem tudó mérőoldat nyomnyi mennyiségével színes vegyületet (pl: metilnarancs hígított oldatának 1-2 cseppjét) roncsolatunk el.
- Reverzibilis redoxi indikátorok: Szerves redoxirendszerek, vagy fémkomplexek. Előbbiek átalakulását általában aromás-kinoidális átalakuláshoz rendelhető színváltozás kíséri. Az átcsapási potenciál a formálpotenciál, ahol az oxidált és redukált formák koncentrációja egyenlő.
- $I_2$  – keményítő (klatrátvegyület képződése)

### Reverzibilis redoxi indikátorok

Difenilamin: (  $E_{ind}^0 = 0.76V$ , pH = 0) két lépésben oxidálódik

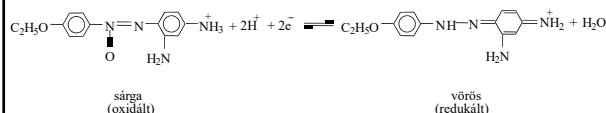


Variaminkék (  $E_{ind}^0 = 0.60V$ , pH = 0)

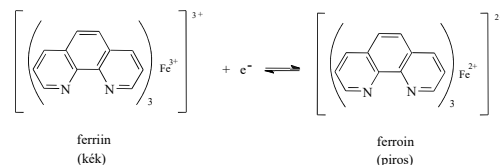


### Reverzibilis redoxi indikátorok

p-Etoxikrizoidin (  $E_{ind}^0 = 1.0V$ , pH = 0)



Ferroin (  $E_{ind}^0 = 1.14V$ )



### Redoxi titrálások

#### Oxidimetria:

- |                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| ➤ Permanganometria | <i>mérőoldata:</i> $KMnO_4$ |
| ➤ Bromatometria    | $KBrO_3$                    |
| ➤ Cerimetria       | $Ce^{4+}$                   |
| ➤ Kromatometria    | $K_2Cr_2O_7$                |

#### Reduktometria:

- |                    |                                                            |
|--------------------|------------------------------------------------------------|
| ➤ Jodometria       | $Na_2S_2O_3$ ( $2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$ ) |
| ➤ Titanometria     |                                                            |
| ➤ Kromatometria    |                                                            |
| ➤ Aszkorbinometria |                                                            |

#### Jodometria:

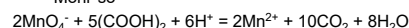
reakciopartnerrel függően oxidimetria, ill. reduktometria csoportjába is sorolható, mivel a jódot redukáló, valamint a jodidot oxidáló anyagok mérése egyaránt történhet.

### Permanganometria

Savas közeg:  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$   $\epsilon^0 = 1,51V$   
 Semleges közeg:  $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO(OH)_2 + H_2O$   $\epsilon^0 = 1,69V$   
 Erősen lúgos közeg:  $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$   $\epsilon^0 = 0,54V$

Mérőoldat:  $KMnO_4$ -oldat, ami pontos beméréssel nem készíthető, elkészítés után állni hagyjuk, majd üvegszűrőn szűrjük

Standardizálás:  $Na_2(COO)_2 \cdot 2H_2O$  (autokatalitikus reakció)  
 Mohr-só



Savanyítás: kénsavval (nem sósavval !)

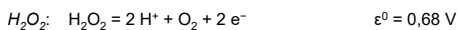
Kettős visszamérés oxálsav mérőoldat közbeiktatásával  
 ( $MnO(OH)_2$  kiválás elkerülése)

Indikátor: mérőoldat-felesleg

### Permanganometria

$Fe^{3+}$  ( $Fe^{2+}$ ) meghatározása: Zimmermann-Reinhard szerint  
(kloridos közegben is)

- $Fe^{3+}$  redukciója:  $2 Fe^{3+} + SnCl_2 = 2 Fe^{2+} + SnCl_4$   
 $SnCl_2 + 2 HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$
- Zimmermann-Reinhard oldat  
 $H_3PO_4$ : színtelen foszfátokomplex képzése  
 $H_2SO_4$ : savanyítás  
 $MnSO_4$ : a redoxipotenciál befolyásolása, katalízis

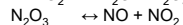
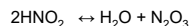
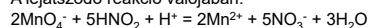


### Permanganometria

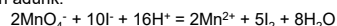
Nitritek meghatározása

Bár a nitrition permanganáttal nitráttá oxidálható, de a meghatározás nem történhet közvetlen titrálásban, mivel az erősen savas közegben a nitrit protonálódása révén keletkező salétromsav bomlik.

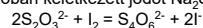
A lejátszódó reakció valójában:



A zavaró hatás kiküszöbölése: ismert, de főlős mennyiségű permanganát hozzáadása, majd az oldatot megsavanyítása. A reakció lejátszódása után megmaradt permanganáthoz – ismét főlőslegben – ismert mennyiségű jodion adunk.



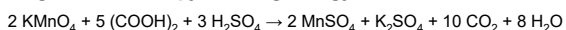
ebben a reakcióban keletkezett jódot  $Na_2S_2O_3$  oldattal visszamérjük.



### Kémiai oxigénigény (KOI) meghatározása

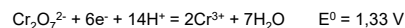
- Mekkora mennyiségben vannak a vízben jelen oxidálható (redukált) alkotók? Ezek közül legfontosabbak a szerves vegyületek.
- A redukált komponensek oxidálása ismert mennyiségű  $KMnO_4$  oldattal történik savas közegben.
- A feleslegben maradt oxidálószerhez ismert mennyiségű oxálsavat adunk, melyet  $KMnO_4$  oldattal visszatitrálunk.

**Meghatározás alapjául szolgáló egyenlet:**



### Kromatometria

Alap félreakció:



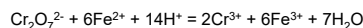
Mérőoldat:  $K_2Cr_2O_7$  oldat (időben állandó)

Savanyítás: kénsavval vagy sósavval

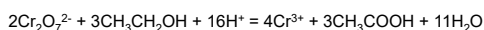
A  $Cl^-$  nem zavar!  $\varepsilon^0(Cl_2/Cl^-) = 1.40 V$

Gyakorlati alkalmazások

- 1)  $Fe^{2+}$  meghatározás (indikátor difenilamin, vagy származéka)



- 2) Etanol meghatározás (alkoholszonda reakció!)

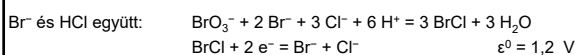
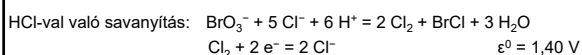
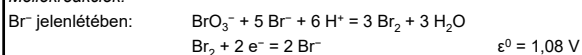


### Bromatometria

Alapreakció:

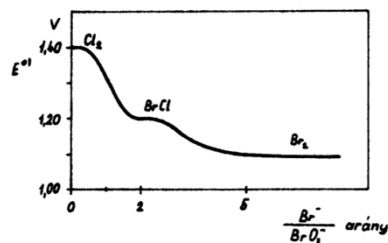


Mellékreakciók:



### Bromatometria

A  $KBrO_3$  oxidálóképességének változása a  $Br^-/BrO_3^-$  arány függvényében kloridionok jelenlétében



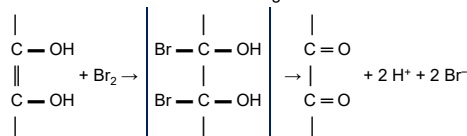
Titrlószer:  $NaBrO_3$  mérőoldat, közvetlen beméréssel készíthető

Savanyítás: sósavval

Indikátorok: irreverzibilis indikálás (pl.: metilnarancs, metilvörös), reverzibilis redoxiindikátorok (pl.: p-etoxi-krizoidin)

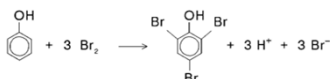
**Bromatometria**

Addíciós reakció: aszkorbinsav meghatározása



Más telítetlen vegyületek meghatározása is lehetséges.

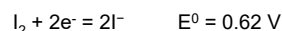
Szubsztitúciós reakció: fenol meghatározása



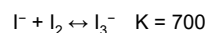
Hasonlóan mérhető: anilin, antranilsav, 8-hidroxi-kinolin (oxin), ez utóbbi alapján átmeneti fémionok meghatározása is

**Jodometria**

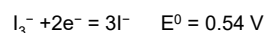
Alap félreakció:



Tekintettel a  $\text{I}_2$  vízben való rossz oldékonyságára, a vízoldhatóvá tételben az alábbi reakció segít:



Melyre a félreakció:



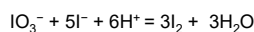
Az  $E^0$  köztes értéke miatt a jodometria lehet mind oxidimetria, mind reduktometria.

**Jodometria**Oxidimetria

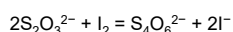
Azon esetek, amikor az  $\text{I}_2$  (ill.  $\text{I}_3^-$ ) képes a meghatározandó komponenszt kvantitatíve oxidálni.

Mérőoldat: esetleg KI-os  $\text{I}_2$  oldat, mely azonban nagyon gyorsan változtatja a hatóanyagra nézve a koncentrációját (a levegő oxigénje a vizes oldatban, savas közegben a  $\text{I}^-$ -iont képes  $\text{I}_2$ -dá oxidálni, másrészt a  $\text{I}_2$  képes szublimáció révén az oldatból kikerülni.)

Ezért sokkal általánosabb, hogy a  $\text{I}_2$  előállítás magában a mintában történik. A  $\text{I}_2$  előállítás a  $\text{IO}_3^-$ -ből (pl.:  $\text{KIO}_3$ ) által történhet.



A jódfelesleg visszamérése:

**Jodometria**Reduktometria

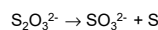
A meghatározandó komponens oxidálja a jodidiont és a képződött

jód mennyiségét tioszulfát mérőoldattal határozzuk meg.

A tioszulfát mérőoldat nem nagyon stabilis

- kénbaktériumok által már gyengén savas közegben is,

diszproporcionálódás által bomlik



- Levegő oxigénje által szulfátig is oxidálódhat

A mérőoldat stabilizálása általában izobutanol hozzáadásával

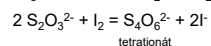
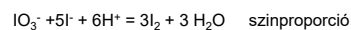
történik (~1%)

Véggpontjelzés általános módszere: keményítő által

kétfázisú indikálás

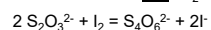
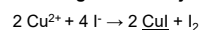
**Jodometria gyakorlata**

**A tioszulfát mérőoldat standardizálása:**

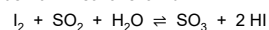


(1 mol  $\text{IO}_3^- \rightarrow 3 \text{ mol } \text{I}_2 \rightarrow 6 \text{ mol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

**$\text{Cu}^{2+}$  meghatározása jodometriásan:**

**Jodometria gyakorlata**

**Vízmeghatározás Karl-Fischer szerint**

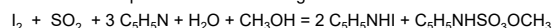


a víz nem közeg, hanem reakciópartner.

a reakció teljessé tétele:

- MeOH: a  $\text{SO}_3$  megkötése

- piridin: a HI megkötése



Mérőoldat:

Karl-Fischer reagens: 0.33 mol  $\text{I}_2$  + 1.0 mol  $\text{SO}_2$  + 3.3 mol piridin + 16.5 mol MeOH

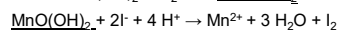
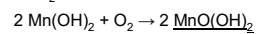
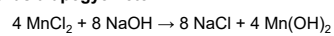
Véggpontjelzés: a jód színének eltűnése  
műszeres dead-stop

**Oldott oxigén meghatározása jodometriásan**

- A levegővel érintkező víz egyensúlyi koncentrációban tartalmaz oxigént, amelynek mennyisége függ a légnyomástól, a hőmérséklettől és a víz oldott sótartalmától.
- A természetes vizek oldott oxigéntartalma jelentősen befolyásolhatja a vízben végbemenő folyamatokat.
- Ipari alkalmazásnál a korrózió szempontjából fontos.

**Meghatározás alapelve:**

- Lúgos közegben a leválasztott mangán(II)-hidroxid a közeg oxigénjét nagyobb oxidációs számú mangán-hidroxo vegyületek képződése közben pillanatszerűen megkötí.
- A reakcióközeg átsavanyítása után a nagyobb oxidációs számú mangán a jodidionokat jóddá oxidálja, miközben mangán(II)ionná redukálódik.
- A kivált és a vízben oldott oxigénnel egyenértékű jód-tioszulfát oldattal mérhető keményítő indikátor jelenlétében.

**Oldott oxigén meghatározás jodometriásan****Meghatározás alapegyenletei:**

**Mérőoldat:** tioszulfát

**Indikátor:** keményítő

**Végpont:** jód-keményítő komplex kék színének eltűnése

**Titrlás alapegyenlete:**  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$