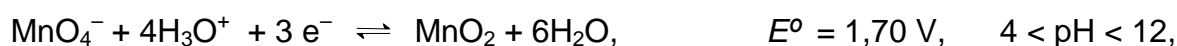
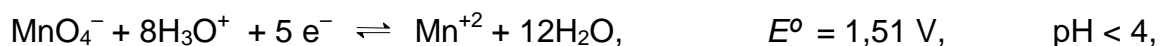


## Oksidacijsko-redukcijske titracije

Tudi pri oksidacijsko-redukcijskih titracijah so osnova stehiometrične reakcije, medij, ki zagotavlja selektivno določitev ene zvrsti v raztopini, in primerni indikatorji za določitev končne točke titracije. Oksidacijsko-redukcijske titracije so za praktično analizo pomembne, ker zajemajo zelo širok spekter kemijskih zvrsti in omogočajo določanje oksidacijskih stopenj. Posebno široka izbira reagentov je med oksidanti. Nekatere oksidante prištevamo med primarne standarde, taki so na primer  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KBrO_3$  in  $KIO_3$ , največ pa uporabljamo  $KMnO_4$ , ker je lahko dosegljiv in intenzivno obarvan, zato pri titracijah s  $KMnO_4$  ne potrebujemo indikatorja. Reducentov, ki jih uporabljamo pri titracijah, je manj. Najvažnejši med njimi je natrijev tiosulfat, precej pa sta v uporabi še amonijev železov(II) sulfat in titanov triklorid.

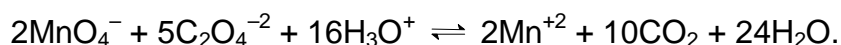
### Kalijev manganat(VII), $KMnO_4$

Potek reakcij s  $KMnO_4$  je odvisen od medija, v katerem reakcija poteka:



Ker je  $KMnO_4$  onečiščen z  $MnO_2$ , ga ne moremo uporabljati kot primarni standard. Ustrezno maso  $KMnO_4$  raztopimo v vodi, segrejemo do temperature vrenja in segrevamo še približno eno uro, s čimer pospešimo delno redukcijo  $KMnO_4$  do  $MnO_2$  z organskimi spojinami, ki so v vodi. Pred standardizacijo raztopino stabiliziramo nekaj dni ( $MnO_2$  koagulira) in jo nato filtriramo skozi filtrirni lonček.

Najvažnejše spojine za standardizacijo so natrijev oksalat, oksalna kislina in arzenov trioksid. Navadno uporabljamo natrijev oksalat,  $Na_2C_2O_4$ , ker je v čisti obliki obstojen na zraku in ga pred uporabo samo sušimo 1–2 uri pri temperaturi 110 °C. Reakcija je kvantitativna v kisli raztopini (običajno  $H_2SO_4$ ):



Reakcija je v začetku počasna, katalizirajo jo manganovi(II) ioni, ki nastajajo pri reakciji.

**Natrijev tiosulfat, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Titracije, pri katerih uporabljamo natrijev tiosulfat, so večinoma posredne in vezane na redukcijo joda. Ker je jodidni ion zmeren reducent, ima večina oksidantov dovolj velik potencial, da ga oksidira do elementa, kar je osnova jodometričnih določitev.

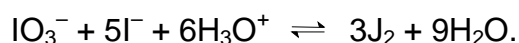
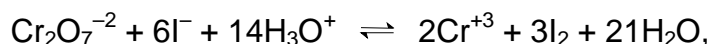
Reakcija polčlenov je:



Zaradi neobstoynosti tiožveplove kisline (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) v kislih raztopinah in reakcije joda z vodo pri višjem pH, ki spremeni stehiometrijo, je obseg pH, v katerem uporabljamo jodometrično titracijo, ozek, v glavnem med pH 5 in 9.

Kristalni natrijev tiosulfat vsebuje pet vod, vendar sestava ni dovolj zanesljiva, da bi spojino lahko uporabili kot primarni standard. Njegova koncentracija se spreminja zlasti takoj po raztapljanju, zato sol raztopimo v vreli vodi, pustimo stati 24 h, nato pa filtriramo. Včasih se tudi po tem času izloči nekaj žvepla. V tem primeru moramo raztopino ponovno filtrirati. Raztopine so bolj obstojne, če dodamo na liter raztopine 1 mL 0,1 mol/L NaOH. Svetloba pospešuje razkroj tiosulfata, zato hranimo raztopine v temnem prostoru.

Raztopine tiosulfata standardiziramo z oksidanti, ki sproščajo ekvivalentno množino joda, tega pa titriramo s tiosulfatom. Indikator je sveža raztopina škroba, ki se razbarva, ko je porabljen ves jod. Najbolj primerna oksidanta sta kalijev dikromat in kalijev jodat. V kislih raztopinah potečeta naslednji reakciji:



Organske spojine, ki spremenijo barvo pri prehodu iz oksidiranega v reducirano obliko in obratno, imenujemo **oksidacijsko-redukcijski indikatorji**. Za te indikatorje so značilni oksidacijsko-redukcijski potenciali, pri katerih spremenijo barvo. Za titracijo primeren indikator izberemo tako, da je potencial indikatorja med potencialom reagenta in zvrsti, ki jo določamo.

Pri oksidacijsko-redukcijskih titracijah pogosto potrebujemo še reagente, s katerimi analit pred titracijo prevedemo v ustrezno višje ali nižje oksidacijsko stanje. Najboljši so reagenti, ki jih po končani reakciji odstranimo ali razkrojimo, oziroma taki, ki imajo oksidacijske ali redukcijske lastnosti samo pri določenih pogojih (reducenti: žveplov dioksid in vodikov sulfid, kovine in zlitine, kot so cink, kadmij, aluminij, svinec in njihovi amalgami; oksidanti: klor in brom).