6. OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ REAKCE

Oxidačně-redukční (redox) reakce představují reakce provázené přenosem elektronu mezi oxidovadlem a redukovadlem.

Oxidovadlo je látka schopná přijímat elektrony,

Redukovadlo je látka schopná elektrony odevzdávat.

Látka

$$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}$$ reakce poločlánková

představují obě formy **konjugovaný redoxpár**, například Fe^{3+}/Fe^{2+}, Sn^{4+}/Sn^{2+}, MnO_4^-/Mn^{2+}, a pod.

Redox reakce značí reakci oxidované formy jednoho páru s redukovanou formou druhého páru:

$$\begin{array}{lrcll|l}
\text{(I)} & A_{ox} + n_A\,e^- & = & A_{red} & & \cdot\, n_B \\
\text{(II)} & B_{red} & = & n_B\,e^- + B_{ox} & & \cdot\, n_A \\
\hline
 & n_B\,A_{ox} + n_A\,B_{red} & = & n_B\,A_{red} + n_A\,B_{ox} & &
\end{array}$$

Výsledná rovnice je sečtením obou dílčích reakcí, kde n_A a n_B představují počet vyměňovaných elektronů u jednotlivých konjugovaných párů.

Příklad: redukce iontu MnO_4^- na ion Mn^{2+} dle rovnice $MnO_4^- + 5\ e^- + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 4\ H_2O$ nebo dle schematu

$$\mathbf{MnO_4^- \rightarrow Mn^{VI} \rightarrow Mn^{IV} \rightarrow Mn^{III} \rightarrow Mn^{2+}}$$

Zvláštní případ oxidačně-redukčních reakcí je **disproporcionace (redoxní dismutace)**:

$$\mathbf{Hg_2^{2+} = Hg + Hg^{2+}}$$

nebo

$$\mathbf{3\ Cl_2 + 6\ OH^- = ClO_3^- + 5\ Cl^- + 3\ H_2O}$$

Redox reakce jsou reakcemi **vratnými**.

6.1 Redox rovnováha

Redox potenciály jsou objektivní mírou oxidační, resp. redukční účinnosti (schopnosti) oxidovadel či redukovadel.

Redox potenciál *E* je potenciál elektrody z chemicky inertního kovu (Pt, Au), ponořené do roztoku oxidované a redukované formy určité látky:

a) Má-li redukovaná forma velkou snahu odevzdávat elektrony, elektroda se **nabije záporně.**

b) V opačném případě odevzdá elektroda část vlastních elektronů a **nabije se kladně**.

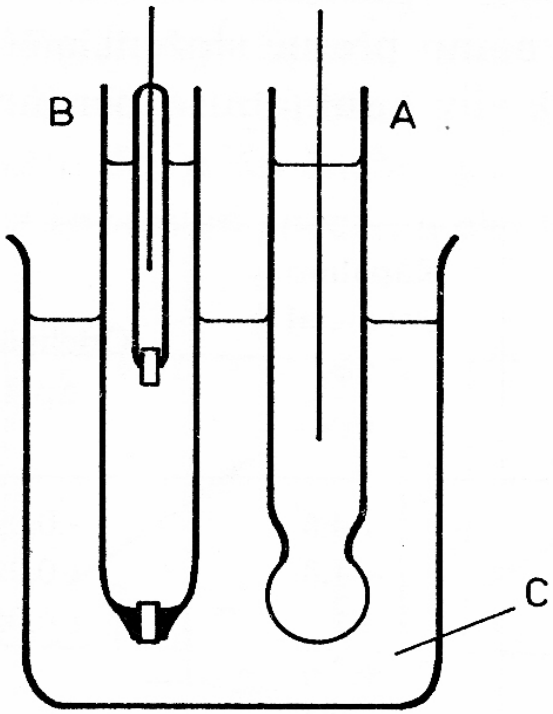
Redoxpotenciál je dán **rovnicí Petersovou**

$$\boldsymbol{E = E^{\circ}_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{\mathrm{R}\,T}{n\,\mathrm{F}} \ln \frac{a(\mathrm{Ox})}{a(\mathrm{Red})}}$$

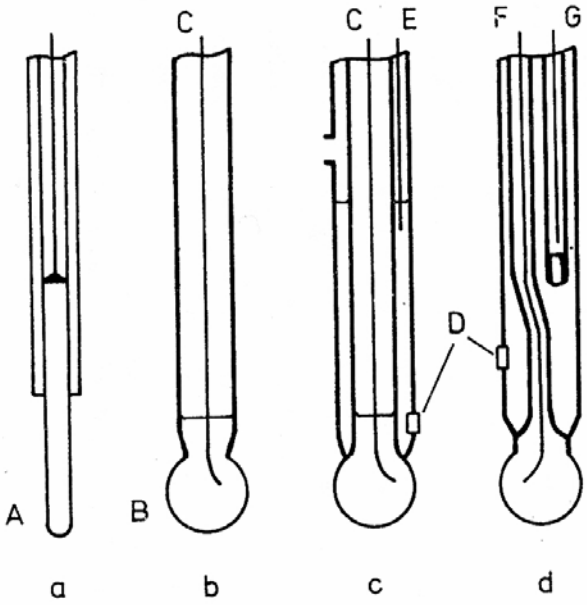
značí, že potenciál v určité soustavě je závislý na poměru aktivit obou forem, kde $E^{\circ}_{\mathrm{Ox/Red}}$ standardní redoxpotenciál, R plynová konstanta (8,31 $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$), T teplota v kelvinech (při 25°C se $T = 298{,}1$ K), F Faradayův náboj (96 485 $\mathrm{C.mol^{-1}}$), n počet vyměňovaných elektronů mezi oběma formami konjugovaného redoxního páru.

a při 25°C bude

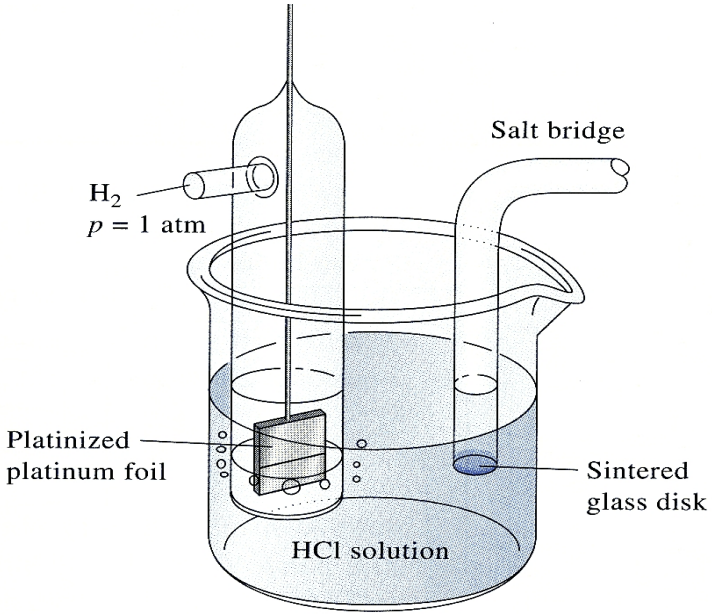
$$E = E^{\circ}_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{a(\mathrm{Ox})}{a(\mathrm{Red})}$$



Článek pro měření pH
s Rossovými elektrodami
A – skleněná elektroda,
B – referentní redoxní elektroda
s kapalinovým můstkem,
C – měřený roztok



Elektrody k měření pH
a – metalicko-oxidová (např. bismutová) elektroda, *b* – běžná skleněná elektroda, *c* – kombinovaná skleněná elektroda, *d* – kombinovaná Rossova skleněná elektroda, *A* – roubík kovového bismutu, *B* – banička ze speciálního elektrodového skla natavená na nosnou skleněnou trubici, *C* – vnitřní (svodná) argentchloridová elektroda,
D – kapalinový spoj referentní elektrody,
E – referentní argentchloridová elektroda,
F – svodná redoxní elektroda,
G – referentní redoxní elektroda

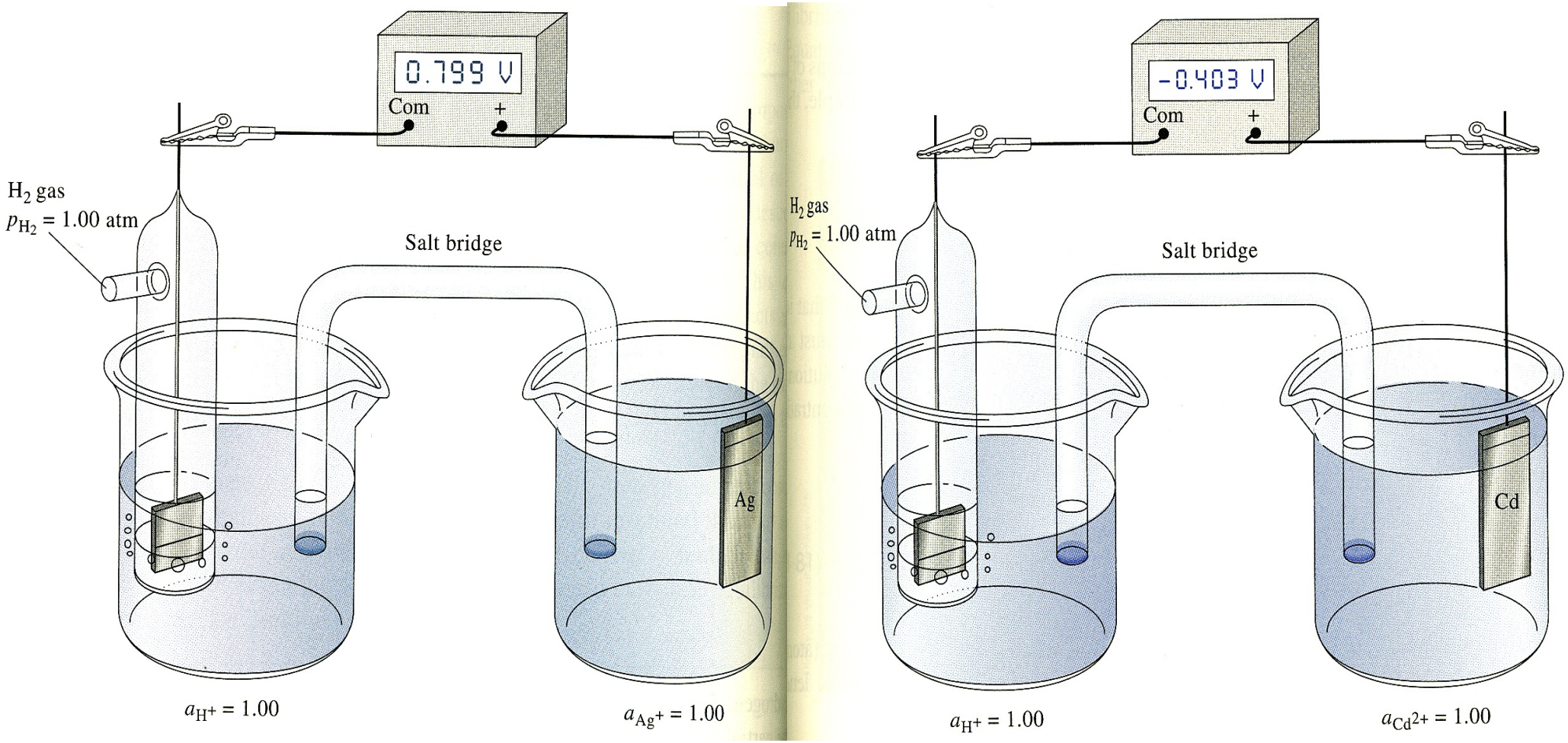


$[H^+] = x$M

Standardizace: redox potenciály $E°$ se vztahují ke standardní vodíkové elektrodě

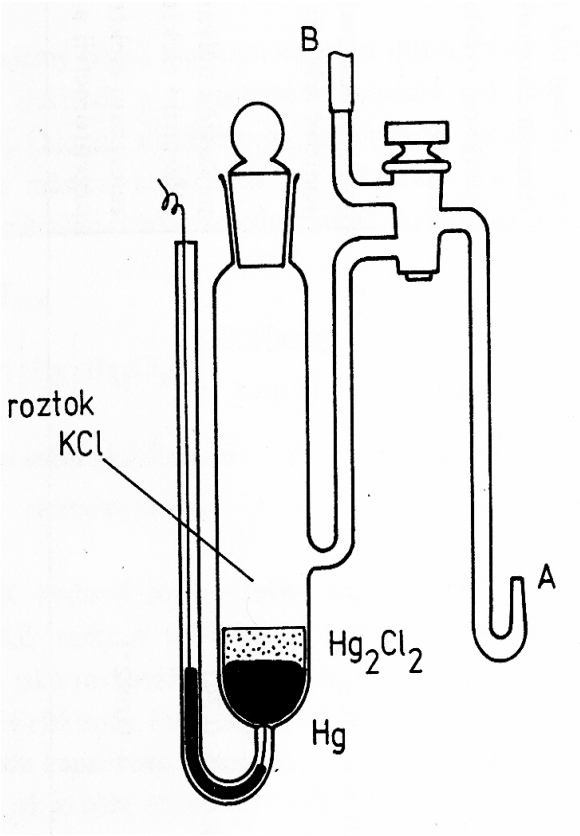
$$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2 \qquad E°(2H^+/H_2) = 0{,}000\ V$$

pro t = 25°C, $p(H_2)$ = 101 325 Pa, $a(H^+)$ = 1.

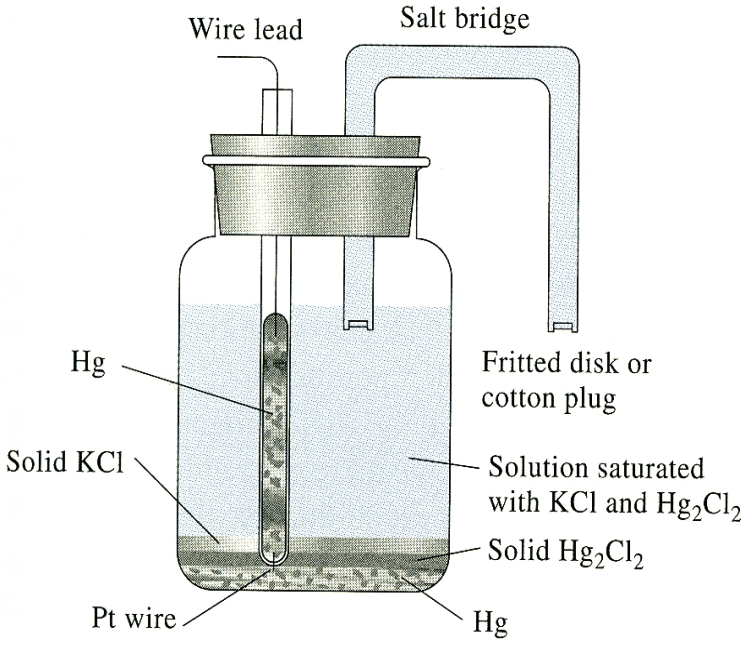


Určení standardního potenciálu E^0 dvou poločlánků Ag-elektrody a Cd-elektrody.

Experimentálně se používá **měrný článek** ze **srovnávací elektrody**, např. kalomelové a **měrné (indikační) elektrody**, např. platinové.



Laboratorní kalomelová elektroda
A – kapilární ústí ponořené do měřeného roztoku, *B* – spoj se zásobní láhví roztoku KCl s přesnou látkovou koncentrací



Half-reaction
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

A saturated calomel electrode made from materials readily available in any

Schematicky se značí měrný článek

$$\ominus\ \mathbf{Hg} \;\big|\; \mathbf{Hg_2Cl_2} \;\big|\; \mathbf{KCl\ nasyc.roztok} \;\big|\; \mathbf{měřený\ roztok} \;\big|\; \mathbf{Pt}\ \oplus$$

nasycená kalomelová elektroda (SKE) — *měrná (indikační) elektroda*

Pro rovnovážné napětí tohoto článku je $\boldsymbol{E = E_{Pt} - E_{SKE} + \Delta\varphi_L}$

kde $\Delta\varphi_L$ je kapalinový potenciál. Při výpočtu napětí článku odečítáme od potenciálu kladnější elektrody vpravo potenciál zápornější elektrody psané vlevo.

Pro potenciál měrné elektrody platí: $E_{Pt} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{a(Ox)}{a(Red)}$

Zavedením koncentrací [ox] a [red] místo aktivit $a(\mathrm{Ox}) = [\mathrm{Ox}] \cdot \gamma_{\mathrm{Ox}}$ $a(\mathrm{Red}) = [\mathrm{Red}] \cdot \gamma_{\mathrm{Red}}$

a γ = konst. (při konstantní iontové síle I) je **formální redoxpotenciál E^{of}:**

$$E = E^\circ + \underbrace{\frac{0{,}0592}{n} \log \frac{\gamma_{\mathrm{Ox}}}{\gamma_{\mathrm{Red}}}}_{E^{\mathrm{of}}} + \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

což znamená, že formální potenciál platí pro konkrétní uspořádání, např. v roztoku 1 M H_2SO_4.

Hodnoty standardních potenciálů E° jsou abstrahované z potenciálů formálních E^{of}.

Redoxreakce	**zkrácený zápis**	**E° [V]**
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	+ 2,05
$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ = Mn^{2+} + 4\,H_2O$	MnO_4^-/Mn^{2+}	+ 1,52
$Ag^+ + e^- = Ag$	Ag^+/Ag	+ 0,80
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$	$I_2/2I^-$	+ 0,54
$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$	$2H^+/H_2$	0,00
$Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn$	Zn^{2+}/Zn	– 0,76

a) Za potenciál se do závorky píše elektrodová reakce např. $E^\circ(MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O)$.
b) Za potenciál se do závorky píší ve formě zlomku symboly redox formy, např. $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+})$.
c) Umístění redox symbolů do dolního indexu, např. $E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$.

6.2 Podmínky průběhu redox reakcí

Pro analytické účely posuzujeme redox rovnováhy v roztocích z hlediska: 1) určení směru reakce, 2) kvantitativnosti průběhu, 3) ovlivnění vedlejšími reakcemi a 4) kinetiky reakce.

6.2.1 Určení směru redox reakce

Porovnáním $E°$ potenciálů poločlánkových reakcí lze určit směr reakce: redox pár s negativnějším potenciálem vystupuje vůči páru s pozitivnějším potenciálem jako redukovadlo.

Například $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = + 0,77$ V $E°(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = + 1,44$ V

Reakce mezi oběma páry bude proto **vždy probíhat** ve směru **zleva doprava** podle

$$\mathbf{Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}}$$

to znamená slovy: při koncentracích iontů bude vždy Fe^{2+} oxidován iontem Ce^{4+} na Fe^{3+} za současné redukce iontů Ce^{4+} na Ce^{3+}.

Podmínkou pro kvantitativní průběh redox reakce: je-li dostatečný rozdíl standardních potenciálů, a to **nejméně 0,35 až 0,4 V.**

6.2.2 Kvantitativnost průběhu redox reakcí

Pro obecnou redox reakci $\mathbf{A_{ox} + B_{red} = A_{red} + B_{ox}}$ je při jednoelektronové výměně rovnováha posunuta doprava, jedině když platí $\boldsymbol{E°(A_{ox}/A_{red}) > E°(B_{ox}/B_{red})}$.

Obecně platí pravidlo, že čím je poměr $[A_{ox}] : [A_{red}]$ po proběhnutí reakce menší, tím úplněji reakce proběhla.

Příklad: kvantitativnost průběhu redox reakce pro oxidaci antimonité soli bromičnanem

(bromátometrické stanovení iontů Sb^{3+}).

Reakce probíhá $\mathbf{BrO_3^- + 3\ Sb^{3+} + 6\ H^+ = Br^- + 3\ Sb^{5+} + 3\ H_2O}$ a je součtem dvou poloreakcí:

$$\mathbf{BrO_3^- + 6\ e^- + 6\ H^+ = Br^- + 3\ H_2O} \qquad \boldsymbol{E° = +\ 1{,}42\ V}$$

$$\mathbf{3\ Sb^{5+} + 6\ e^- = 3\ Sb^{3+}} \qquad \boldsymbol{E° = +\ 0{,}75\ V}$$

Redox potenciály obou konjugovaných párů jsou vyjádřeny Petersovými rovnicemi

$$E_{Br} = E(BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Br^- + 3H_2O) = E°_{Br} + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[BrO_3^-][H^+]^6}{[Br^-]}$$

$$E_{Sb} = E(3Sb^{5+} + 6e^- = 3Sb^{3+}) = E°_{Sb} + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[Sb^{5+}]^3}{[Sb^{3+}]^3}$$

Počáteční rozdíl $E_{Br} - E_{Sb}$ charakterizuje rychlost průběhu reakce.

Po proběhnutí reakce **se ustaví rovnováha**:

$$E_{Br} = E_{Sb} = E^{\circ}_{Br} + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[BrO_3^-][H^+]^6}{[Br^-]} = E^{\circ}_{Sb} + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[Sb^{5+}]^3}{[Sb^{3+}]^3}$$

Rovnovážná konstanta diskutované reakce je rovna:

$$K = \frac{[Br^-][Sb^{5+}]^3}{[BrO_3^-][H^+]^6[Sb^{3+}]^3}$$

V rovnováze platí, že rozdíl E_{Br} - E_{Sb} = 0, z čehož plyne:

$$E^{\circ}_{Br} - E^{\circ}_{Sb} = \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[Sb^{5+}]^3[Br^-]}{[Sb^{3+}]^3[BrO_3^-][H^+]^6} = \frac{0{,}0592}{6} \log K$$

Rovnovážná konstanta je proto rovna:

$$\log K = \frac{6 \cdot (E^{\circ}_{Br} - E^{\circ}_{Sb})}{0{,}0592} = \frac{6 \cdot (1{,}42 - 0{,}75)}{0{,}0592} = 67{,}9 \qquad \boldsymbol{K = 7{,}9.10^{67}}$$

Obecné pravidlo: při kvantitativním průběhu chemické reakce musí rovnovážná konstanta K nabývat hodnot nejméně 10^8 a vyšších.

Závěr: průběh reakce mezi bromičnanem a antimonitými ionty lze pokládat za kvantitativní.

Pro podmínku kvantitativně probíhající reakce se vypočte potřebný **minimální rozdíl standardních potenciálů** obou reagujících redox

$$\log 10^8 = \frac{6 \cdot (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0{,}0592} \qquad \Delta E^\circ = 0{,}0789\ \mathrm{V}$$

Vypočtený rozdíl standardních potenciálů pro redox reakci s výměnou 6 elektronů je ve srovnání s rozdílem E_1° a E_2° párů v uvažovaném příkladu $BrO_3^- + Sb^{3+}$ **podstatně překročen,** což znovu dokazuje kvantitativní průběh sledované reakce.

Stejným způsobem bychom zjistili, že pro kvantitativní průběh dvouelektronové reakce je potřebný rozdíl standardních potenciálů nejméně 0,24 V.

6.2.3 Ovlivnění průběhu redox reakcí vedlejšími reakcemi

Průběh redox reakcí je ovlivněn dalšími rovnováhami: 1) protolytické rovnováhy, 2) vznik komplexů a 3) vznik sraženin.

Vliv p*H* a vedlejší rovnováhy zahrneme do formálního potenciálu E^{of}.

a) Vliv pH

Redox potenciál konjugovaného páru musí v Nernstově rovnici přítomnost protonů zahrnout.

Příklad: oxidační schopnost BrO_3^- je podmíněna přítomností protonů dle rovnice

$$BrO_3^- + 6\ e^- + 6\ H^+ = Br^- + 3\ H_2O$$

Redox potenciál je definovaný

$$E(BrO_3^-/Br^-) = E°(BrO_3^-/Br^-) + \frac{R\ T}{6\ F} \ln \frac{a(BrO_3^-) \cdot a^6(H^+)}{a(Br^-)}$$

po zahrnutí aktivity H^+ iontu do formálního potenciálu bude

$$E = E° + \frac{R\ T}{6\ F} \ln \frac{\gamma(BrO_3^-)}{\gamma(Br^-)} + \frac{R\ T}{6\ F} \ln a^6(H^+) + \frac{R\ T}{6\ F} \ln \frac{[BrO_3^-]}{[Br^-]} = E^{of} + \frac{R\ T}{6\ F} \ln \frac{[BrO_3^-]}{[Br^-]}$$

Závěr: rostoucí aktivita protonu zvýší hodnotu formálního potenciálu, a tím i oxidační mohutnost systému BrO_3^-/Br^-, vyjádřenou jeho redox potenciálem.

Příklad: Jak ovlivňuje p*H* oxidační schopnost $KMnO_4$

$$\mathbf{MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ = Mn^{2+} + 4\,H_2O} \qquad \boldsymbol{E^\circ = +\,1{,}52\ V}$$

Řešení: Redox potenciál je vyjádřen Nernstovou rovnicí

$$E = E^\circ + \frac{R\,T}{5\,F}\ln\frac{a(MnO_4^-)\cdot a^8(H^+)}{a(Mn^{2+})}$$

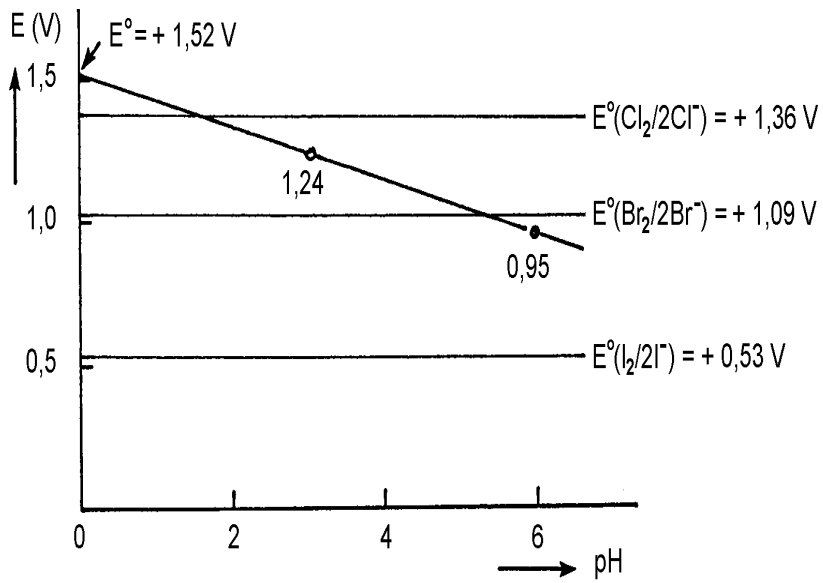
$$E = E^\circ + \frac{R\,T}{5\,F}\ln\frac{\gamma(MnO_4^-)}{\gamma(Mn^{2+})} + \frac{R\,T}{5\,F}\ln a^8(H^+) + \frac{R\,T}{5\,F}\ln\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

kde

$$E^{of} = E^\circ + \frac{R\,T}{5\,F}\ln\frac{\gamma(MnO_4^-)}{\gamma(Mn^{2+})} + \frac{R\,T}{5\,F}\ln a^8(H^+)$$

Za rovnosti koncentrací $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ platí pro závislost potenciálu systému na p*H* vztah:

$$E^{of} = E^\circ - \frac{0{,}0592\cdot 8}{5}\cdot pH = E^\circ - 0{,}0947\ pH$$



Grafickým vyjádřením je přímka se zápornou směrnicí.

Pro sestrojení zvolíme tři body, pro p*H*

$a(H^+) = 1$	$pH = 0$	$E^{of} = +\,1{,}52$ V
$a(H^+) = 10^{-3}$	$pH = 3$	$E^{of} = +\,1{,}24$ V
$a(H^+) = 10^{-6}$	$pH = 6$	$E^{of} = +\,0{,}95$ V

Závěr: V závislosti na p*H* se mění oxidační schopnost $KMnO_4$

b) Vliv vedlejší komplexotvorné rovnováhy

Ovlivnění průběhu redox reakce přítomností činidla, které tvoří s některou složkou konjugovaného oxidačně-redukčního páru komplexní ion:

Příklad: Smícháme-li ionty Fe^{3+}, Fe^{2+} a Ag^{+}, neproběhne žádná viditelná reakce. Přidáme-li ionty F^{-} ve formě NaF, objeví se lesklý povlak vyloučeného kovového Ag. Důvodem je redox reakce $Ag^{+} + Fe^{2+} = Ag + Fe^{3+}$

Řešení: Potenciály $\boldsymbol{E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +\,0{,}77\ V}$ a $\boldsymbol{E°(Ag^{+}/Ag) = +\,0{,}80\ V}$ jsou velmi blízké a proto nenasvědčují spontánnímu průběhu uvedené reakce.

Stabilní komplexní iont $[FeF_6]^{3-}$ způsobí ve směsi Fe^{3+} a Fe^{2+} pokles koncentrace oxidované formy páru Fe^{3+}/Fe^{2+} a tím také pokles potenciál na hodnotu, kdy se projeví redukční vlastnosti volných iontů Fe^{2+}.

Vyjádříme-li stabilitu komplexu konstantou stability

$$\beta_6(FeF_6^{3-}) = \frac{[FeF_6^{3-}]}{[Fe^{3+}][F^{-}]^6} = 10^{16,1}$$

a dosazení za koncentraci $[Fe^{3+}]$ do Nernstovy rovnice

$$E = E^{of} + 0{,}0592 \log \frac{[FeF_6^{3-}]}{[Fe^{2+}][F^-]^6} \qquad \text{kde} \qquad E^{of} = E^{\circ} + 0{,}0592 \log \frac{1}{\beta_6(FeF_6^{3-})}$$

Pravidlo: čím bude stabilita komplexu oxidované formy redox páru větší, čím vyšší bude hodnota konstanty stability, tím výrazněji poklesne oxidační charakter tohoto páru.

Závěr: Přídavkem fluoridu došlo k výraznému rozlišení formálních potenciálů na rozdíl, který umožnil vyredukování kovového stříbra.

6.2.4 Reakční kinetika redox reakcí

V analytické chemii jsou využitelné rychlé redox reakce.

Pomalé reakce lze zrychlit vhodným **redox-katalyzátorem** a reakce je **katalytická reakce**.

Stejně označujeme i reakce, kde **negativním katalyzátorem**, tj. **inhibitorem** zabraňujeme průběhu reakce nežádoucí.

Redox katalyzátory mohou existovat ve dvou různých oxidačních stavech a představují redox pár a přechod musí probíhat snadno, takže jde o vratný systém.

Základní podmínkou redox-katalyzátoru: jeho standardní potenciál **musí** ležet mezi standardními potenciály reagujících systémů.

Příklad: oxidace manganatých iontů peroxodisíranem na manganistan podle

$$2\ Mn^{2+} + 5\ S_2O_8^{2-} + 8\ H_2O = 2\ MnO_4^- + 10\ SO_4^{2-} + 16\ H^+$$

která probíhá jen za přítomnosti iontů stříbrných. Jinak vzniká oxid manganičitý.

Poloreakce reagujících systémů jsou

$MnO_4^- + 5\ e^- + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 4\ H_2O$ $\qquad E° = +\ 1{,}52$ V

$Ag^{2+} + e^- = Ag^+$ $\qquad$ **$E° = +\ 1{,}98$ V**

$S_2O_8^{2-} + 2\ e^- = 2\ SO_4^{2-}$ $\qquad E° = +\ 2{,}05$ V

Porovnáním $E°$ všech redox párů zjistíme, že **$E°(Ag^{2+}/Ag^+) = +\ 1{,}98$ V** leží mezi

$E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +\ 1{,}52$ V a $E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = +\ 2{,}05$ V.

Závěr: Stříbrné ionty jsou příčinou selektivního průběhu reakce, označujeme je za **selektivní pozitivní katalyzátor**.

Příklad: Stejnou funkci **pozitivního katalyzátoru** mají ionty Cu^{2+} při oxidaci iontů Mn^{2+} na manganistan v alkalickém prostředí bromnanem.

Autokatalytická reakce: reakční produkt zvyšuje reakční rychlost

Příklad: oxidace kyseliny šťavelové manganistanem draselným v kyselém prostředí, která je podstatou standardizace odměrných roztoků $KMnO_4$:

$$5\ (COOH)_2 + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ = 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

Reakce probíhá **zpočátku** velmi pomalu, zejména za studena pro počáteční nedostatek Mn^{2+}.

Ionty Mn^{2+} jako autokatalyzátor reagují s manganistanem na další oxidační mezistupně (Mn^{III} a Mn^{IV}) a tím značně urychlují hlavní redox reakci.

Příklad: funkci **negativního katalyzátoru** je opět manganatá sůl, zabraňující oxidaci chloridových iontů při manganometrickém stanovení železa.

Vysvětlení vychází z přechodné tvorby Mn^{IV}, které přednostně oxidují ionty Fe^{2+} na Fe^{3+}, nikoliv ionty Cl^- na Cl_2.

Indukovaná reakce: průběh redox reakce je ovlivněn nebo vyvolán vedlejší reakcí, probíhající ve stejné soustavě.

Příklad: indukovanou reakcí je redukce olovnatých iontů alkalickým cínatanem na elementární olovo, která sama o sobě probíhá velmi pomalu.

Za přítomnosti stop Bi^{3+}, které se redukují cínatanem okamžitě na elementární bismut, probíhá okamžitě i redukce olovnaté soli.

Redukci iontů Bi^{3+} označujeme za **reakci indukující** (I),

redukci iontů Pb^{2+} označujeme za **reakci indukovanou** (II):

(I) **reakce indukující** $2\ Bi^{3+} + 3\ Sn(OH)_3^- + 9\ OH^- = 2\ Bi + 3\ Sn(OH)_6^{2-}$

(II) **reakce indukovaná** $Pb^{2+} + Sn(OH)_3^- + 3\ OH^- = Pb + Sn(OH)_6^{2-}$

Vliv indukujících reakcí se uplatňuje rovněž při srážení nebo rozpouštění.

6.3 Analytické aplikace redox reakcí

6.3.1 Kvalitativní analýza

Jde o reakce vysoce selektivní, spojené s výraznými změnami zbarvení analyzovaných vzorků.

Důkazy manganatých iontů spočívají nejčastěji v jejich oxidaci na fialový manganistan v kyselém až zásaditém prostředí:

$2\ Mn^{2+} + 5\ PbO_2 + 4\ H^+ = 2\ MnO_4^- + 5\ Pb^{2+} + 2\ H_2O$ *silně kyselé prostředí*

$2\ Mn^{2+} + 5\ S_2O_8^{2-} + 8\ H_2O = 2\ MnO_4^- + 10\ SO_4^{2-} + 16\ H^+$ *silně kyselé prostředí*

$2\ Mn^{2+} + 5\ BrO^- + 6\ OH^- = 2\ MnO_4^- + 5\ Br^- + 3\ H_2O$ *alkalické prostředí*

Důkazy chromitých iontů se obvykle uskutečňují jejich oxidací na žluté roztoky chromanu, resp. oranžové roztoky dichromanu.

a) **V kyselém prostředí** jsou oxidačními činidly bismutičnan nebo peroxodisíran:

$$2\ Cr^{3+} + 3\ BiO_3^- + 4\ H^+ = Cr_2O_7^{2-} + 3\ Bi^{3+} + 2\ H_2O$$

$$2\ Cr^{3+} + 3\ S_2O_8^{2-} + 7\ H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6\ SO_4^{2-} + 14\ H^+$$

b) **v alkalickém prostředí** jsou oxidačními činidly peroxid, chlornan (bromnan) nebo stříbrný ion

$$2\ Cr^{3+} + 10\ OH^- + 3\ H_2O_2 = 2\ CrO_4^{2-} + 8\ H_2O$$

$$2\ Cr^{3+} + 10\ OH^- + 3\ ClO^-\ (BrO^-) = 2\ CrO_4^{2-} + 3\ Cl^-\ (Br^-) + 5\ H_2O$$

$$Cr^{3+} + 3\ Ag^+ + 8\ OH^- = CrO_4^{2-} + 3\ Ag + 4\ H_2O$$

Důkazy chromanů a dichromanů redukcí na ionty Cr^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ SO_3^{2-} + 8\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ SO_4^{2-} + 4\ H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O$$

Důkazy iontů rtuti:

$$2\ HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2\ Hg + SnCl_4$$

Důkazy redukovadel v alkalickém prostředí:

$$AsO_3^{3-} + 2\ Ag^+ + 2\ OH^- = 2\ Ag + AsO_4^{3-} + H_2O$$

$$AsO_3^{3-} + 2\ Cu^{2+} + 4\ OH^- = Cu_2O + AsO_4^{3-} + 2\ H_2O$$

Důkaz redukujících cukrů Fehlingovým činidlem:

$$2\ Cu^{2+} + RCOH + 4\ OH^- = Cu_2O + RCOOH + 2\ H_2O$$

Důkaz arsenu Marshovou-Liebigovou zkouškou redukcí na arsan:

$$As^{3+} + 3\ Zn + 3\ H^+ = H_3As + 3\ Zn^{2+}$$

s tepelným rozkladem H_3As na kovový As při 900°C (vznik arsenového zrcátka)

Důkaz dusičnanů jejich redukcí na ionty NO_2^-:

$$NO_3^- + Zn + 2\ H^+ = NO_2^- + Zn^{2+} + H_2O$$

nebo redukcí až na amonný iont:

$$NO_2^- + 3\ Zn + 8\ H^+ = NH_4^+ + 3\ Zn^{2+} + 2\ H_2O$$

Důkazy redukujících aniontů na základě odbarvování roztoku $KMnO_4$:

$$2\ MnO_4^- + 5\ SO_3^{2-} + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 3\ H_2O$$

a analogické důkazy iontů $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, AsO_3^{3-}, $Fe(CN)_6^{4-}$, I^-, atd.

Důkazy oxidovadel reakcí s jodidem za vzniku jodu:

$$ClO_3^- + 6\ I^- + 6\ H^+ = 3\ I_2 + Cl^- + 3\ H_2O$$

$$AsO_4^{3-} + 2\ I^- + 2\ H^+ = I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O$$

$$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- = 2\ CuI + I_2$$

a důkazy vyloučeného jodu roztokem škrobového mazu za vzniku modrého až fialově hnědého zbarvení.

6.3.2 Kvantitativní analýza

využívá redox reakcí zejména při oxidimetrických a reduktometrických odměrných stanoveních.

Reakce jsou často základem převádění analyzovaného materiálu do roztoku na formu vhodnou pro další analytický rozbor.

Nacházejí uplatnění při rozkladech suchou cestou tavením nebo rozkladem kyselinami či jejich směsmi na mokré cestě.

6.4 Redox titrace

Základní požadavek: stechiometrický a rychlý průběh, tzn. že titrační činidlo musí za laboratorních podmínek reagovat se stanovovanou látkou jednoznačně a kvantitativně.

Dělení: na **metody oxidimetrické** titračním činidlem je roztok oxidovadla, ($KMnO_4$, $KBrO_3$), a na **metody reduktometrické**, titračním činidlem je roztok vhodného redukovadla, ($TiCl_3$, $SnCl_2$).

Dosažení bodu ekvivalence: se při titracích roztokem $KMnO_4$ projeví prvním přebytkem tohoto činidla, tj. fialovým zbarvením titrovaného roztoku.

Vhodný indikátor specifický pro určitý typ titrace: např. škrobový maz v jodometrii, nebo vratný či nevratný redoxindikátor (např. difenylamin, resp. methyloranž).

Nejvhodnější indikací bodu ekvivalence: **potenciometrický** způsob dovolí sledovat celý průběh titrace a zaznamenat titrační křivku.

6.4.1 Titrační křivka redox titrace

Průběh titrační křivky lze sledovat potenciometrickou titrací pomoci

článku Pt-elektroda (měrná) - nasycená kalomelová elektroda,

nebo teoreticky výpočtem hodnot rovnovážných potenciálů v závislosti na objemu titračního činidla a vynesením do grafu.

Teoretický průběh titrační křivky:

1) na úsek **před bodem ekvivalence**, kdy je v roztoku nadbytek stanovované látky, a

2) na úsek **za bodem ekvivalence**, kdy je v roztoku nadbytek titračního činidla.

Charakterizace titrační křivky: základní body,

- počáteční bod před přídavkem titračního činidla,
- bod poloviční ekvivalence,
- titrační exponent neboli bod ekvivalence a
- bod dvojnásobné ekvivalence pro posouzení titračního skoku.

Příklad: titrace 60 ml 0,1 M Sb^{3+} bromičnanem draselným o koncentraci 0,1 mol/l v prostředí H_2SO_4 o $[H^+]$ = 1 mol/l.

Řešení: Během titrace probíhá $\mathbf{BrO_3^- + 3\ Sb^{3+} + 6\ H^+ = Br^- + 3\ Sb^{5+} + 3\ H_2O}$

která je součtem dvou poloreakcí:

$$BrO_3^- + 6\ e^- + 6\ H^+ = Br^- + 3\ H_2O$$

$$3\ Sb^{5+} + 6\ e^- = 3\ Sb^{3+}$$

Redox potenciály poloreakcí jsou

$$E_{Br} = E^\circ_{Br} + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[BrO_3^-]}{[Br^-][H^+]^6} \qquad E^\circ_{Br} = +\ 1{,}42\ V$$

$$E_{Sb} = E^\circ_{Sb} + \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[Sb^{5+}]}{[Sb^{3+}]} \qquad E^\circ_{Sb} = +\ 0{,}75\ V$$

Dostatečný rozdíl (E°_{Br} - E°_{Sb}) ale i hodnota rovnovážné konstanty reakce svědčí o kvantitativním průběhu oxidace sloučenin Sb^{3+} bromičnanem:

$$\log K = \log \frac{[Br^-][Sb^{5+}]^3}{[BrO_3^-][H^+]^6[Sb^{3+}]^3} = \frac{6\ (E^\circ_{Br} - E^\circ_{Sb})}{0{,}0592} = 67{,}9 \qquad \boldsymbol{K = 10^{67{,}9}}$$

Výpočet základních bodů titrační křivky

(1) Počáteční bod křivky: Před prvním přídavkem titračního činidla je potenciál neměřitelný, jak plyne z Nernstovy rovnice pro systém při nulové koncentraci oxidované formy Sb^{5+}:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{0}{0{,}1} = -\infty$$

V praxi je přítomna stopová koncentrace oxidované formy před započetím titrace, a proto je i naměřitelná záporná hodnota E.

(2) Před dosažením bodu ekvivalence jsou v reakčním roztoku přítomny všechny složky reagujících párů. Každým přídavkem titračního činidla (BrO_3^-) narůstá koncentrace formy Sb^{5+} na úkor Sb^{3+}. Veškerý přidávaný bromičnan se redukuje na Br^-.

Po ustavení rovnovážného stavu platí

$$E = E^\circ_{Br} + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[BrO_3^-]}{[Br^-]} = E^\circ_{Sb} + \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[Sb^{5+}]}{[Sb^{3+}]}$$

za předpokladu že $a(H^+) = 1$ a $\gamma_i = 1$ a platí $E^\circ_{Br} = E^{of}(BrO_3^-/Br^-)$ $E^\circ_{Sb} = E^{of}(Sb^{5+}/Sb^{3+})$.

Před ekvivalencí lze koncentraci přidávaného **BrO_3^- v roztoku zanedbat**, protože přechází kvantitativně na bromid, uplatňuje se pouze Nernstova rovnice systému Sb^{5+}/Sb^{3+}.

Pro poměr množství reagujících složek: $n(BrO_3^-) = n(Sb^{3+})/3$ a pro výpočet rovnovážných koncentrací $[Sb^{5+}]$ a $[Sb^{3+}]$ platí

$$[Sb^{5+}] = 3 \cdot \frac{V(BrO_3^-) \cdot c(BrO_3^-)}{V(Sb^{3+}) + V(BrO_3^-)} \qquad [Sb^{3+}] = \frac{V(Sb^{3+}) \cdot c(Sb^{3+}) - 3 \cdot V(BrO_3^-) \cdot c(BrO_3^-)}{V(Sb^{3+}) + V(BrO_3^-)}$$

Dosazením koncentrací do Nernstovy rovnice systému Sb^{5+}/Sb^{3+} bude potenciál soustavy: pro přídavek 5,0 ml 0,1 M $KBrO_3$

$$[Sb^{5+}] = 3 \cdot \frac{0{,}005 \cdot 0{,}1}{0{,}06 + 0{,}005} = 0{,}02308 \text{ mol/l}$$

$$[Sb^{3+}] = 3 \cdot \frac{0{,}06 \cdot 0{,}1 - 0{,}005 \cdot 0{,}1 \cdot 3}{0{,}06 + 0{,}005} = 6{,}923.10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$E = 0{,}75 + \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{0{,}02308}{6{,}923.10^{-2}} = \mathbf{+\ 0{,}74\ V}$$

Pro bod poloviční ekvivalence: pro přídavek 10 ml $KBrO_3$, kdy dojde k vyrovnání rovnovážných koncentrací $[Sb^{5+}]$ a $[Sb^{3+}]$ je vypočten $\boldsymbol{E = E^\circ_{Sb} = +\,0{,}75}$ **V**. Pro spotřebu 19,0 ml $KBrO_3$ bychom vypočítali $\boldsymbol{E = +\,0{,}79}$ **V**, atd.

(3) V bodě ekvivalence: pro stechiometrický přídavek titračního činidla je

$$[Sb^{3+}] = 3\cdot[BrO_3^-] \quad \text{a} \quad \text{také } [Sb^{5+}] = 3\cdot[Br^-]$$

$$E = E^\circ_{Br} + \frac{0{,}0592}{6}\log\frac{[BrO_3^-]}{[Br^-]} = E^\circ_{Sb} + \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Sb^{5+}]}{[Sb^{3+}]}$$

Úpravou rovnic a jejich sečtením bude

$$6\cdot E = 6\cdot E^\circ_{Br} + 0{,}0592\log\frac{[BrO_3^-]}{[Br^-]} \qquad 2\cdot E = 2\cdot E^\circ_{Sb} + 0{,}0592\log\frac{[Sb^{5+}]}{[Sb^{3+}]}$$

$$8\cdot E = 6\cdot E^\circ_{Br} + 2\cdot E^\circ_{Sb} + 0{,}0592\log A \qquad \text{kde:} \qquad A = \frac{[BrO_3^-][Sb^{5+}]}{[Br^-][Sb^{3+}]} = 1$$

$$E = \frac{6\cdot E^\circ_{Br} + 2\cdot E^\circ_{Sb}}{8} = \mathbf{+\,1{,}25\ V}$$

Obecně: $n_2 \cdot A_{ox} + n_1 \cdot B_{red} = n_2 \cdot A_{red} + n_1 \cdot B_{ox}$, představující součet dvou poloreakcí se standardními potenciály E_1° a E_2° bude

$$A_{ox} + n_1 \cdot e^- = A_{red}\ ; \qquad E_1^\circ$$

$$B_{ox} + n_2 \cdot e^- = B_{red}\ ; \qquad E_2^\circ$$

platí v bodě ekvivalence obecný **Lutherův vztah pro potenciál bodu ekvivalence**:

$$\boldsymbol{E_{ekv} = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2}}$$

(4) Za bodem ekvivalence: koncentrace Sb^{3+} je v roztoku prakticky nulová a potenciál soustavy je řízen systémem BrO_3^-/Br^-.

Zjednodušená Nernstova rovnice (za předpokladu: $a(H^+) = 1$; $\gamma_i = 1$) bude

$$E = E^\circ_{Br} + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[BrO_3^-]}{[Br^-]}$$

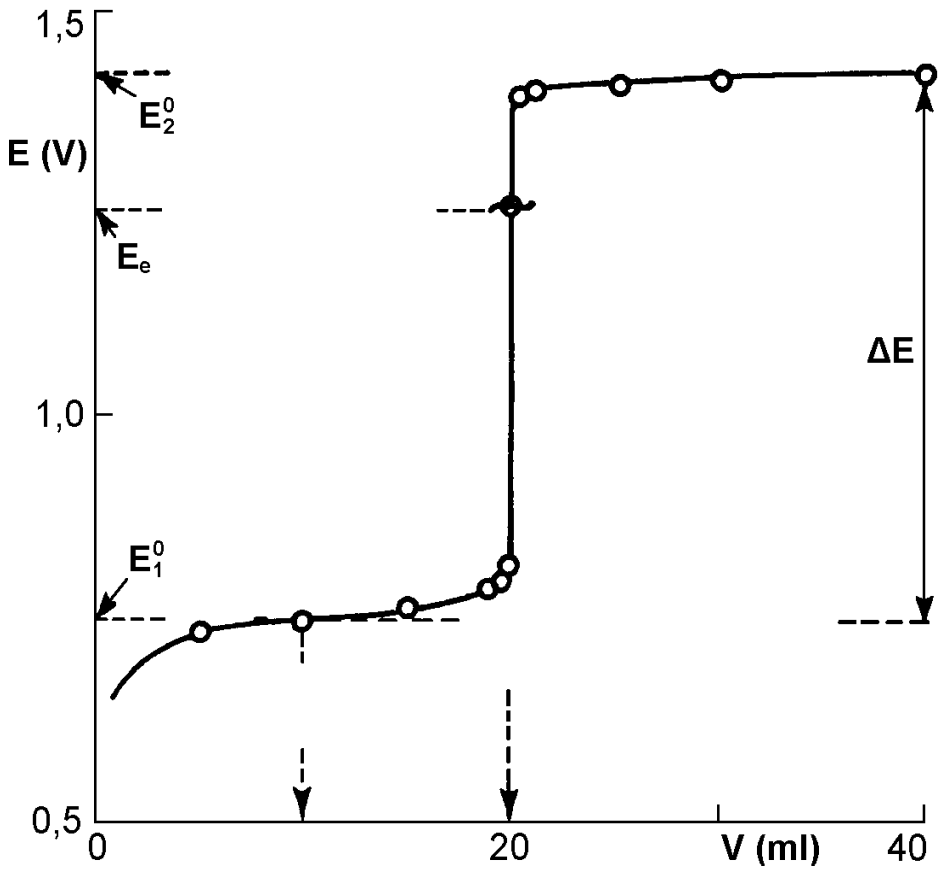
když dosadíme pro přídavky titračního činidla koncentrace $[Br^-]$ a $[BrO_3^-]$ ze vztahů

$$[Br^-] = \frac{1}{3} \cdot \frac{V(Sb^{3+}) \cdot c(Sb^{3+})}{V(Sb^{3+}) + V(BrO_3^-)} \qquad [BrO_3^-] = \frac{V(BrO_3^-) \cdot c(BrO_3^-) - {}^1/_3 \cdot V(Sb^{3+}) \cdot c(Sb^{3+})}{V(Sb^{3+}) + V(BrO_3^-)}$$

Příklad: Pro 25,0 ml 0,1 M $KBrO_3$, tj. 5,0 ml za ekvivalencí se vypočte potenciál + 1,414 V.

V bodě dvojnásobné ekvivalence (100 % přetitrování) dojde k vyrovnání rovnovážných koncentrací BrO_3^- a Br^-, takže platí: $[BrO_3^-] = [Br^-]$, tzn. že $E = E^\circ_{Br}$.

0,1 M $KBrO_3$ [ml]	ztitrovanost [%]	E [V]
5,0	25,0	0,74
10,0	50,0	0,75
15,0	75,0	0,76
19,0	95,0	0,79
19,5	97,5	0,80
19,9	99,5	0,82
19,98	99,9	0,84
20,0	100,0	1,25
20,1	100,5	1,40
25,0	125,0	1,41
30,0	150,0	1,42
40,0	200,0	1,42



ΔE je titrační skok a rovná se rozdílu standardních potenciálů obou reagujících párů, tzn. 0,67 V.

Pravidlo: s rostoucím rozdílem standardních potenciálů roste **titrační (potenciálový) skok**. To je důležité při vizuální indikaci titrace, neboť čím větší je potenciálový skok, tím více se konec titrace blíží bodu ekvivalence. Je zřejmé, že titrační křivka je zde nesymetrická.

6.4.2 Vizuální indikace při redox titracích

Výjimečným případem indikace bodu ekvivalence je zbarvení roztoku přebytkem manganistanu draselného, jehož intenzivní fialové zbarvení dovoluje postřehnout konec titrace.

Většina redox titrací vyžaduje vhodný indikátor, který svojí barevnou změnou určí dosažení ekvivalence.

Redox indikátory dělíme na **nevratné** a **vratné**.

1) Nevratné indikátory: methyloranže nebo methylčerveně při bromátometrických titracích, až do blízkosti b.e. probíhá reakce mezi bromičnanem a stanovovanou látkou:

$$\mathbf{BrO_3^- + 6\ e^- + 6\ H^+ = Br^- + 3\ H_2O}$$

První nadbytečný bromičnan vytvoří s bromidem elementární brom:

$$\mathbf{BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ = 3\ Br_2 + 3\ H_2O}$$

a rozruší přítomný indikátor a odbarví roztok.

2) Vratné indikátory: dělíme dále na **specifické** a **redox(redoxní)**.

a) Specifickým indikátorem např. **škrobový maz** se barví iontem I_3^- modře až fialově, červený thiokyanatanoželezitanový komplex se odbarvuje přebytkem titračního činidla v důsledku redukce iontů Fe^{3+} na Fe^{2+}.

6.4.2.1 Funkce a výběr redox indikátorů

Redox indikátory jsou organické látky existují jako konjugovaný pár oxidované a redukované formy této látky: $\mathbf{Ind(ox) + n\ e^- = Ind(red)}$

zbarvení I. *zbarvení II.*

Redox potenciál systému je

$$E(\text{Ind}) = E°(\text{Ind}) + \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{[\text{Ind(ox)}]}{[\text{Ind(red)}]}$$

kde $E°$(Ind) je standardní potenciál oxidačně-redukčního indikátoru.

Účast protonů při oxidaci či redukci indikátoru čili vliv pH lze zahrnout do formálního potenciálu E^{of}(Ind).

K barevné změně indikátoru dochází ve **funkční oblasti**, resp. **oblastí barevné změny indikátoru**.

Funkční oblasti redox indikátoru: počátek a konec barevné změny roztoku postřehneme při poměru koncentrací oxidované a redukované formy indikátoru 1:10, resp. 10:1, takže platí:

[Ind(ox)] = 10 · [Ind(red)] **resp.:** **[Ind(red)] = 10 · [Ind(ox)]**

Dosazením do potenciálu obdržíme

$$E = E^{of}(\mathrm{Ind}) \pm \frac{0{,}0592}{n}$$

který určuje **rozsah potenciálů** pro barevnou přeměnu indikátoru.

Z průběhu titrační křivky je patrné, že při strmějším průběhu v okolí bodu ekvivalence bude méně záležet na přesnosti volby indikátoru.

V tabulce jsou některé typické redox indikátory a jejich funkční oblasti:

Indikátor	E° [V]	Zbarvení	
		oxidované formy	redukované formy
Nitroferroin	+ 1,25	světle modré	červené
Ferroin (1 M H_2SO_4)	+ 1,06	světle modré	červené
Erioglaucin	+ 1,01	růžové	zelené
2,2'-dipyridyl-Fe	+ 0,97	světle modré	červené
Kyselina difenyl-aminosulfonová	+ 0,85	purpurové	bezbarvé
Difenylamin	+ 0,76	červenofialové	bezbarvé
Methylenová modř	+ 0,53	modré	bezbarvé

Příklad výběru indikátoru pro vizuální indikaci b. e.: cerimetrické stanovení iontů Sn^{2+} podle

$$2\ Ce^{4+} + Sn^{2+} = 2\ Ce^{3+} + Sn^{4+} \qquad E°(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = +\ 1{,}44\ V \qquad E°(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +\ 0{,}14\ V$$

Z rozdílu standardních potenciálů obou systémů plyne, že reakce proběhne kvantitativně doprava

($\Delta E° = 1{,}30$ V).

Dle Lutherova vztahu se vypočte potenciál b. e. $E_{ekv} = (1{,}44 + 2 \cdot 0{,}14) / 3 =$ **+ 0,57 V**

Pomocí tabulky redox indikátorů zjistíme, že podmínce správné volby indikátoru,

$$\text{tj. } \boldsymbol{E_{ekv} = E°(\text{Ind}) \pm 0{,}0592/n},$$

odpovídá nejlépe methylenová modř, v jejíž oblasti barevné přeměny ($0{,}53 \pm 0{,}0592/n$) se potenciál bodu ekvivalence nachází.

Vzorové příklady výpočtu rovnováh redox reakcí

Příklad: Máte za úkol upravit následující redox rovnice doplněním H^+ (OH^-) a H_2O:

(a) $Fe^{2+} + ClO_3^- = Fe^{3+} + Cl^-$

(b) $H_3SbO_3 + MnO_4^- = H_3SbO_4 + Mn^{2+}$

(c) $Zn + NO_3^- = Zn^{2+} + N_2$

(d) $Ti^{3+} + MnO_4^- = TiO^{2+} + Mn^{2+}$

(e) $PbO_2 + Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4$

(f) $IO_3^- + N_2H_4 = N_2 + I^-$

(g) $CrO_2^- + ClO^- = CrO_4^{2-} + Cl^-$

(h) $NO_2^- + Al = NH_3 + Al(OH)_4^-$

(ch) $Cl_2 = ClO_3^- + Cl^-$

(i) $I^- + MnO_4^- = IO_4^- + MnO_4^{2-}$

(j) $CrO_2^- + Na_2O_2 = CrO_4^{2-} + Na^+$

Řešení:

(a) $6\ Fe^{2+} + ClO_3^- + 6\ H^+ = 6\ Fe^{3+} + Cl^- + 3\ H_2O$

(b) $5\ H_3SbO_3 + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ = 5\ H_3SbO_4 + 2\ Mn^{2+} + 3\ H_2O$

(c) $5\ Zn + 2\ NO_3^- + 12\ H^+ = 5\ Zn^{2+} + N_2 + 6\ H_2O$

(d) $5\ Ti^{3+} + MnO_4^- + H_2O = 5\ TiO^{2+} + Mn^{2+} + 2\ H^+$

(e) $PbO_2 + Pb + 2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+ = 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O$

(f) $2\ IO_3^- + 3\ N_2H_4 = 3\ N_2 + 2\ I^- + 6\ H_2O$

(g) $2\ CrO_2^- + 3\ ClO^- + 2\ OH^- = 2\ CrO_4^{2-} + 3\ Cl^- + H_2O$

(h) $3\ NO_2^- + 6\ Al + 3\ OH^- + 15\ H_2O = 3\ NH_3 + 6\ Al(OH)_4^-$

(ch) $3\ Cl_2 + 6\ OH^- = ClO_3^- + 5\ Cl^- + 3\ H_2O$

(i) $I^- + 8\ MnO_4^- + 8\ OH^- = IO_4^- + 8\ MnO_4^{2-} + 4\ H_2O$

(j) $2\ CrO_2^- + 3\ Na_2O_2 + 2\ H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 6\ Na^+ + 4\ OH^-$

Příklad: Jakou hodnotu má rovnovážná konstanta reakce $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$ v prostředí 1 M H_2SO_4, jsou-li hodnoty formálních potenciálů za podmínek

$$\boldsymbol{E^{of}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +\ 0{,}68\ V\ ;} \qquad \boldsymbol{E^{of}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = +\ 1{,}44\ V}$$

Řešení: Poloreakce reagujících párů jsou $Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ $\quad E^{of}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$;

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $\quad E^{of}(Ce^{4+}/Ce^{3+})$

$$\log K = \frac{E^{of}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) - E^{of}(Fe^{3+}/Fe^{2+})}{0{,}0592} = \frac{0{,}76}{0{,}0592} = 12{,}84 \qquad \boldsymbol{K = 6{,}9.10^{12}}$$

Příklad: Vypočítejte standardní potenciál poloreakce: $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$ je-li standardní potenciál $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +\ 0{,}77$ V a hodnoty konstant stability:

$$\beta_6(\text{ox}) = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{3+}][CN^-]^6} = 10^{31} \qquad \beta_6(\text{red}) = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6} = 10^{24}$$

Řešení: Do redox potenciálu systému Fe^{3+}/Fe^{2+} dosadíme za $[Fe^{3+}]$ a $[Fe^{2+}]$ z konstant stability:

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{\beta_6(\text{ox}) \cdot [CN^-]^6} \qquad [Fe^{2+}] = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{\beta_6(\text{red}) \cdot [CN^-]^6}$$

Dosazením a úpravou bude

$$E = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}0592 \log \frac{\beta_6(\text{red})}{\beta_6(\text{ox})} + 0{,}0592 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

a z něho plyne

$$E°(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}0592 \log (\beta_6(\text{red}) / \beta_6(\text{ox})) = \mathbf{+\ 0{,}356\ V}$$

Závěr: Vypočtený standardní potenciál systému kyanokomplexů železa je menší než standardní potenciál systému Fe^{3+}/Fe^{2+}, neboť ionty Fe^{3+} tvoří s kyanidem stabilnější komplex.

Příklad: Jaký je potenciál soustavy v okamžiku, kdy bylo k 20 ml 0,05 M roztoku síranu železnatého přidáno 10 ml 0,05 M $KMnO_4$? Soustava obsahuje H_2SO_4, jejíž látková koncentrace je 0,5 mol/l, $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1{,}52$ V.

Řešení: V reakčním roztoku probíhá reakce $MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ = Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$

ze které vyplývá pro poměr látkových množství reagujících složek $n(MnO_4^-) = {}^1/_5 \cdot n(Fe^{2+})$.

Smícháno bylo: 5.10^{-4} molů $KMnO_4^-$ a 1.10^{-3} molů Fe^{2+}. Ze stechiometrie plyne, že přítomné ionty Fe^{2+} mohou reagovat s 2.10^{-4} mol MnO_4^-. Přidáno však bylo 5.10^{-4} mol $KMnO_4$, takže v roztoku zůstává přebytek 3.10^{-4} mol $KMnO_4$. Ve výsledném objemu reakčního roztoku je tedy 3.10^{-4} mol $KMnO_4$ a 2.10^{-4} mol iontů Mn^{2+}.

Pro potenciál soustavy platí (za předpokladu jednotkové aktivity H^+ iontů):

$$E = E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0{,}0592}{5}\log\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1{,}52 + \frac{0{,}0592}{5}\log\frac{3}{2} = \mathbf{+\,1{,}522\ V}$$

Příklad: Pomocí standardních potenciálů poloreakcí určete směr oxidačně-redukčních reakcí:

(a) $2\ Cl^- + I_2 = Cl_2 + 2\ I^-$; **(b)** $Br_2 + 2\ Cl^- = 2\ Br^- + Cl_2$

(c) $Mg + 2\ Ag^+ = Mg^{2+} + 2\ Ag$; **(d)** $Cu + 2\ Ag^+ = Cu^{2+} + 2\ Ag$.

Řešení: Každou z reakcí lze rozložit na dvě poloreakce s odpovídajícími standardními potenciály:

(a) $Cl_2 + 2\ e^- = 2\ Cl^-$; $E_1^\circ = +\ 1{,}36$ V; $I_2 + 2\ e^- = 2\ I^-$; $E_2^\circ = +\ 0{,}536$ V;

$\Delta E = 0{,}824$ **V;** reakce proběhne kvantitativně **zprava doleva**.

(b) $Br_2 + 2\ e^- = 2\ Br^-$; $E_3^\circ = +\ 1{,}09$ V; i v tomto případě je směr reakce **zprava doleva**.

(c) i (d) **zleva doprava**.

6.4.3 Oxidimetrické titrační metody

Titrační činidla s oxidačními vlastnostmi: manganistan draselný, bromičnan draselný, síran ceričitý, dichroman draselný, roztok jodu.

6.4.3.1 Manganometrie - titrace odměrným roztokem $KMnO_4$

Manganistan draselný má největší přednost intenzívně fialové zbarvení, umožňující jeho využití jako titračního činidla, které samo již v malém přebytku indikuje dosažení bodu ekvivalence. Patří proto k nejužívanějším titračním činidlům.

Princip vystihuje $\mathbf{MnO_4^- + 5\ e^- + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 4\ H_2O}$

a) **V silně kyselém prostředí** je manganistan silným oxidovadlem, jak je patrno z hodnoty standardního potenciálu $E° = +\ 1{,}52$ V.

b) **V neutrálním prostředí** se manganistan redukuje na oxid manganičitý podle

$MnO_4^- + 3\ e^- + 2\ H_2O = MnO_2 + 4\ OH^-$ a $E° = +\ 0{,}59$ V této poloreakce svědčí o podstatně nižší oxidační schopnosti $KMnO_4$ v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí.

Nevýhodou roztoků manganistanu: malá stabilita snadnou redukovatelností anorganickými i organickými nečistotami. Průběžně kontrolovat koncentraci odměrných roztoků $KMnO_4$, která bývá obvykle 0,1 až 0,02 mol/l.

Rušivě působí: přítomnost chloridových iontů v kyselém prostředí oxidovány na chlor.

Standardizace: krystalická kyselina šťavelová $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, která splňuje požadavky základních látek (vysoká čistota, stálost, dostupnost, atd.), nebo oxid arsenitý As_2O_3.

Vhodnou látkou je hexakyanoželeznatan draselný $K_4[Fe(CN)_6]$ nebo Mohrova sůl $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Standardizace na kyselinu šťavelovou probíhá nevratná oxidace na CO_2 podle

$$5\ (COOH)_2 + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ = 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

je příkladem autokatalytické reakce, kterou lze urychlit přídavkem malého množství manganaté soli nebo zahřátím.

Při titracích bezbarvých roztoků je dosažení bodu ekvivalence indikováno purpurovým zbarvením roztoku prvním přebytkem $KMnO_4$ nebo potenciometrické sledování.

V kyselém prostředí: železnaté sloučeniny, antimonité, cínaté a arsenité sloučeniny, peroxid vodíku, kyselina oxalová a nepřímo i kovy, srážející se kvantitativně ve fomě málo rozpustných šťavelanů (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, atd.), které se po izolaci rozkládají kyselinou sírovou a ekvivalentní množství uvolněné kyseliny šťavelové se titruje.

Zpětnou titrací se dále stanovují oxidovadla (peroxodisíran, chlorečnan, oxid olovičitý nebo manganičitý), která redukujeme přebytečným odměrným roztokem železnaté soli. Nespotřebované ionty Fe^{2+} titrujeme roztokem manganistanu.

Zpětnou titrací se stanovuje **chemická spotřeba kyslíku (CHSK)**, vystihující znečištění vody oxidovatelnými, především organickými látkami (podle Kubela): Vzorek vody je po okyselení kyselinou sírovou a po přídavku známého množství $KMnO_4$ zahříván k varu po dobu až několika hodin. Poté se stanoví nadbytek manganistanu.

Příklad: v neutrálním prostředí je **titrace manganatých iontů metodou Volhardovou** dle

$$\mathbf{2\ MnO_4^- + 3\ Mn^{2+} + 5\ Zn^{2+} + 14\ OH^- = 5\ ZnMnO_3 + 7\ H_2O}$$

je vhodné pro stanovení manganu v železných slitinách. Ve slitině se převede veškeré železo na ionty Fe^{3+} a po úpravě p*H* suspenzí ZnO a přídavku roztoku zinečnaté soli se přítomný Mn^{2+} titruje manganistanem.

Příklad: barnaté ionty se stanovují titrací manganistanem v silně alkalickém prostředí dle

$$\mathbf{MnO_4^- + e^- + Ba^{2+} = BaMnO_4} \qquad \boldsymbol{E^{of}(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) = +\,0{,}61\ V}$$

Manganistan je v tomto případě redukován na manganan, který se ihned sráží přítomnou barnatou solí na manganan barnatý. Takto lze s výhodou stanovit ionty I^-, CN^- nebo SO_3^{2-} dle rovnic

$$\mathbf{I^- + 8\ MnO_4^- + 8\ OH^- + Ba^{2+} = IO_4^- + 4\ H_2O + 8\ BaMnO_4}$$

$$\mathbf{CN^- + 2\ MnO_4^- + 2\ OH^- + Ba^{2+} = CNO^- + H_2O + 2\ BaMnO_4}$$

$$\mathbf{SO_3^{2-} + 2\ MnO_4^- + 2\ OH^- + Ba^{2+} = SO_4^{2-} + H_2O + 2\ BaMnO_4}$$

6.4.3.2 Bromátometrie - titrace odměrným roztokem $KBrO_3$

Bromičnan draselný je v kyselém prostředí silným oxidovadlem, schopným oxidovat anorganické i organické látky.

Průběh titrace: vyjadřují dvě rovnice.

a) Je přítomna stanovovaná látka a probíhá redukce bromičnanu podle

$$\mathbf{BrO_3^- + 6\ e^- + 6\ H^+ = Br^- + 3\ H_2O} \quad E° = +\ 1{,}44\ \text{V}.$$

b) Po ztitrování veškeré stanovované látky reaguje první přebytek bromičnanu s bromidem za vzniku elementárního bromu podle $\mathbf{BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ = 3\ Br_2 + 3\ H_2O}$

Určení konce titrace: na indikaci uvolněného bromu dvěma způsoby: nevratného odbarvení methyloranže nebo methylčerveně a nebo se aplikuje jodometrická indikace, kdy první přebytek bromičnanu poskytne reakcí s přidaným jodidem elementární jod, zbarvující škrobový maz.

Předností $KBrO_3$: jeho stabilita, čistota a dostupnost. Roztoky rozpuštěním přesné navážky na přesný objem, není třeba standardizovat.

Titrací v kyselém prostředí: bromičnanem se stanovují ionty As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Cu^{+}, Tl^{+}, dále hydrazin, který je oxidován na elementární dusík podle

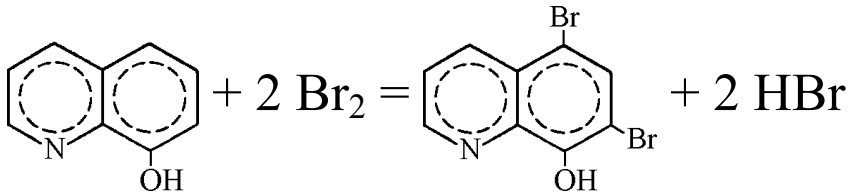
$$2\ BrO_3^- + 3\ NH_2{-}NH_2 = 2\ Br^- + 3\ N_2 + 6\ H_2O$$

Nenasycené organické látky, adující brom na dvojné vazby, mohou být tímto způsobem bromátometricky stanoveny ve smyslu reakce:

$$R_1{-}CH{=}CH{-}R_2 + Br_2 = R_1{-}CHBr{-}CHBr{-}R_2$$

k reakčnímu roztoku se přidá pevný KI a uvolněný jod se titruje thiosíranem za přítomnosti škrobového mazu jako indikátoru.

Na některé fenoly a aromatické hydroxysloučeniny se váže brom kvantitativně za vzniku přesně definovaných bromderivátů, čehož se využívá k jejich odměrnému stanovení roztokem $KBrO_3$ za přítomnosti KBr, např. **8-hydroxychinolin (oxin)** poskytuje při kvantitativní bromaci 5,7-dibrom-8-hydroxychinolin:



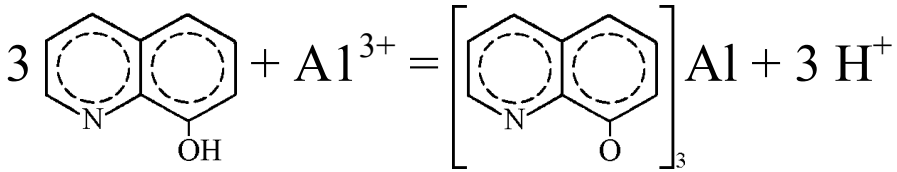
Brom potřebný k bromaci oxinu vzniká reakcí

$$BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$

vyplývá, že

1 mol BrO_3^- vyloučí 3 moly Br_2, které reagují s $^3/_2$ molu oxinu.

Nepřímo kovy: poskytují kvantitativně ve vodě nerozpustné oxináty žluté až žlutozelené barvy, například s ionty Al^{3+} za vzniku oxinátu hlinitého $(ox)_3Al$ podle



Po izolaci vzniklé sraženiny filtrací se působením kyseliny chlorovodíkové uvolní oxin ekvivalentní stanovovanému hliníku, který se po přídavku KBr titruje bromičnanem do odbarvení methyloranže.

K uvolněnému oxinu přidá nadbytečný odměrný roztok $KBrO_3$ a KBr a po skončené bromaci se stanoví nespotřebovaný brom jodometrickou titrací dle

$$Br_2 + 2\ I^- = 2\ Br^- + I_2$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

zpětná titrace přebytečného $KBrO_3$, převedeného na Br_2 a posléze na I_2.

Při stanovení dospějeme ke stechiometrickému poměru hliníku a odměrného roztoku thiosíranu sodného;

$$n(Al^{3+}) = \frac{n(\text{ox})}{3} = \frac{n(Br_2)}{6} = \frac{n(I_2)}{6} = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{12}$$

a metodou lze stanovit ionty Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, aj.

6.4.3.3 Cerimetrie - titrace odměrným roztokem $Ce(SO_4)_2$

Princip cerimetrických titrací vystihuje dílčí reakce $Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ $E° = + 1,44$ V

Titrace ceričitou solí (síran ceričitý, oxid ceričitý nebo dihydrátu síranu amonnoceričitý v kyselině sírové) se provádí v silně kyselém prostředí.

Roztoky síranu ceričitého jsou **zbarveny** intenzívně žlutě, přesto se první přebytek při titracích indikuje vhodným indikátorem, např. **ferroinem**.

Roztok ceričité soli: je stálý i za tepla a titrace nejsou rušeny přítomností iontů Cl^-. Vadí však přítomnost iontů F^-, které tvoří velmi stabilní komplexní iont $[CeF_6]^{2-}$.

Standardizace odměrných roztoků ceričité soli: kyselinu šťavelovou, oxid arsenitý nebo Mohrovu sůl.

Titrace v mírně kyselých roztocích vyžadují přítomnost **katalyzátoru**, jodmonochlorid ICl, jodmonobromid IBr nebo oxid osmičelý v kyselině sírové.

Přímou cerimetrickou titrací **se stanovují** ionty Sb^{3+}, As^{3+}, Fe^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a další, uvedené v kapitole o manganometrických titracích.

Stanovení azidů: Látka je oxidována nadbytkem Ce^{4+} a přebytek se retitruje železnatou solí, Mohrovou solí. Stanovení azidů na elementární dusík podle $\mathbf{2\ N_3^- + 2\ Ce^{4+} = 3\ N_2 + 2\ Ce^{3+}}$ K vizuální indikaci b.e. je červený ferroin, který se přebytkem Ce^{4+} činidla oxiduje na modrý ferriin. Konec titrace při stanovení nadbytku Ce^{4+} Mohrovou solí indikuje červený ferroinu.

Hydroxylamin se nadbytkem ceričité soli oxiduje na oxid dusný podle

$$2\ NH_2OH + 4\ Ce^{4+} = N_2O + 4\ Ce^{3+} + H_2O + 4\ H^+$$

Zpětná titrace se provádí buď odměrným roztokem železnaté soli nebo kyseliny arsenité.

Stanovení dusitanů v kyselém prostředí se titruje odpipetovaný objem odměrného roztoku ceričité soli vzorkem umístěným v byretě podle

$$NO_2^- + 2\ Ce^{4+} + H_2O = NO_3^- + 2\ Ce^{3+} + 2\ H^+$$

Titrace barevných vzorků vyžaduje potenciometrickou indikaci.

6.4.3.4 Dichromátometrie - titrace odměrným roztokem $K_2Cr_2O_7$

Principem dichromátometrických titrací je poloreakce $\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O}$
$E°(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+})$ je + 1,36 V.

$$E = E° + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = 1{,}36 + \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 0{,}138\ pH$$

Potenciál je značně ovlivňován hodnotou p*H* roztoku:

- v roztoku 1 M HCl je E^{of} = + 1,00 V,
- v roztoku 1 M H_2SO_4 je E^{of} = + 1,03 V a
- v roztoku 8 M H_2SO_4 E^{of} = + 1,35 V.

$K_2Cr_2O_7$ splňuje požadavky základních látek, a proto není nutné jeho roztoky standardizovat. Odměrný roztok dichromanu je relativně velmi stálý.

Vhodný indikátor, například difenylamin, kyselinu difenylaminosulfonovou, 5,6-dimethylferroin nebo potenciometrický indikační systém s měrnou elektrodou Pt-drátem.

Přímou titrací: železnaté soli se stanoví titrací na difenylamin, ionty Cu^+, U^{4+}, Cr^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, I^- a SO_3^{2-}, dále některé organické kyseliny, glycerol a elementární kovy (zinek), a pod.

Ionty Cr^{3+} se stanoví oxidací peroxodisíranem amonným na dichroman, který se redukuje nadbytečným roztokem železnaté soli. Přebytek iontů Fe^{2+} se nakonec ztitruje roztokem $K_2Cr_2O_7$.

Ionty Co^{2+} se oxidují na zelený trioxalátokobaltitý komplex a po redukci nadbytkem odměrného roztoku $FeSO_4$ se nakonec opět stanoví přebytek Fe^{2+} dichromanem.

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK): vystihuje obsah organických látek ve vodě. Vyjadřuje se jako mg kyslíku odpovídající oxidaci organických látek obsažených v jednom litru vody.

Oxidace se provádí nadbytkem dichromanu draselného v 50 % H_2SO_4 za varu po dobu dvou hodin.

Nadbytek dichromanu se pak retitruje odměrným roztokem železnaté soli na indikátor ferroin, použít lze i potenciometrickou indikaci.

Při nízkých obsazích organických látek poskytuje reprodukovatelnější výsledky manganometrické stanovení CHSK (podle Kubela).

6.4.3.5 Jodometrie - titrace odměrným roztokem jodu a thiosíranu

Jodometrie značí jak přímé titrace odměrným roztokem jodu, tak nepřímá stanovení oxidovadel, která vyloučí z jodidu jod, jehož množství se zjistí titrací odměrným roztokem thiosíranu.

Princip: vratná rovnováha $I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$ $E° = +\,0{,}53$ V

jejíž standardní potenciál je ve srovnání s potenciály většiny oxidačně-redukčních rovnováh, užívaných při titračních metodách, podstatně nižší a relativně nezávislý na p*H*.

Přímé jodometrické titrace: látky s nižším oxidačním potenciálem jsou oxidovány jodem, stanovení S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $As(OH)_4^-$, Sn^{2+}, Sb^{3+}, $NH_2–NH_2$, HCHO a dalších redukovadel.

Látky s vyšším $E°$ než je $E°(I_2/2I^-)$ oxidují jodid na jod, jehož ekvivalentní množství stanovované látky, se stanoví titrací roztokem thiosíranu a jod přechází na jodid a thiosíran na tetrathionan podle $\mathbf{I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}}$

Nepřímá jodometrie: stanovení všech oxidačních činidel Cl_2, Br_2, IO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_3^-, Ce^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, H_2O_2, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, atd.

Odměrnými roztoky v jodometrii: roztok jodu v jodidu draselném (jod je v roztoku převážně jako trijodid I_3^-), protože elementární jod je ve vodě téměř nerozpustný, a roztok thiosíranu sodného $Na_2S_2O_3$.

Specifickým indikátorem v jodometrii: škrobový maz, který se zbarvuje trijodidovým iontem modře až fialově.

Standardizace odměrného roztoku I_2: roztok arsenitanu, připravený rozpuštěním navážky As_2O_3 v NaOH a okyselením na p*H* cca 8. Pro titrace na principu titrace nadbytečného jodu v kyselém prostředí thiosíranem, je třeba standardizovat roztok jodu odměrným roztokem thiosíranu, který reaguje s jodem za vzniku tetrathionanu.

KI, používaný při rozpouštění jodu na KI_3, bývá obvykle znečištěn malým množstvím KIO_3, který v kyselém prostředí reaguje s jodidem podle $\mathbf{IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ = 3\,I_2 + 3\,H_2O}$

Standardizace jodu na oxid arsenitý, který reaguje s jodem při p*H* 8 až 9 podle $AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2\,I^- + 2\,H^+$ Pro úpravu pH se používá $NaHCO_3$.

Standardizace odměrného roztoku thiosíranu a častější kontrola je nutná vzhledem k malé stabilitě $Na_2S_2O_3$ ve vodných roztocích, kde již nepatrné nečistoty katalyzují rozklad této látky vzdušným kyslíkem a CO_2 na HCO_3^-, elementární síru a HSO_3^-, případně vyvolávají oxidaci $Na_2S_2O_3$ na síran.

Ke stabilizaci je doporučován přídavek Na_2CO_3 a několik kapek chloroformu (bakteriocidní vlastnost $CHCl_3$).

Pro standardizaci thiosíranu jsou: dichroman draselný, bromičnan nebo jodičnan draselný, reagující s přebytkem jodidu v kyselém prostředí podle rovnic:

$$\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H^+ = 3\ I_2 + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O}$$

$$\mathbf{BrO_3^- + 6\ I^- + 6\ H^+ = 3\ I_2 + Br^- + 3\ H_2O}$$

$$\mathbf{IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ = 3\ I_2 + 3\ H_2O}$$

Vyloučený jod, se titruje roztokem thiosíranu, jehož koncentraci zjišťujeme. Dosažení bodu ekvivalence se indikuje škrobovým mazem.

Stanovení sloučenin Sb^{III} (podobně i As^{III}) probíhá kvantitativně jen v neutrálním prostředí, v němž však Sb^{III} hydrolyzuje. K zamezení hydrolýzy se převádí sloučeniny trojmocného antimonu na rozpustné vínanové komplexy přídavkem kyseliny vinné a hydrogenuhličitanem se upraví p*H* na 8 až 8,5 $SbO_3^{3-} + I_2 + H_2O = SbO_4^{3-} + 2\ I^- + 2\ H^+$

Stanovení formaldehydu je založeno na jeho oxidaci přebytkem jodu v zásaditém prostředí na mravenčan podle $HCOH + I_2 + 3\ OH^- = HCOO^- + 2\ I^- + 2\ H_2O$

Nadbytek jodu se retitruje odměrným roztokem thiosíranu v průběhu:

(1) V alkalickém prostředí nejprve disproporcionuje I_2 na jodnan a jodid.

(2) Jodnan oxiduje formaldehyd na mravenčan.

(3) Okyselením reakčního roztoku po skončené oxidaci formaldehydu přejde nadbytečný jodnan zpět na jod.

(4) Titrací thiosíranem se poté zjistí množství nespotřebovaného jodu.

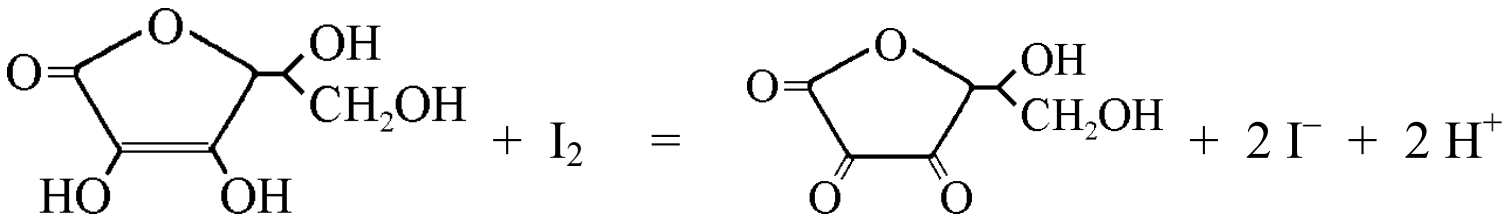
$$I_2 + 2\ OH^- = IO^- + I^- + H_2O \qquad (1)$$

$$IO^- + HCOH + OH^- = I^- + HCOO^- + H_2O \qquad (2)$$

$$IO^- + I^- + 2\ H^+ = I_2 + H_2O \qquad (3)$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (4)$$

Stanovení kyseliny askorbové probíhá v kyselém prostředí přímou titrací jodem, kdy vzniká kyselina dehydroaskorbová



Stanovení mědi je nepřímé jodometrické stanovení. Měďnaté ionty se redukují nadbytkem KI v kyselém prostředí na málo rozpustný jodid měďný za současného vyloučení ekvivalentního množství jodu podle $2\ Cu^{2+} + 4\ I^{-} = 2\ CuI + I_2$

Vyloučený jod se určí titrací odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$ na škrobový maz.

Stanovení peroxidu vodíku je katalyzované nepřímé jodometrické stanovení podle

$$H_2O_2 + 2\ I^{-} + 2\ H^{+} = I_2 + 2\ H_2O$$

Stanovení obsahu *aktivního chloru* v chlorovém vápně je zpětná jodometrická titrace. Účinnými složkami chlorového vápna $Ca(ClO)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ jsou chlornan resp. elementární chlor. Obě lze redukovat nadbytečným standardním roztokem arsenitanu, jehož přebytek se titruje odměrným roztokem jodu:

$$Cl_2 + AsO_3^{3-} + H_2O = 2\ Cl^- + AsO_4^{3-} + 2\ H^+$$

$$ClO^- + AsO_3^{3-} = AsO_4^{3-} + Cl^-$$

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2\ I^- + 2\ H^+$$

Obsah aktivního chloru je hmotnost Cl_2, který uvolní z jodidu stejné množství jodu jako vzorek. Výsledek se vyjadřuje v procentech.

Stanovení jodového čísla v organické analýze je založeno na adici halogenu na dvojnou vazbu podle $R_1CH{=}CH(CH_2)_nCOOH + I_2 = R_1CHI{-}CHI(CH_2)_nCOOH$.
Ke vzorku nenasycené organické látky, rozpuštěné v chloroformu, se přidá známý objem odměrného roztoku ICl nebo IBr v kyselině octové. Po zreagování se přidá KI a uvolněný jod se retitruje thiosíranem.

Obsah alkoholu v krvi (Widmarkova zkouška): ethanol se ze vzorku krve nejprve předestiluje do předlohy obsahující známé množství dichromanu v roztoku kyseliny sírové. Nadbytek dichromanu se po destilaci stanoví jodometrickou titrací.

Stanovení kyslíku ve vodách (podle Winklera) se nejprve ke vzorku přidají manganaté ionty, které se kyslíkem oxidují na MnO_2. Po okyselení roztoku se oxid manganičitý v přítomnosti jodidu rozpustí a vznikne odpovídající množství jodu, který se stanoví titrací thiosíranem.

Stanovení biologické spotřeby kyslíku (BSK_5) je parametr o znečištění odpadních a povrchových vod biologicky rozložitelnými látkami a samočistící schopnost vod. Je definována jako množství kyslíku spotřebované mikroorganismy za určitý čas. Stanovuje se na základě poklesu koncentrace kyslíku ve vzorku vody během doby inkubace, což je obvykle 5 dnů (BSK_5).

Nepřímé stanovení síranů spočívá v konverzi suspenze $BaCrO_4$ na $BaSO_4$ za současného uvolnění ekvivalentního množství chromanových iontů podle $BaCrO_4 + SO_4^{2-} = CrO_4^{2-} + BaSO_4$
Po filtraci a okyselení filtrátu se stanoví ionty $Cr_2O_7^{2-}$ titrací thiosíranem po přídavku KI.

6.4.4 Reduktometrické titrační metody

Reduktometrické titrační metody jsou založeny na využití odměrných roztoků redukovadel.

Pro přímé titrace jsou vhodné zejména odměrné roztoky **titanité soli**, hlavně $TiCl_3$ nebo $Ti_2(SO_4)_3$, **chromnaté soli**, např. $CrCl_2$ nebo $CrSO_4$ a **železnaté soli**, např. Mohrova sůl $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, méně často **cínaté soli** ($SnCl_2$), **kyseliny askorbové**, atd.

Mezi reduktometrické metody řadíme i titraci odměrným roztokem thiosíranu v jodometrii.

Většina jmenovaných látek je velmi snadno oxidovatelná atmosferickým kyslíkem a titrace je třeba provádět v inertní atmosféře, např. CO_2 nebo N_2.

6.4.4.1 Titanometrie - titrace odměrným roztokem Ti^{3+}

Titanité soli jsou silnými redukovadly, a proto jsou snadno oxidovatelné.

Standardní roztoky musí být chráněny před vzdušným kyslíkem a uchovávány v inertní atmosféře.

Princip titanometrických stanovení vystihuje poloreakce

$$TiO^{2+} + 2\,H^{+} + e^{-} = Ti^{3+} + H_2O \qquad E° = +\,0{,}1\ V$$

Redukční schopnost iontu Ti^{3+} je závislá na p*H*, což plyne z redox potenciálu páru Ti^{4+}/Ti^{3+}

$$E = E° + 0{,}0592 \log \frac{[TiO^{2+}][H^{+}]^2}{[Ti^{3+}]} = 0{,}1 + 0{,}0592 \log \frac{[TiO^{2+}]}{[Ti^{3+}]} - 0{,}118\ pH$$

Odměrné roztoky $TiCl_3$ jsou modrofialové.

Standardizace $TiCl_3$: $K_2Cr_2O_7$ nebo síran amonnoželezitý $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

K vizuální indikaci bodu ekvivalence: užívá se červený thiokyanatanoželezitanový komplex, který se prvním přebytkem titanité soli odbarví v důsledku redukce Fe^{3+} na Fe^{2+}. Vhodným indikátorem je rovněž methylenová modř, která přechází na bezbarvou formu.

Při zpětných titracích přebytečného roztoku titanité soli odměrným roztokem železité soli se užívají jako indikátory thiokyanatan draselný nebo amonný, které tvoří po dosažení ekvivalence opět červený thiokyanatanoželezitanový iont.

Univerzální je **potenciometrická indikace** bodu ekvivalence.

Přímou titrací se stanovují: železité, bismutité a měďnaté soli, antimoničnany, zlatitany, platičitany, molybdenany, manganistany, vanadičnany, selenany i seleničitany.

Nepřímo lze stanovit redukovatelné dusíkaté skupiny v organických látkách, např. nitro-, nitroso-, hydrazo- a azolátky, které se redukují nadbytkem roztoku síranu titanitého na amin podle

$$R\text{-}NO_2 + 6\ Ti^{3+} + 6\ H^+ = R\text{-}NH_2 + 2\ H_2O + 6\ Ti^{4+}$$

$$R\text{-}NO + 4\ Ti^{3+} + 4\ H^+ = R\text{-}NH_2 + H_2O + 4\ Ti^{4+}$$

$$R\text{-}NH\text{-}NH\text{-}R_1 + 2\ Ti^{3+} + 2\ H^+ = R\text{-}NH_2 + R_1\text{-}NH_2 + 2\ Ti^{4+}$$

$$R\text{-}N{=}N\text{-}R + 4\ Ti^{3+} + 4\ H^+ = 2\ R\text{-}NH_2 + 4\ Ti^{4+}$$

Po redukci analyzované látky se retitruje přebytečná titanitá sůl odměrným roztokem železité soli na thiokyanatan do vzniku červeného zbarvení.

6.4.4.2 Chromometrie - titrace odměrným roztokem Cr^{2+}

Princip vystihuje reakce $Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$ $E° = -0{,}41$ V

Ionty Cr^{2+} představují silné redukční činidlo jasně modré barvy. Redukčním vlastnostem odpovídá negativní standardní potenciál uvedené poloreakce, kterým se iont Cr^{2+} řadí k nejsilnějším redukovadlům.

Odměrný roztok $CrCl_2$ nebo $CrSO_4$: připravují se redukcí dichromanu draselného nebo síranu chromitého kovovým zinkem v HCl nebo H_2SO_4.

Standardizace odměrných roztoků chromnatých solí: pomocí základních látek $CuSO_4$ nebo $K_2Cr_2O_7$. Pro uchovávání roztoků platí stejná zásada jako u titanitých solí (inertní atmosféra N_2 nebo CO_2).

Indikačním systémem: potenciometrická indikace bodu ekvivalence. Vizuálně lze sledovat dosažení ekvivalence při přímých titracích pomocí ferroinu, při retitraci přebytku chromnaté soli železitými ionty je výhodným indikátorem thiokyanatan.

Stanovují se cíničité, měďnaté, antimoničné, železité, zlatité, rtuťnaté a kobaltité sloučeniny a oxidující anionty (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^-, MnO_4^-, ClO_3^- a další).

Podobně jako v případě titanometrie lze chromnatými solemi snadno redukovat dusíkaté funkční skupiny v organických látkách až na aminy.

6.4.4.3 Ferrometrie - titrace odměrným roztokem Fe^{2+}

Odměrným roztokem je roztok Mohrovy soli $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ v 0,3 až 0,5 M H_2SO_4, který představuje poměrně stálé reduktometrické činidlo.

V neutrálním prostředí podléhá snadno oxidaci již na vzduchu.

Princip ferrometrických titrací vyjadřuje poloreakce systému Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad E° = +\,0{,}77\ \text{V}$$

Vedle přímých titrací se často používá kombinace přebytku železnaté soli k redukci stanovované látky a určení nespotřebovaného iontu Fe^{2+} vhodným oxidimetrickým činidlem, např. dichromanem, manganistanem nebo ceričitou solí.

Stanovení iontů Mn^{2+} je založeno na oxidaci manganaté soli nadbytečným dichromanem v kyselém prostředí za přítomnosti arsenité soli. Vznikající manganitá sůl se váže ihned do komplexu s kyselinou fluorovodíkovou a tím je rovnováha reakce posunována jednoznačně doprava: $2\ Mn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 2\ As^{3+} + 14\ H^+ + 2\ F^- = 2\ [MnF]^{2+} + 2\ Cr^{3+} + 2\ As^{5+} + 7\ H_2O$

Nespotřebovaný dichroman se určí titrací odměrným roztokem železnaté soli. Podobně lze stanovit ionty Ce^{3+} za použití difenylaminu jako indikátoru, kdy se titruje z modrého do zeleného zbarvení roztoku.

Současné stanovení MnO_4^- vedle $Cr_2O_7^{2-}$ využívá možnosti selektivní titrace manganistanu kyselinou šťavelovou za přítomnosti malého množství $MnSO_4$ jako katalyzátoru (titruje se do žlutého zbarvení). V témže roztoku se po přídavku difenylbenzidinu jako indikátoru titruje přítomný dichroman roztokem Mohrovy soli do odbarvení roztoku.

Stanovení chloridů je nepřímá titrace, kdy se nejprve vysráží stanovované ionty Cl^- známým objemem standardního roztoku $AgNO_3$, jeho nadbytek se odstraní standardním roztokem $K_2Cr_2O_7$ a ve filtrátu se určí přebytek dichromanu titrací železnatou solí na kyselinu difenylaminosulfonovou jako indikátor.

Slabý redukční účinek železnaté soli je důvodem omezeného počtu přímých titrací. Titruje-li se za přítomnosti triethanolaminu v alkalickém prostředí, váží se vznikající ionty Fe^{3+} do velmi stálého chelátu a rovnováha reakce se posouvá ve prospěch vznikajících iontů Fe^{3+}. Redukční schopnost železnaté soli se tím podstatně zvýší a dovoluje stanovit např. redukovatelné dusíkaté funkční skupiny v organických látkách.

Ostatní redukční činidla, jako $SnCl_2$, hydrochinon, síran hydrazinu, kyselina askorbová a další, mají omezené použití a jejich praktický význam je ve srovnání s předchozími redukovadly malý.

Příklady stechiometrických výpočtů oxidačně-redukčních titrací

Příklad: Kolik ml 0,1 M roztoku I_2 je ekvivalentní 50 ml 0,1 M roztoku $Na_2S_2O_3$?

Řešení: Základem výpočtu je ve všech případech rovnice, vyjadřující průběh reakce, a určení poměru látkových množství reagujících látek.

$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$ $\qquad n(I_2) = ½\ n(S_2O_3^{2-})$;

$n(I_2) = ½ \cdot 50.10^{-3} \cdot 10^{-1} = 2{,}5.10^{-3}$ mol ; $V = n / c = 2{,}5.10^{-2}$ l = **25 ml 0,1 M I_2**

Závěr:

Příklad: Kolika g Fe je ekvivalentní 50 ml 0,02 M roztoku $K_2Cr_2O_7$?

Řešení: $6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

$n(Fe) = 6 \cdot n(Cr_2O_7^{2-}) = 50.10^{-3} \cdot 0{,}02 \cdot 6 = 6.10^{-3}$ mol; ***m*(Fe) = 0,335 g**

Závěr: