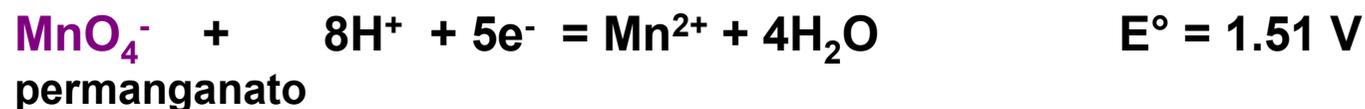


OSSIDAZIONI CON PERMANGANATO DI POTASSIO

Il permanganato di potassio è agente ossidante forte di colore **viola intenso**. In soluzioni fortemente acide (pH ~1) è ridotto a Mn^{2+} incolore.



In soluzione neutra o alcalina, il prodotto è il MnO_2 solido di colore **marrone**.



In soluzione alcalina molto forte (NaOH 2M), viene prodotto lo ione manganato di colore verde.



Nelle titolazioni in soluzione fortemente acida, KMnO_4 funge da indicatore di se stesso.

Come punto finale si considera la prima comparsa persistente di MnO_4^- rosa chiaro (0.01-0.02 ml di soluzione 0.02M impartiscono un colore percettibile a 100 ml di acqua).

Il punto di fine nelle titolazioni con permanganato non è stabile, perché lo ione MnO_4^- in eccesso reagisce lentamente con gli ioni Mn^{2+} presenti al punto finale producendo $\text{MnO}_2(\text{s})$



tale reazione è lenta e il colore al punto di fine sbiadisce gradualmente in circa 30 secondi

PREPARAZIONE DI UNA SOLUZIONE STABILE DI KMnO_4

- ✓ KMnO_4 non è uno standard primario (non è abbastanza puro sono inevitabilmente presenti tracce di MnO_2).
- ✓ Le soluzioni acquose di KMnO_4 sono termodinamicamente instabili a causa della reazione:



- ✓ tale reazione di decomposizione è lenta in assenza di agenti catalizzatori quali MnO_2 , Mn^{2+} , luce, calore, acidi e basi.
- ✓ **preparazione di una soluzione stabile di KMnO_4**
- ✓ L'acqua distillata per la preparazione delle soluzioni deve essere il più possibile esente da impurezze organiche.
- ✓ si scioglie in acqua distillata, e si fa bollire per un'ora (per accelerare la reazione tra MnO_4^- e le impurezze organiche)
- ✓ si filtra attraverso un filtro di vetro (non carta filtrante: materia organica!), per rimuovere il MnO_2
- ✓ si conserva in bottiglia di vetro scuro

STANDARDIZZAZIONE DI KMnO_4

Titolazione con ossalato di sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) come standard primario, secondo la reazione:



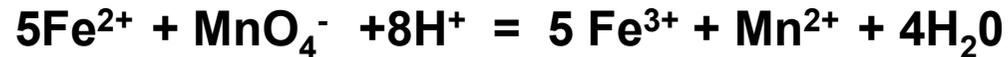
tale reazione è lenta anche ad alta temperatura, ma è catalizzata dagli ioni Mn (II)

All'inizio della titolazione, anche ad alta T, sono necessari diversi secondi perché scompaia la colorazione del permanganato, ma all'aumentare della Mn^{2+} , la reazione diventa più veloce (autocatalisi).

Pertanto la titolazione va fatta lentamente, sotto agitazione e ad alta T (60-80 °C)

TITOLAZIONE DEL Fe^{2+} CON PERMANGANATO

❖ La reazione di titolazione (redox asimmetrica) è la seguente:



❖ la soluzione di Fe(II) , acidificata con H_2SO_4 , viene titolata direttamente fino al *P.F.*

❖ il viraggio è più netto in presenza di un po' di H_3PO_4 all' 85%, che forma un complesso incolore con Fe(III) :

❖ in assenza di H_3PO_4 il viraggio è da giallo a rosa sporco

❖ in presenza di H_3PO_4 il viraggio è da incolore a rosa

Applicazioni: determinazione del ferro in un minerale
(ematite, magnetite, limonite)

❖ dissoluzione del campione (in HCl a caldo): si ottiene Fe(III)

❖ riduzione di Fe(III) a Fe(II) (es. con riducente SnCl_2)

❖ titolazione di Fe(II) con permanganato (possibile interferenza dello ione Cl^- , che in presenza di Fe(II) viene ossidato dal permanganato)

PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE 0.02 M DI KMnO_4

- **Preparare 2 L di soluzione 0.02 M di KMnO_4 (per 4 gruppi) (pesare nelle bilance tecniche)**
- **Portare quasi all'ebollizione la soluzione e mantenerla per circa 1 ora appena al di sotto della temperatura di ebollizione**
- **Filtrare attraverso il crogiolo filtrante di vetro in una beuta da vuoto**
- **Versare il filtrato in una bottiglia scura con tappo smerigliato e sgrassata con miscela cromica (oppure lavate con una piccola aliquota della soluzione di KMnO_4)**
- **Conservare al buio**
- **Se con il tempo si forma deposito di biossido di manganese, filtrare e standardizzare di nuovo**
- **In ogni caso standardizzare nuovamente ogni 2-3 settimane**
- **Non lasciare la soluzione di KMnO_4 in buretta più del necessario: si può avere la decomposizione a MnO_2 . Il biossido di manganese formato può essere eliminato lavando la buretta o altri recipienti di vetro con una soluzione calda preparata sciogliendo 1-2 g di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in H_2SO_4 6M (o 1 : 3) oppure con HCl conc. caldo**

Standardizzazione della soluzione 0.02 M di KMnO_4

- Seccare 1 g di ossalato di sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) per un'ora a 110°C e raffreddare in essiccatore. Pesare 0.25 - 0.30 g di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (precisione 0.1 mg-bilance analitiche)
- Sciogliere l'ossalato di sodio in beuta da 250 mL con ca. 60 mL di acqua
- Aggiungere 15 mL di acido solforico diluito 1:8 (acido esente da sostanza riducenti; può essere conveniente farlo bollire in precedenza per 10-15 min)
- Riscaldare a $80\text{-}90^\circ\text{C}$
- Titolare lentamente e agitando bene. Fra una aggiunta e l'altra aspettare che la soluzione decolori perfettamente.
- *Se l'aggiunta di KMnO_4 è troppo rapida, si forma oltre a Mn^{2+} un po' di MnO_2 e la soluzione assume un colore bruno chiaro. Questo non è un inconveniente grave se in soluzione c'è ancora ossalato sufficiente per ridurre MnO_2 a Mn^{2+} ; basta non aggiungere KMnO_4 finché la soluzione non schiarisce; al punto di equivalenza non deve invece esserci MnO_2 .*

Standardizzazione della soluzione 0.02 M di KMnO_4

- Se la temperatura scende sotto i 60 °C, riscaldare ancora;
- Il punto finale è dato dalla comparsa del primo colore rosa pallido persistente per ca. 30 s
- Eventualmente eseguire una correzione per l'eccesso di permanganato necessario ad impartire alla soluzione la colorazione rosa, mediante una prova in bianco titolando un uguale volume di acqua e acido solforico.
- Ripetere la titolazione almeno 3 volte.
- Calcolare il titolo della soluzione di permanganato, come media dei dati ottenuti dai gruppi di studenti che ha utilizzato la stessa soluzione di permanganato e valutare i limiti dell'intervallo di fiducia della media al 95%

Determinazione volumetrica del Fe^{2+}

- ❖ Portare il campione a volume in matraccio da 100 mL e omogeneizzare;
- ❖ Prelevare per l'analisi 20 o 25 mL di soluzione e introdurla in una beuta da 250 mL
- ❖ Aggiungere 5 mL di acido fosforico all' 85%;
- ❖ Titolare fino a comparsa di una colorazione rosa persistente con le stesse modalità viste per la standardizzazione di KMnO_4 ;
- ❖ Ripetere la titolazione almeno 3 volte
- ❖ Calcolare il contenuto di Fe nel campione (in g).