

Analisi volumetrica per ossidazione e riduzione

L'analisi volumetrica per ossidazione e riduzione si fonda su reazioni in cui elettroni vengono trasferiti da un atomo, uno ione od una molecola ad un altro. L'*ossidazione* è il processo in cui un atomo, uno ione od una molecola perde uno o più elettroni mentre la *riduzione* consiste nell'acquisto di uno o più elettroni da parte di un atomo, uno ione o una molecola.

L'agente ossidante viene ridotto acquistando elettroni e diminuendo il numero di ossidazione, mentre l'agente riducente viene ossidato perdendo elettroni ed aumentando in numero di ossidazione.

L'agente ossidante ($Oss. + e^- \rightarrow Rid.$) è quindi un *accettatore di elettroni*, mentre l'agente riducente ($Rid. \rightarrow Oss. + e^-$) ne è un *donatore*.

I due processi sono interdipendenti in quanto ovviamente non si può avere un'ossidazione se nello stesso tempo non si ha una riduzione.

Permanganometria

Il permanganato di potassio è uno degli agenti ossidanti di più largo impiego.

In soluzione acida (per acido solforico) è un ossidante molto energico.

Esso viene ridotto acquistando 5 elettroni e diminuendo così il numero di ossidazione da 7 a 2 ($Mn^{+7} + 5 e^- \rightarrow Mn^{+2}$).

Pertanto la quantità di $KMnO_4$ necessaria per preparare una soluzione normale N/1 sarà uguale a:

$$\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158,030}{5} = \mathbf{31,606 \text{ g.}}$$

la soluzione **N/10**, che è quella più adoperata, contiene una quantità di reattivo uguale al decimo della soluzione normale, cioè a g. 3,1606 per litro.

Preparazione della soluzione N/10 di $KMnO_4$

Si pensano all'incirca g.3,2 di $KMnO_4$, si fanno sciogliere in un litro di H_2O *dist.* e si lascia riposare una settimana, onde ossidare le sostanze organiche eventualmente presenti nell'acqua; dopo si filtra attraverso lana di vetro e quindi si procede alla titolazione della soluzione per comparazione con una soluzione N/10 di acido ossalico.

A tal uopo si prendono con una pipetta ml 20 di acido ossalico N/10 ⁽¹⁾, si mettono in un bicchiere, si aggiungono ml 10 di H_2SO_4 diluito (1 parte di acido conc. e 4 parti di acqua), si scalda leggermente e si lascia cadere da una buretta il $KMnO_4$ sino a colorazione rosea persistente, sino cioè a che l'acido ossalico presente è stato tutto ossidato:



⁽¹⁾ soluzione preparata sciogliendo in un litro di acqua g.6,3034 di acido ossalico cristallizzato puro $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$.

Si supponga, ad esempio, che a ml 10 di acido ossalico N/10 corrispondano ml 7,5 di soluzione di permanganato di potassio, è evidente che a ml 7,5 di KMnO_4 dovranno venire aggiunti ml 2,5 ($10 - 7,5$) di H_2O perché le due soluzioni si corrispondano volume a volume.

Per conseguenza per preparare ml 1000 di soluzione N/10 di KMnO_4 si misurano esattamente ml 750 della soluzione primitiva di KMnO_4 e si portano a volume di ml 1000 aggiungendo acqua dist..

La soluzione così ottenuta si controlla con la soluzione N/10 di acido ossalico, finché la soluzione di KMnO_4 corrisponderà volume a volume con la soluzione dell'acido.

Controllo del titolo della soluzione di KMnO_4 0,1 N con ossalato sodico

$$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \Rightarrow p.e. = \frac{134,014}{2} = 67$$

L'ossalato sodico è una delle migliori sostanze madri riducenti, in quanto è facile ottenerlo allo stato puro e anidro.

Tracce di umidità, normalmente presenti vengono eliminati per essiccamento in stufa a 100°C .

Si introducono pertanto 5 g di sale in un pesa filtri e si tengono per 2 ore in stufa a 110°C ; quindi si fa raffreddare e si conserva in essiccatore.

Per il controllo del titolo della soluzione di KMnO_4 ~0,1 N, si pesano in un vetrino d'orologio da 0,15 a 0,25 g di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, si pongono in becker si diluisce a circa ml 200 e si aggiungono ml 20 di H_2SO_4 (1:4).

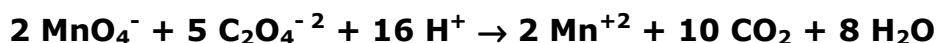
Si riscalda la soluzione fino a circa 60°C e quindi si titola con il permanganato di potassio .

Durante la titolazione il liquido va continuamente agitato.

Man mano che la reazione si avvia alla fine, le gocce di KMnO_4 stentano sempre più decolorarsi, la titolazione ha termine, quando la colorazione rimane rosa per almeno 30 secondi.

Il controllo del titolo viene ripetuto partendo da quantità diverse di ossalato sodico.

Reazione in ambiente acido:



Ad esempio:

Na₂C₂O₄ ⇒ g 0,2157 → KMnO₄ ⇒ ml 31,60 1°titolazione

Na₂C₂O₄ ⇒ g 0,1815 → KMnO₄ ⇒ ml 26,55 2°titolazione

Na₂C₂O₄ ⇒ g 0,2743 → KMnO₄ ⇒ ml 40,30 3°titolazione

Il titolo viene facilmente calcolato:

$$\frac{0,2157}{67} = \frac{N * 31,60}{1000} = \mathbf{0,1019 N_1}$$

$$\frac{0,1815}{67} = \frac{N * 26,55}{1000} = \mathbf{0,1020 N_2}$$

$$\frac{0,2743}{67} = \frac{N * 40,30}{1000} = \mathbf{0,1016 N_3}$$

Facendo la media, la soluzione di KMnO₄ risulta **0,1018 N**

Indicatori di ossido-riduzione

Sono coloranti organici che possono essere ossidati o ridotti reversibilmente e che cambiano colore nel passare da uno stato di ossidazione all'altro.

La scelta dell'indicatore va regolata in modo che il viraggio avvenga quando praticamente tutta la sostanza da determinare sia stata, a secondo dei casi, ossidata o ridotta.

Per le ossidazioni con KMnO_4 N/10 non viene usato un indicatore, poiché l'intenso colore viola dello ione MnO_4^- è sufficiente a rilevare anche un minimo eccesso.