Oggi, nel mio laboratorio qui alla Roche, avrei effettuato la titolazione con l'assorbimento atomico, ma allora nell'agosto del 1966 non sapevo neanche esistesse un simile strumento All'ITIS Luigi di Savoia di Chieti a mala pena c'era uno spettrofotometro Beckman e un Gas Cromatografo che noi non abbiamo mai usato. Al V anno si faceva qualche titolazione acido base con il voltmetro, ma tutto il resto si faceva in modo tradizionale, buretta e reattivi per titolare le sostanze da ricercare. Poche cose ma fatte bene diceva il mio professore di chimica, forse perchè neanche lui era in grado di usare quei 2 strumenti messi li sotto una cappa là 3° piano. Sapessi che fregatura perchè all'esame di stato mi hanno dato da fare, come prova d'esame, una titolazione del FERRO col classico metodo Zimmerman. Senza scoraggiarmi ho incominciato la mia analisi con calma terminandola in 4 ore e dato che ho preso un bel voto, il quantitativo di ferro trovato doveva essere stato molto vicino al valore teorico della sostanza datami da analizzare. La sostanza era una quantità di roccia del peso di una decina digrammi, da macinare accuratamente in un mortaio ceramico bianco stando attento a non fare schizzare la polvere dappertutto. Dovete sapere che le rocce contengono Ferro sotto forma di ematite Fe_2O_3, magnetite Fe_3O_4 e limonite $2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$. Per la determinazione del ferro ho dovuto procede secondo le classiche 4 fasi fasi: 1) Macinazione finissima del campione; 2) Dissoluzione del campione; 3) Riduzione del ferro trivalente (III) a ferro bivalente (II) e 4) titolazione del ferro bivalente ottenuto (II) con opportuno un ossidante mediante indicatore.

1) Dissoluzione del campione

Si pesa esattamente una quantità di polvere macinata, conservando l'altra per un'altra eventuale titolazione. Occhio che se si sbaglia a titolare il tutto va a "puttane" e bisogna ripetere tutto d'accapo. Abitualmente le rocce vengono portate in soluzione con acido cloridrico concentrato e a caldo. La velocità di dissoluzione è incrementata dalla presenza di una piccola quantità di stagno bivalente (II) sotto forma di $SnCl_2$ che agisce da riducente nei confronti del ferro trivalente (III) rimuovendo dalla superficie del campione di roccia il ferro (III) scarsamente solubile e quindi aumentando la superficie di contatto tra campione e acido cloridrico. La tendenza da parte sia del ferro bivalente (II) che del ferro trivalente (III) a formare complessi con il cloro rende l'acido cloridrico preferito rispetto all'acido solforico e all'acido nitrico per la solubilizzazione del campione. Le rocce contenenti silicati non vengono completamente disciolte dall'acido cloridrico e la dissoluzione incompleta ci viene indicata da un residuo scuro che rimane presente anche dopo un trattamento prolungato con l'acido.La presenza di un residuo bianco che non influisce sulla titolazione è indicativo della dissoluzione completa della parte della roccia contenente composti del ferro.

2) Riduzione del ferro (III) a ferro (II)

Prima di procedere alla titolazione è necessario che tutto il ferro, gran parte del quale è presente come ferro (III) sia ridotto a ferro (II). La presenza di cloruro di stagno (II) fa avvenire la reazione:

$$Sn^{2+} + 2\ Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ Fe^{2+}$$

Poiché lo ione Sn^{2+} viene ossidato dal permanganato di potassio in ambiente acido a Sn^{4+} secondo la reazione:

$$5\ Sn^{2+} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightarrow 5\ Sn^{4+} + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

è necessario rimuovere l'eccesso di Sn^{2+} aggiungendo cloruro di mercurio (II) che reagisce con esso secondo la reazione:

$$Sn^{2+} + 2\ HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + Sn^{4+} + 2\ Cl^-$$

3) **Titolazione del ferro (II) con un ossidante**

La presenza di ferro (II) nella miscela di reazione induce l'ossidazione del cloruro da parte del cloruro da parte del permanganato; tuttavia tale reazione parassita in condizioni ordinarie non procede con una velocità tale da essere fonte di errore. Se tale reazione non è controllata, si possono verificare errori consistenti. Al fine di evitare tale reazione parassita si può intervenire con il reattivo di Zimmermann-Reinhardt che contiene manganese (II) in una soluzione abbastanza concentrata di acido solforico e acido fosforico. Si ritiene che l'ossidazione degli ioni cloruro durante la titolazione coinvolga la reazione tra tali ioni e il manganese (III) che si forma quale intermedio durante la riduzione del permanganato ad opera del ferro (II). La presenza di manganese (II) inibisce la formazione di cloro a causa della diminuzione del potenziale della coppia Mn(III)/Mn(II). Lo ione fosfato inoltre esercita a sua volta un effetto simile formando complessi stabili del manganese (III) ed inoltre reagisce con il ferro (III) per formare complessi incolori in modo tale che il colore giallo dei complessi ferro (II)/ cloro non interferiscano con il punto finale. La reazione tra permanganato e ferro (II) che avviene è la seguente:

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

Il permanganato va aggiunto fino a portarsi in prossimità del punto equivalente. **La soluzione viene lasciata riposare fin quando il colore violetto, tipico del permanganato, scompare**; il fenomeno avviene in 30-45 s. Se il colore non scompare significa che il permanganato aggiunto è troppo e quindi bisogna ripetere la titolazione aggiungendo una quantità minore di permanganato. La soluzione viene scaldata fino a 55-60 °C aggiungendo lentamente qualche goccia di permanganato evitando l'aggiunta di altre gocce di permanganato fin quando la soluzione non diventa incolore. Quando la colorazione persiste per circa 30 secondi si è giunti

al punto finale. Onde poter effettuare una analisi quantitativa dovremmo essere certi di aver percepito con un certo grado di attendibilità il punto finale della titolazione essendo in grado di percepire con elevata sensibilità la presenza della colorazione violetta. Onde minimizzare l'errore si procede alla titolazione del bianco. Quest'ultima viene effettuata con il solo solvente per stimare l'eccesso di permanganato necessario per osservare la variazione di colore. Il punto finale della titolazione viene quindi corretto sottraendo al volume di titolante.