Dosaggi.

1. Acqua ossigenata (1).

Reattivi

KMnO₄ soluzione a titolo noto (0,1... N); H₂SO₄ soluzione 1:5 (trattato a caldo con KMnO₄ diluito fino a colorazione persistente rosa pallido)

Reazione

$$2\;MnO_4{}^-\;+\;6\;H^+\;+\;5\;H_2O_2\;\;\rightleftarrows\;\;2\;Mn^{2+}\;+\;5\;O_2\;+\;8\;H_2O$$

Calcolo
$$\frac{ml_{\,K\,M\,n\,\,O_{4}}\cdot\,N_{\,K\,M\,n\,\,O_{4}}\cdot10\,\cdot\,17,\!01\,\cdot\,100}{1000\,\cdot\,V}\,=\,H_{2}O_{2}\,\%\,\,(p/v)$$

oppure:

$$\frac{ml_{KMn\,O_4} \cdot N_{KMn\,O_4} \cdot 10 \cdot 5,6}{V} = \text{volumi di } O_2$$

Procedimento

Si preleva un esatto volume « V » (in ml) del prodotto commerciale (2) tale che, dopo diluizione, in matraccio tarato da 250 ml, dia una soluzione di concentrazione dell'ordine dello 0,3% in vol. (circa 1 volume di O2). In beuta da 300 ml si prelevano 25 ml di questa soluzione aggiungendo 150 :-÷200 ml di acqua e 20 ml di H₂SO₄ (1 : 5). Si titola, agitando, con la soluzione standard di KMnO4 fino a rosa persistente per almeno 30 secondi.

(1) L'acqua ossigenata può comportarsi, in ambiente acido, da ossidante verso sostanze riducenti (es.: Fe²⁺, J⁻, Sn²⁺) secondo la reazione:

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e \rightleftharpoons 2 H_2O$$
 $E_0 = +1.77 V$

Tale potere ossidante diminuisce con l'aumentare del pH. Infatti, l'H2O2 presenta deboli proprietà acide per cui in acqua si ha l'equilibrio:

$$H_2O_2 \implies H^+ + HO_2^- \qquad K = 2,4 \cdot 10^{-12}$$

questo, in ambiente alcalino, è spostato verso la formazione di HO2-, che può reagire secondo

$$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3 OH$$
 $E_0 = + 0.88 \text{ V}$

Ne risulta che le proprietà ossidanti dell'H2O2 sono più spiccate in ambiente acido che non in ambiente alcalino. L'H₂O₂, inoltre, può comportarsi da riducente verso sistemi ossidanti, se-

$$H_2O_2 \implies 2 H^+ + O_2 + 2 e$$
 $E_0 = + 0,682 V$

Il dosaggio dell'H2O2 può essere pertanto effettuato utilizzando le proprietà ossidanti verso sistemi di modesto potenziale di ossidazione (es.: $J_3-/3J^-$) (v. pag. 236) o le proprietà riducenti verso sistemi ad elevato potenziale di ossidazione (es.: MnO_4-/Mn^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+}). In questo ultimo caso, bisogna tener conto che, se la soluzione di H₂O₂ è stata stabilizzata con sostanze riducenti (es.: urea ed altre sostanze organiche), queste costituiscono interferenza nel dosaggio con soluzioni di KMnO₄ o di Ce⁴⁺. In ogni caso, il peso equivalente dell'H₂O₂ è uguale ad H₂O₂/2 = del resto, un equivalente di H₂O₂ corrisponde a 5,6 litri di O₂ (a condizioni normali).

(2) L'acqua ossigenata è un prodotto di notevole importanza farmaceutica ed industriale; il valore commerciale è indicato dal «titolo» che rappresenta il contenuto di prodotto attivo,

che può essere espresso in:

a) Volumi: volumi di ossigeno (a 0 °C e a 760 mm Hg) ottenibili dalla decomposizione dell'H₂O₂ presente in un volume unitario del prodotto commerciale; b) % in volume: grammi di H₂O₂ in 100 ml di soluzione.

Ricordando che il peso molecolare dell'H2O2 è 34,02 e che dalla decomposizione di una mole $(H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 \ O_2)$ si ottengono 11,2 litri di O_2 (a condizioni normali), il titolo in volumi $(11202) \rightarrow 1120 + 1/2 \cdot 02)$ si ottengono 11,2 iuri ur 02 (a condizioni norman), ii utolo in volumi può essere trasformato in % in volume moltiplicandolo per il valore del rapporto 3,402/11,2 = 0,3038; viceversa, i « volumi » sono ricavabili moltiplicando il % in volume per il valore del rapporto 11,2/3,402 = 3,292.

Le soluzioni piuttosto concentrate di H₂O₂ sono poco stabili e la loro stabilizzazione è ottenuta per aggiunta di acidi (es.: acetico, fosforico, solforico) oppure di alcool, acetanilide, urea, stannato di sodio, fosfati o polifosfati; esse possono contenere anche acido ossalico aggiunto a scopo di frode. Le soluzioni concentrate di H₂O₂ vanno conservate in recipienti di politene o di vetro internamente paraffinato, perchè le piccole rugosità del vetro comune possono catalizzare