

MANGANESE AL PERSOLFATO

Il manganese è presente negli acciai in percentuale compresa 0,1 - 0,8 % , in relazione alle sue proprietà deossidanti. In percentuale > di 1% può già considerarsi come elemento di lega. L'attacco con acido lo solubilizza completamente come ione Mn^{+2} .

PRINCIPIO.

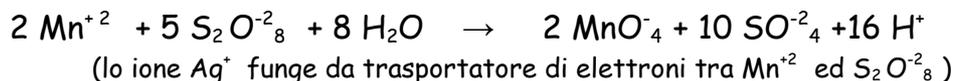
La soluzione dell'acciaio viene trattata a caldo con persolfato in presenza di ioni Ag^+ , che catalizzano l'ossidazione del manganese ad MnO_4^- . Quest'ultimo viene quindi titolato con una soluzione di arsenito.

Si hanno le seguenti reazioni principali:

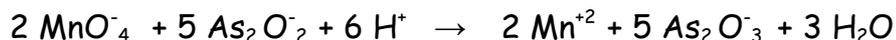
1) attacco:



2) ossidazione:



3) titolazione:



Quest'ultima reazione non ha un decorso del tutto quantitativo e presenta un punto di viraggio piuttosto incerto, per cui la precisione dei risultati è affidata in buona parte alla valutazione soggettiva dell'operatore. Un'ulteriore complicazione deriva dal fatto che la colorazione rosa del permanganato, al punto di viraggio, ha una certa tendenza a ricomparire. Ciò è causato dalla riossidazione del Mn^{+2} ad opera del persolfato e dello ione argento, ancora presenti in soluzione. A questo inconveniente si rimedia facilmente, precipitando l'argento come $AgCl$, in modo che, eliminato il catalizzatore, la suddetta riossidazione non ha più luogo. Gli altri inconvenienti si eliminano in buona parte, conducendo contemporaneamente una prova con acciaio a titolo noto in manganese. Le due titolazioni, sull'acciaio noto e su quello in esame, dovranno essere condotte sino all'ottenimento di una colorazione giallo - verdognola che insorge quando il colore rosa del permanganato sta per scomparire. Non è richiesta l'esatta valutazione del colore, in senso assoluto al punto di viraggio, ma è della massima importanza che la colorazione ottenuta nelle due titolazioni, sia rigorosamente la stessa.

REATTIVI

Acido nitrico, densità 1,2

Ammonio persolfato, cristallino

Argento nitrato, soluzione 0,1 N

Sodio cloruro, soluzione 0,1 N

Sodio metaarsenito, soluzione circa 0,1 N

PROCEDIMENTO

1. **Attacco.** Si attaccano da 0,2 a 0,4 g di acciaio, a seconda del contenuto in manganese (che comunque non deve superare l'1,5%), con 20 ml di acido nitrico, operando in matraccio da 250 ml coperto da imbutino. Quando la reazione tende a cessare si scalda dolcemente sino a completa eliminazione dei vapori nitrosi (SOTTO CAPPÀ !)
2. **Ossidazione.** Si aggiungono 10 ml di soluzione di AgNO_3 e si porta ad ebollizione. Si raffredda a 70° e si aggiungono 2 g di persolfato di ammonio, mantenendo sempre la temperatura su questo valore, sino a che tutto il manganese non sia stato ossidato (normalmente la colorazione viola si sviluppa completamente dopo 10-15'), dopodichè si raffredda a temperatura ambiente.
3. **Titolazione.** La soluzione viene ora addizionata con 10 ml di NaCl 0,1 N, in modo da precipitare il catalizzatore. È bene evitare un eccesso, anche piccolo, di questo reattivo, poiché, a causa dell'ambiente acido, esso potrebbe esplicare una azione riducente sul permanganato (HCl). Si titola quindi con soluzione di arsenito, sino a comparsa della colorazione giallognola.
Parallelamente si conduce la prova sull'acciaio campione, titolando sino ad ottenere la stessa colorazione.

CALCOLI.

Ammettendo che esista proporzionalità diretta tra i volumi V_x e V_n di arsenito consumati nelle due prove, ed i corrispondenti tenori in manganese T_x e T_n , a parità di acciaio pesato, si avrà:

$$\frac{V_x}{V_n} = \frac{T_x}{T_n}$$

Poiché normalmente non si pesano mai quantità identiche di acciaio, si dovrà tener conto anche delle pesate G_x e G_n :

$$\frac{V_x / G_x}{V_n / G_n} = \frac{T_x}{T_n}$$

da cui:

$$T_{x_} = T_n \cdot \frac{V_x}{V_n} \cdot \frac{G_n}{G_x}$$