

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

LORIS BUSULINI, FIORENZA TODESCHINI, GIOVANNA TRINCAS

## Osservazioni preliminari, mediante nichel 63, sul comportamento polarografico dei complessi nichel(II)-cianuro

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.6, p. 648–652.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_34\\_6\\_648\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_6_648_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

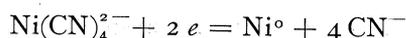
<http://www.bdim.eu/>

**Chimica.** — *Osservazioni preliminari, mediante nichel 63, sul comportamento polarografico dei complessi nichel(II)-cianuro* (\*). Nota di LORIS BUSULINI, FIORENZA TODESCHINI e GIOVANNA TRINCAS, presentata (\*\*) dal Corrisp. G. SEMERANO.

Numerosi Autori hanno osservato come, in ambiente cianidrico, il nichel bivalente dia luogo a formazione di un gradino di riduzione a circa  $-1,45$  V (v. E.C.S.).

La natura di questo gradino non è stata però finora definitivamente chiarita e le conclusioni cui sono giunti i vari ricercatori sono diverse e spesso contrastanti.

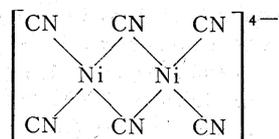
Infatti, mentre Emelianova[1] e successivamente Caglioti, Sartori e Silvestroni[2] ritengono che il processo di riduzione osservato conduca alla formazione dello ione complesso  $\text{Ni}(\text{CN})_3^{2-}$  in cui il nichel è monovalente, Hume e Kolthoff[3] sostengono che il gradino osservato a  $-1,45$  V corrisponde alla reazione elettrodica:



in cui il  $\text{Ni}^{\text{II}}$  si ridurrebbe direttamente all'elettrodo fino allo stato elementare. Inoltre, secondo Caglioti e coll., la riduzione completa si verificherebbe solo a valori di potenziale più negativi e sarebbe mascherata dal processo di scarica dell'elettrolita supporto.

Essendo le due tesi profondamente contrastanti, Caglioti e coll.[4], hanno riesaminato in un successivo lavoro i dati ottenuti, riconfermando il loro punto di vista che il  $\text{Ni}^{\text{II}}$  non si riduca direttamente alla forma elementare secondo il meccanismo proposto da Hume e Kolthoff; pur escludendo la formazione del complesso  $\text{Ni}(\text{CN})_3^{2-}$ , ammettono la possibilità che nel prodotto di riduzione il nichel sia presente sotto una non meglio specificata forma di valenza inferiore.

Secondo questi A.A. ciò sarebbe suffragato dalla circostanza che le soluzioni di  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  ridotte con amalgama di potassio, risultano diamagnetiche; si formerebbe pertanto un complesso del tipo



caratterizzato da una compensazione degli spin dei due atomi di nichel monovalente o da una mesomeria tra  $\text{Ni}^0$  ed  $\text{Ni}^{2+}$ .

(\*) Centro Nazionale di Chimica delle Radiazioni e dei Radioelementi di Bologna e Istituto Chimico Fisico dell'Università di Padova e Centro di Polarografia del C.N.R.

(\*\*) Nella seduta del 13 giugno 1963.

Più recentemente ancora, A. Rius e coll. [5], affrontando lo stesso problema su scala macroscopica, hanno sostanzialmente negato la possibilità che il processo conduca direttamente a formazione di  $\text{Ni}^0$ , pur ammettendo la possibilità di formazione di  $\text{Ni}^0$  a seguito di reazioni secondarie.

Essendo quindi la discussione ancora aperta, si è pensato di utilizzare  $\text{Ni}^{\text{II}}$  marcato con Ni-63 in modo da poter seguire, attraverso misure di radioattività, il decorso della reazione di riduzione catodica.

Ciò è realizzabile sulla base di un precedente lavoro [6] in cui si era dimostrato come sia possibile sostituire le curve corrente/tensione con le corrispondenti curve radioattività/tensione, purché il processo elettrodico conduca ad un deposito allo stato elementare.

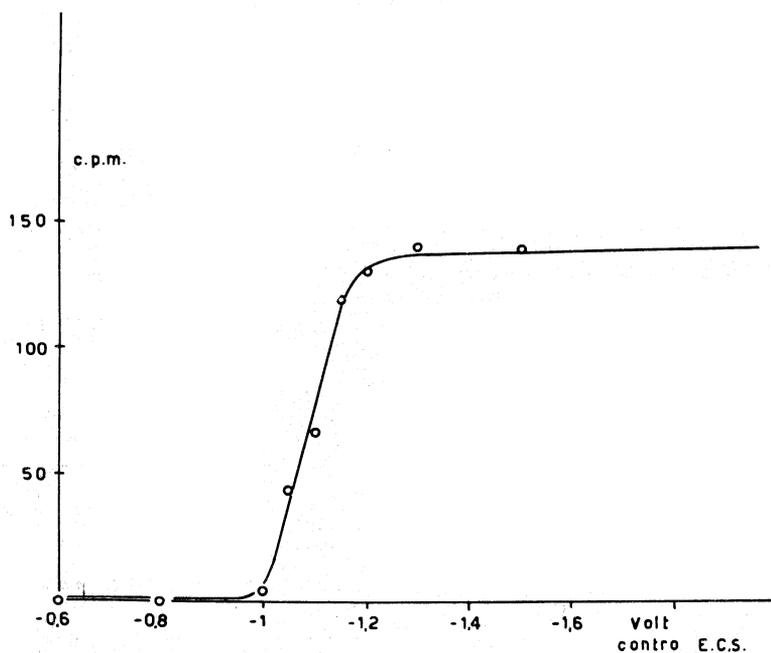


Fig. 1 a. - Curva attività/tensione di una soluzione di  $\text{NiCl}_2 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  marcata con Ni-63 in  $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ .

A questo scopo si usa una cella tipo Heyrovsky opportunamente modificata, nella quale è possibile raccogliere sotto strato inerte di tetracloruro di carbonio il mercurio fluato ai diversi valori di potenziale. In tal modo, dopo avere sottoposto ad elettrolisi, ai vari valori di potenziale e per la durata di mezz'ora, le soluzioni di nichel marcate, il mercurio fluato dal capillare viene raccolto e sbattuto a caldo con acido cloridrico 0,1 N per circa 4 ore, allo scopo di estrarre il nichel eventualmente depositato. Le soluzioni così ottenute vengono portate a volume ed una frazione nota di ciascuna di esse viene evaporata su apposito portacampione di plastica e portata a conteggio.

Seguendo tale procedura, è possibile così costruire curve radioattività/tensione e confrontarle con le corrispondenti corrente/tensione.

I conteggi sono stati eseguiti mediante uso di un contatore *gas flowing* della Tracerlab, avente una finestra pari a 125 microgrammi/cm<sup>2</sup>. L'uso di tale apparecchio è risultato necessario sia per la bassa radioattività specifica delle soluzioni di nichel sottoposte ad elettrolisi, sia perché l'isotopo 63 emette adiazioni  $\beta$  aventi un'energia di soli 65 kev.

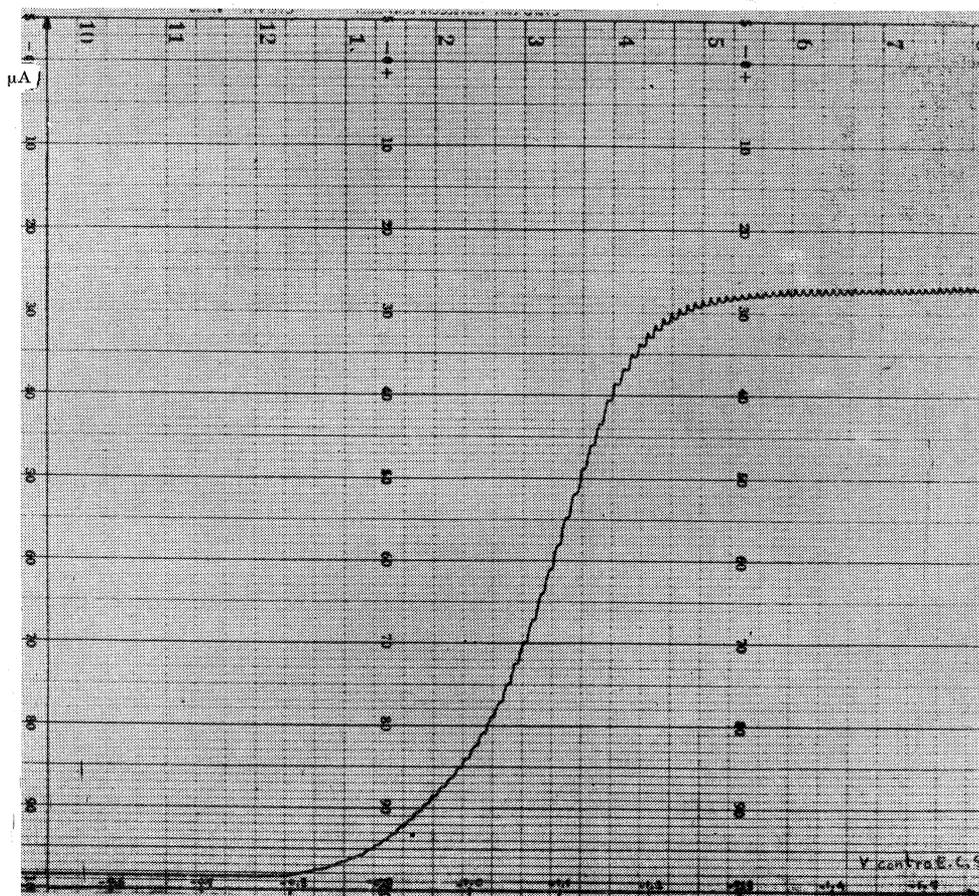


Fig. 1 b. - Curva intensità/tensione di una soluzione di  $\text{NiCl}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  marcata con Ni-63 in KCl 0,1 M.

I risultati ottenuti si possono osservare in fig. 1 e 2. In fig. 1 a) è riportata la curva attività/tensione di una soluzione di  $\text{NiCl}_2 \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ M}$  marcata con Ni-63, in KCl 0,1 M; in fig. 1 b) è riportato, a scopo di confronto, il polarogramma corrispondente.

L'equivalenza tra la forma delle due curve e l'uguaglianza, entro i limiti di errore sperimentale, dei valori di  $E_{1/2}$ , dimostrano che, essendo il processo dovuto alla riduzione diretta del  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ , esso è osservabile sia polarograficamente che radiochimicamente.

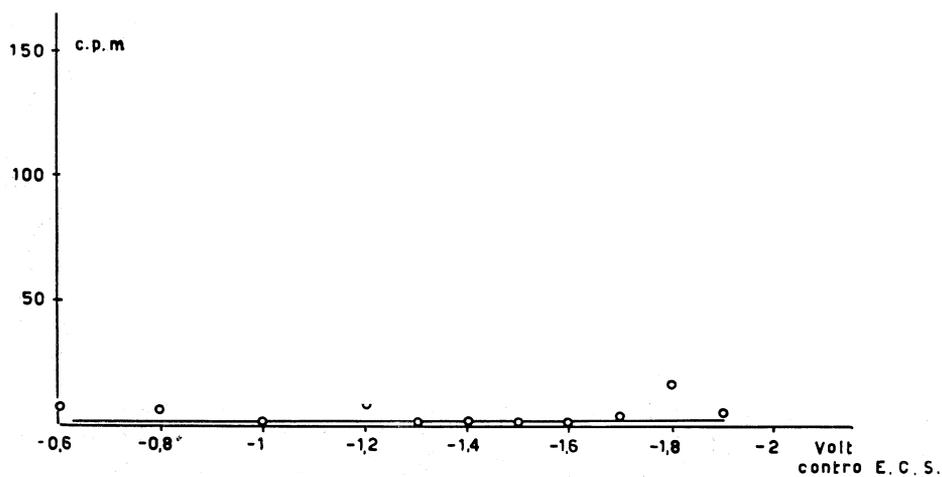


Fig. 2 a. - Curva attività/tensione di una soluzione di  $\text{NiCl}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  marcata con Ni-63 in  $\text{KCl} \ 0,1 \text{ M}$  e  $\text{KCN} \ 0,1 \text{ M}$ .

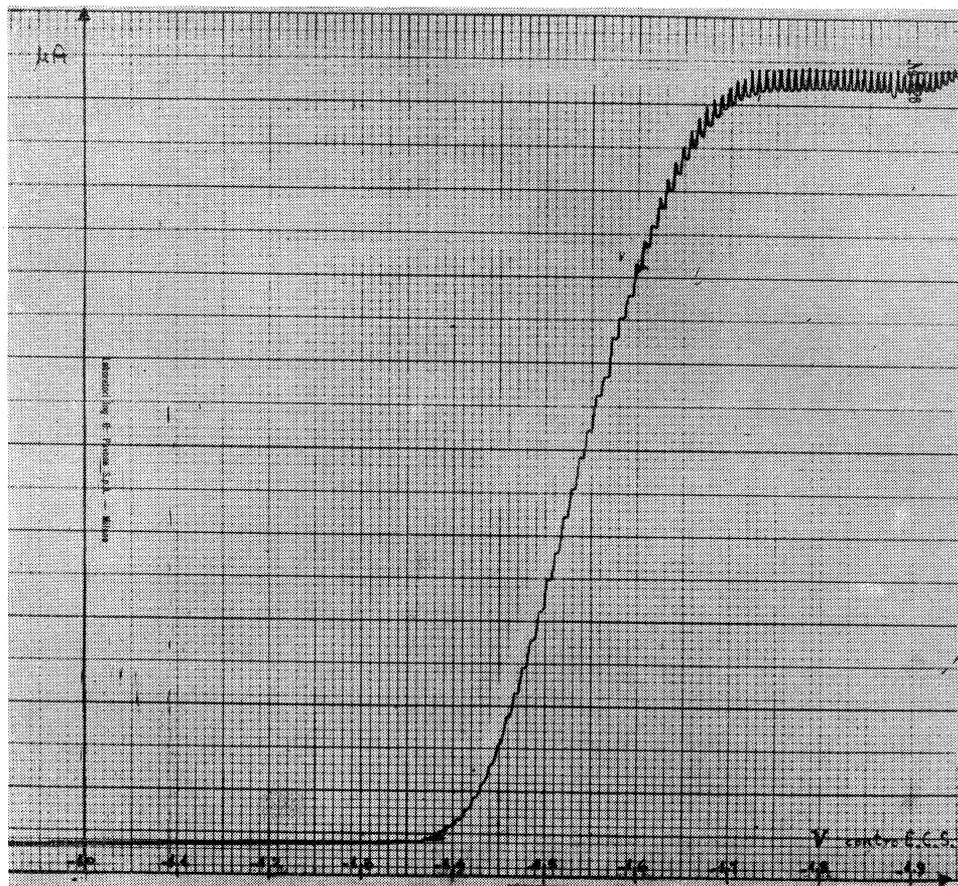


Fig. 2 b. - Curva intensità/tensione di una soluzione di  $\text{NiCl}_2 \ 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  marcata con Ni-63 in  $\text{KCl} \ 0,1 \text{ M}$  e  $\text{KCN} \ 0,1 \text{ M}$ .

In seguito è stata fatta un'altra serie di elettrodeposizioni da soluzioni contenenti  $\text{NiCl}_2$  marcato con Ni-63 in KCl 0,1 M e in presenza di cianuro di potassio.

In fig. 2 a) è riportata la curva attività/tensione di una soluzione di  $\text{NiCl}_2$   $5 \times 10^{-3}$  M marcata con Ni-63 in KCl 0,1 M e KCN 0,1 M; in fig. 2 b) è riportato, a scopo di confronto, il polarogramma corrispondente.

Come si può notare, mentre al polarografo si osserva un gradino caratterizzato da un  $E_{1/2} = -1,54$  V v. E.C.S. (valore spostato verso potenziali più negativi, rispetto a quello citato in precedenza, per il diverso rapporto di concentrazione  $\text{Ni}^{++}/\text{CN}^-$ ), nel caso della elettrodeposizione di soluzioni marcate con Ni-63 non si rileva corrispondentemente nessuna radioattività.

Questo porterebbe perciò ad escludere che il gradino osservato corrisponda ad una riduzione diretta ad elemento del  $\text{Ni}^{++}$  complessato con  $\text{CN}^-$ , secondo quanto è invece richiesto dal meccanismo proposto da Hume e Kolthoff.

I risultati ottenuti ci incoraggiano a proseguire nella ricerca intrapresa, in quanto dovrebbe essere possibile, migliorando le condizioni sperimentali e utilizzando la tecnica da noi usata, chiarire il meccanismo di riduzione di soluzioni di  $\text{Ni}^{2+}$  in ambiente cianidrico. Esperienze in questo senso sono in corso di attuazione.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] N. V. EMELIANOVA, « Rec. trav. chim. », 44, 529 (1925).
- [2] V. CAGLIOTI, G. SARTORI, P. SILVESTRONI, « Atti Acc. Lincei », 3, 448 (1947).
- [3] D. H. HUME e I. M. KOLTHOFF, « J. Am. Chem. Soc. », 72, 4423 (1950).
- [4] V. CAGLIOTI, G. SARTORI, P. SILVESTRONI, « Atti Acc. Lincei », 12, 486 (1952).
- [5] A. RIUS, J. LLOPIS y A. SANCHES-ROBLES, « Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química », Serie B - Química - Tomo LII (B) p. 177, 3 (marzo 1956).
- [6] L. BUSULINI, F. SPALLETTI, « Ric. Sci. », 33 (II-A), 100-106 (1963).