
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ANITA FURLANI, ANNA MARIA GIULIANI

Studio oscillografico del sistema rame(II)-Piro-fosfato. Nota I

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.5, p. 297–309.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_5_297_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. — *Studio oscillografico del sistema rame(II)–Pirofosfato*^(*). Nota I di ANITA FURLANI e ANNA MARIA GIULIANI, presentata^(**) dal Corrisp. G. SARTORI.

Lo studio della riduzione polarografica del rame(II) in presenza di ioni pirofosfato è stata effettuata da L. B. Rogers e C. A. Reynolds [1] e da H. A. Laitinen e E. I. Onstott [2]. Più recentemente O. E. Schupp e coll. [3] hanno utilizzato il metodo polarografico per la determinazione delle costanti di formazione dei diversi tipi di complessi che gli ioni Cu^{++} formano con gli ioni pirofosfato in soluzione acquosa sia in ambiente acido che in ambiente neutro ed alcalino.

Il lavoro più completo è quello di Laitinen ed Onstott [2], i quali hanno osservato che gli ioni Cu^{++} si riducono in ambiente acido in presenza di ioni pirofosfato in unico gradino, che sopra pH 4 circa diminuisce di altezza lasciando il posto ad una nuova onda a potenziali più negativi. Essi hanno attribuito l'alternarsi delle due onde polarografiche all'esistenza di due diverse forme riducibili di complesso che esistono in campi di pH diversi. L'alternarsi delle due onde potrebbe essere attribuito ad una riduzione a due stadi successivi, come avevano da principio supposto Rogers e coll., ma ad un esame più accurato tale ipotesi appare improbabile dato che, come hanno fatto notare Laitinen ed Onstott, essa è in contrasto con la variazione osservata dell'intensità dei gradini col pH.

O. E. Schupp e coll. [3] hanno stabilito che almeno otto sono le possibili forme di complesso esistenti in soluzione fino a pH 10, ma non hanno avanzato ipotesi più precise sull'andamento della riduzione di questo complesso sistema.

Anche noi avevamo preso in esame in uno studio d'insieme sulla riduzione di complessi del nichel e del rame [4] la riduzione del Cu^{++} in presenza di ioni pirofosfato in ambiente alcalino, utilizzando la tecnica di elettrolisi ad intensità di corrente costante, ed avevamo notato l'esistenza di due gradini cronopotenziometrici a potenziali molto diversi e che probabilmente corrispondevano alle due onde osservate in polarografia [1–2–3]. Abbiamo perciò ripreso in esame più approfondito lo studio della riduzione elettrochimica del sistema rame–pirofosfato effettuando sia misure oscillografiche e polarografiche che cronopotenziometriche a diversi pH.

Riferiremo nella presente Nota i risultati ottenuti nelle misure oscillografiche e polarografiche ed in una Nota successiva quelli ottenuti nelle misure cronopotenziometriche.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della Università di Roma – Centro Nazionale di Chimica dei Composti di Coordinazione del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 novembre 1964.

STRUMENTI E MATERIALI USATI.

Le misure oscillografiche sono state effettuate con un polarografo oscillografico della ditta AMEL mod. 448 a sparpagliamento singolo di potenziale. Come catodo è stato usato un elettrodo a goccia di Hg a lungo tempo di gocciolamento. La goccia veniva fatta cadere da un martelletto collegato con un circuito a tempo (tempo di ritardo del capillare 7''). Superficie della goccia 0,0199 cm².

Come elettrodo di riferimento è stato sempre usato un elettrodo a calomelano saturo.

Le misure polarografiche sono state effettuate con un polarografo AME mod. 101 a registrazione fotografica. L'elettrodo a goccia usato aveva un prodotto caratteristico $m^{2/3}t^{1/6} = 1,49 \text{ mg}^{2/3} \text{ sec}^{-1/2}$ (in acqua a circuito aperto).

Per le misure di pH e potenziometriche è stato usato un pH-metro SIS con elettrodo a vetro ed elettrodo a calomelano saturo.

Tutte le misure sono state effettuate a $25,0 \pm 0,1^\circ$ ed a forza ionica costante ($\mu = 2,5$).

REAGENTI E SOLUZIONI.

I reagenti impiegati erano ERBA o FLUKA al massimo grado di purezza.

Le soluzioni di rame venivano standardizzate con EDTA, usando come indicatore muresside [5].

Le soluzioni di pirofosfato sono state standardizzate con due metodi:

1° idrolizzando il pirofosfato a fosfato per ebollizione con HNO₃ 1 : 3 e precipitando il fosfato per ebollizione con miscela magnesiacca; il precipitato veniva pesato come fosfato ammonico magnesiacco esaidrato;

2° tamponando la soluzione a pH 3,8-3,9 con acido acetico e precipitando con acetato di zinco. Il pirofosfato di zinco precipitato veniva filtrato, lavato accuratamente e ridisciolto con tampone di NH₄Cl-NH₄OH a pH 10. Si titolava lo Zn liberato con EDTA [6].

Per le misure sono state usate soluzioni di CuSO₄ contenenti KNO₃ 2,5 M che venivano opportunamente diluite con soluzioni di KNO₃ 2,5 M e soluzioni di K₄P₂O₇ in modo da raggiungere la concentrazione voluta di Cu⁺⁺ e P₂O₇⁴⁻, mantenendo costante la forza ionica a 2,5. Il pH veniva variato con opportune aggiunte di HNO₃ diluito.

MISURE OSCILLOPOLAROGRAFICHE.

La riduzione degli ioni Cu⁺⁺ in presenza di ioni pirofosfato dà luogo, in ambiente acido, ad un picco oscillografico che sopra pH 4 circa diminuisce di altezza mentre si viene a formare un nuovo picco a potenziali più negativi (analogamente a quanto si osserva in polarografia normale).

Riportiamo in Tabella I e nelle figg. 1 e 2 i valori di i_p ed E_p ottenuti a velocità di conferimento del potenziale $v = 1,5$ volt/sec con soluzioni di Cu^{++} $2,0 \times 10^{-3}$ M contenenti una concentrazione totale di pirofosfato $8,33 \times 10^{-2}$ M.

TABELLA I.

Intensità di corrente di picco e potenziale di picco a diversi pH per il sistema Cu^{++} -pirofosfato.

[Cu^{++}] $2,0 \times 10^{-3}$ M; [$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$]_{tot} $8,33 \times 10^{-2}$ M; velocità di conferimento del potenziale: 1,5 volt/sec; superficie della goccia: 0,0199 cm².

pH	i_p (μ A)		E_p (volt)	
	I picco	II picco	I picco	II picco
2,06	45,0	—	— 0,052	—
2,39	46,6	—	— 0,058	—
2,63	45,8	—	— 0,060	—
3,17	44,5	—	— 0,062	—
3,60	46,2	—	— 0,110	—
4,49	25,6	1,6	— 0,122	— 0,940
5,01	11,4	7,0	— 0,168	— 1,040
5,40	4,4	15,4	— 0,184	— 1,108
5,60	3,0	16,8	— 0,190	— 1,140
5,95	1,2	19,6	— 0,215	— 1,192
6,18	0,6	22,6	— 0,220	— 1,262
6,40	—	23,2	—	— 1,268
6,97	—	26,0	—	— 1,294
7,40	—	26,2	—	— 1,310
8,20	—	24,0	—	— 1,318
9,06	—	22,6	—	— 1,338

Il potenziale di picco del I picco oscillografico varia, nell'intervallo di pH 4-6,5 di 60 mV per unità di pH, mentre quello del II picco varia di circa 160 mV per unità di pH (fig. 2).

Le variazioni di $\log i_p$ ai diversi pH in funzione di $\log v$ dimostrano che il I picco oscillografico ha carattere cinetico a tutti i pH esaminati,

essendo sempre $\Delta \log i_p / \Delta \log v$ molto minore di 0,5 e tendente a zero a pH 5,40 (vedi fig. 3). Il secondo picco ha carattere di diffusione tra pH 5,6 e pH 7,4 ma a valori più alti di pH anche questo secondo picco viene ad assumere carattere parzialmente cinetico.

Abbiamo effettuato delle misure di riossidazione del prodotto di riduzione formati all'elettrodo ai diversi pH, applicando una forma di tensione a

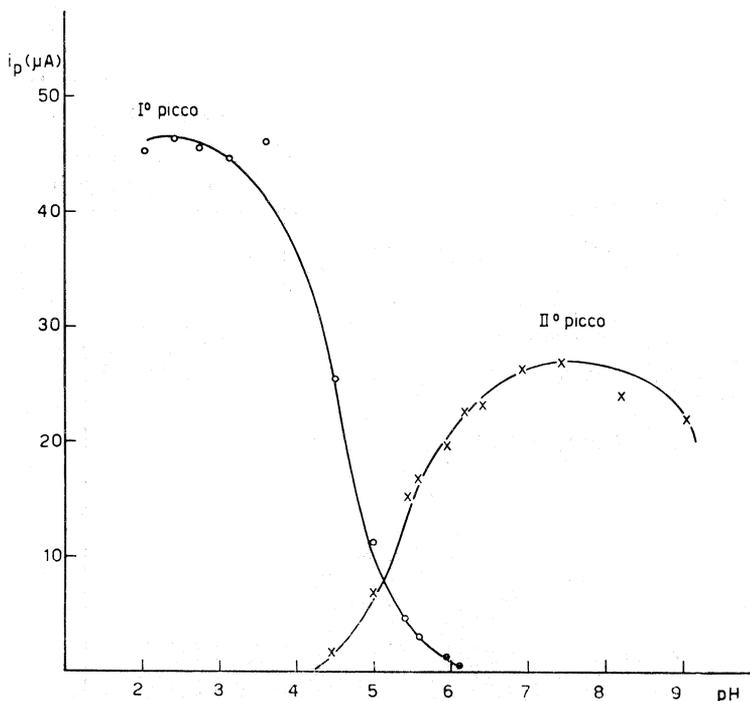


Fig. 1. - i_p in funzione del pH per soluzioni di $[\text{Cu}^{++}] 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ contenenti $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] 8,33 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Velocità di conferimento del potenziale: 1,5 volt/sec.

triangolo isoscele anziché a dente di sega, con una tensione iniziale di ossidazione pari a 1,5-2 volts a seconda del pH esaminato. Abbiamo ottenuto dei picchi anodici di ossidazione in cui il potenziale di picco variava di circa 59 mV nell'intervallo di pH 2-6. Sopra pH 6 il potenziale di picco non varia più linearmente con il pH (fig. 4). Anche questi risultati sono in accordo con quelli avuti da Schupp e coll. [3] nelle misure polarografiche su elettrodo ad amalgama di rame.

Misure a concentrazione variabile di pirofosfato e concentrazione di Cu^{++} costante ($5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) sono state effettuate a pH 4,15, a pH 5,67 e a pH 9,06. Nei limiti degli errori sperimentali non si sono osservate variazioni sensibili dell'altezza dei picchi oscillografici alle diverse concentrazioni di pirofosfato usate (da $1,2 \times 10^{-2}$ a $12,5 \times 10^{-2} \text{ M}$). La variazione di E_p

col log della concentrazione degli ioni pirofosfato totali per il primo picco è a tutte le velocità di conferimento del potenziale di circa 50 mV a pH 4,15 e di 60 mV a pH 5,64. A pH 9,06 E_p è indipendente dalle variazioni di concentrazione degli ioni pirofosfato.

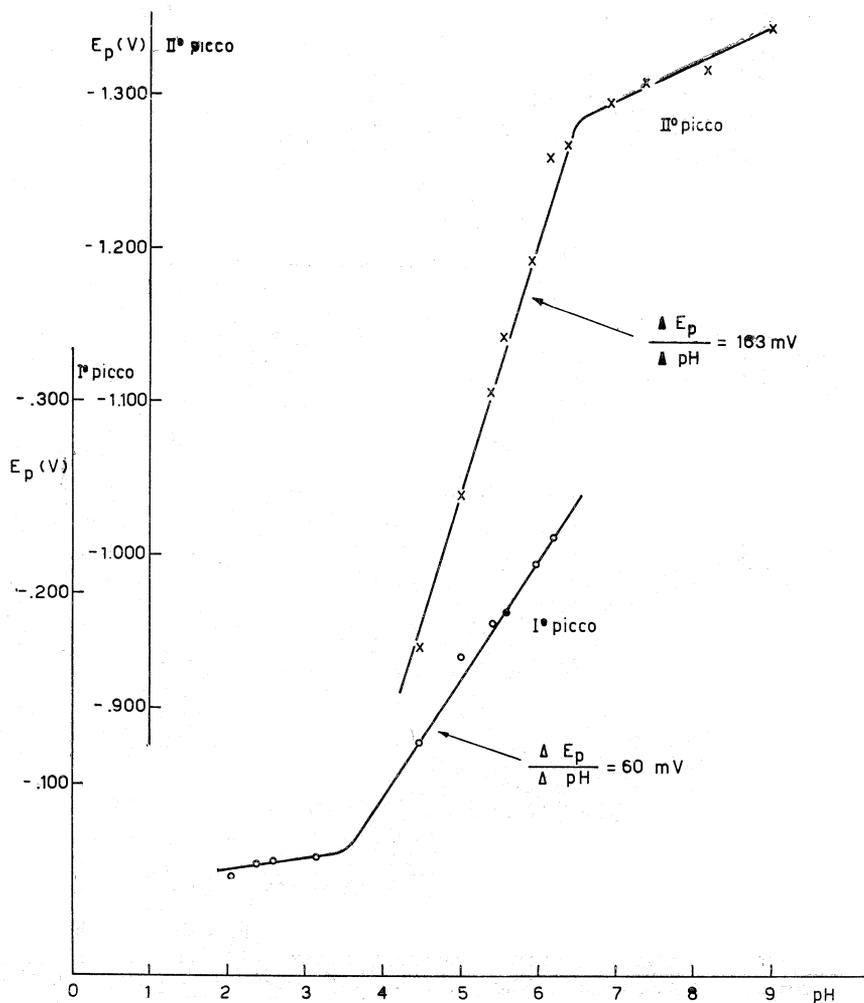


Fig. 2. - E_p in funzione del pH per soluzioni di $[\text{Cu}^{++}] 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ contenenti $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] 8,33 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Velocità di conferimento del potenziale: 1,5 volt/sec.

Le variazioni di $\log i_p$ in funzione di $\log v$ in questa serie di misure a concentrazione variabile di pirofosfato hanno confermato che il primo picco ha carattere cinetico sia a pH 4,15, dove il carattere cinetico è più evidente alle concentrazioni più alte di pirofosfato ($\Delta \log i_p / \Delta \log v$ varia da 0,37 a 0,26 passando dalla concentrazione minima ($1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$) alla concentrazione massima di pirofosfato ($12,5 \times 10^{-2} \text{ M}$) in soluzione), che a pH 5,74 dove $\Delta \log i_p / \Delta \log v$ è circa zero per tutte le concentrazioni di pirofosfato esaminate.

Per il II picco a pH 5,74 $\Delta \log i_p / \Delta \log v$ è un pò maggiore di 0,5 (0,6 circa). Il carattere dei picchi è quindi almeno in parte di adsorbimento oltre che di diffusione. A pH 9,06, come nella serie a Cu^{++} costante e $[\text{pirofosfato}]_{\text{tot}}$ costante, si trovano valori di $\Delta \log i_p / \Delta \log v$ circa 0,3 a tutte le concentrazioni di pirofosfato esaminate e quindi anche questo picco comincia ad avere carattere

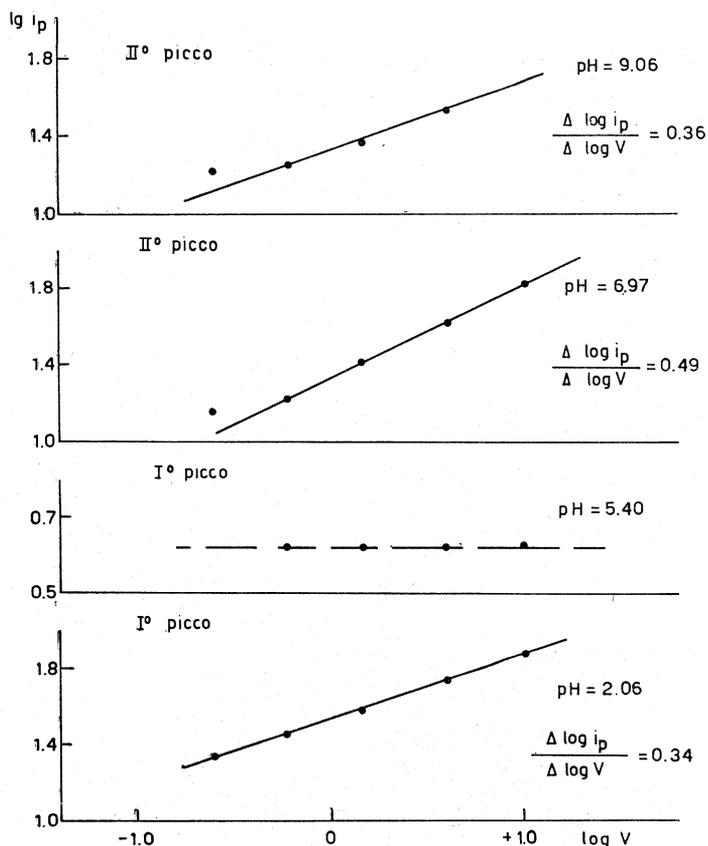


Fig. 3. - Variazioni di $\log i_p$ in funzione del \log della velocità di conferimento del potenziale (volt/sec) a diversi pH per il I e per il II picco. Soluzioni di $[\text{Cu}^{++}] 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] 8,33 \times 10^{-2} \text{ M}$.

cinetico probabilmente quando vengono a formarsi complessi contenenti anche ioni OH^- .

Lo stesso comportamento osservato su soluzioni di $\text{Cu}^{++} 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ è stato confermato anche da serie di misure con soluzioni di rame più concentrate, fino ad $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

MISURE POLAROGRAFICHE.

A completamento dei dati polarografici della letteratura, per poter effettuare confronti più diretti con i nostri risultati oscillografici, abbiamo

eseguito alcune misure polarografiche in condizioni simili a quelle delle misure oscillografiche, esaminando particolarmente la zona di pH 4-7, in cui si ha formazione della seconda onda e scomparsa della prima onda polarografica.

Riportiamo in fig. 5 la variazione di $E_{1/2}$ in funzione di \log [pirofosfato] totale a pH 4,76 e 5,42: i valori di $\Delta E_{1/2}/\Delta \log [P_2O_7^{4-}]_{tot}$ sono simili a quelli di $\Delta E_p/\Delta \log [P_2O_7^{4-}]_{tot}$.

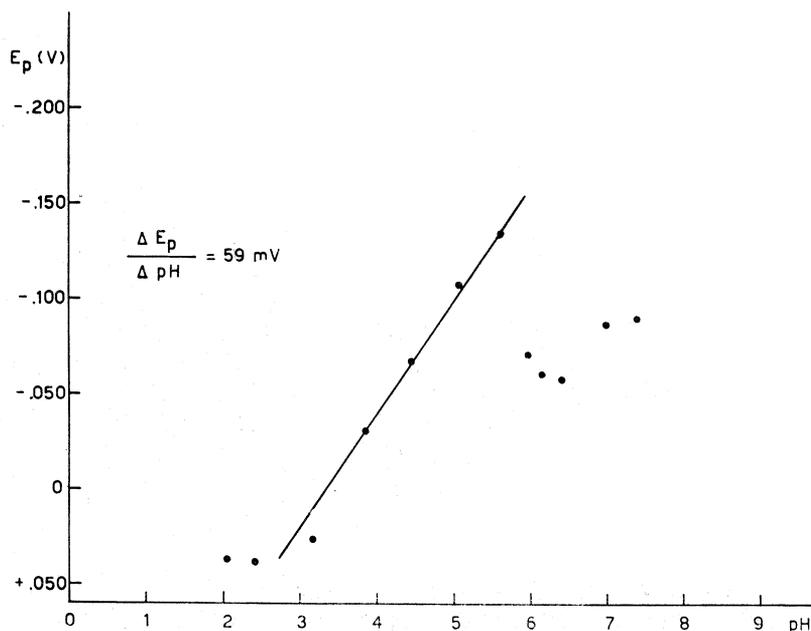


Fig. 4. - E_p in funzione del pH per il picco anodico di riossidazione del sistema Cu-pirofosfato- $[Cu^{++}]$ $2,0 \times 10^{-3}$ M ; $[P_2O_7^{4-}]$ $8,33 \times 10^{-2}$ M.

Velocità di conferimento del potenziale 1,5 volt/sec.

In fig. 6 riportiamo le variazioni di $E_{1/2}$ in funzione del pH per la I onda per soluzioni di Cu^{++} $5,0 \times 10^{-4}$ M in presenza di pirofosfato sia $5,71 \times 10^{-2}$ M che $1,65 \times 10^{-2}$ M. Anche la variazione di $E_{1/2}$ col pH è simile a quella di E_p da noi osservata in condizioni sperimentali analoghe.

Laitinen ed Onstott [2] avevano riportato che la I onda non dimostrava carattere cinetico spinto, in quanto la sua altezza era proporzionale alla radice quadrata della pressione del mercurio del capillare (senza specificare a quale pH avessero condotto le loro misure). Tuttavia questi Autori hanno proposto un meccanismo di riduzione regolato da un processo cinetico. Abbiamo considerato la variazione dell'altezza della I onda in funzione della pressione del mercurio del capillare a pH 4,75, 5,45, 6,02 e 6,80. In tal modo è stato possibile mettere in evidenza l'aumento del carattere cinetico della I onda polarografica nell'intervallo di pH esaminato (Tabella II).

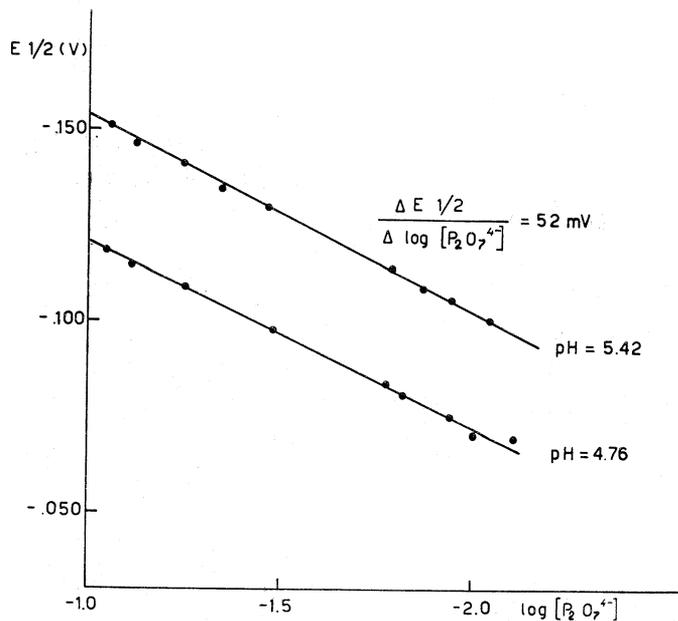


Fig. 5. - $E_{1/2}$ in funzione del log della concentrazione del pirofosfato totale a pH 4,97 ed a pH 5,42. Soluzioni di $[Cu^{++}] 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

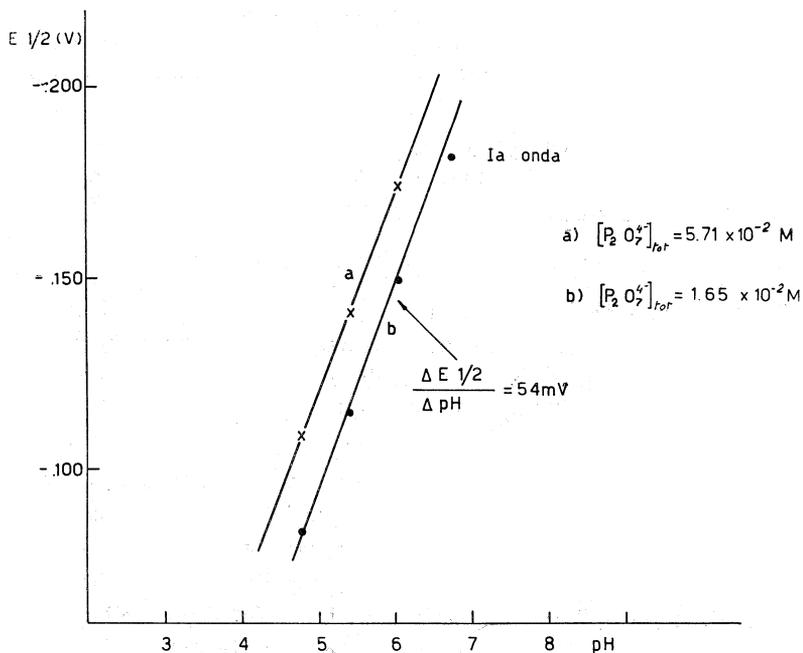


Fig. 6. - $E_{1/2}$ in funzione del pH per la I onda.
 $[Cu^{++}] 5,0 \times 10^{-4}$; $[P_2O_7^{4-}]$: a) $5,71 \times 10^{-2} \text{ M}$; b) $1,65 \times 10^{-2} \text{ M}$.

TABELLA II.

Variatione dell'altezza della I onda polarografica in funzione della pressione del mercurio del capillare per il sistema Cu⁺⁺-pirofosfato a diversi pH.

$$[\text{Cu}^{++}] 5,0 \times 10^{-4} \text{M}; [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]_{\text{tot}} 1,63 \times 10^{-2} \text{M}.$$

h (cm)	$h^{1/2}$	i_d (μ A)	$i_d/h^{1/2}$
pH = 4,75			
35	5,92	1,37	0,232
50	7,07	1,63	0,230
67	8,19	1,85	0,226
75	8,66	1,98	0,229
pH = 5,45			
36	6,00	1,07	0,178
51	7,14	1,25	0,175
66	8,14	1,33	0,164
75	8,66	1,41	0,163
pH = 6,02			
37	6,08	0,70	0,115
51	7,14	0,73	0,102
66,5	8,15	0,82	0,100
76,5	8,75	0,77	0,088
pH = 6,80			
36,5	6,04	0,13	0,0215
52	7,21	0,13	0,0180
68	8,25	0,12	0,0145
77,5	8,80	0,13	0,0148

MISURE POTENZIOMETRICHE.

Per avere un'idea delle forme di complesso esistenti in soluzione nelle condizioni da noi impiegate e nell'intento di confermare o meno i risultati di Schupp e coll. [3] abbiamo eseguito delle misure di potenziale di equilibrio di un elettrodo ad amalgama di Cu^{++} in soluzione contenente $\text{Cu}^{++} 1,0 \times 10^{-2} \text{M}$ e concentrazioni variabili di pirofosfato. Nonostante la nota difficoltà di poter ottenere elettrodi ad amalgama di rame stabili e riproducibili siamo riusciti tuttavia ad effettuare misure di potenziali soddisfacentemente riproducibili. Riportiamo nelle figg. 7 e 8 i risultati ottenuti. Anche senza voler interpretare

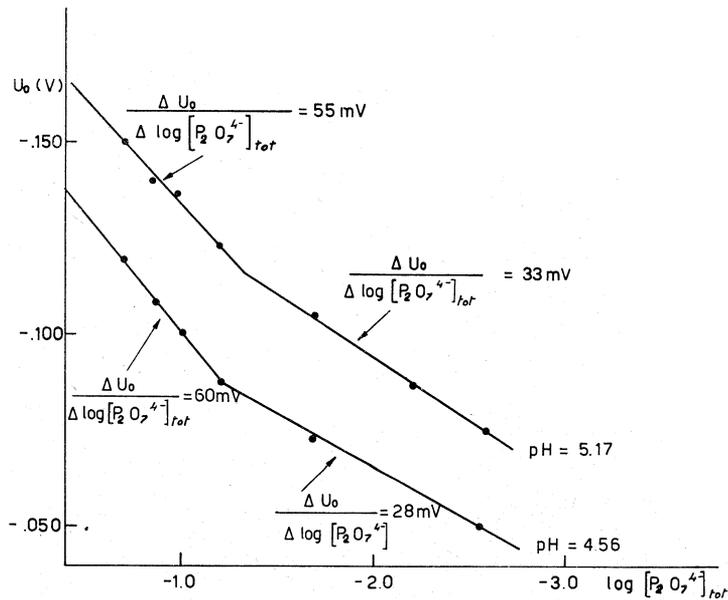


Fig. 7. - Variazioni dei potenziali di equilibrio U_0 (misurati con elettrodo ad amalgama di rame) di soluzioni M/100 di Cu^{++} in funzione del log della concentrazione di pirofosfato a pH 4,56 e a pH 5,17.

quantitativamente il quadro completo degli equilibri esistenti in tali soluzioni, risulta evidente già dalle sole variazioni del potenziale in funzione della concentrazione del pirofosfato totale che a basse concentrazioni di pirofosfato si hanno complessi 1 : 1 Cu-pirofosfato ($\Delta U_0/\Delta \log [P_2O_7^{4-}]$ circa 30 mV), mentre a più alte concentrazioni di pirofosfato prevalgono complessi 1 : 2. I complessi si vengono a formare con dissociazione di ioni H^+ dalla forma di legante esistente in soluzione, data la dipendenza del potenziale di equilibrio dal pH. Nell'intervallo di pH 4-7 circa l'acido pirofosforico esiste nelle forme $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ e $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, essendo le costanti di dissociazione dell'acido pirofosforico

$$K_2 = 1,5 \times 10^{-2} \quad , \quad K_3 = 3,27 \times 10^{-6} \quad \text{e} \quad K_4 = 2,05 \times 10^{-8} \quad [7].$$

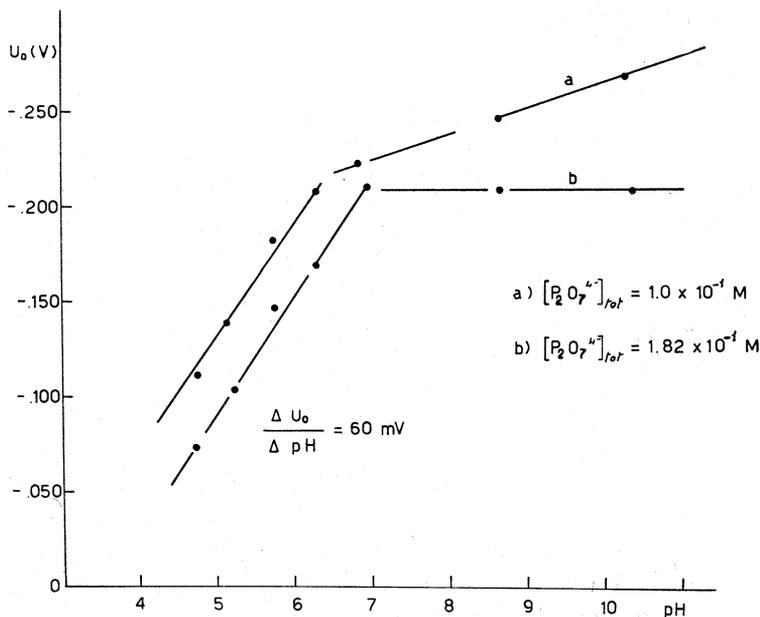


Fig. 8. - Variazioni del potenziale di equilibrio in funzione del pH.

Soluzioni di $[\text{Cu}^{++}]_{1,0 \times 10^{-2} \text{ M}}$; $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$: a) $1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$; b) $1,85 \times 10^{-1} \text{ M}$.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

La tecnica oscillografica ci sembra molto più efficace di quella polarografica per mettere in risalto l'estensione dei fenomeni cinetici che accompagnano i processi di riduzione all'elettrodo a goccia di mercurio, particolarmente nel presente sistema Cu^{++} -pirofosfato. La variazione di $\log i_p$ in funzione della velocità di conferimento del potenziale v e la forma che il picco viene ad assumere ad alte velocità di conferimento del potenziale sono, a tale riguardo, criteri di giudizio sicuri ed immediati.

La corrispondenza tra le variazioni di E_p in funzione della concentrazione del legante e del pH per il I picco nell'intervallo di pH 4-7 con le variazioni di U^0 ed $E_{1/2}$ possono considerarsi una prova dell'elevato grado di reversibilità del processo di trasferimento di carica nel sistema rame(II)-pirofosfato in ambiente acido. Le misure oscillografiche hanno confermato invece l'irreversibilità del processo di riduzione in ambiente alcalino.

Inoltre la tecnica oscillografica è capace talvolta di mettere meglio in evidenza picchi minori, che non si osservano come onde in polarografia normale. Così qui tra pH 4,5 e 6,5 si sono avute indicazioni di un terzo picco intermedio fra i due principali, per altro molto piccolo e mal definito, che non ha corrispondenti nel comportamento polarografico convenzionale. Questo terzo picco può indicare parte attiva svolta nei processi elettrodici di qualcun'altra delle forme di complesso presenti in soluzione. Tuttavia non

BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. B. ROGERS, C. A. REYNOLDS, « J. Am. Chem. Soc. », 71, 2081 (1949).
- [2] H. A. LAITINEN e E. I. ONSTOTT, « J. Am. Chem. Soc. », 72, 4729 (1950).
- [3] O. E. SCHUPP, P. E. STURROCK, J. I. WATTERS, « Inorg. Chem. », vol. 2 n. 1, 106 (1963).
- [4] C. FURLANI e A. FURLANI, « Ric. Sci. », 32, II A, 439 (1962).
- [5] F. J. WELCHER, *The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid*, Van Nostrand Company inc. Princeton, New Jersey (1961) p. 241.
- [6] T. KATO, Z. HAGIWARA, R. SHINOZAWA e S. TSUKADA, « Technol. Repts. Tohoku Univ. », 19, 93 (1954); « Chem. Abstr. », 49, 11498 i (1955).
- [7] Nostre misure pH-potenzimetriche a $\mu = 2,5$; $t = 25,0 \pm 0,1^\circ$.
- [8] V. CAGLIOTI, G. SARTORI, C. FURLANI e A. FURLANI, « Ric. Sci. », 32, II A, 398 (1962).
- [9] C. FURLANI e A. FURLANI, « Ric. Sci. », 32, II A, 411 (1962).
- [10] A. FURLANI e A.M. GIULIANI, « Ric. Sci. », 33, II A, 819 (1963).
- [11] C. FURLANI, G. MORPURGO e A.M. GIULIANI, « Ric. Sci. », 32, II A, 449 (1962).
- [12] C. FURLANI, A. FURLANI e A.M. GIULIANI (in corso di pubblicazione).