
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ANITA FURLANI, ANNA MARIA GIULIANI, CLAUDIO
FURLANI

Studio galvanostatico del sistema rame(II)-pirofosfato. Nota III

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.6, p. 436–445.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_6_436_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 galvanostatico del sistema rame(II)-pirofosfato* (*). Nota III di ANITA FURLANI, ANNA MARIA GIULIANI e CLAUDIO FURLANI, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

La complessità della riduzione elettrochimica del sistema rame(II)-pirofosfato ci ha indotto a completare le nostre precedenti misure cronopotenziometriche [1] e oscillografiche [2] con una nuova serie di misure galvanostatiche, condotte su un più ampio campo di pH, allo scopo di giungere ad una più sicura interpretazione generale del meccanismo di riduzione di questi complessi.

Le nostre precedenti misure galvanostatiche sul sistema Cu^{++} -pirofosfato [1] erano state effettuate infatti solamente in ambiente alcalino, a pH 10 circa, e ci avevano permesso di stabilire che, a quel valore di pH, la forma di complesso elettrochimicamente attiva è normalmente quella prevalente in soluzione, cioè il complesso $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{-6}$ che si riduce tale e quale a circa $-1,2$ V vs. S.C.E., senza subire trasformazioni chimiche precedenti la reazione all'elettrodo. Solo per concentrazioni di $[\text{Cu}^{++}]_{\text{totale}}$ maggiori di $\sim 10^{-2}$ M avevamo osservato la comparsa di un altro gradino galvanostatico più positivo, a circa $-0,3$ V vs. S.C.E., a carattere cinetico ($i_0 \tau^{1/2}$ diminuiva rapidamente col crescere di i_0). Tale gradino cronopotenziometrico era tuttavia molto mal definito a quel valore di pH e non ne avevamo allora approfondito l'esame, limitandoci ad ipotizzare che potesse corrispondere alla riduzione del complesso $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$.

Nel presente lavoro riferiamo sui risultati di misure più ampie e sistematiche, che ci permettono di presentare una più completa interpretazione del meccanismo di riduzione elettrodica del sistema rame(II)-pirofosfato.

PARTE SPERIMENTALE.

Strumenti e materiali usati.

La tecnica e le modalità delle misure cronopotenziometriche erano quelle già descritte in nostre precedenti Note [1-3-4-5]. Nel presente lavoro abbiamo usato come catodo un elettrodo a goccia di Hg a lungo tempo di gocciolamento la cui goccia veniva fatta cadere con un martelletto collegato con un circuito a tempo. Come elettrodo di riferimento è stato usato un elettrodo a calomelano saturo. Le misure sono state effettuate a $25,0 \pm 0,1^\circ$.

(*) 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.

pH = 9.38 ± 0.05

U_0 (mV vs. S.C.E.)

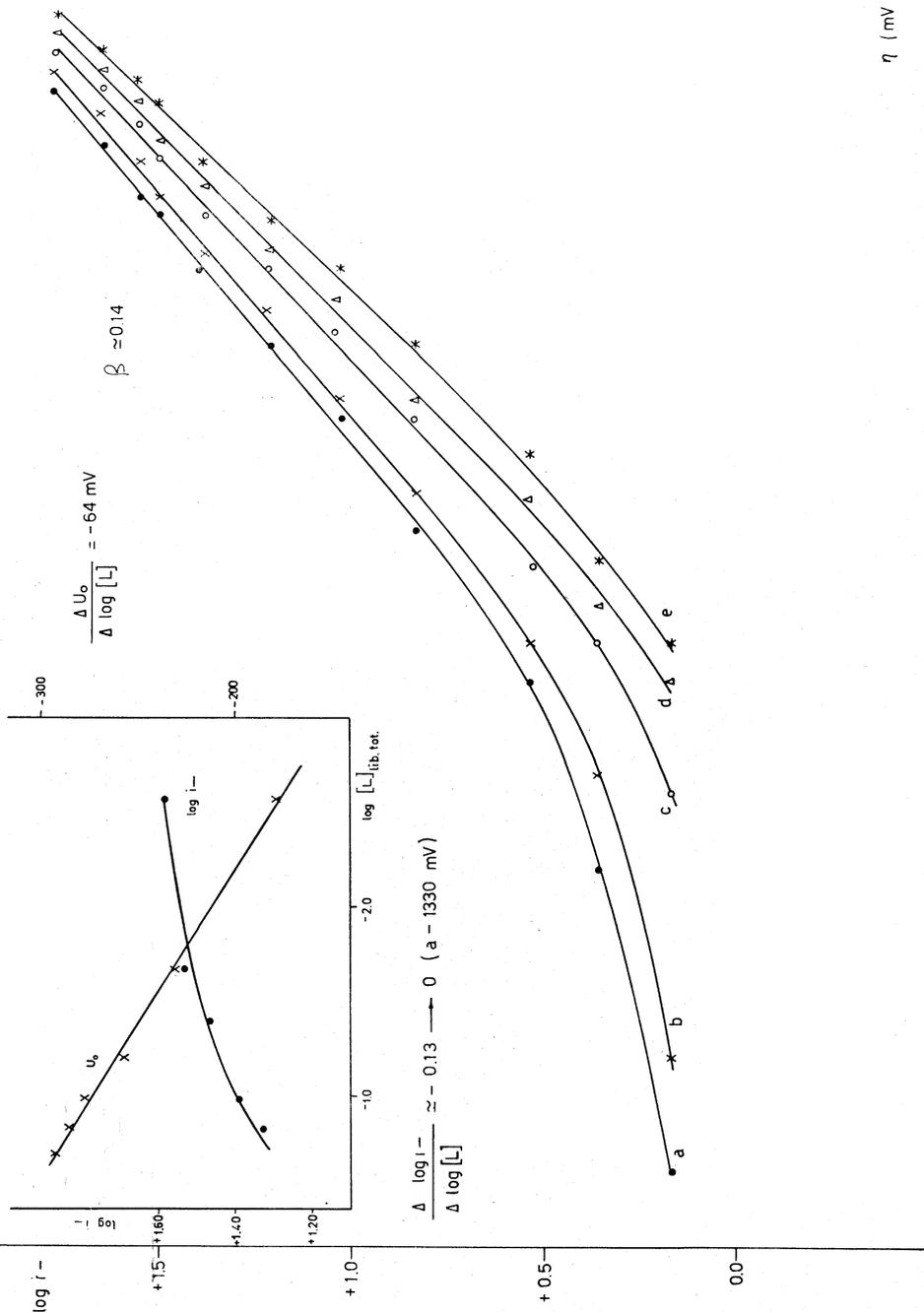


Fig. 1. - $\log i_-$ in funzione del potenziale a pH 9,38 a concentrazione costante di Cu^{++} e variabile di pirofosfato; $\text{Cu}^{++} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ libero totale: Curve a) $2,7 \times 10^{-3} \text{ M}$; b) $2,16 \times 10^{-3} \text{ M}$; c) $6,33 \times 10^{-3} \text{ M}$; d) $1,05 \times 10^{-2} \text{ M}$; e) $1,47 \times 10^{-2} \text{ M}$. $\mu = 2,5 \pm 0,1$ (KNO₃); $t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$.

Risultati delle misure sperimentali.

Misure galvanostatiche sono state eseguite su soluzioni di Cu^{++} $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$, contenenti concentrazioni di pirofosfato variabili da $2,25 \times 10^{-2}$ a $2,5 \times 10^{-1} \text{M}$, a diversi pH.

Nell'intervallo di pH 10-7 circa si è osservato solamente un unico gradino galvanostatico ben definito, con sovratensioni di circa $-1,2 \text{V}$ vs. S.C.E., per il quale le variazioni di $\log i_-$ con la concentrazione di pirofosfato e col pH sono quasi nulle (fig. 1).

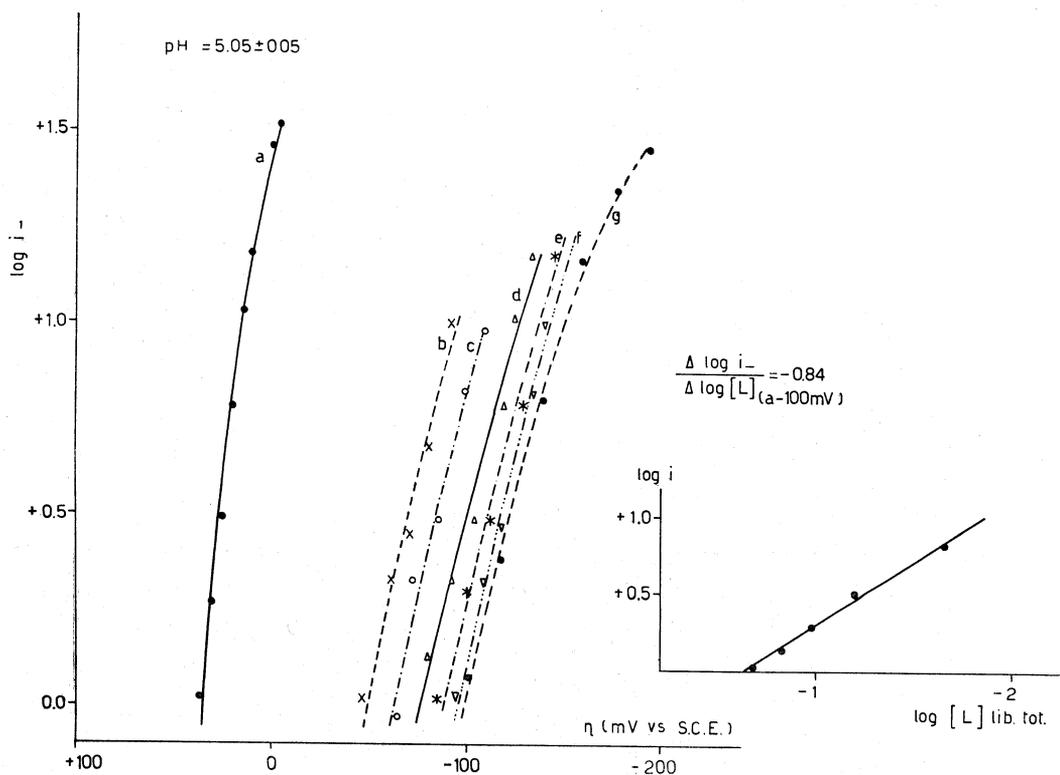


Fig. 2. - $\log i_-$ in funzione del potenziale a pH 5,05 a concentrazione costante di Cu^{++} e variabile di pirofosfato; $[\text{Cu}^{++}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{M}$;

$[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ libero totale: Curve a) 0; b) $2,7 \times 10^{-3} \text{M}$; c) $2,16 \times 10^{-2} \text{M}$; d) $6,33 \times 10^{-2} \text{M}$; e) $1,05 \times 10^{-1} \text{M}$; f) $1,47 \times 10^{-1} \text{M}$; g) $2,30 \times 10^{-1} \text{M}$. $\mu = 2,5 \pm 0,1 (\text{KNO}_3)$; $t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

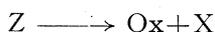
A pH inferiori a 6 si viene invece a manifestare un altro gradino galvanostatico a sovratensioni molto minori ($E_{\tau/4}$ circa -100mV vs. S.C.E.), gradino che è tanto meglio definito quanto più basso è il pH. Noi non abbiamo potuto però effettuare misure al di sotto di pH 4,8 in quanto si raggiunge il limite di solubilità dei complessi Cu^{++} -pirofosfato nelle condizioni di concentrazione usate in questa serie di misure.

Riportiamo in fig. 2 un diagramma di Tafel relativo a questo gradino per una serie di misure effettuate a pH 5,05.

In accordo con le linee interpretative da noi seguite nei precedenti lavori [1-3-4-5-6] abbiamo considerato la variazione di $\log i_-$ in funzione di $\log [L]$, che è risultata pari a $-0,84$, valore significativamente vicino a -1 . Abbiamo inoltre considerato la variazione di $\log i_-$ con il pH, che è risultata pari a $-1,5$, cioè la densità di corrente catodica aumenta, a concentrazione di Cu^{++} e di pirofosfato costante e a potenziale costante, con l'aumento della concentrazione degli ioni H^+ .

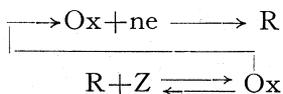
La forma di complesso elettrochimicamente attiva si deve quindi generare dagli altri tipi di complesso esistenti in soluzione e con essa in equilibrio attraverso una reazione chimica che precede la reazione di trasferimento di carica. Questa reazione chimica implica dissociazione di legante e consumo di ioni H^+ .

Questo gradino galvanostatico presenta carattere cinetico in quanto sperimentalmente si osserva che il prodotto $i_0 \tau^{1/2}$ non è costante, come nel caso di processi elettrodici reversibili governati dalla diffusione, ma diminuisce rapidamente con l'aumento della densità di corrente. La variazione del prodotto $i_0 \tau^{1/2}$ in funzione di i_0 per una soluzione $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$ di Cu^{++} in presenza di quantità diverse di pirofosfato a pH 4,9 è riportata in fig. 3. La curva f rappresenta i valori di $i_0 \tau^{1/2}$ misurati per una soluzione $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$ di ioni Cu^{++} , nelle stesse condizioni di forza ionica, ma in assenza di ioni pirofosfato. L'andamento di queste curve non corrisponde tuttavia al più semplice tipo di processo cinetico, secondo lo schema:



nel qual caso, secondo Delahay [7], si ottiene, al variare della concentrazione di X, una famiglia di curve che hanno come limite per $i_0 \rightarrow 0$ il valore di $i_0 \tau^{1/2}$ che si avrebbe qualora tutta la sostanza esistesse già nella forma Ox elettrochimicamente attiva, cioè tutte le curve dovrebbero tendere per $i_0 \rightarrow 0$ nel nostro caso a circa $5,2 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$, allo stesso valore cioè da noi osservato nella riduzione di Cu^{++} non complessato in soluzioni $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$. Si può osservare che tutte le curve, tranne la b , raggiungono invece un valore di $i_0 \tau^{1/2}$ che è maggiore di quello teoricamente prevedibile per una concentrazione $\text{M}/100$ di Cu^{++} , e ciò può verificarsi solamente se la reazione di riduzione è di tipo catalitico, cioè se la sostanza riducibile può riformarsi in una reazione chimica a spese della sostanza ridotta. Il fatto che l'andamento di queste curve dipenda dalla concentrazione dello ione pirofosfato sta a dimostrare che nei processi chimici che accompagnano la reazione elettrodica ed in particolare la rigenerazione catalitica entrano in gioco anche gli ioni pirofosfato presenti in soluzione.

Bisogna inoltre osservare che l'andamento delle curve non segue lo schema proposto da Delahay per un processo catalitico semplice [8], secondo lo schema



perché in tale caso il prodotto $i_0 \tau^{1/2}$ tenderebbe ad infinito per $i_0 \rightarrow 0$. L'andamento delle curve si adatta bene invece allo schema *b*) da noi proposto nella nostra Nota precedente [9] per una reazione elettrodica preceduta da una reazione chimica e seguita da una reazione catalitica di riossidazione della forma ridotta e con parziale inattivazione del prodotto ridotto.

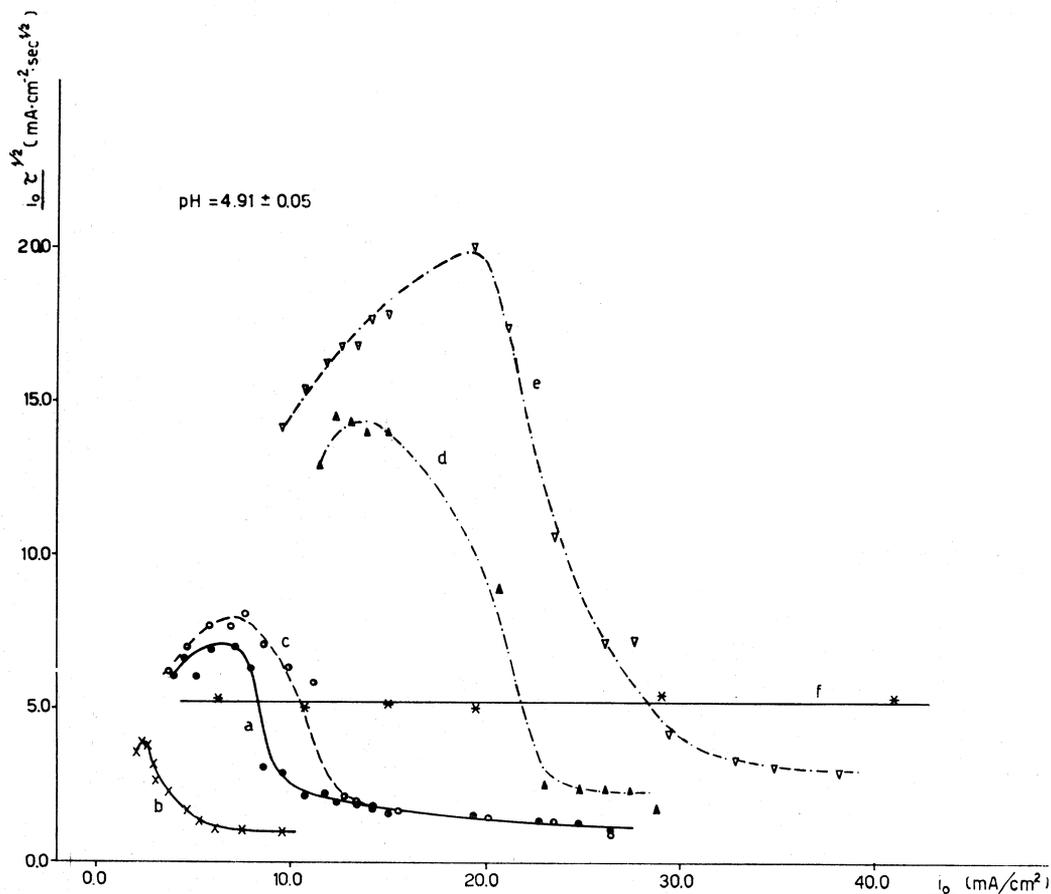


Fig. 3. - $i_0 \tau^{1/2}$ in funzione di i_0 a pH 4,91 a concentrazione costante di Cu^{++} e variabile di pirofosfato; $[\text{Cu}^{++}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ libero totale.

Curve a) $2,16 \times 10^{-2} \text{M}$; b) $6,33 \times 10^{-2} \text{M}$; c) $1,05 \times 10^{-1} \text{M}$; d) $1,47 \times 10^{-1} \text{M}$; e) $2,30 \times 10^{-1} \text{M}$; f) solo Cu^{++}
 $\mu = 2,5 \pm 0,1$ (KNO_3); $t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Un andamento analogo a quello riportato in fig. 3 è stato trovato per il sistema rame(II)-pirofosfato a tutti i pH esaminati nell'intervallo di pH 4,8-6,5, quando il primo gradino galvanostatico è ben definito. Si è osservato che, aumentando il pH, il valore limite di $i_0 \tau^{1/2}$ a cui tendono le famiglie di curve per alti valori di i_0 , tende a diminuire in valore assoluto. Questo limite è comunque, come si può osservare in fig. 3, sempre minore del valore di $i_0 \tau^{1/2}$ che si avrebbe in assenza di effetti cinetici e che dovrebbe corrispondere a $5,2 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$, come per la riduzione di Cu^{++} M/100 non complessato.

Il fatto quindi che queste famiglie di curve tendano, ad alte densità di corrente, ad un valore limite inferiore a $5,2 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$ sta ad indicare l'esistenza di un processo cinetico lento che precede la riduzione elettrodica del rame in presenza di ioni pirofosfato, mentre il fatto che in altre circostanze (i_0 molto piccolo) il valore di $i_0 \tau^{1/2}$ sia maggiore del limite $5,2 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$ sta a dimostrare anche l'esistenza di un fenomeno catalitico che si accompagna alla reazione di riduzione del sistema rame(II)-pirofosfato.

Misure effettuate a pH 5,75 con soluzioni di Cu^{++} a concentrazioni diverse da $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ci hanno dimostrato che l'effetto catalitico è più evidente alle più alte concentrazioni di Cu^{++} . Per soluzioni di Cu^{++} $3,13 \times 10^{-2} \text{ M}$ in presenza di pirofosfato $1,07 \times 10^{-1} \text{ M}$ ad esempio non siamo riusciti ad avere tempi di transizione inferiori ad 1 sec. neppure alla massima densità di corrente da noi sperimentalmente impiegata, che era di circa 40 mA/cm^2 .

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Per l'interpretazione dei risultati sperimentali fin qui descritti abbiamo seguito la linea interpretativa di Vetter [10] che si basa sul concetto di ordine di reazione elettrochimica, come già fatto nei nostri lavori precedenti [1-3-4-5-6]. A proposito della validità di questo criterio interpretativo, già da noi seguito in casi precedenti, ricordiamo che uno dei punti deboli di questa teoria è l'identificazione delle concentrazioni determinanti la cinetica del trasferimento di carica, cioè le concentrazioni nel doppio strato adsorbito, con le concentrazioni analitiche nel corpo della soluzione. La nostra interpretazione è in realtà valida solamente ammettendo, secondo Vetter [10], che il potenziale di doppio strato sia costante entro ogni serie di misure fatte, ovvero che le concentrazioni attive all'interfase sieno sempre proporzionali alle concentrazioni all'interno della soluzione e che quindi si possa estendere anche all'interfase la legge di azione di massa.

Queste ipotesi sono approssimative, ma riteniamo che possano essere accettate anche perché abbiamo effettuato le nostre misure a forza ionica costante e, non essendo i potenziali molto negativi, non si dovrebbero avere adsorbimenti selettivi all'elettrodo. Nell'ambito di queste approssimazioni, finché sia possibile utilizzare il concetto di ordine di reazione secondo Vetter, pensiamo di poter usare le formule generali riportate nel nostro primo lavoro [3] allo scopo di interpretare anche il meccanismo di riduzione di questo sistema sia in ambiente acido che in ambiente alcalino, siamo cioè convinti che, pur entro i limiti dell'approssimazione citata, la teoria della nostra Nota [3] possa dare informazioni realmente attendibili, anche se necessariamente incomplete, sul meccanismo delle reazioni elettrodiche di ioni complessi.

Come riportato nella parte sperimentale per il gradino galvanostatico a carattere cinetico, presente in ambiente acido, abbiamo trovato $\Delta \log i_- / \Delta \log [L] = -0,84$ e $\log i_- / \Delta \text{pH} = -1,5$ dati che portano a concludere che la forma di complesso elettrochimicamente attiva si genera dalle altre

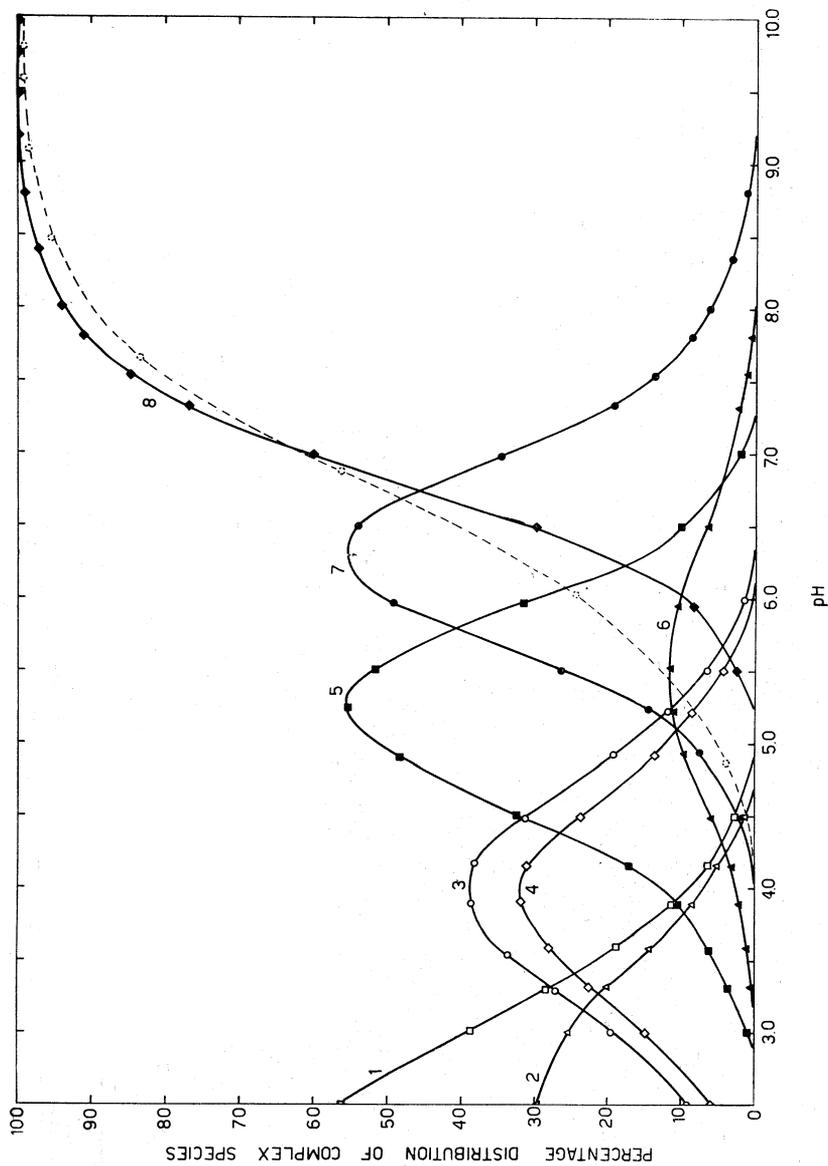


Fig. 4. - Distribuzione percentuale delle forme di complesso rame(II)-pirofosfato in funzione del pH:

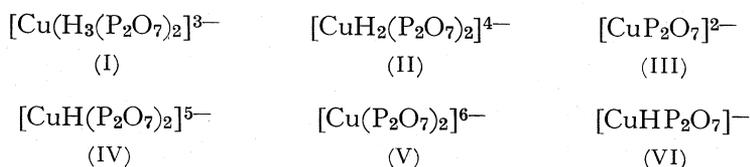
$\text{Cu}^{++} = 1,00 \text{ mM}$; $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,05 \text{ M}$.

Forme di complessi:

Curve 1) $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 2) $[\text{CuH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2+}$; 3) $[\text{CuHP}_2\text{O}_7]^-$; 4) $[\text{CuH}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$; 5) $[\text{CuH}_5(\text{P}_2\text{O}_7)]^{4-}$; 6) $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$; 7) $[\text{CuH}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$; 8) $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$;
 Curva tratteggiata: diminuzione percentuale della corrente di diffusione della prima onda in funzione del pH (da O. E. Schupp e coll. [11]).

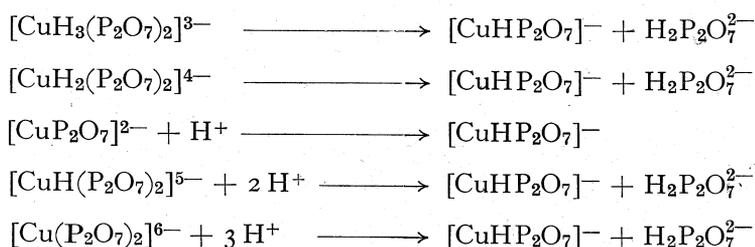
forme esistenti in soluzione con dissociazione di ioni pirofosfato e associazione di ioni H^+ .

Nell'intervallo di pH 4,8–6,5 circa esistono in soluzione secondo Schupp e coll. [11] i seguenti tipi di complesso rame(II)–pirofosfato (vedi anche fig. 4):



di cui la (III) e la (VI) contengono un solo ione pirofosfato e potrebbero quindi corrispondere alla forma elettrochimicamente attiva. Dalle curve di distribuzione di Schupp e coll. (fig. 4) risulta che la concentrazione del (VI) varia rapidamente in questo intervallo di pH, mentre quella del (III) è sempre molto bassa (meno del 10 %) e quasi costante nell'intervallo di pH esaminato.

Ci è sembrato più logico ammettere che la forma elettrochimicamente attiva fosse il $[CuHP_2O_7]^-$, che si forma dalle altre forme di complesso esistenti in soluzione, nell'intervallo di pH considerato, attraverso le seguenti reazioni:



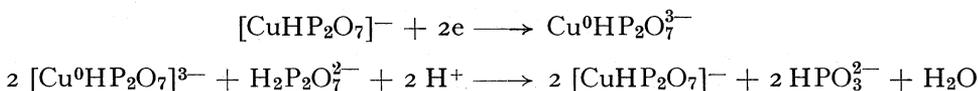
Questo schema rende ragione della dipendenza di $\log i_-$ sperimentalmente osservata, dalla concentrazione degli ioni H^+ e degli ioni pirofosfato.

Una conferma di questa ipotesi da noi avanzata, cioè che la forma elettrochimicamente attiva in ambiente acido sia il complesso $[CuHP_2O_7]^-$, l'abbiamo ottenuta calcolando ai vari pH la concentrazione della forma attiva dal limite minimo a cui, nell'intervallo di pH esaminato, tendono le curve $i_0 \tau^{1/2}$ ad alte intensità di corrente. Abbiamo così ottenuto la curva riportata tratteggiata in fig. 5. Nella stessa figura abbiamo pure riportato per confronto la curva di distribuzione della stessa forma di complesso calcolata da Schupp e coll. [11] ed è evidente la corrispondenza delle due curve che identifica la specie riducibile con la forma $[CuHP_2O_7]^-$.

Inoltre l'andamento da noi sperimentalmente osservato per $i_0 \tau^{1/2}$ in funzione di i_0 è significativamente simile a quello da noi teoricamente previsto nella Nota precedente [9] per il caso in cui la sostanza elettrochimicamente attiva si viene a formare attraverso una reazione chimica lenta precedente e contemporaneamente si riforma in una successiva reazione catalitica a par-

tire dal prodotto ridotto, il quale subisce inoltre in parte un processo di inattivazione di ordine zero.

Abbiamo perciò supposto che nella reazione elettrodica il complesso $[\text{CuHP}_2\text{O}_7]^-$ venga ridotto ad una forma instabile di complesso di Cu zero-valente, che viene in parte riossidato a spese del pirofosfato secondo il seguente meccanismo:



e in parte subisce un contemporaneo processo di disattivazione trasformandosi in rame-amalgama. Ciò spiegherebbe la diminuzione osservata, per basse densità di corrente, dei valori di $i_0 \tau^{1/2}$.

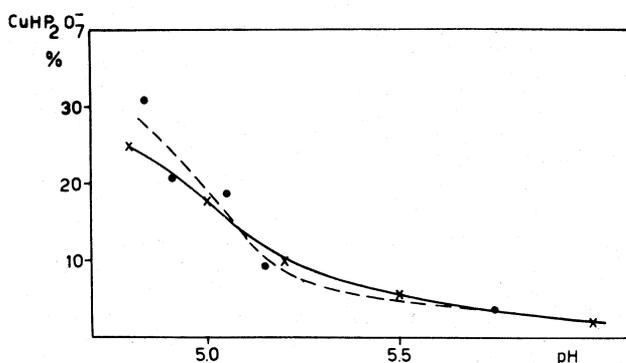


Fig. 5. - Curve di distribuzione del complesso $[\text{CuHP}_2\text{O}_7]^-$ calcolata da Schupp e coll. (xxx) e dal valore del limite $i_0 \tau^{1/2}$ ad alti valori di i_0 . (...).

Abbiamo anche confermato sperimentalmente lo schema di reazione catalitica sopra riportato in quanto, elettrolizzando su un catodo di mercurio una soluzione molto concentrata di Cu^{++} -pirofosfato, dopo qualche tempo nella soluzione è stato possibile identificare qualitativamente la presenza di fosfiti.

Il fatto che, con l'aumento della concentrazione di pirofosfato, si abbia dapprima uno spostamento delle curve $i_0 \tau^{1/2}$ verso valori più bassi di i_0 (vedi fig. 3), mentre successivi aumenti di concentrazione di pirofosfato provocano uno spostamento opposto potrebbe essere dovuto ad un prevalere dell'effetto cinetico su quello catalitico a basse concentrazioni di pirofosfato o ad una variazione dell'andamento del processo cinetico o catalitico in funzione della concentrazione del pirofosfato.

La riduzione in ambiente alcalino avviene invece senza complicazioni cinetiche o catalitiche e consiste nella riduzione del complesso $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$, che, tanto secondo Schupp e coll. [11] quanto secondo nostre misure potenziometriche, risulta essere l'unica forma di complesso presente in soluzione tipo pH 8 circa, in presenza di eccesso di pirofosfato.

Confrontando i risultati ottenuti nel corso delle misure cronopotenziometriche con quelli avuti da misure polarografiche ed oscillografiche [2], possiamo concludere che le misure cronopotenziometriche permettono di meglio individuare, come già nei nostri precedenti lavori, la forma di complesso elettrochimicamente attiva.

Mentre le misure oscillografiche avevano permesso di mettere in evidenza il carattere cinetico dei processi di riduzione del sistema rame(II)-pirofosfato, l'effetto catalitico è risultato evidente soltanto nel corso delle misure cronopotenziometriche. Si vede così che il metodo transitometrico è più ricco di informazioni in quanto permette di studiare il comportamento del sistema a concentrazioni di metallo e di legante ampiamente variabili e soprattutto a valori di densità di corrente molto variabili e molto più alti di quelli che si usano in polarografia normale ed oscillografica.

Ringraziamento: Il presente lavoro è stato condotto nel quadro delle ricerche della Sezione di Roma del Centro Nazionale per la chimica dei composti di coordinazione ed elementi organici del C.N.R. ed è stato in parte finanziato dal N.A.T.O. Research Grant Programme (SCOM 5-2-05-(60)/1940) che qui ringraziamo.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. FURLANI e A. FURLANI, « Ric. Sci. », 32 (II A), 439 (1962).
- [2] C. FURLANI, A. FURLANI e A. M. GIULIANI, Nota I, in corso di pubblicazione.
- [3] V. CAGLIOTI, G. SARTORI, C. FURLANI e A. FURLANI, « Ric. Sci. », 32 (II A), 398 (1962).
- [4] C. FURLANI e A. FURLANI, « Ric. Sci. », 32 (II A), 411 (1962).
- [5] A. FURLANI DONDA e A. M. GIULIANI, « Ric. Sci. », 33 (II A), 819 (1963).
- [6] C. FURLANI, G. MORPUGO e A. M. GIULIANI, « Ric. Sci. », 32 (II A), 449 (1962).
- [7] P. DELAHAY e T. BENZINS, « J. Am. Chem. Soc. », 75, 2486 (1953).
- [8] P. DELAHAY, C. C. MATTAX e T. BERZINS, « J. Am. Chem. Soc. », 76, 5319 (1954).
- [9] C. FURLANI, A. FURLANI e A. M. GIULIANI, Nota II, in corso di pubblicazione.
- [10] *Transactions of the symposium on electrode processes*, J. Wiley e Sons inc, New York-London (1961) p. 47.
- [11] O. E. SCHUPP, P. E. STURROCK e J. I. WATTERS, « Inorg. Chem. », 2, n° 1, 106 (1963).