
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ANTONIO CIANA , OLIVO PIOVESANA

Polarografia di alcuni complessi di Mo(III) in dimetilformamide

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.6, p. 488–493.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_6_488_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. — *Polarografia di alcuni complessi di Mo(III) in dimetilformamide* (*). Nota di ANTONIO CIANA e OLIVO PIOVESANA, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

La conoscenza del comportamento del molibdeno trivalente è resa molto difficile dalla scarsa stabilità delle specie di Mo(III) in soluzioni acquose: così ad esempio i complessi $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ e $[\text{MoBr}_6]^{3-}$ sono stabili in soluzione acquosa soltanto in presenza dei corrispondenti idracidi 10 M. Altri complessi, come $\text{Mo}(\text{piridina})_3\text{Cl}_3$, pur essendo notevolmente stabili, sono insolubili in acqua e non sono per tale motivo adatti alle indagini polarografiche del tipo più convenzionale.

Per portare un contributo alla conoscenza del comportamento polarografico del Mo(III) abbiamo esaminato il comportamento polarografico dello ione complesso $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ e di alcuni complessi del tipo MoL_3X_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L}=\text{piridina}, 3\text{-picolina}, 4\text{-picolina}$) usando come solvente la dimetilformamide (DMF) anziché un ambiente acquoso. L'uso della DMF come solvente ha il vantaggio che non solo i composti in esame vi si sciolgono agevolmente, ma vi si rivelano anche discretamente stabili, non dando segno apprezzabile di decomposizione prima di parecchie ore dalla preparazione delle soluzioni, anche se queste rimangono esposte all'aria. Riteniamo che tale carattere di stabilità delle soluzioni da noi esaminate sia una manifestazione del carattere cinetico alquanto inerte che di regola si ha nei complessi ottaedrici della configurazione d^3 , alla quale appartiene anche Mo^{3+} .

Un altro vantaggio del solvente DMF si manifesta nella qualità dei polarogrammi che sono risultati sempre netti, ben riproducibili, e spesso vicini alla reversibilità polarografica.

RISULTATI DELLE MISURE SPERIMENTALI.

Sono state effettuate diverse serie di polarogrammi di soluzione dei complessi sopra citati in DMF, dapprima usando come elettrolita di supporto tetraetilammonio perclorato (TEP) e poi aggiungendo gradualmente un eccesso di piridina o di piridina sostituita, rispettivamente sostituendo TEP con tetrabuttilammonio cloruro oppure bromuro in modo da mantenere costante la forza ionica al valore $\mu = 0,1$.

(*) Istituto di Chimica - Università di Trieste e Centro di Chimica dei composti di coordinazione del C.N.R.

(**) Nella seduta dell'11 dicembre 1965.

Esacloromolibdato(III). — Soluzioni preparate partendo da K_3MoCl_6 mostrano una sola onda di riduzione a $-2,130$ V rispetto all'elettrodo a calomelano saturo in DMF.

Nonostante il potenziale molto negativo, l'onda è ben definita con tratto perfettamente costante, anche se breve, e la salita di corrente è molto ripida, pur non raggiungendosi la reversibilità polarografica. Non è stato possibile determinare il valore della costante di corrente di diffusione, data la scarsa solubilità della sostanza. Si è potuto comunque appurare che un eccesso di ioni Cl^- in soluzione non sposta significativamente i potenziali di semionda; così pure aggiunte di piridina non alterano né la forma né la posizione dei gradini e non compare alcuna delle onde caratteristiche di $Mo(piridina)_3Cl_3$; ciò dimostra l'inerzia del complesso $[MoCl_6]^{3-}$ rispetto alla sostituzione di Cl^- con altri leganti.

Mo(piridina)₃X₃ (X = Cl, Br). — I polarogrammi indicano per queste sostanze una riduzione a tre stadi, probabilmente ciascuno ad un elettrone. Talvolta è visibile una quarta onda, più negativa, corrispondente alla riduzione della piridina.

La presenza di un eccesso di piridina fa variare solo molto leggermente i potenziali di semionda e si può pertanto ritenere che si tratti di variazioni dovute ad effetti del doppio strato e non di partecipazione diretta della piridina al processo elettrodico.

Anche un eccesso di ioni alogenici in soluzione non altera sensibilmente le caratteristiche dei polarogrammi e si osservano soltanto leggeri e non significativi spostamenti dei potenziali di semionda; tutt'al più, in alcune soluzioni, l'aggiunta di cloruri in eccesso provoca la comparsa di una piccola onda con potenziali intermedi fra quelli della prima e della seconda onda ($E_{1/2} = -1,64$ V) mentre le altezze delle altre onde rimangono praticamente inalterate (Tabella I).

È incerto se questa nuova onda sia dovuta ad incipiente decomposizione del complesso, oppure corrisponda alla riduzione di una forma più clorurata del complesso: è ad ogni modo accertato che in nessuna condizione si osserva la comparsa della tipica onda attorno a $-2,1$ V caratteristica del $[MoCl_6]^{3-}$. Se ne conclude che, nella soluzione esaminata, i complessi del $Mo(III)$ si rivelano inerti rispetto alla sostituzione dei leganti.

Nel confronto tra $Mo(piridina)_3Cl_3$ e $Mo(piridina)_3Br_3$, si osserva che tutte le onde sono spostate a potenziali sensibilmente più positivi nel bromo-complesso.

Mo(4-picolina)₃Cl₃. — Questa sostanza mostra, come prevedibile, un comportamento polarografico molto simile a quello dell'analogo complesso della piridina, salvo piccole differenze. Si ha così anche qui il susseguirsi di tre stadi di riduzione, mentre la quarta onda, già mal definita nei complessi con la piridina, è qui del tutto indistinguibile. I potenziali di semionda risultano decisamente più negativi di quelli del corrispondente complesso con la piridina (vedi Tabella II).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Nei polarogrammi dei complessi del tipo MoL_3X_3 è evidente la riduzione del Mo in tre stadi monolettronici successivi (vedi fig. 1). Che si tratti di riduzioni monolettroniche è indicato: *a*) dal confronto delle costanti di correnti di diffusione con quelle della riduzione di altri ioni semplici quali Cd^{++} e Zn^{++} in DMF; ponendo $n = 1$ nell'equazione di Ilkovic si ottiene per D il valore plausibile $0,66 \text{ cm}^2 \cdot 10^5/\text{sec}$; *b*) dalla pendenza dei gradini polarografici che risulta essere per tutti e tre i gradini compresa fra 50–55 mV.

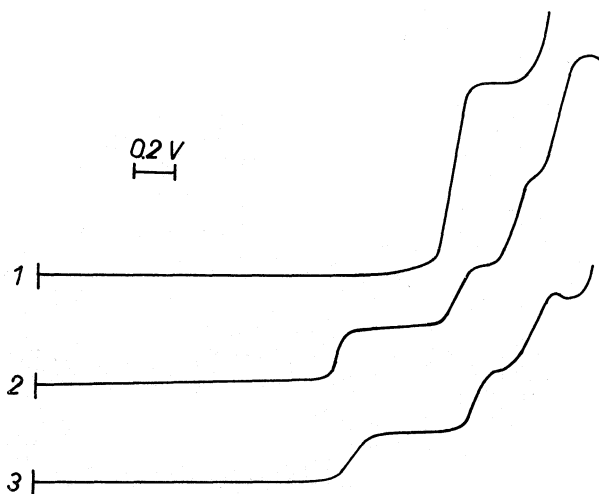


Fig. 1. – Polarogrammi in DMF di: 1) K_3MoCl_6 ; 2) $\text{Mopy}_3\text{Cl}_3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
3) $\text{Mo}(4\text{-pic.})_3\text{Cl}_3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Si hanno anche indizi che i tre successivi processi di riduzione sono abbastanza reversibili; infatti la pendenza dei gradini $\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{id}{id-i}}$ risulta

sempre compresa fra 50–56 mV; inoltre polarogrammi oscillografici delle sostanze esaminate hanno confermato la possibilità di ottenere picchi di ossidazione corrispondenti a tutte e tre le onde.

Due effetti di struttura sono deducibili dai valori dei potenziali di semi-onda dei complessi esaminati e cioè: 1° i bromocomplessi sono più riducibili dei clorocomplessi; un effetto simile era stato osservato da uno di noi nella riduzione polarografica di complessi tetralogenati del tipo $[\text{MX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ma qui l'effetto è più marcato [1]; 2° la sostituzione della piridina con la 4-picolina rende meno riducibili i complessi esaminati; ciò è facilmente interpretabile come conseguenza dell'effetto elettron-donatore del gruppo metilico, che tende ad aumentare la densità elettronica sull'atomo di Mo, trasmettendosi attraverso l'anello aromatico della piridina ed il sistema di orbitali del legame di coordinazione.

È notevole il fatto che i complessi esaminati risultano tanto stabili in DMF da poterne osservare sperimentalmente la mancanza di labilità nelle sostituzioni; possiamo infatti escludere che, nelle condizioni sperimentali da noi impiegate, si abbia coordinazione di molecole di DMF al Mo e ciò vale tanto per MoL_3X_3 quanto per $[\text{MoCl}_6]^{3-}$. Naturalmente la stabilità di queste sostanze non è molto elevata e le loro soluzioni in DMF non rimangono indefinitivamente stabili, specialmente se lasciate all'aria, ma in tal caso interviene prima l'ossidazione del Mo che la sostituzione nella sfera di coordinazione del

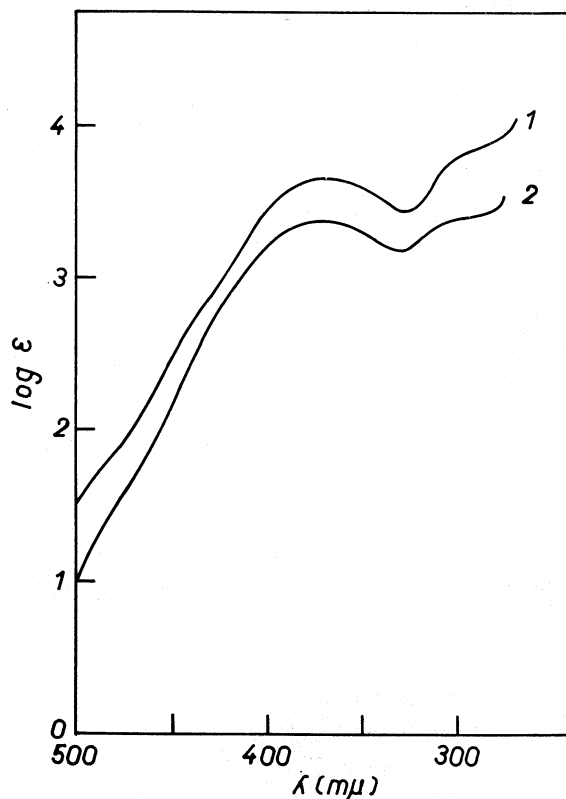


Fig. 2. - Spettri di Mopy_3Cl_3 in 1) cloroformio; 2) dimetilformamide.

Mo(III) . Ciò è confermato dal fatto che anche gli spettri di assorbimento di MoL_3X_3 in DMF sono sostanzialmente simili (a parte piccole variazioni dovute alla differenza del solvente) a quelli già misurati da uno di noi [2]; gli spettri di tali soluzioni si mantengono inalterati per molte ore dalla preparazione (fig. 2).

PARTE SPERIMENTALE.

Le misure sono state eseguite con un polarografo AME mod. 101 usando celle termostate a $25.0^\circ\text{C} \pm 0.1$ e munito di tre elettrodi (anodo di lavoro costituito da mercurio sul fondo della cella, capillare di mercurio ed elettrodo

di confronto a calomelano saturo in DMF). La costante del capillare usato era 1,953. Tutti i potenziali citati in questo lavoro si intendono riferiti all'elettrodo a calomelano saturo. La dimetilformamide usata come solvente era un prodotto Erba purificato secondo Wawzonek e coll. [3]. L'elettrolita di supporto era costituito da perclorato di tetraetilammonio Erba essiccato su H_2SO_4 . Per seguire l'effetto degli ioni alogenuro in alcune serie di misure il perclorato di tetraetilammonio era sostituito in parte da cloruro o bromuro di tetrabuttilammonio, in modo da mantenere costante la forza ionica $\mu = 0,1$.

K_3MoCl_6 è stato preparato per riduzione elettrolitica di MoO_3 in ambiente acido secondo Irving e coll. [4].

I complessi del tipo MoL_3X_3 con L =piridina o 4-picolina sono stati preparati e purificati secondo una modifica dei metodi dati dalla letteratura, facendo reagire, con l'eterociclico appropriato K_3MoCl_6 , rispettivamente K_3MoBr_6 anziché $MoCl_3$ o $MoBr_3$.

I complessi del molibdeno nelle soluzioni polarografiche erano per lo più in concentrazione $1 \times 10^{-3} M$; è stato comunque controllato che tutti i gradini polarografici osservati sono di altezze proporzionali alla concentrazione, secondo l'equazione di Ilkovic e che sono governati dalla diffusione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. CIANA e C. FURLANI, « *Electrochimica Acta* », 10, No 12, 1149 (1965).
- [2] C. FURLANI e O. PIOVESANA, « *Molecular Physics* », 9, No 4, 341 (1965).
- [3] S. WAWZONEK e coll. « *J. Electrochem. Soc.* », 102, 235 (1955).
- [4] R. J. IRVING e M. C. STEELE, « *Austr. J. Chem.* », 10, 490 (1957).

SUMMARY. — The polarographic behaviour of $[MoCl_6]^{-3}$ and MoL_3X_3 ($X = Cl, Br$; $L =$ Pyridine, 3-picoline, 4-picoline) complexes has been investigated in dimethylformamide.

Polarographic data afford evidence that 1) the bromocomplexes are more reducible than the chloro ones, 2) the substitution of pyridine by picoline makes the studied complexes less reducible.