Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Pietro Lanza

Una tecnica trascurata: apparecchiatura e tecnica di misura. Nota I

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **47** (1969), n.6, p. 542–548.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_47_6_542_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/

Millicoulombometria. — *Una tecnica trascurata: apparecchiatura e tecnica di misura* (*). Nota I di PIETRO LANZA, presentata (**) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — An apparatus and a particular coulometric technique, designed to remove the sources of error and the difficulties which are normally met in the practical use of this method, is described. The proposed millicoulometric technique allows a precision of $\pm$ 3% in the determination of n in the cadmium ion reduction.

INTRODUZIONE.

La determinazione del numero di elettroni in gioco in un processo polarografico, (n), costituisce una fase fondamentale nello studio del meccanismo di riduzione o di ossidazione in atto all'elettrodo.

Fra le tecniche impiegate a questo scopo, la coulombometria è certamente fra quelle di applicabilità più generale, non richiedendo altri dati oltre alla conoscenza della quantità di corrente usata e della quantità di sostanza ridotta o ossidata.

Tuttavia, fin dalle prime applicazioni del procedimento di Lingane [1], non mancarono rilievi da parte di diversi Autori [2], [3], [4], [5] sul fatto che l'elettrolisi su elettrodi di mercurio a grande superficie e sotto agitazione, allontanandosi eccessivamente dalle condizioni sperimentali polarografiche, poteva portare a conclusioni del tutto errate circa il meccanismo in atto all'elettrodo a goccia di mercurio. Tale preoccupazione risultava particolarmente fondata quando la reazione elettrochimica fosse accompagnata da processi secondari, con formazione di prodotti intermedi a loro volta riducibili o attivi chimicamente verso le sostanze di partenza [6]. Ebbe così origine la microcoulombometria o, più propriamente, la millicoulombometria che, sul principio della tecnica di Lingane, si proponeva di ottenere il valore di n elettrolizzando soluzioni del volume di 0,1 $\div$ 1 ml utilizzando, in condizioni polarografiche, l'elettrodo a goccia di mercurio.

Per quanto assai semplice in linea di principio, la millicoulombometria si presenta in pratica come una tecnica piuttosto delicata e soggetta a svariate possibilità di errore. Ciò può spiegare una certa innegabile reticenza verso un suo più esteso impiego, anche se i non rari insuccessi riportati in letteratura [7] trovano assai spesso la loro origine in tentativi di realizzazione con mezzi troppo inadeguati.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Chimico « G. Ciamician » – Scuola di Specializzazione in Chimica Analitica dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 13 dicembre 1969.

Diversi Autori sono d'accordo nell'indicare le seguenti cause fra le principali fonti di errore in millicoulombometria:

1) errori nella misura della corrente e del tempo;

2) valutazione errata del volume effettivamente sottoposto all'elettrolisi;

3) azioni secondarie dovute all'uso dell'anodo interno;

4) presenza di ossigeno nella soluzione;

5) mancanza di proporzionalità fra corrente e concentrazione media della soluzione per insufficienza di agitazione (effetto di impoverimento);

6) inquinamento della soluzione per effetto del ponte di collegamento con l'eventuale anodo esterno o processi incontrollati di diffusione attraverso ponti o setti porosi.

Come si può osservare, tutti questi punti, ad eccezione del primo, sono sostanzialmente dipendenti dalle caratteristiche costruttive della cella. Meraviglia il fatto che, nonostante siano state più volte segnalate le principali cause di errore nelle misure coulombometriche, non siano poi stati sviluppati sufficientemente i tentativi per eliminare o attenuare le deficienze delle apparecchiature impiegate. Anche nei lavori più recenti si ricorre all'uso di celle le cui caratteristiche non possono rispondere in modo soddisfacente ai fini della misura millicoulombometrica.

Si tende, inoltre, ad ignorare sistematicamente quello che, probabilmente, costituisce il pregio principale della millicoulombometria e che giustificherebbe pienamente un interesse più sentito da parte dei ricercatori. Tale tecnica, infatti, sembra particolarmente adatta allo studio dei processi polarografici complicati da reazioni secondarie e rende possibile in molti casi la determinazione di n del processo primario quando, in nessun modo, una macrocoulombometria porterebbe a risultati di qualche significato.

Ogni metodo elettrolitico condotto su elettrodi grandi e sotto agitazione, preclude ogni possibilità di procedere ad un esame dell'andamento della corrente limite di diffusione in funzione del tempo. Ciò è possibile, invece, con microelettrodi. L'impiego di diagrammi $\log i_d$ (tempo), introdotti in millicoulombometria dal Gilbert e Rideal [2], si è rivelato un mezzo efficace per lo studio dei processi elettrodici. La funzione del logaritmo della corrente di diffusione rispetto al tempo ha l'andamento di una retta, la cui pendenza è inversamente proporzionale al numero delle cariche in gioco:

$$\frac{d \log i_d}{dt} = - \frac{i_d}{2{,}303\ \mathrm{CF}\ \mathrm{V}n} \qquad (1)$$

dove i_d è la corrente limite di diffusione espressa in Ampères, C è la concentrazione del depolarizzatore in mole/litro, F = 96500 coulomb, V è il volume della soluzione in litri ed n è il numero di elettroni in gioco.

Si può tuttavia osservare che la linearità del diagramma sussiste solo quando si abbia a che fare con processi elettrodici semplici o comunque tali

da permettere la costanza di i_d/C. Se nel corso dell'elettrolisi vengono a formarsi prodotti intermedi a loro volta elettroliticamente attivi o in grado di reagire con la sostanza di partenza o che possano comunque modificare il meccanismo complessivo del processo o dei processi all'elettrodo, il rapporto i_d/C viene a subire una apparente progressiva alterazione, messa in evidenza da una curvatura più o meno marcata del diagramma. Lo studio di tale curvatura, indizio della progressiva alterazione della soluzione per effetto dell'elettrolisi, ha fornito a volte dati interessanti [3] [6], del tutto inacessibili in esperienze macrocoulombometriche o in base alla misura integrale della quantità di corrente consumata.

Determinando per estrapolazione la pendenza del diagramma al tempo $t = 0$, è possibile risalire al valore di n indipendentemente dalle interferenze dovute all'accumulo di prodotti intermedi e a reazione secondarie.

In un certo senso si verrebbero ad estrapolare le « condizioni polarografiche » anche quando non sarebbero raggiungibili riducendo semplicemente le dimensioni della cella e degli elettrodi.

Queste possibilità, assai interessanti, non sono state prese in considerazione nemmeno da Gilbert e Rideal, che pure proposero per primi l'uso di diagrammi log i_d (tempo).

In questa Nota si propongono alcuni perfezionamenti della apparecchiatura e della tecnica di lavoro e si determina la precisione raggiungibile nella misura di n in un processo semplice.

Parte sperimentale.

Cella per millicoulombometria.

La cella, illustrata in fig. 1, a doppia parete per consentire la termostatazione, contiene un bicchierino (A) della capacità di circa 2 ml, saldato ad un tubo di vetro in esso pescante, un bicchierino (B) che porta in parete un setto poroso di porcellana a bassa permeabilità, fissato con resina epossidica. Tale bicchierino, che costituisce la cella elettrolitica vera e propria, è in diretta comunicazione con la riserva di mercurio (G). Alla parete della cella sono inoltre saldati un tubo di entrata e un tubo di uscita, non visibili in figura, per la disaerazione e per il passaggio continuo del gas inerte durante l'elettrolisi. Il coperchio, a flangia smerigliata, a tenuta di gas, porta tre colli smerigliati che consentono il passaggio del ponte di collegamento elettrolitico munito di piastra di vetro poroso (C), dell'elettrodo capillare (E) e della pipetta (F). Il capillare passa attraverso un cilindro in plexiglas portante tre viti a 120° che consentono la centratura fine della goccia di mercurio nella celletta di elettrolisi. La tenuta del gas è garantita da una guarnizione di gomma all'estremità inferiore del cilindro. La pipetta è fatta passare attraverso un manicotto di gomma che, opportunamente lubrificato, permette lo scorrimento del vetro conservando la tenuta del gas.

La pipetta (F), mediante un tubetto di polietilene, è collegata ad una micropipetta a siringa di precisione, non riportata in figura, della capacità di 1 ml e che consente la misura del volume a $\pm$ 0,001 ml. Microsiringa, tubetto di polietilene e parte della pipetta sono riempiti di mercurio bidistillato. Un disco di polietilene, non riportato in figura, opportunamente modellato, sostenuto dai bicchierini A e B, serve ad evitare che durante il borbot-

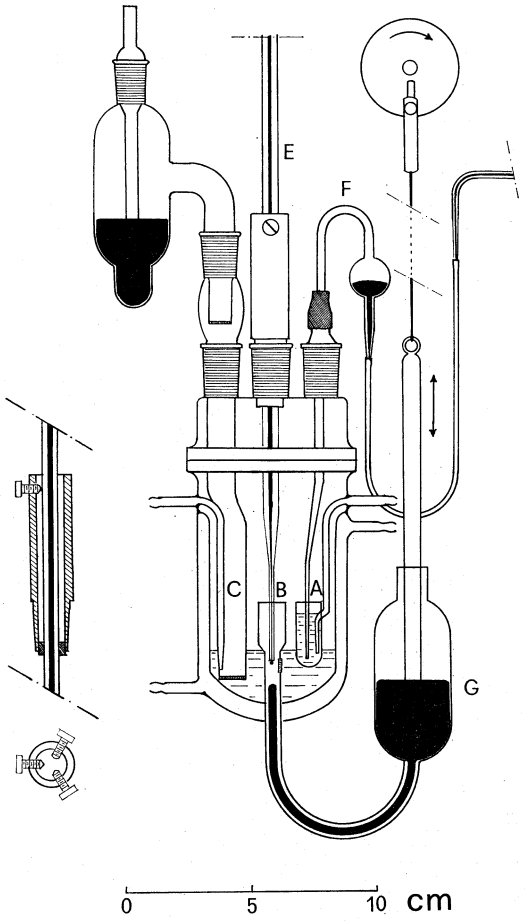

Fig. 1. – Cella per millicoulombometria.

tamento dell'idrogeno arrivino degli spruzzi nell'interno di B. Il ponte elettrolitico C è collegato mediante giunto a smeriglio ad un elettrodo a calomelano saturo.

L'agitazione della soluzione in esame viene provocata dalla immersione periodica nel mercurio della riserva di un cilindro di vetro pieno portato da una biella, ruotante alla velocità di 5 giri al minuto. Il tratto di immersione del cilindro è regolabile spostando opportunamente la posizione della biella lungo la fenditura.

Misura della corrente, del tempo e della variazione della concentrazione.

La corrente, fornita da un polarografo convenzionale, veniva registrata per tutta la durata dell'elettrolisi. Sullo stesso diagramma veniva automaticamente marcato il tempo di elettrolisi mediante un temporizzatore (fig. 2). La variazione della concentrazione della sostanza in esame veniva determinata dalla diminuzione della corrente di diffusione registrata, corretta per il valore della corrente residua.

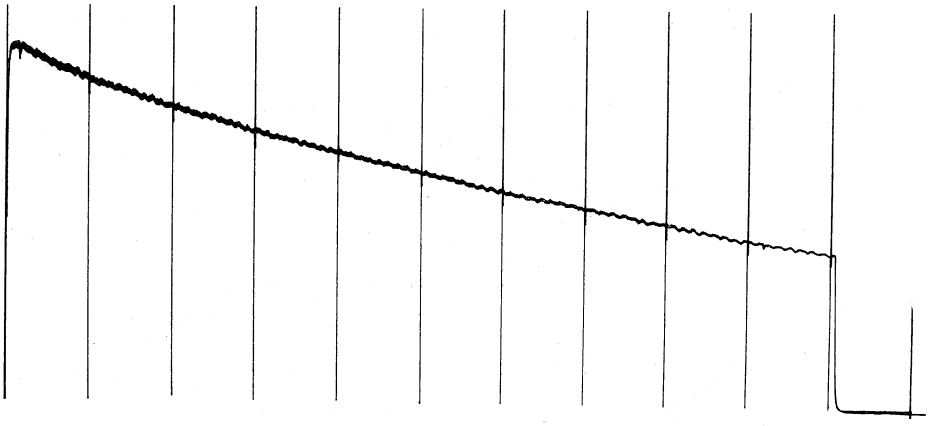

Fig. 2. – Diagramma corrente–tempo.

Controllo della diffusione attraverso il setto poroso.

Misurando la concentrazione di Cd^{++} nell'interno del bicchierino B, a distanza di 3 e di 6 ore, non si sono notate variazioni, sia ponendo in B una soluzione $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M di Cd^{++} in KCl 0,1 N e all'esterno di B una soluzione $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M di Cd^{++} in KCl 0,1 N, sia scambiando le due soluzioni ponendo all'interno la più concentrata e all'esterno la più diluita.

Risultati.

Si è proceduto al collaudo dell'apparecchiatura e del procedimento sottoponendo all'elettrolisi soluzioni di $CdCl_2$ in KCl 0,1 N contenenti 0,005 % di gelatina. Potenziale applicato 1,000 Volt (E.C.S.). Temperatura 25° C ± 0,1.

I risultati e le condizioni particolari delle diverse esperienze sono raccolti nella Tabella I.

Dal primo gruppo di esperienze (N° 1–19), eseguite in condizioni sperimentali favorevoli, si ottengono valori di n assai buoni; sia col metodo dell'integrazione della corrente (n_1) sia col metodo grafico (n_2):

$$n_1 = \bar{n}_1 \pm \sigma_1 \,^{(1)} = 2.00 \pm 0{,}056 \quad \text{(errore medio } \pm 2{,}8\,\%)$$
$$n_2 = \bar{n}_2 \pm \sigma_2 \quad = 2{,}01 \pm 0{,}057 \quad \text{(errore medio } \pm 2{,}8\,\%).$$

(1) Con σ si indica la deviazione standard $\left(\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma (n_i - \bar{n})^2}{N - 1}}\right)$.

TABELLA I.

Millicoulombometria di soluzioni di Cd^{++}.

N°	Volume (ml)	C (mM/l)	n_1 (metodo integrazione)	Errore %	n_2 (metodo grafico)	Errore %	*Osservazioni*
1	0,150	0,99	2,04	+ 2,0	2,02	+ 1,00	
2	»	»	2,05	+ 2,5	2,03	+ 1,5	
3	»	»	1,90	— 5,0	1,92	— 4,0	
4	»	»	2,09	+ 4,5	1,96	— 2,0	
5	»	»	1,96	— 2,0	2,02	+ 1,0	
6	»	»	1,90	— 5,0	2,08	+ 4,0	
7	»	»	2,04	+ 2,0	2,03	+ 1,5	
8	»	»	2,03	+ 1,5	2,08	+ 4,0	
9	»	»	2,02	+ 1,0	2,06	+ 3,0	
10	»	»	2,02	+ 1,0	2,13	+ 6,5	
11	0,200	»	1,94	— 3,0	2,00	0,0	
12	»	»	1,95	— 2,5	1,97	— 1,5	
13	»	»	1,97	— 1,5	1,97	— 1,5	
14	»	»	2,04	+ 2,0	1,97	— 1,5	
15	»	»	2,07	+ 3,5	2,01	+ 0,5	
16	0,150	1,98	1,97	— 1,5	2,06	+ 3,0	
17	»	»	1,95	— 2,5	1,92	— 4,0	
18	»	4,95	2,00	0,0	2,02	+ 1,0	
19	»	»	2,05	+ 2,5	2,04	+ 2,0	
20	»	0,495	1,70	—15,0	1,77	—11,5	bassa concentr.
21	»	»	1,87	— 6,5	1,97	— 1,5	»
22	»	»	1,78	—11,0	1,87	— 6,5	»
23	»	»	1,78	—11,0	1,81	— 9,5	»
24	»	0,99	1,96	— 2,0	1,85	— 7,5	non agitata
25	»	»	2,06	+ 3,0	2,11	+ 5,5	»
26	»	»	1,87	— 6,5	1,99	— 0,1	»
27	»	»	1,97	— 1,5	1,93	— 3,5	»
28	»	»	1,80	—10,0	2,20	+10,0	»
29	»	»	1,75	—12,5	1,92	— 4,0	»

Le esperienze 24–29, eseguite senza agitazione, danno risultati più scadenti, generalmente in difetto:

$$n_1 = \bar{n}_1 \pm \sigma_1 = 1{,}90 \pm 0{,}15 \quad \text{(errore medio } \pm 7{,}9\,\%)$$
$$n_2 = \bar{n}_2 \pm \sigma_2 = 2{,}00 \pm 0{,}13 \quad \text{(errore medio } \pm 6{,}5\,\%).$$

Il valore n_2 è meno attendibile di n_1, in quanto i punti del diagramma logaritmico non risultano regolarmente allineati e la costruzione grafica comporta un effetto di media con un abbassamento apparente dell'errore.

Un fattore importante è la concentrazione del depolarizzatore. Dalle esperienze 20–23, eseguite alla concentrazione più bassa, pur mantenendo l'agitazione, si è ottenuto:

$$n_1 = \bar{n}_1 \pm \sigma_1 = 1{,}78 \pm 0{,}26 \quad \text{(errore medio } \pm 14{,}5\,\%)$$
$$n_2 = \bar{n}_2 \pm \sigma_2 = 1{,}85 \pm 0{,}19 \quad \text{(errore medio } \pm 10{,}3\,\%).$$

Evidentemente i bassi gradienti che vengono a stabilirsi in tali condizioni impediscono l'omogeneità della soluzione nonostante l'agitazione.

Concludendo si può affermare che, in processi non complicati da reazioni secondarie, l'apparecchiatura e la tecnica impiegata consentono una precisione di $\pm 3\,\%$. Tale limite è probabilmente dovuto agli errori nella valutazione del volume della soluzione elettrolizzata e nella misura grafica della quantità di corrente.

BIBLIOGRAFIA.

[1] J. J. LINGANE, « Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. », *16*, 147 (1947).
[2] G. A. GILBERT e E. K. RIDEAL, « Trans. Faraday Soc. », *47*, 396 (1951).
[3] P. LANZA e A. CORBELLINI, « Rend. Acc. Lincei (VIII) », *13*, 65 (1952).
[4] G. F. REYNOLDS e H. J. SHALGOSKY, « Anal. Ch. Acta », *10*, 386 (1954).
[5] A. M. WILSON, « J. Electroanal. Chem. », *10*, 332 (1965).
[6] P. LANZA e L. GRIGGIO, *Contributi teorici e sperimentali di Polarografia*. II Suppl. Ric. Sci. 1955.
[7] D. N. HUME, « Anal. Chem. », *28*, 629 (1956).
[8] R. D. WEAVER e G. C. WHITNACK, « Anal. Chem. Acta », *18*, 51 (1958).