

POLAROGRAFIA DEI METALLI RARI:

Indio, Cerio, Zirconio, Torio, Germanio, Niobio.

Nel quadro di una ricerca sistematica delle proprietà polarografiche dei metalli, coordinati per gruppi del sistema periodico, appare interessante lo studio del comportamento di molti metalli rari, di cui ben poche sono le notizie e scarsi gli studi effettuati: fra questi Indio, Cerio, Zirconio, Torio, Germanio, Niobio hanno formato oggetto di nostre ricerche e ne riassumiamo i risultati.

Indio. - Heyrovsky ⁽¹⁾ per primo, Takagi ⁽²⁾ successivamente ed in seguito molti altri autori, fra i quali Semerano e Mendini ⁽³⁾, Tomes ⁽⁴⁾, Kolthoff e Lingane ⁽⁵⁾, si sono occupati della deposizione dello ione In (III) all'elettrodo a goccia di mercurio. Mentre il problema può dirsi risolto dal punto di vista analitico, poco è stato fatto dal punto di vista elettrochimico, nè può dirsi chiarita la natura e la composizione degli ioni indio che prendono parte al processo.

Le nostre ricerche ⁽⁶⁾ ci hanno permesso di confermare la presenza di un'onda di riduzione al potenziale di $-1,0 \text{ V}$ (E.C.S.) circa, da soluzioni nitriche, solforiche e percloriche, onda avente le caratteristiche di processo irreversibile. Aggiunte di ioni cloro rivelano, in accordo con Kolthoff e Lingane, la comparsa (fig. 1) di un'onda avente le caratteristiche di un processo reversibile, a potenziale di $-0,55 \text{ V}$ (E.C.S.), crescente con la concentrazione in ioni cloro. Abbiamo inoltre appurato che la proprietà di rendere il processo di riduzione degli ioni In^{+3} reversibile, anticipando l'onda di riduzione da $-1,0 \text{ V}$ a $-0,55$ è comune non solo agli aloioni, ma anche agli ioni acetico, tartarico, citrico, ossidrilico. In base a misure del potenziale di semigradino condotte a forza ionica costante e variando le concentrazioni degli ioni complessanti è stato possibile riconoscere i seguenti ioni complessi: $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, con lo ione acetico; $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{++}$ o $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ con l'ossidrilione; $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{++}$ e $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2^+$ con gli aloioni. La pre-

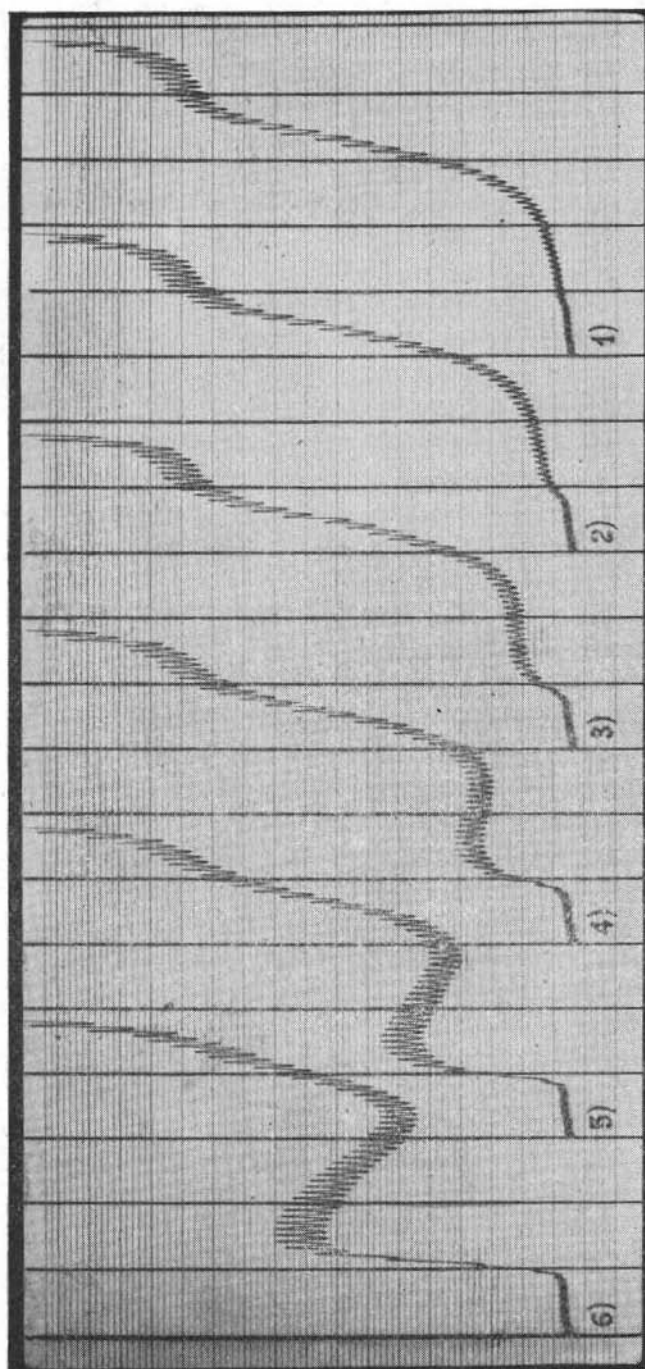
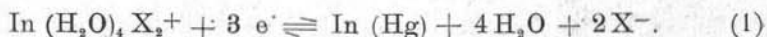


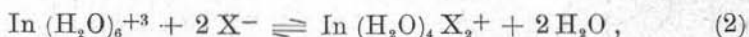
Fig. 1.

senza in soluzione di tali ioni complessi è stata confermata fra l'altro da misure di ionoforesi su carta.

La relazione che rappresenta la riduzione all'elettrodo è pertanto così schematizzabile per il caso di ioni complessi del tipo $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2^+$:



D'altra parte nelle esperienze da noi effettuate si è riscontrato che quando la concentrazione degli ioni alogeno in soluzione è relativamente bassa la corrente limite dell'onda è in parte di carattere cinetico, in parte di diffusione, ciò che prova come all'elettrodo si svolga, contemporaneamente alla (1) anche in processo:



in seguito all'accumulo di ioni alogeno provenienti dalla (1), o in seguito a forze di adsorbimento sulla superficie dell'elettrodo.

Quando invece la concentrazione in ioni alogeno nella soluzione è relativamente elevata si ottiene un'onda il cui carattere è totalmente di diffusione. L'onda però, come mostra la fig. 1, presenta una diminuzione della corrente di diffusione che ha inizio circa $-0,1$ V dopo il completamento dell'onda, raggiunge un minimo, per risalire con l'ascesa finale della corrente. A spiegare tale fenomeno, che non può esser classificato fra i massimi polarografici non essendo influenzato dall'aggiunta di sostanze superficialmente attive e che non trova giustificazioni nella perfetta regolarità delle curve elettrocapillari, può servire lo schema (2) di reazione all'elettrodo. Infatti nell'intervallo di potenziali corrispondente al « minimo » di corrente il potenziale dell'elettrodo assume, nei confronti della soluzione, una polarizzazione progressivamente più negativa, esercitando quindi azione repulsiva sugli ioni Cl^- . Di conseguenza viene ad essere spostato, causa il decremento della concentrazione in ioni cloro, l'equilibrio della reazione (2). Per ristabilirlo all'interfase goccia-soluzione una parte degli ioni alogeno-indici si trasformerà in ioni acquo-indici, non riducibili a potenziali inferiori a $-0,9$ V, causando un decremento della corrente di diffusione. Infatti a concentrazioni molto elevate in ioni cloro, quando la concentrazione sull'elettrodo può considerarsi « tamponata » il minimo scompare e la corrente di diffusione diventa regolare anche dopo il termine dell'onda.

I risultati delle misure effettuate a diverse velocità di gocciolamento di Hg e con diversi capillari danno valori di $Id/Cm^{2/3} t^{1/6}$ costanti al disopra di $t = 3$ sec. per il complesso $In (H_2O)_4 Cl_2^-$ e al disopra di $t = 1,5$ sec. per il complesso $In (CH_3COO)_3$, rispettivamente uguali a 4,60 e 4,63 in soluzioni base 0,2 M.

Cerio (⁷). - Unico elemento del gruppo delle terre rare che presenta la tetravalenza, la sua determinazione polarografica si rende possibile sfruttando l'alto potenziale di ossido-riduzione della

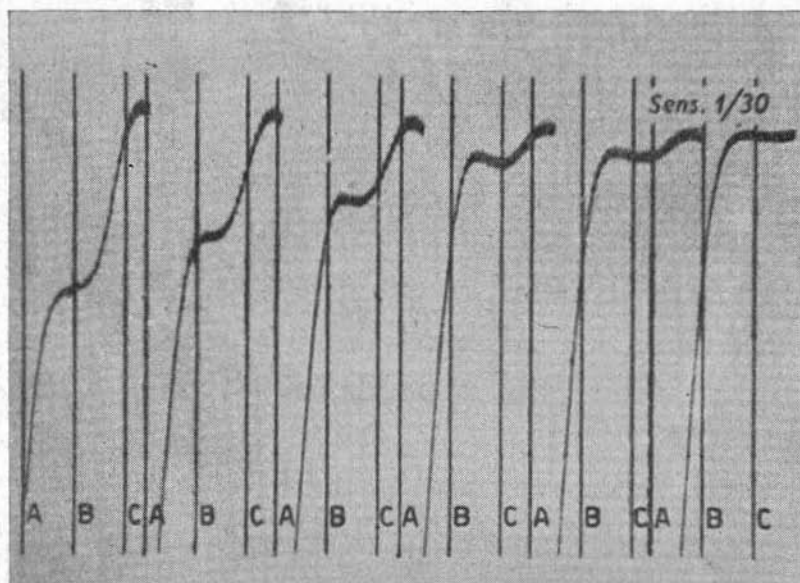


Fig. 2.

coppia $Ce (IV) \rightleftharpoons Ce (III)$. Questo elemento mostra, in tali condizioni, due onde di riduzione le cui correnti di diffusione stanno in rapporti variabili con l'acidità delle soluzioni (fig. 2).

Delle due onde la prima si presta bene alla determinazione quantitativa del cerio purchè l'acidità sia mantenuta costante. In soluzione N/10 di H_2SO_4 si ottiene un gradino il cui sviluppo è già iniziato a potenziale zero rispetto all'elettrodo a Hg_2SO_4 (fig. 3). La determinazione della corrente relativa alla riduzione del cerio può esser calcolata come differenza dei valori misurati prima e

dopo l'aggiunta di H_2O_2 . Questa infatti riducendo il cerio cerico a ceroso, rende possibile la misura della corrente residua nelle condizioni alle quali si è letta la corrente di diffusione di Ce (IV). L' H_2O_2 , al potenziale a cui si compie la determinazione (+ 0,350 V E.C.N.) non esercita alcuna interferenza.

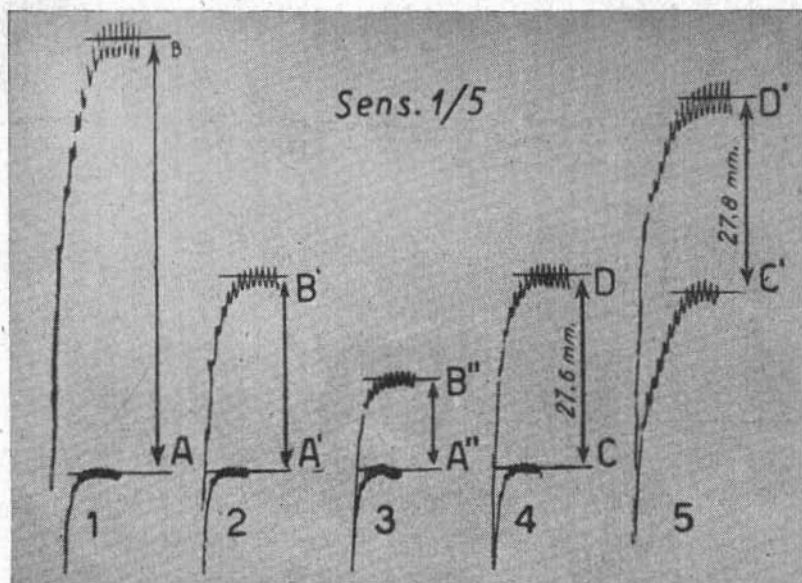


Fig. 3.

Zirconio e Torio. - Lo zirconio, già polarograficamente studiato da Laudengayer e Eaton⁽⁸⁾, mostra un'onda di riduzione a metallo subito dopo l'onda di riduzione dell'idrogenione (fig. 4). Il torio si comporta in modo analogo. La differenza dei potenziali di mezza onda non è però sufficiente a rendere completamente indipendenti le due onde: infatti se l'acidità è inferiore a $3 \cdot 10^{-3}$ N i due processi si sommano dando un'onda unica.

L'aggiunta⁽⁹⁾ alle soluzioni di piccole quantità di bleu di metilene, depolarizzando l'elettrodo, anticipa il potenziale di riduzione dell'idrogenione in modo tanto considerevole da rendere perfettamente misurabile l'onda relativa ai due metalli.

Le correnti di diffusione dei due elementi, nelle stesse condizioni di pH (p. es. 3,2) ed alla stessa concentrazione, non sono

uguali. La corrente relativa allo zirconio è circa un sesto di quella ottenuta col torio ed il gradino che si presenta è molto appiattito. Il fatto deve essere attribuito alle numerose specie ioniche che si formano in seguito all'idrolisi dello zirconio, una parte delle quali

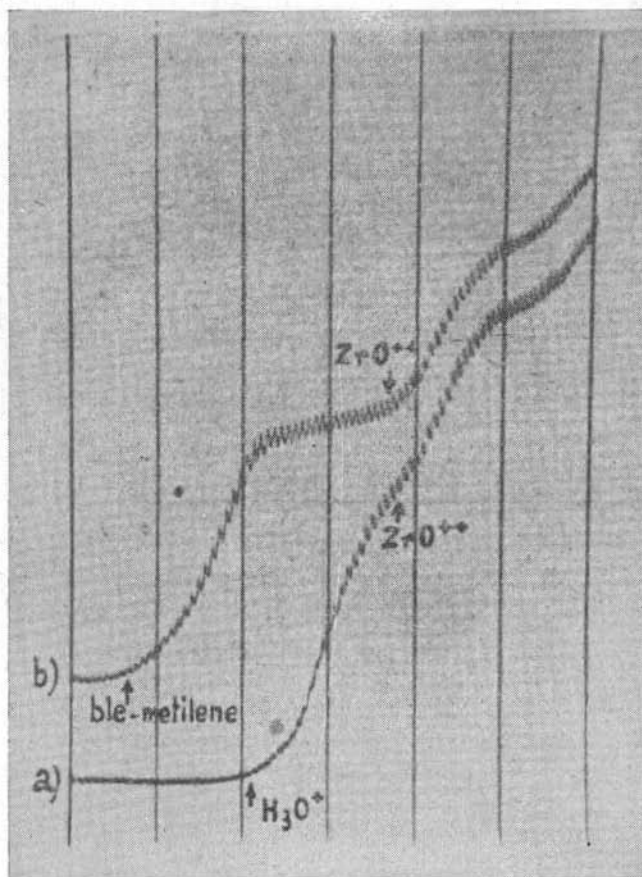


Fig. 4.

non è riducibile. Il potenziale di mezza onda è fortemente influenzato dal pH. Il torio mostra invece un'onda di riduzione più netta. Anch'essa presenta un $E_{1/2}$ dipendente dal pH della soluzione, dalla concentrazione del metallo e dalla temperatura.

L'onda di riduzione dell'idrogenione in una soluzione di Th^{+4} si presenta notevolmente più alta di quella ottenuta da una solu-

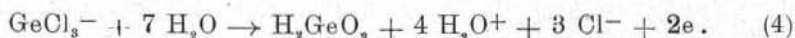
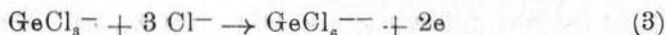
zione di HCl solo, allo stesso pH. Il fatto è attribuito alla presenza delle molecole di H_2ThCl_6 che lasciano separare all'elettrodo il loro contenuto di idrogeno a potenziale assai vicino a quello di riduzione dell'idrogenione. La misura della corrente di riduzione dell'idrogeno a varie concentrazioni in torio ha reso possibile il calcolo della costante di dissociazione dell'acido H_2ThCl_6 ($6,5 \cdot 10^{-8}$) e la costante di idrolisi del $ThCl_6$ — ($8,5 \cdot 10^{-8}$).

Germanio. - Th. Osterud e M. Prytz ⁽¹⁰⁾ si occuparono della riduzione del germanio. Con soluzioni di $GeCl_4$ essi trovarono due onde che attribuirono alla riduzione a germanio bivalente la prima, a metallo la seconda. Alimarin e Ivanov-Emin ⁽¹¹⁾ trovarono invece che non vi è possibilità di riduzione polarografica partendo da soluzioni di Ge^{+4} . Essi constatarono invece la presenza di un'onda impiegando soluzioni di $GeCl_3$ ottenute per riduzione di $GeCl_4$ con ipofosfito di sodio in HCl 6 N. L'onda è applicabile a scopi analitici solo in assenza di As, Pb, Sn. Gli autori non notarono la presenza dell'onda di ossidazione da Ge^{+2} a Ge^{+4} che si manifesta da soluzioni di acidità minore di 2 N. Quest'ultima permette il dosaggio del germanio in ogni caso salvo che in presenza di bismuto ⁽¹²⁾.

Una lunga serie di misure ⁽¹³⁾, mantenendo costante la forza ionica, variando il pH, è stata da noi effettuata per osservare il comportamento dei $E_{1/2}$ dell'onda di ossidazione e di quella di riduzione dell'ione Ge^{+2} . Il valore di $E_{1/2}$ nel processo di riduzione non varia per pH inferiori a 1 confermando che la reazione all'elettrodo si svolge secondo lo schema:

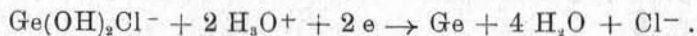
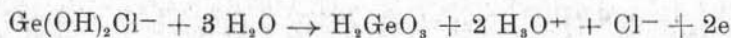


Il processo anodico è influenzato invece di circa 60 mV per unità pH. In questo caso l'acidità non è tale da permettere la formazione, in concentrazione relativamente alta, di complessi cloro-germanici, nè tanto bassa da dar luogo ad acido germanico; con probabilità l'ossidazione si svolge secondo i due schemi:



Secondo la (3) il valore di $E_{1/2}$ è indipendente dal pH; secondo la (4) subisce uno spostamento di 120 mV per unità pH. Ammettendo la loro contemporaneità si ottiene uno spostamento di 60-70 mV.

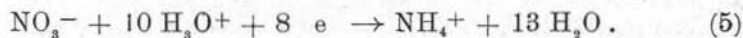
Sopra pH 1 il rapporto $\Delta E / \Delta \text{pH}$ è per la riduzione, come per l'ossidazione, uguale a 60 mV. Ciò avviene probabilmente in seguito alla ossidazione o riduzione di uno ione a carattere basico:



Le misure sono state eseguite in presenza di acido acetico o di tampone acetico. La costante della corrente di diffusione diminuisce rapidamente al disopra di pH 0,3 fino a pH 3; in seguito aumenta lentamente col pH. La forte diminuzione non è attribuibile al cambiamento della velocità di diffusione dell'ione germanoso, ma piuttosto all'idrolisi. Infatti i polarogrammi mostrano, intorno a pH 3, oltre alle due onde caratteristiche dei due processi, una corrente anodica lentamente variabile anche a potenziali molto positivi. A pH intorno a 5 la costante della corrente di diffusione è notevolmente più alta. In queste condizioni le onde acquistano un andamento più chiaro pur rilevando ancora la sovrapposizione di onde dovute a varie specie ioniche.

Niobio. - Zeltzer ⁽¹⁴⁾ per primo, Stromberg e Reinus ⁽¹⁵⁾ hanno studiato il comportamento del niobio all'elettrodo a goccia di Hg. Secondo il primo autore si ottiene, in acido nitrico, un'onda dovuta alla riduzione a Nb^{+3} , onda non osservabile in ambiente alcalino e comunque diverso dal nitrico. Secondo Stromberg e Reinus, in base al fatto che la costante della corrente di diffusione calcolata secondo l'equazione di Ilkovič risulta eccessivamente elevata, l'onda sarebbe dovuta alla liberazione di idrogeno sotto l'azione catalitica del niobio.

Secondo i risultati dei nostri esperimenti ⁽¹⁶⁾ l'onda di riduzione che si ottiene in ambiente nitrico è da attribuire alla riduzione dello ione nitrico a ione ammonio secondo la relazione:



La nostra asserzione è basata sui seguenti fatti:

1) L'onda si manifesta solo in presenza di acido nitrico. Le soluzioni diluite di acido cloridrico non mostrano alcun processo di riduzione prima di quello dell'idrogenione; però se alle stesse viene aggiunto HNO_3 si manifesta l'onda caratteristica allo stesso potenziale a cui si ottiene in assenza di ioni cloro.

2) Elettrolizzando con catodo a goccia a tensione costante ($-0,95$ E.C.S.) in cella con anodo esterno soluzioni 10^{-3} N di niobio, N/10 in HNO_3 , dopo 12 ore si riscontra reazione nettamente positiva per l'ammoniaca col reattivo di Nessler, reazione che non si verifica, nelle stesse condizioni, in assenza di niobio.

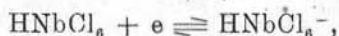
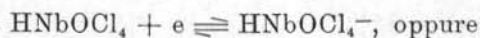
3) Lo spostamento dei valori di $E^{1/2}$ è in accordo con quanto si calcola ammettendo che la riduzione si svolga secondo lo schema (5).

L'onda è già visibile per concentrazioni di niobio intorno a $1 \cdot 10^{-6}$ M e si dimostra molto più alta di quella ottenibile a parità di concentrazione da qualsiasi altro catione. Calcolando il valore del coefficiente di diffusione con l'equazione di Ilkovič si trova un valore eccessivamente grande, ciò che prova ancora una volta l'impossibilità di attribuire l'onda alla riduzione del niobio. Poiché d'altra parte la corrente di riduzione risulta costante al variare dell'altezza del serbatoio di mercurio, per periodi di gocciolamento compresi fra 2,6 e 6,5 sec., è confermato che non si tratta di un processo di diffusione bensì di un fenomeno di puro carattere cinetico.

La nostra indagine (17) si è rivolta anche alle soluzioni cloridriche di niobio. Contrariamente a quanto è asserito da altri autori (14) (15), il niobio è riducibile all'elettrodo a goccia di mercurio da soluzioni fortemente cloridriche. Sono visibili due onde di riduzione, la prima delle quali ha un potenziale di semigradino di $-0,455$ V (E.C.S.). Il processo elettrochimico relativo alla prima onda, sulla base della costanza del $E^{1/2}$ in funzione dell'attività dello ione idrogeno, in considerazione del fatto che il rapporto

$\Delta E / \Delta \log \frac{i_d}{i_d - i}$ coincide con quello calcolato per 1 elettrone

e infine per quanto fu constatato da Weiland e Storz (18) sulla presenza dello ione NbOCl_4^- in soluzioni ad alta concentrazione in acido, è con molta probabilità uno dei seguenti:



ambidue corrispondenti alla riduzione $\text{Nb}^{+5} + e = \text{Nb}^{+4}$.

La prima delle due onde di riduzione mostra inoltre le caratteristiche di un processo reversibile di diffusione. Essa è pertanto perfettamente adatta alla risoluzione dei problemi di carattere

analitico ⁽¹⁹⁾. La costante della corrente di diffusione a 25° C, in soluzione base 10 N in HCl, 3,6 M in glicol etilenico, ha il valore di 0,825.

La seconda onda, il cui potenziale di semigradino in HCl 12 N è di circa — 0,690 V (E.C.S.), non è dovuta ad ulteriore riduzione del niobio (IV) ma alla separazione dell'idrogeno del complesso cloridrico del niobio (IV).

Riassunto.

Si riferiscono i risultati delle ricerche di carattere polarografico effettuate sopra gli elementi Indio, Cerio, Zirconio, Torio, Germanio, Niobio.

In seguito a tali indagini sono state rivedute e rettificate varie questioni riguardanti il comportamento elettrochimico per rapporto agli equilibri ionici delle soluzioni.

Sono inoltre definite le condizioni per la applicazione del metodo polarografico alla risoluzione dei problemi analitici dei vari elementi.

Firenze, Istituto di Chimica Analitica dell'Università, luglio 1953.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) HEYROVSKY J., Chem. Listy **19**, 168 (1925).
- (²) TAKAGI S., J. Chem. Soc. **50**, 301 (1928).
- (³) SEMERANO G. e MENDINI L., Atti Reale Ist. Veneto Sci. Pt. 2, **103**, 367 (1944).
- (⁴) TÖMES G., Collect. Czechosl. Chem. Comm. **9**, 12 (1937).
- (⁵) KOLTHOFF I. M. e LINGANE J. J., «Polarography» Interscience, 1941.
- (⁶) COZZI D. e VIVARELLI S., Z. Elektrochem. **57**, 408 (1953).
- (⁷) CANNERI G. e COZZI D., Gazz. Chim. Ital. **71**, 311 (1941).
- (⁸) LAUBENGAYER A. W. e EATON R. B., J. Am. Chem. Soc. **62**, 2704 (1940).
- (⁹) COZZI D., Proc. Intern. Congr. Pure and Applied Chem. (London) **11**, 57 (1947).
- (¹⁰) OSTERUD TH. e PRYTZ M., C. A. **39**, 2022 (1945).
- (¹¹) ALIMARIN I. P. e IVANOV-EMIN B. N., C. A. **39**, 2933 (1945).
- (¹²) COZZI D. e VIVARELLI S., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta. **36/37**, 594 (1951).
- (¹³) COZZI D. e VIVARELLI S., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta. **40**, 1 (1952).
- (¹⁴) ZELTZER S., Collect. Czechoslov. Chem. Comm. **4**, 319 (1932).
- (¹⁵) STROMBERG A. G. e REINUS L. M., C. A. **41**, 5479 (1947).
- (¹⁶) COZZI D. e VIVARELLI S., Z. Elektrochem. **57**, 406 (1953).
- (¹⁷) COZZI D. e VIVARELLI S., La Ricerca Scientifica (in corso di stampa).
- (¹⁸) WEILAND R. F. e STORY L., Z. anorg. Chem. **54**, 223 (1907).
- (¹⁹) VIVARELLI S. e COZZI D., Chimica e industria (in corso di stampa).