

69. Giulio MILAZZO. — Potere ossidante e simbolo r_H .

Riassunto. — In base a considerazioni teoriche e per mezzo di alcuni esempi si mostra come la notazione r_H oltre a non indicare il potere ossidante o riducente di un certo sistema, come da taluni si ritiene, possa ingenerare errori o confusioni, e per tale ragione se ne sconsiglia l'uso.

Résumé. — Se fondant sur des considérations théoriques et à l'aide de quelques exemples, on démontre que la notation r_H , en outre du fait qu'elle n'indique pas le pouvoir oxydant ou réducteur d'un système donné, comme quelques-uns le croient, peut aussi engendrer des erreurs ou de la confusion, et pour cette raison il convient d'en déconseiller l'emploi.

Summary. — On the basis of theoretical considerations and with the aid of some examples, a demonstration is given that the notation r_H apart from the fact that it does not indicate the oxidizing or reducing power of a given system, as is the opinion of some authors, may well be the cause of errors or confusion, and for this reason its use is not to be recommended.

Zusammenfassung. — Es wird auf Grund theoretischer Erwägungen und an Hand einiger Beispiele gezeigt, dass die Bezeichnung r_H , ausser der Tatsache, dass sie das Oxydations- bzw. das Reduktionsvermögen eines gegebenen Systems, entgegen der Meinung einiger Verfasser, nicht bezeichnet, Irrtümer und Verwirrung verursachen kann, weshalb deren Gebrauch gar nicht zu empfehlen ist.

E' molto utile nelle varie applicazioni della chimica poter sapere a priori se un certo sistema si comporterà in modo ossidante o riducente rispetto ad un altro e quali siano le condizioni più favorevoli affinché tale azione possa esplicarsi. In particolare poi in molti sistemi organici, e specialmente nei sistemi biologici, determinati processi sono legati al potere ossidante o riducente dell'ambiente, col quale il sistema si trova in continua interazione, nel senso che essi sono possibili in limiti piuttosto

ristretti di tale potere ossidante. La conoscenza di tali limiti è perciò di importanza fondamentale per molti processi industriali e per la esatta interpretazione di molti fenomeni biochimici.

Intanto è evidente che tutti i sistemi dotati di una certa reagibilità possono comportarsi sia come ossidanti che come riducenti, secondo che essi entrino in reazione con sistemi i quali abbiano un potere ossidante (inteso in senso termodinamico e non cinetico) minore o rispettivamente maggiore di quello in esame. Allo scopo di poter classificare e misurare numericamente tale potere ossidante W. M. Clark ⁽¹⁾ propose la notazione r_H derivata dal ragionamento seguente, che, per quanto noto, viene tuttavia schematicamente riassunto allo scopo di averlo immediatamente sott'occhio per le considerazioni che seguiranno.

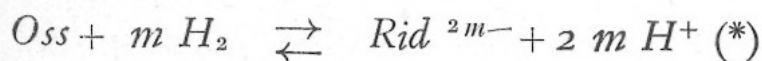
Il potenziale di un elettrodo di ossido-riduzione è dato dalla relazione generale.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oss]}{[Rid]} \quad (1)$$

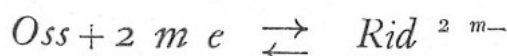
in cui ε = potenziale attuale; ε_0 = potenziale normale; R = costante dei gas; T = temperatura assoluta; n = numero di elettroni coinvolti nella trasformazione; F = 96500 Coulomb; $[Oss]$ = prodotto delle attività delle sostanze costituenti il sistema allo stato ossidato, ciascuna elevata alla potenza il cui esponente sia uguale al coefficiente che compare nella equazione della reazione chimica; $[Rid]$ = prodotto delle attività delle sostanze costituenti il sistema allo stato ridotto, ciascuna elevata alla potenza corrispondente come per il sistema allo stato ossidato.

Un tale elettrodo può essere assimilato ad un elettrodo ad idrogeno ad una certa pressione P in equilibrio con gli ioni idrogeno della soluzione e che abbia lo stesso potenziale, per cui ad ogni equilibrio di ossido-riduzione può essere virtualmente sostituito un equilibrio tra idrogeno gassoso ed idrogeno ionico. Tale sostituzione viene giustificata dal seguente ragionamento: formalmente qualsiasi reazione di ossido-riduzione può essere interpretata come provocata da idrogeno (ionico o molecolare) secondo lo schema

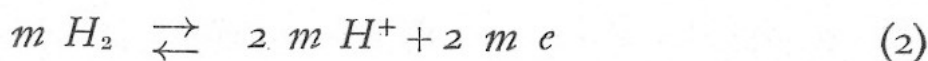
⁽¹⁾ W. M. CLARK, Publ. Health Rep., 38, 666 (1923); cfr. inoltre R. WURMSER, Oxydation et réduction, Parigi, Press Universitaire (1930); M. DÉRIBÉRE, Les applications industrielles du r_H , Parigi, Dunod (1937).



Questo processo globale può essere sdoppiato in due processi parziali svolgentisi in due elettrodi singoli collegati a formare una pila. Nel primo elettrodo ha luogo la reazione



(e = elettrone) con consumo o cessione di elettroni, secondo che il processo si svolge da sinistra verso destra o viceversa; mentre nel secondo ha luogo la reazione



che deve fornire, o captare, gli elettroni messi in gioco nella reazione del primo elettrodo. All'equilibrio i potenziali dei due elettrodi diventano eguali per cui alla relazione (1) può essere sostituita la relazione che dà il potenziale dell'elettrodo a idrogeno corrispondente alla equazione (2), la quale, prendendo come base dei potenziali l'elettrodo normale a idrogeno, è data dalla relazione

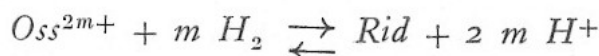
$$\varepsilon = \frac{RT}{2mF} \ln \frac{[H^+]^{2m}}{[H_2]^m}$$

Questa relazione, tenendo conto dell'equilibrio tra idrogeno molecolare ed idrogeno gassoso, la cui pressione sia P , del fattore di trasformazione dei logaritmi naturali in logaritmi decimali e dei valori numerici delle costanti R ed F , diventa per la temperatura ordinaria ($T = 298^\circ \text{ K}$)

$$\varepsilon = 0,059 \lg [H^+] + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{P} \quad (3)$$

Per $\lg \frac{1}{[H^+]}$ è stato introdotto il simbolo p_H e per analogia ad esso Clark propose di indicare col simbolo $r_H^{(**)}$ l'inverso del logaritmo della pressione dell'idrogeno gassoso in equilibrio sull'elettrodo, per cui il po-

(*) Oppure:



Ai fini teorici della interpretazione in esame è però indifferente se gli ioni idrogeno o l'idrogeno molecolare o entrambi reagiscono in un secondo tempo per dare composti indissociati o poco dissociati. Tali reazioni trovano espressione rigorosa nelle corrispondenti relazioni che tengono conto anche delle costanti di dissociazione relative, ma esse non modificano l'essenza del ragionamento.

(**) In alcuni testi invece del simbolo r_H è impiegato il simbolo r_{H_2} .

tenziale dell'elettrodo ad idrogeno corrispondente può essere espresso nella forma apparentemente più semplice, valida per la temperatura ambiente:

$$\varepsilon = 0,0295 \, r_H - 0,059 \, p_H$$

da cui

$$r_H = \frac{\varepsilon + 0,059 \, p_H}{0,0295} \quad (4)$$

Mantenendo costante il valore del p_H , il valore r_H diventa funzione lineare del potenziale e venne assunto dal Clark come indicante il potere ossidante o riducente di un certo sistema.

Se però talvolta le analogie sono utili, tal'altra esse diventano nettamente dannose e possono indurre confusione o, peggio ancora, errate valutazioni dei fenomeni studiati. Infatti il simbolo r_H ha trovato molto favore specialmente in biologia, epperò oggi è frequente l'opinione che il potere ossidante o riducente di un sistema sia espresso dal valore r_H corrispondente, il che non è in genere rigorosamente esatto.

Dalla relazione (4) è evidente che è necessario misurare sia il potenziale attuale sia il p_H del mezzo ambiente per poter ricavarne il corrispondente valore r_H , cosicchè diventano necessarie due misure e due dati, invece di uno solo, per caratterizzare univocamente un determinato sistema nei riguardi del suo potere ossidante. Inoltre mentre il simbolo p_H rappresenta in modo pratico una grandezza chimica realmente esistente, e cioè la concentrazione attuale degli ioni idrogeno, il simbolo r_H non rappresenta che una grandezza in molti casi inesistente, e che in casi estremi diventa assurda. Infatti, per citare un esempio, il valore r_H dell'elettrodo Cl_2/ClO_3^- sarebbe 48, cioè la pressione di equilibrio per il corrispondente elettrodo ad idrogeno dovrebbe essere 10^{-48} atmosfere. Un semplice calcoletto, tenendo conto del numero di Avogadro, mostra come tale pressione dovrebbe essere esercitata da una singola molecola in un volume di circa $3 \times 10^{11} \text{ cm}^3$. Evidentemente è assurdo ammettere che una simile pressione sia realmente esistente ed attiva nei riguardi dell'equilibrio di ossido-riduzione.

D'altra parte la grandezza che realmente caratterizza in modo univoco il potere ossidante di un sistema è il potenziale attuale del semielemento galvanico corrispondente. Infatti la termodinamica insegna che, affinché un sistema reagisca con un altro, è necessario e sufficiente che

si abbia, in seguito alla reazione, una diminuzione $-\Delta F$ (*) di energia libera. La misura elettrometrica di tale variazione, quando è possibile realizzare con i due sistemi che dovrebbero reagire fra di loro due semielementi galvanici riuniti a formare una pila, è molto semplice, poichè essa è data dall'espressione $-E n F$ in cui E = forza elettromotrice della pila (n ed F hanno lo stesso significato definito sopra). Basta quindi porre

$$-\Delta F = -E n F$$

e misurare la forza elettromotrice della pila. Tale forza elettromotrice a sua volta risulta dalla differenza tra il potenziale dell'elettrodo positivo ed il potenziale dell'elettrodo negativo. Il fenomeno elettrochimico che ha luogo all'elettrodo positivo di un elemento galvanico è sempre una riduzione, mentre il fenomeno elettrochimico che si svolge al polo negativo è sempre una ossidazione: in altre parole il sistema a potenziale più positivo ossida sempre quello a potenziale più negativo ed ha perciò un potere ossidante maggiore.

*La grandezza che quindi esprime veramente il potere ossidante di un sistema è il potenziale attuale dell'elettrodo corrispondente e non il valore di una ipotetica pressione di idrogeno molecolare ricavata sempre, si badi bene, dal potenziale elettrochimico attuale misurato dell'elettrodo, e che deve essere completato dal valore del p_H attuale del sistema (**).*

Il potenziale elettrochimico attuale comprende già nel suo valore l'influenza di tutte le grandezze determinanti il potere ossidante del sistema come la temperatura, le concentrazioni dei costituenti del sistema, le pressioni di eventuali costituenti gassosi determinanti la reazione, il p_H

(*) E' opportuno richiamare l'attenzione sulla coincidenza dei simboli adottati internazionalmente per esprimere l'energia libera (F) e la quantità di elettricità (F), di un Faraday = 96500 coulombs.

(**) Recentemente F. VLÈS e M. GEX ⁽²⁾ hanno sperimentato una pila nella quale uno dei due elettrodi varia il suo potenziale in funzione esclusiva del p_H del mezzo, mentre l'altro è un elettrodo di ossido-riduzione comune, in modo da ottenere con la sola misura della forza elettromotrice di tale pila il valore del r_H del sistema dell'elettrodo di ossido-riduzione, poichè la variazione di potenziale in funzione del p_H resta compensata dalla variazione di potenziale dello speciale elettrodo ausiliario. Tale accorgimento però non modifica le critiche che possono teoricamente essere fatte alla nozione r_H .

(2) F. VLÈS e M. GEX, Compt. rend., 217, 601 (1943).

del mezzo ambiente, se anche gli ioni idrogeno partecipano all'equilibrio, le variazioni di attività dovute alla variazione della forza ionica del mezzo, ecc.

Per mettere ancora più in evidenza come la notazione r_H possa indurre in errore è opportuno considerare due esempi pratici e cioè l'elettrodo ad idrogeno e l'elettrodo Fe^{++}/Fe^{+++} .

Il potere ossidante di qualsiasi sistema, e quindi anche del sistema «idrogeno molecolare gassoso/idrogeno ione» è definito, come si è visto, dal potenziale attuale dell'elettrodo corrispondente che in tal caso, per la temperatura ordinaria, è dato dalla relazione (3) che può anche essere scritta nella forma:

$$\varepsilon = -0,059 \lg \frac{\sqrt{P}}{[H^+]}$$

Variando nello stesso rapporto sia la radice quadrata della pressione sia la concentrazione ionica attuale, il valore del rapporto resta immutato e resta quindi immutato il potenziale dell'elettrodo e perciò il potere ossidante del sistema.

Ma scrivendo il potenziale dell'elettrodo secondo la notazione di Clark

$$\varepsilon = 0,0295 r_H - 0,059 p_H$$

ne risulta che, se il valore del potenziale resta costante, ad ogni variazione del p_H deve corrispondere una variazione doppia ma di segno contrario del r_H ; in altre parole un sistema per il quale viene mantenuto costante il potere ossidante può presentare i valori più svariati della grandezza r_H , che perciò non indica il potere ossidante di questo sistema.

L'elettrodo Fe^{++}/Fe^{+++} è poi il rappresentante caratteristico di quei sistemi il cui potenziale e quindi il cui potere ossidante, sono, entro determinati limiti, indipendenti dal p_H della soluzione (*). Ma poichè ad

(*) Finchè non intervengono reazioni secondarie che facciano variare la concentrazione degli ioni ferrosi e ferrici (idrolisi, precipitazione di idrossidi ⁽³⁾ quando per aumento della concentrazione degli ioni OH^- se ne oltrepassa il prodotto di solubilità, formazione di complessi ⁽⁴⁾ ecc.). Il potenziale calcolato secondo la relazione termodinamica rigorosa

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a Fe^{+++}}{a Fe^{++}}$$

in cui a rappresenta l'attività (cioè il prodotto della concentrazione per il coeffi-

ogni variazione della concentrazione degli ioni idrogeno, mantenendo costante il valore del rapporto tra le concentrazioni ioniche *attuali* degli ioni ferrici e ferrosi deve corrispondere una variazione dell'ipotetica pressione dell'idrogeno molecolare sull'elettrodo, ne risulta anche in questo caso che un sistema a potere ossidante costante, perchè il potenziale attuale resta costante, salvo le variazioni di attività ionica dovute alla variazione della forza ionica della soluzione, presenta valori variabilissimi del valore r_H , che quindi non esprime il potere ossidante del sistema.

Infine è utile mostrare con un esempio numerico come un elettrodo possa avere un valore r_H maggiore di un altro pur avendo un potere ossidante minore.

Il primo elettrodo abbia $\varepsilon_1 = +0,51$ V a p_H 1, secondo la (4) risulta $r_{H1} = 19,6$. Il secondo elettrodo abbia $\varepsilon_2 = 0,21$ V a p_H 8, ne risulta $r_{H2} = 23,3$.

E' evidente come il potere ossidante del primo sistema sia maggiore del potere ossidante del secondo sistema essendo $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ mentre il valore r_H del primo elettrodo è inferiore al valore r_H del secondo e potrebbe pertanto indurre in errore o, quanto meno, ingenerare confusione.

Sarebbe quindi molto opportuno che la notazione r_H fosse definitivamente abbandonata, come del resto lo stesso Clark aveva già proposto ⁽⁵⁾ e che al suo posto fosse indicato il potenziale attuale del sistema per esprimere il potere ossidante-riducente.

L'unica utilità che qualche volta potrebbe avere la notazione r_H è la seguente:

La misura del potenziale di ossido-riduzione, quando non è richiesta una precisione spinta, può essere fatta colorimetricamente per mezzo di determinate sostanze, per lo più coloranti, che presentano la caratteri-

ciente stechiometrico di attività) è effettivamente indipendente dal p_H del mezzo. Un altro elettrodo di questo tipo è l'elettrodo $3 I/I_3^-$ il cui potenziale resta costante nell'ampio intervallo di p_H tra 0 e 8.

⁽³⁾ Cfr. per esempio P. A. KRIUKOW e G. P. AWSEJEWITSCH, Z. Elektrochem., 39, 884 (1933).

⁽⁴⁾ Cfr. per esempio S. R. CARTER e F. H. CLEWS, J. chem Soc., 125, 1880 (1924); R. S. CARTER e F. M. LEA, J. Chem. Soc., 127, 499 (1925); T. J. GLOWER, J. chem. Soc., 1933, 10.

⁽⁵⁾ Hygienic Laboratory of public Health Service Bulletin 151, 342 (1929).

stica di essere fortemente colorate allo stato ossidato ed incolore o debolmente colorate allo stato ridotto (meno frequentemente il contrario). Per queste sostanze il viraggio di colore ha visibilmente luogo ad un rapporto tra le concentrazioni della forma incolore o debolmente colorata e della forma colorata che oscilla, grosso modo, tra i valori 10 e 3 (percentuale della forma incolore o debolmente colorata 90% e rispettivamente 75%). Il potenziale di questi coloranti nella zona di viraggio e cioè a rapporto $\frac{[Oss]}{[Rid]}$ costante è una funzione del p_H del mezzo, però il corrispondente valore r_H è una costante del sistema per quel rapporto. Servendosi allora delle comuni tabelle o dei nomogrammi che danno il valore del potenziale in funzione del p_H e del r_H conoscendo questi due ultimi è facile ricavare il valore del potenziale del sistema. Molte tabelle riguardanti gli indicatori di ossido-riduzione danno il valore corrispondente r_H per un rapporto $\frac{[Oss]}{[Rid]} = 1$ cioè per un sistema composto del 50% della forma colorata e del 50% della forma incolore o debolmente colorata. A questo rapporto il viraggio di colore sovente non è ancora nettamente visibile, perchè esso diventa nettamente visibile quando la forma colorata è presente in concentrazione minore, ma poichè il valore del rapporto $\frac{[Oss]}{[Rid]}$ entra nella relazione, che dà il potenziale attuale, sotto forma di logaritmo moltiplicato ancora per una costante che a temperatura ordinaria assume sovente i valori 0,06 oppure 0,03 circa, lo spostamento del valore del rapporto da 1 a 3 o anche a 10 (rispettivamente a 0,3 o 0,1) non porta variazioni di entità notevole nel potenziale attuale che si vuol conoscere, tanto più che deve essere tenuto conto del fatto che una misura colorimetrica è sempre affetta da molti altri errori, la cui influenza è spesso di gran lunga superiore a quella esercitata dalla variazione suddetta del rapporto tra le concentrazioni della forma colorata e della forma incolore o debolmente colorata, necessaria per riconoscere visibilmente il viraggio. Più esattamente: se il viraggio di colore è nettamente visibile ad un rapporto $\frac{[Oss]}{[Rid]}$ differente da 1 e supponendo che la forma colorata sia quella ossidata, il potenziale di viraggio diventa espresso dalla relazione

$$\varepsilon = \varepsilon_0' + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oss]}{[Col] - [Oss]}$$

nella quale ε_o' è il potenziale normale al p_H di esperienza e $[Col]$ indica la concentrazione totale dell'indicatore. Dato che la concentrazione totale viene tenuta molto bassa per non influire eccessivamente sul sistema, il potenziale di viraggio è sensibilmente costante. Si ottiene una relazione analoga se la forma colorata è invece quella ridotta. Misurando mediante un colorimetro l'intensità di colore, con l'aiuto di soluzioni a p_H e potenziale di ossido riduzione noto, è possibile aumentare la precisione della misura colorimetrica dei potenziali ignoti di ossido riduzione, che però resta sempre molto meno precisa che non la misura elettrometrica.

Tabelle utili di questo genere contenenti i valori del potenziale e relativi di solito al rapporto $\frac{[Oss]}{[Kid]} = 1$ a vari p_H sono contenute in vari testi e note ⁽⁶⁾.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica. Giugno 1948.

⁽⁶⁾ Cfr. per esempio R. WURMSER, op. cit.; J. BARBAUDY, Chim. et Ind., 23, 14 (1930); M. DÉRIBÉRÉ, op. cit.; A. A. GUNTZ, Congr. Chim. Ind., Nancy, 18, II, 806 (1938); G. CHARLOT, Ann. Chim. Anal. Appl., 24, 134 (1942).
