
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

PIETRO LANZA, FIORENZA TODESCHINI

**Applicazioni allo studio del meccanismo di riduzione
polarografica della p-nitroanilina. Nota II**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 47 (1969), n.6, p. 549–555.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_47_6_549_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. — *Applicazioni allo studio del meccanismo di riduzione polarografica della p-nitroanilina* (*). Nota II di PIETRO LANZA e FIORENZA TODESCHINI, presentata (**) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — A particular coulometric technique is applied to the study of the polarographic reduction of *p*-nitroaniline. The *n*-value is calculated from the slope of $\log i_d$ /time plots. A comparison with the results obtained with the conventional method is made.

INTRODUZIONE.

In una Nota precedente [1], è stata descritta una cella per misure millicoulombometriche costruita in modo da ridurre il più possibile le fonti di errore e le difficoltà che normalmente si incontrano nell'applicazione pratica di questa tecnica. È stata inoltre discussa l'opportunità di usare i diagrammi $\log i_d$ (tempo) nella determinazione di *n* di processi elettrolici complicati da reazioni secondarie.

Allo scopo di mettere in evidenza le effettive possibilità della millicoulombometria e, in particolare, l'opportunità di ricorrere, in casi del genere, al metodo grafico, anziché al metodo usuale dell'integrazione della corrente, è stato preso in esame il comportamento della *p*-nitroanilina, di cui è già noto il quadro polarografico [2] e sulla quale altri autori hanno compiuto misure coulombometriche [3] [4].

PARTE SPERIMENTALE E RISULTATI.

In tampone di Britton e Robinson, in presenza di gelatina, indipendentemente dal valore del *p*H, la *p*-nitroanilina dà un singolo gradino di riduzione polarografica. La costante polarografica $I = i_d/C m^{2/3} t^{1/6}$, essendo i_d espressa in μ A e la concentrazione C in mM/l, *m* in mg/sec e *t* in secondi, risente assai poco della variazione del *p*H. Tale dipendenza è riportata in Tabella I.

TABELLA I.

Variazione della costante polarografica I in funzione del pH.

<i>p</i> H . . .	1,72	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0	12,0
I	14,30	14,57	14,53	14,13	14,17	14,19	14,14

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

(**) Nella seduta del 13 dicembre 1969.

Le misure millicoulombometriche di n , eseguite con l'apparecchiatura e la tecnica descritte nella prima parte di questo lavoro [1], sono state fatte sia in ambiente acido ($pH = 1,72$) che in ambiente alcalino ($pH = 9,00$). Le condizioni sperimentali e i risultati sono raccolti nella Tabella II. I diagrammi $\log i_d$ (tempo) ottenuti a pH 1,72 e a pH 9,00 sono riportati rispettivamente nelle figg. 1 e 2, dove la corrente venne espressa in mm di altezza del grafico registrato.

TABELLA II.

Millicoulombometria della p-nitroanilina.

$$C = 2.10^{-3}M; \quad V = 0,150 \text{ ml}; \quad t = 25^\circ C.$$

Condizioni sperimentali	$n_1 = \bar{n}_1 \pm \sigma_1$ metodo dell'integrazione	$n_2 = \bar{n}_2 \pm \sigma_2$ metodo grafico
$pH = 1,72$ E = -0,80 (E.C.S.) valori medi su 14 esperienze	$n_1 = 5,12 \pm 0,30$	$n_2 = 5,10 \pm 0,33$
$pH = 9,00$ E = -1,00 (E.C.S.) valori medi su 14 esperienze	$n_1 = 5,07 \pm 0,17$	$n_2 = 4,75 \pm 0,28$

I valori di n sono stati ricavati sia dalla misura della quantità di corrente consumata, per integrazione del diagramma registrato corrente/tempo (metodo dell'integrazione), sia per via grafica, dalla pendenza del diagramma $\log i_d$ (tempo) (metodo grafico).

La precisione delle misure è indicata dalla deviazione standard $\sigma = [\sum (n_i - \bar{n})^2 / (N - 1)]^{1/2}$, dove n_i sono i risultati delle singole misure, \bar{n} il valore medio e N il numero delle misure eseguite.

Sia in ambiente acido che alcalino i valori ottenuti col metodo dell'integrazione coincidono ($n \simeq 5,1$). Quelli ottenuti per via grafica sono invece un po' diversi nei due ambienti; si ha infatti $\bar{n}_2 = 5,10$ a $pH = 1,72$ e $\bar{n}_2 = 4,75$ a $pH = 9,00$. A pH 1,72 il diagramma logaritmico risulta lineare, mentre a pH basico si presenta curvo, per cui il valore di \bar{n}_2 è stato estrapolato al tempo $t = 0$.

Nelle soluzioni elettrolizzate si sono determinate la *p*-nitroanilina residua e la *p*-fenilendiammina, mediante analisi spettrofotometrica.

La *p*-nitroanilina veniva determinata direttamente misurando l'assorbimento a 380 nm.

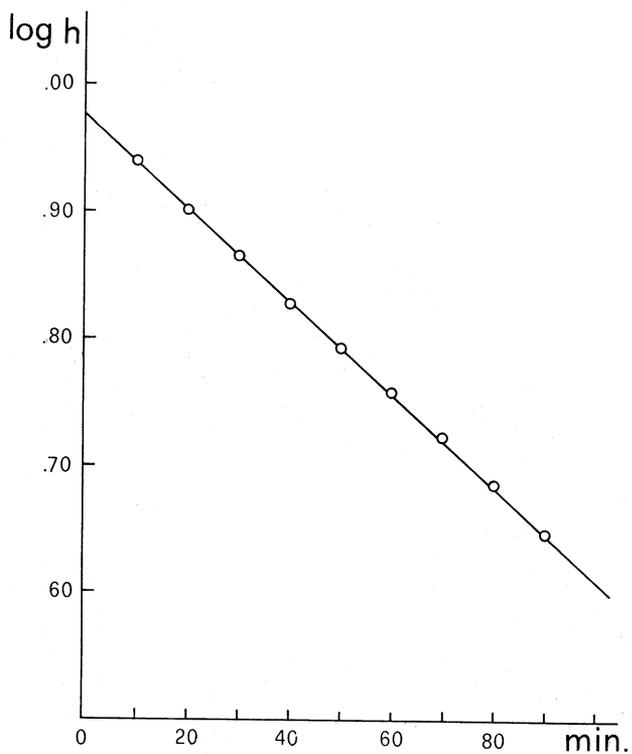


Fig. 1.
 Diagramma $\log i_d$ (tempo) -
 $pH = 1,72$.

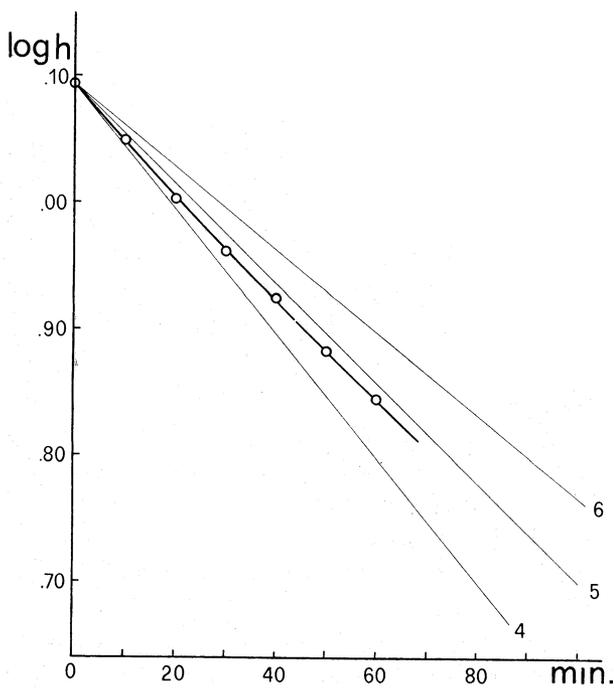


Fig. 2.
 Diagramma $\log i_d$ (tempo) -
 $pH = 9,00$.

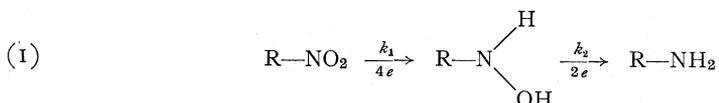
La *p*-fenilendiammina veniva determinata trasformandola in sale di diazonio, trattandola con soluzione acida di nitrito sodico, adattando un metodo proposto da Kuemmel e Mellon [5]. Si sviluppa una forte banda di assorbimento a 352 nm ($\epsilon = 36000$) e una banda più debole a 259 nm ($\epsilon = 5000$).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Dalle misure coulombometriche eseguite sulla *p*-nitroanilina risulta che, sia in ambiente nettamente acido ($pH = 1,72$), che nettamente alcalino ($pH = 9$), il numero di elettroni in gioco nella riduzione è prossimo a 5. Tale risultato, non interpretabile mediante uno schema semplice di riduzione, indica il decorso contemporaneo di più processi.

La *p*-nitroanilina, a differenza di quanto accade per gran parte dei nitroderivati finora esaminati, presenta un quadro polarografico piuttosto anomalo. Si osserva, infatti, che il valore della corrente limite di diffusione resta praticamente costante al variare del *pH* (ved. Tabella I) e il polarogramma mostra un unico gradino di riduzione.

Generalmente la riduzione elettrolitica dei nitroderivati segue uno schema del tipo



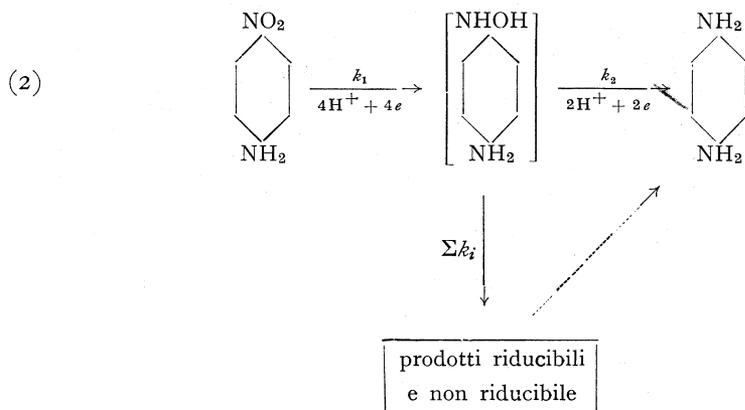
In ambiente acido, k_1 e k_2 assumono valori elevati e il prodotto finale della riduzione è l'ammina ($n = 6$). Mano a mano che il *pH* aumenta, il valore di k_2 diminuisce, finché, in ambiente sufficientemente alcalino, la riduzione elettrolitica porta esclusivamente alla formazione di derivati idrossilamminici e loro prodotti di trasformazione ($n = 4$). Se il *pH* è tale da portare solo ad una attenuazione del contributo di k_2 , in una elettrolisi prolungata si determina, accanto alla diminuzione di RNO_2 , un graduale aumento di $R-NHOH$, con conseguente aumento della valenza apparente.

Tutto ciò si manifesta con una graduale curvatura del diagramma $\log i_d$ (tempo).

Con la *p*-nitroanilina, invece, l'alterazione del *pH* non porta a sensibili variazioni nel meccanismo della riduzione. Le due costanti k_1 e k_2 restano confrontabili. In particolare, la k_2 non è mai tanto elevata da portare alla riduzione totale a RNH_2 , per cui n non raggiunge il valore 6 nemmeno in campo nettamente acido, né subisce forti abbassamenti in ambiente alcalino.

Per analogia al comportamento generale dei nitroderivati, si può proporre il seguente schema di meccanismo, valido, in linea generale, indi-

pendentemente dal pH :



Il valore di $n < 6$ anche in ambiente acido potrebbe quindi essere dovuto ad una eccessiva instabilità dell'intermedio RNHOH e quindi ad una forte concorrenza dei processi collaterali atti a deviare il meccanismo verso la formazione di prodotti secondari (Σk_i paragonabile a k_2).

Da un esame della letteratura risulta, effettivamente, che i derivati amminici della fenilidrossilammina sono molto instabili e non è noto un composto di struttura $\text{H}_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NHOH}$.

A pH 9, lo schema proposto resta sostanzialmente valido e né l'indagine polarografica, né le coulombometrie basate sulla misura integrale della corrente, riescono a mettere in evidenza delle differenze.

Uno studio dei diagrammi logaritmici permette tuttavia di distinguere certe diversità dell'andamento in funzione del pH .

La linearità del diagramma logaritmico che si ottiene in ambiente acido, dimostra che si stabilisce un regime stazionario per cui non si verifica un graduale accumulo di prodotti intermedi riducibili.

A pH 9,0 il diagramma logaritmico risulta, invece, nettamente incurvato e si deduce da esso una n che, aumenta gradualmente in seguito ad un progressivo accumulo di prodotti intermedi riducibili, che, per la lentezza dei processi elettrodici, riescono ad allontanarsi dal catodo per diffusione, sottraendosi all'elettrolisi.

Quindi, in base allo schema (2) su esposto, una diminuzione di acidità dovrebbe favorire le reazioni collaterali, indicate complessivamente con Σk_i , responsabili del progressivo accumulo di prodotti almeno parzialmente riducibili.

In accordo con i risultati coulombometrici e con lo schema proposto, l'analisi spettrofotometrica delle soluzioni elettrolizzate conferma che la quantità di p -fenilendiammina prodotta è una frazione alquanto modesta della p -nitroanilina ridotta in condizioni polarografiche. Ciò si verifica anche in ambiente acido (ved. Tabella III).

Nelle elettrolisi in ambiente alcalino molto prolungate, invece, la resa in *p*-fenilendiammina, e quindi il valore apparente di n_1 , tende decisamente ad aumentare. Ciò può essere affermato anche se i dati coulombometrici diventano assai incerti e le analisi spettrofotometriche possono risultare fortemente alterate dalla abbondante presenza di prodotti intermedi, di cui non si conoscono le caratteristiche spettrali.

TABELLA III.

Dati dell'analisi spettrofotometrica sul prodotto d'elettrolisi.

<i>p</i> H	Tempo di elettrolisi	R—NO ₂ iniziale	R—NO ₂ ^(a) ridotto	R—NO ₂ residua	R—NO ₂ ^(b) residua	R—NH ₂ ^(b)	% R—NH ₂ su R—NO ₂ ridotto
9,00	30'	2,00	0,48	1,52	1,53	0,11	23
»	30'	2,00	0,49	1,51	1,37	0,12	24,5
»	60'	2,00	0,89	1,11	1,11	0,21	23,5
»	60'	2,00	0,85	1,15	1,14	0,16	19
»	170'	2,00	1,46	0,54	0,71	0,57	39
»	300'	2,00	1,72	0,28	0,36	1,21	70
»	360'	2,00	1,77	0,23	0,30	1,97	> 100
»	360'	2,00	1,77	0,23	0,24	2,10	> 100
»	360'	2,00	1,75	0,25	0,24	2,16	> 100
1,72	60'	2,00	0,64	1,36	1,22	0,21	33
»	60'	2,00	0,70	1,30	1,18	0,29	41
»	60'	2,00	0,65	1,35	1,19	0,16	24
»	60'	2,00	0,61	1,39	1,36	0,16	26

(a) Calcolato dalla diminuzione di i_d .

(b) Misurato per via spettrofotometrica.

Le concentrazioni sono espresse in mM/l.

Questo comportamento spiega chiaramente il valore più elevato ($n = 6$), ottenuto da Reynolds e Shalcosky [3] da misure coulombometriche in ambiente alcalino (KCl 0,1 - non tamponato) col metodo dell'integrazione dopo prolungate elettrolisi e i valori di n , variabili da 5,71 a 6,34, ottenuti a *p*H 10, da Weaver e Whitnack [4] mediante millicoulombometria con integrazione della corrente.

È evidente come, in casi del genere, il valore di n attribuibile al processo polarografico non sia ottenibile con gli usuali metodi coulombometrici dato che il risultato dipende sensibilmente dalla durata dell'elettrolisi, mentre può essere determinato, con maggiore attendibilità, per via grafica da diagrammi $\log i_d$ (tempo).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. LANZA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. 8^a, 47, 542 (1969)
- [2] E. M. KOLTHOFF, « Polarography. Interscience Publ. », New York 1955.
- [3] G. F. REYNOLDS e H. L. SHALGOSKY, « Anal. Ch. Acta », 10, 386 (1954).
- [4] R. D. WEAVER e G. C. WHITNACK, « Anal. Ch. Acta », 18, 51 (1958).
- [5] D. F. KUEMMEL e M. G. MELLON, « Anal. Chem. », 28, 1674 (1956).