
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIORGIO FEROCI, SERGIO VALCHER

**Studio polarografico della reazione tra ione
superossido e I-4 naftochinone**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 51 (1971), n.6, p. 525–530.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_51_6_525_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Studio polarografico della reazione tra ione superossido e 1-4 naftochinone.* Nota di GIORGIO FEROCI (*) e SERGIO VALCHER (**), presentata (***) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — The second order reaction between the superoxide anion and aromatic radical anions, both generated at the dropping mercury electrode, gives rise to polarographic catalytic waves.

By means of an approximated theoretical approach, this technique allows the calculation of the rate constant of such reaction.

Recentemente sono state prodotte per riduzione elettrochimica di ossigeno in solventi aprotici dipolari, contenenti sali di tetralchilammonio come elettrolita supporto, soluzioni relativamente stabili di ione superossido O_2^- [1-3].

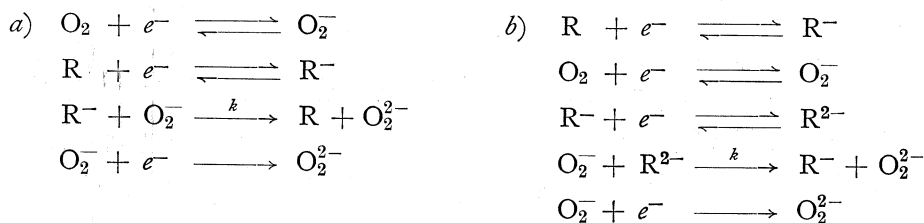
Nelle suddette condizioni, infatti, l'ossigeno si riduce ad O_2^- ad un elettrodo di mercurio, con un processo monoelettronico e reversibile avente un $E^0 = -0,8$ V.

Lo ione superossido, così prodotto, è relativamente stabile, avendo una soluzione 0,1 M di detto ione un tempo di dimezzamento di circa 76 minuti in dimetilformamide a 0°C.

A potenziali ancor più negativi, lo O_2^- si riduce ulteriormente con un processo monoelettronico ed irreversibile ad ione perossido O_2^{2-} [4].

Poiché il gradino polarografico, relativo a quest'ultimo processo elettrodico, si sviluppa a potenziali molto più negativi del suo potenziale standard ($E^0 = -1,25$ V), sono resi possibili fenomeni di trasferimento di elettroni tramite reazioni omogenee intercorrenti fra lo ione superossido ed altre specie chimiche riducibili tra $-1,25$ V ed il potenziale a cui l' O_2^- si riduce ulteriormente.

In particolare, lo ione superossido in presenza di anioni R^- o dianioni aromatici R^{2-} precedentemente prodotti all'elettrodo, dà luogo a reazioni del tipo seguente [5-7]:



(*) Centro di Studio di Elettrochimica Teorica e Preparativa dell'Istituto «G. Ciamician» dell'Università di Bologna.

(**) Laboratorio di Polarografia ed Elettrochimica Preparativa del C.N.R., Padova.

(***) Nella seduta dell'11 dicembre 1971.

La soluzione teorica relativa a tali sistemi è difficoltosa dato che le condizioni sperimentali non sono facilmente riportabili a quelle di pseudo-primo ordine.

Nel presente lavoro, si è cercato di utilizzare un modello teorico approssimato, del secondo ordine, per determinare, almeno approssimativamente, le costanti di velocità di reazioni catalitiche omogenee del tipo precedentemente descritto.

REAGENTI ED APPARECCHIATURE

Le misure sono state effettuate con un sistema potenziostatico a tre elettrodi, utilizzando una apparecchiatura AMEL mod. 452.

Come solvente è stato usato acetonitrile Eastman spectro-grade purificato, prima dell'uso, tramite passaggio attraverso setacci molecolare 4A.

Come elettrolita supporto è stato usato tetralchilammonio perclorato RP della ditta «Carlo Erba».

Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un elettrodo a calomelano saturo e tutti i potenziali riportati sono ad esso riferiti.

Il prodotto studiato era 1-4 naftochinone prodotto dalla B.D.H..

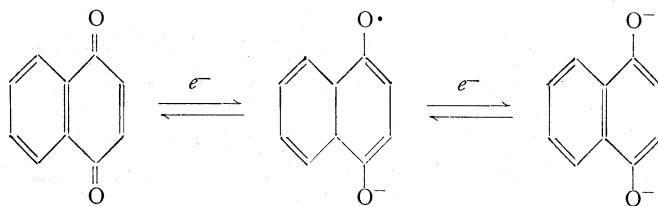
Il flusso del capillare usato era di 0,82 mg/sec. a 40 cm.

Le soluzioni venivano disareate tramite azoto UPP e lo stesso grado di purezza aveva l'ossigeno da noi impiegato.

Le diverse concentrazioni di ossigeno in soluzione, erano ottenute per saturazione della soluzione in esame con miscele di N_2 e O_2 a diverso titolo determinato con flussimetri Gilmont.

RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

Tra diversi composti come: acenaftilene, benzofenone etc. abbiamo ritenuto opportuno utilizzare per il presente studio l'1-4 naftochinone i cui gradini polarografici ($E_{1/2} = -0,6$ e $-1,3$ V) relativi ai seguenti processi di riduzione [8-11].



sono situati a potenziali adatti alla realizzazione di meccanismi di reazione del tipo sopra descritto e sono meglio risolvibili rispetto a quelli dell'ossigeno.

La trattazione approssimata proposta da Brdicka e Wiesner [12-16] per una reazione catalitica del secondo ordine può essere opportunamente

adattata al caso in esame, ritenendo valida per il processo considerato la seguente equazione:

$$(1) \quad \frac{i_c}{i_d} = 0,81 \{ k t [O_2^-]_o \}^{1/2}$$

in cui i_c = corrente limite del secondo gradino polarografico di riduzione del naftochinone in presenza di ossigeno;

i_d = corrente di diffusione limite del secondo gradino polarografico di riduzione del naftochinone;

k = costante di velocità della reazione chimica: $O_2^- + R^{2-} \longrightarrow R^- + O_2^{2-}$;

$[O_2^-]_o$ = conc. dello ione superossido alla superficie dell'elettrodo, essendo quest'ultima condizione l'ulteriore approssimazione apportata.

Si avrà inoltre che (17):

$$(2) \quad [O_2]_\infty = [O_2]_o + [O_2^-]_o + [O_2^{2-}]_o$$

in cui $[O_2]_\infty$ è la conc. dell'ossigeno in seno alla soluzione, mentre il segno o indica alla superficie dell'elettrodo.

$[O_2]_o$ può essere considerato nullo in quanto l'onda catalitica si sviluppa a potenziali molto più negativi di quelli a cui inizia la riduzione di O_2 .

$[O_2]_\infty$ può essere espresso mediante l'equazione di Ilkovic riferita al primo gradino polarografico di riduzione dell'ossigeno $[O_2]_\infty = \frac{i_{d[O_2]}}{\bar{K}}$ in cui $\bar{K}$ = cost. di Ilkovic ed analogamente $[O_2^{2-}]_o = \frac{i_c}{\bar{K}}$ così che:

$$[O_2^-]_o = [O_2]_\infty - [O_2^{2-}]_o = [O_2] \left(1 - \frac{[O_2^{2-}]_o}{[O_2]_\infty} \right) = [O_2] \left(1 - \frac{i_c}{i_{d[O_2]}} \right).$$

Sostituendo il valore di $[O_2^-]_o$ così trovato nella (1) si ha:

$$\frac{i_c}{i_d} = 0,81 \left\{ k t [O_2]_\infty \left(1 - \frac{i_c}{i_{d[O_2]}} \right) \right\}^{1/2}.$$

Poiché un meccanismo cinetico simile, studiato sulla base di analoghe approssimazioni, ha dato risultati soddisfacenti [17], è ragionevole presumere che anche nel caso presente, l'equazione trovata rappresenti in opportune condizioni una soluzione non molto lontana da quella rigorosa.

Sulla base di tale equazione è stato perciò ricavato il valore di k da misure polarografiche.

A tale scopo sono state rilevate curve polarografiche su soluzioni di naftochinone a diversa concentrazione, sia in assenza che in presenza di ossigeno in soluzione, a vari tempi di vita della goccia.

Nella Tabella I, sono riportati i valori della corrente limite relativa al secondo processo di riduzione del naftochinone, quello cioè che avviene a potenziali più negativi, sia in assenza di ossigeno (i_d) che in presenza di ossi-

geno $2 \cdot 10^{-3} M(i_c)$ ed i relativi valori di t e di k , ottenuti quest'ultimi sostituendo gli opportuni valori di i_d , i_c , e t nella equazione (5) precedentemente riportata.

TABELLA I.

*1-4 Naftochinone in Acetonitrile + Tetraetilammonioperclorato 0,1 M
in funzione di t.*

$T = 0^\circ C$; $O_2 = 2 \cdot 10^{-3} M$.

N	t sec.	i_c μA	i_d' μA	$K \cdot 10^3$ $mol^{-2} sec^{-2}$	i_{dO_2} μA	$\bar{K}$ $mol^{-2} sec^{-2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2	5,7	2,78	3,50	10,4	$3 \cdot 10^3$
	2,5	6,2	2,88	3,33	10,8	
	3	6,4	2,94	2,9	11	
	3,5	6,8	3,04	2,8	11,2	
	4,1	7,2	3,06	2,8	11,4	
$2 \cdot 10^{-3}$	2	6,6	5,8	1,4	10,4	$1,3 \cdot 10^3$
	2,5	7,3	6,1	1,4	10,8	
	3	7,6	6,4	1,3	11	
	3,5	8	6,5	1,2	11,2	
	4,1	8,8	7	1	11,4	

Inoltre, ponendo l'equazione (5) nella forma:

$$(5) \quad i_c = \left(\frac{L^2}{M^2} + L [O_2]_\infty \right)^{1/2} - \frac{L}{M}$$

$$\text{in cui} \quad M = 2 \frac{i_{dO_2}}{[O_2]_\infty} \quad \text{e} \quad L = (0,81 \cdot i_d)^2 \cdot kt$$

è possibile osservare la dipendenza della corrente catalitica dalla concentrazione dell'ossigeno disciolto in soluzione $[O_2]_\infty$.

A tale scopo sono stati effettuati polarogrammi di una soluzione di naftochinone $1 \cdot 10^{-3} M$ in presenza di quantità variabili di ossigeno.

La concentrazione dell'ossigeno veniva variata regolando, la pressione parziale di ossigeno ed azoto sovrastante la soluzione in esame.

Precedentemente era stata provata la linearità intercorrente fra concentrazione dell'ossigeno e corrente di diffusione limite di riduzione dell'ossigeno stesso, considerando uguale a $5 \cdot 10^{-4} M/l$ la quantità di ossigeno presente in una soluzione satura di una miscela ossigeno/azoto pari al 5 % [4] a $0^\circ C$.

La fig. 1, mostra i valori sperimentali di i_c in funzione di $[O_2]_\infty$ e a segno continuo, le curve teoriche ottenute per diversi valori di k .

Una buona approssimazione è ottenuta per un valore di $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Notevoli difficoltà, di ordine sperimentale, si sono invece incontrate nella determinazione di valori autoconsistenti di k per mezzo di misure eseguite in funzione della concentrazione di naftochinone, secondo l'eq. (4).

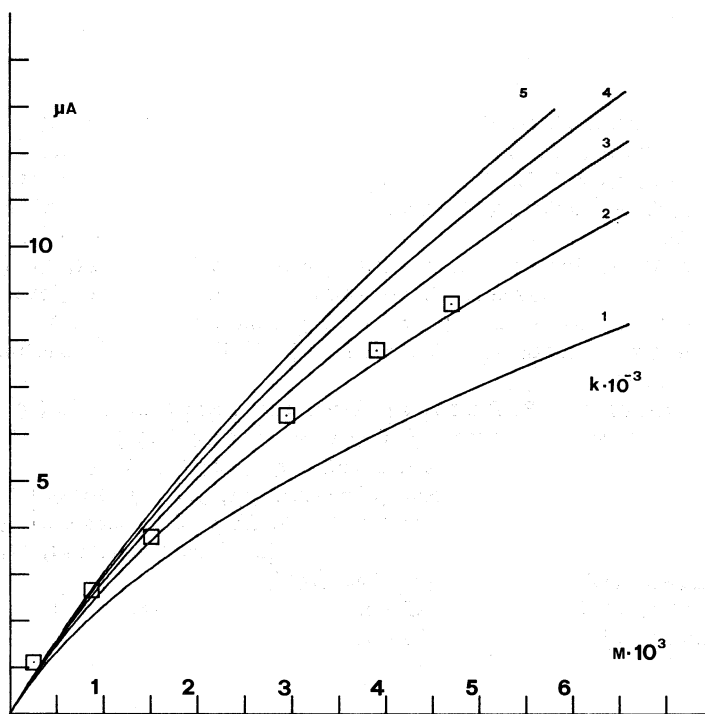


Fig. 1. - Dipendenza della corrente limite i_c dalla concentrazione di ossigeno presente in soluzione $[O_2]_\infty$ (segno continuo = curve teoriche ottenute per diversi valori di k ; $\square$ = valori sperimentali).

Al variare della concentrazione del naftochinone infatti, i potenziali a cui si sviluppano i due gradini di riduzione di tale sostanza variano, sino a divenire irrisolvibili rispetto a quelli dell'ossigeno, probabilmente a causa di reazioni parallele od effetti elettro-repulsivi a carico dei semichinoni prodotti all'elettrodo [8-11].

Ciò fa sì che il campo di concentrazione di naftochinone, per cui si può considerare valido il modello teorico da noi adottato, sia piuttosto ristretto per cui, non è stata possibile l'analisi dell'effetto della variazione di concentrazione di tale depolarizzatore.

D'altra parte, la concordanza dei valori di k ottenuti in funzione della concentrazione dell'ossigeno e del tempo di vita della goccia inducono a rite-

nere che il modello adottato sia utilizzabile nel campo di concentrazioni preso in esame e che pertanto un valore di k pari a $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ sia un dato di sufficiente validità.

Gli Autori ringraziano il dott. M. E. Peover per aver fatto loro conoscere i risultati del lavoro [6] prima della pubblicazione.

È inoltre un piacere ricordare le proficue discussioni avute con il prof. G. Semerano su taluni aspetti di questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. L. MARICLE e W. G. HODGSON, « Anal. Chem. », **37**, 1562 (1965).
- [2] M. E. PEOVER e B. S. WHITE, « Electrochim. Acta », **11**, 1061 (1966).
- [3] D. T. SAWYER e J. L. ROBERTS, « J. Electroanal. Chem. », **12**, 90 (1966).
- [4] R. DIETZ, A. E. J. FORNO, B. E. LARCOMBE e M. E. PEOVER, « J. Chem. Soc. », **13**, 816 (1970).
- [5] R. DIETZ, M. E. PEOVER e RATHBAUM, « Chem. Ing. Techn. », **42**, 185 (1970).
- [6] R. DIETZ, M. E. PEOVER e H. P. ROTHBAUM (in corso di pubblicazione).
- [7] M. E. PEOVER e G. FEROCI (in corso di pubblicazione).
- [8] S. WAWZONEK, R. BERKEY, E. W. BLABA e P. E. RUNNER, « J. Electrochem. Soc. », **103**, 456 (1956).
- [9] I. M. KOLTHOFF e T. B. REDDY, « J. Electrochem. Soc. », **108**, 980 (1961).
- [10] P. H. GIVEN e M. E. PEOVER, « J. Chem. Soc. », 2674 (1958).
- [11] P. H. GIVEN e M. E. PEOVER, « J. Chem. Soc. », 394 (1960).
- [12] R. BRDICKA e K. WIESNER, « Naturwissenschaften », **31**, 247 (1943).
- [13] R. BRDICKA e K. WIESNER, « Collection Czech. Chem. Commun. », **12**, 39 (1947).
- [14] J. KOUTECKY e R. BRDICKA, « Collection Czech. Chem. Commun. », **12**, 337 (1947).
- [15] M. BREZINA, « Chem. Listy », **50**, 1899 (1956).
- [16] M. BREZINA, « Collection Czech. Chem. Commun. », **22**, 339 (1957).
- [17] S. VALCHER, « J. Electroanal. Chem. », **21**, 269 (1969).