

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

SERGIO ROFFIA, MARIA AUGUSTA RAGGI

**Comportamento elettrochimico del  
4-nitrosopiridin-1-ossido su elettrodo di platino**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 52 (1972), n.1, p. 84-87.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1972\\_8\\_52\\_1\\_84\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_52_1_84_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/>

**Chimica.** — *Comportamento elettrochimico del 4-nitrosopiridin-1-ossido su elettrodo di platino* (\*). Nota di SERGIO ROFFIA e MARIA AUGUSTA RAGGI, presentata (\*\*) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — A study of electrochemical behaviour of 4-nitrosopyridine-1-oxide on platinum electrode is reported.

The techniques of voltammetry and controlled potential electrolysis were applied. The results obtained are consistent with the hypothesis that the process occurring at more positive potentials involves a chemical reaction between the depolarizer and the product of the electron transfer. Furthermore there are some experimental evidences that the depolarizer of the process at negative potentials is the product of the preceding chemical reaction.

Nel meccanismo dei processi elettroodici intervengono spesso reazioni chimiche a carico dei reagenti e/o dei prodotti del processo di trasferimento di carica, come stadi determinanti la velocità della reazione elettrochimica globale.

Tra le reazioni del secondo ordine che condizionano la cinetica del processo elettroodico, particolarmente studiate sono state quelle relative a processi di dimerizzazione e di dismutazione a carico dei prodotti del trasferimento di carica.

Scarsa attenzione hanno invece ricevuto le reazioni del secondo ordine che comportano una interazione tra il depolarizzatore ed i prodotti del trasferimento elettronico [1, 2, 3].

In questa Nota preliminare vengono riportati e discussi alcuni risultati sul comportamento elettrochimico del 4-nitrosopiridin-1-ossido (NPNO) per il quale il processo elettroodico, che avviene a potenziali più positivi, appare essere del tipo suddetto.

Il NPNO è stato studiato in un intervallo di pH compreso tra 1,8 e 8, tamponando l'ambiente con una soluzione Britton-Robinson. Non sono state esaminate soluzioni a pH più elevati per la scarsa riproducibilità dei dati sperimentali, molto probabilmente dovuta alla instabilità di alcune sostanze implicate nel meccanismo elettroodico.

Tale studio è stato effettuato su platino e non su mercurio in quanto, con questo ultimo elettrodo, si aveva una notevole limitazione del campo di pH esplorabile a causa della sua dissoluzione anodica.

Per le prove polarografiche è stato utilizzato un elettrodo di platino a rinnovo periodico dello strato di diffusione [4].

(\*) Centro di Studio di Elettrochimica Teorica e Preparativa. Istituto Chimico «G. Ciamiciani», Università di Bologna.

(\*\*) Nella seduta del 15 gennaio 1972.

Il comportamento polarografico di NPNO appare fortemente influenzato dal pH. Infatti in tutto l'intervallo di pH esaminato sono presenti due gradini di riduzione le cui altezze variano al variare del pH e in particolare, mentre il primo gradino diminuisce il secondo cresce all'aumentare della basicità dell'ambiente. La dipendenza dalla concentrazione della corrente limite, relativa al primo gradino, è pure funzione del pH nel senso che mentre tale dipendenza è lineare per bassi valori di pH, per valori più elevati la curva si discosta dalla linearità, crescendo in modo meno che proporzionale.

Analisi coulombometriche, effettuate secondo il metodo di Lingane [5] a diverse concentrazioni e a diversi pH, hanno dato, per riduzione completa a potenziali controllati corrispondenti alla corrente limite per il primo gradino, i risultati riportati in Tabella I.

TABELLA I.  
*Analisi coulombometriche.*

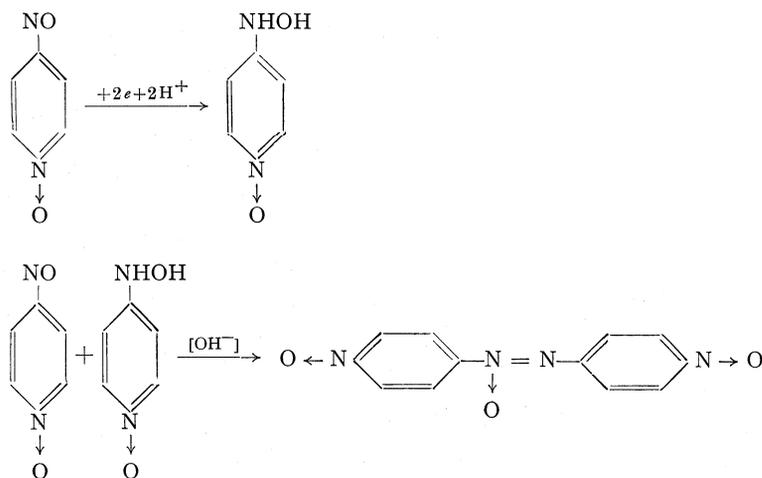
pH	Concentrazione di NPNO (M)	Potenziale di elettrolisi (V)	Elettroni per molecola
2,5	$5 \cdot 10^{-4}$	+0,050	1,9
2,5	$3 \cdot 10^{-3}$	-0,100	1,5
3,6	$5 \cdot 10^{-4}$	+0,050	1,4
3,6	$3 \cdot 10^{-3}$	-0,100	1,1
8,0	$5 \cdot 10^{-4}$	-0,250	1,0
8,0	$3 \cdot 10^{-3}$	-0,250	1,0

Come si vede, variando il pH, a parità di concentrazione e delle altre condizioni sperimentali, il numero di elettroni per molecola passa da un valore vicino a 2, per bassi valori di pH, ad un valore eguale ad 1 per pH più elevati; inoltre una diminuzione nel numero di elettroni si riscontra anche aumentando la concentrazione di NPNO a pH costante.

L'insieme dei risultati finora riportati mostra chiaramente come nel processo relativo al primo gradino sia implicata una reazione chimica, la cui velocità dipende dal pH. Le analisi coulombometriche infatti mostrano come il numero di elettroni per molecola, implicati nella riduzione di NPNO, assuma valori non interi che dipendono dalle condizioni sperimentali nel modo detto sopra. Inoltre anche le misure polarografiche sono consistenti con un processo di tale natura.

Tenendo conto che per riduzione elettrochimica di NPNO in ambiente molto acido si ottiene come prodotto finale, come è stato dimostrato per via spettrofotometrica e polarografica, praticamente solo 4-idrossilaminopiridin-1-ossido (NPNHOH) ed inoltre ricordando la possibilità di reazione tra

NPNHOH e NPNO per dare il 4,4'-azossipiridin-1,1'-diossido [6] il meccanismo di riduzione che si propone per il primo gradino è il seguente:



Sulla base di questo meccanismo, tenendo presente com'è risultato da esperienze cinetiche, che la velocità della reazione chimica implicata nel processo elettrodico dipende dal pH ed in particolare aumenta all'aumentare di esso, si può dare un'interpretazione soddisfacente dei risultati finora riportati.

Il numero di elettroni scambiati per molecola di NPNO dipenderà infatti dalla velocità della reazione chimica, risultando eguale a 2 per velocità di reazioni trascurabili ed eguale ad 1 per velocità di reazione elevate; in questo ultimo caso infatti per ogni coppia di elettroni scambiati, si avrà la scomparsa di due molecole di NPNO, una per reazione elettrochimica ed una per reazione chimica. Ne segue che il numero di elettroni scambiati per molecola andrà diminuendo all'aumentare della velocità della reazione chimica.

In base alle considerazioni suddette risulta quindi chiaro perché nelle analisi coulombometriche, all'aumentare del pH, a concentrazione costante, e della concentrazione, a pH costante, si abbia una diminuzione del numero di elettroni scambiati per molecola.

Il meccanismo proposto rende inoltre ragione dei risultati polarografici e precisamente del fatto che la corrente relativa al primo gradino diminuisca all'aumentare del pH, per concentrazioni costanti, e del fatto che la corrente non dipenda in modo lineare dalla concentrazione a pH elevati, dove l'influenza della reazione chimica diventa marcata.

Per quanto riguarda il processo relativo al secondo gradino polarografico, i risultati sperimentali sono consistenti con la ipotesi che il depolarizzatore sia il 4,4'-azossipiridin-1,1'-diossido, formatosi per reazione chimica tra NPNO e NPNHOH. Infatti aggiungendo il 4,4'-azossipiridin-1,1'-diossido preparato per via chimica [7] alla soluzione di NPNO su cui si sono registrati i polarogrammi, si nota un incremento del secondo gradino; inoltre l'intervallo di potenziale in cui si sviluppa il secondo gradino di NPNO coincide con

quello in cui appare l'unico gradino che si rileva su soluzioni dell'azossicomposto preparato per via chimica.

Dal momento che prove coulombometriche hanno mostrato che nella riduzione dell'azossicomposto da solo sono implicati 4 elettroni e che prove di identificazione chimica [8] hanno accertato che il prodotto finale di tale riduzione è il 4,4'-idrazopiridin-1,1'-diossido, il meccanismo più semplice che si può proporre per il secondo gradino di riduzione di NPNO è quello secondo cui il 4,4'-azospiridin-1,1'-diossido viene ridotto con 4 elettroni e 4 protoni a 4,4'-idrazopiridin-1,1'-diossido.

È probabile però che il meccanismo sia più complesso a causa di reazioni chimiche a carico dell'idrazocomposto.

Sono comunque in corso esperienze e calcoli per delucidare in modo più completo il meccanismo di riduzione elettrochimica del 4-nitrosopiridin-1-ossido.

*Ringraziamenti.* – Gli Autori ringraziano vivamente i proff. G. Semerano e E. Vianello per il continuo interessamento dimostrato alla presente ricerca e per gli utili suggerimenti.

Desiderano inoltre ringraziare il prof. M. Colonna per l'assistenza avuta nella preparazione delle sostanze e per le proficue discussioni.

Questo lavoro è stato eseguito con finanziamento del C.N.R. Contratto n. 70.00102/03 115.2113.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] D. H. GESKE e A. J. BARD, « J. Phys. Chem. », 63, 1057 (1959).
- [2] D. H. GESKE, « J. Phys. Chem. », 63, 1062 (1959).
- [3] W. E. KONG e A. A. VLCEK, « Collection Czechoslov. Chem. Commun », 25, 2089 (1960).
- [4] S. ROFFIA e E. VIANELLO, « J. Electroanal. Chem. », 12, 112 (1966).
- [5] J. J. LINGANE, « J. Am. Chem. Soc. », 67, 1916 (1945).
- [6] F. PARISI, P. BOVINA e A. QUILICO, « Gazz. Chim. Ital. », 90, 903 (1960).
- [7] E. OCHIAI e M. KATADA, « J. Pharm. Soc. Japan », 63, 186 (1943).
- [8] T. KATO, Y. GOTO e M. KONDO, « Yakugaku Zasshi », 84, 290 (1964).