
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI,
GIOVANNI FARNÈ

Spettri ultrarossi di acetone adsorbito su cloruro di alluminio

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.2, p. 178–180.
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_2_178_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. — *Spettri ultrarossi di acetone adsorbito su cloruro di alluminio*^(*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI e GIOVANNI FARNÉ, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

Proseguendo il programma di ricerche in corso presso questo Centro Studi sull'adsorbimento di gas su superfici catalitiche, abbiamo esaminato lo spettro ultrarosso dell'acetone adsorbito su cloruro di alluminio. I metodi sperimentali adottati nelle esperienze sono quelli descritti in precedenti note sull'argomento [1].

In fig. 1 e in Tabella I sono riportate le posizioni e le intensità relative degli assorbimenti rilevati sugli spettri dell'acetone gassoso, ed insieme quelle registrate sul sistema acetone-AlCl₃ dopo un tempo di contatto di 45' del gas sul catalizzatore alla tensione di vapore saturo. Le misure sono state eseguite dopo evacuazione a 10⁻⁴ tor. Nella figura sono pure riportate le assegnazioni note [2] eseguite sull'acetone gassoso.

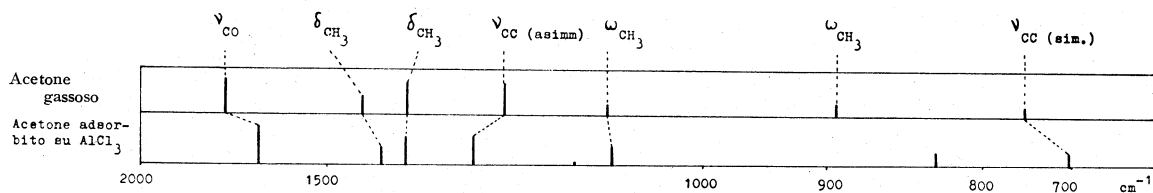
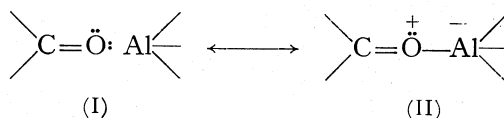


Fig. 1.

Si osserva che in questa prima fase di adsorbimento si registra uno spettro non sostanzialmente dissimile (per quanto riguarda il numero delle bande) da quello del composto allo stato gassoso libero. Le principali differenze consistono in uno spostamento della banda $\nu_{C=O}$ verso le più basse frequenze ($\Delta\nu \simeq 88 \text{ cm}^{-1}$) ed in uno spostamento verso le più alte ($\Delta\nu \simeq 42 \text{ cm}^{-1}$) della banda riferibile alla oscillazione asimmetrica ν_{C-C} .

La diminuzione della frequenza dell'assorbimento $\nu_{C=O}$ può essere messa in relazione con l'interazione fra ossigeno carbonilico e atomo di alluminio sulla superficie del catalizzatore secondo lo schema di risonanza (del tipo di quello descritto da R.S. Mulliken per i composti di addizione):



(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta dell'8 febbraio 1964.

Si prevede cioè una diminuzione dell'ordine del legame C=O per effetto della modificata ripartizione elettronica sull'ossigeno (struttura II) conseguente alla interazione alluminio-ossigeno. Questo fatto è in accordo con quanto osservato da altri Autori [3] su composti di addizione fra acetone ed altri elettron-accettori (BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlBr_3).

TABELLA I.

Oscillazione	Acetone gassoso (cm^{-1})	Acetone adsorbito su AlCl_3 (cm^{-1})
ν_{CO}	1738	~ 1650
δ_{CH_3}	1433	1400
δ_{CH_3}	1357	1360
ν_{CC} (antisimm.)	1218	1259
ω_{CH_3}	1096	1089
ω_{CH_3}	895	—
ν_{CC} (simm.)	779	758

Come conseguenza dell'adsorbimento della molecola di acetone sul catalizzatore abbiamo osservato uno spostamento verso più alte frequenze della banda riferibile alla oscillazione asimmetrica $\nu_{\text{C}-\text{C}}$. D. Cassimatis e P. B. Susz [3 a] hanno dimostrato che per il solo effetto della massa legata all'atomo di ossigeno ci si deve attendere un aumento della frequenza in questione.

Oltre a queste modificazioni si notano (cfr. fig. 1), lievi spostamenti nei rimanenti assorbimenti e la comparsa di una nuova debole banda a circa 830 cm^{-1} ; ciò è in accordo con quanto osservato da altri Autori [3] su composti di addizione acetone-elettron accettori.

Questa è la situazione che si osserva per spettri dell'acetone adsorbito dopo breve tempo di contatto del gas con il catalizzatore. Più complessi risultano invece gli spettri registrati su sistemi formati per più lungo tempo di contatto del gas con il cloruro di alluminio.

Senza entrare per ora nella discussione, che sarà oggetto di una prossima nota, desideriamo qui notare che per tempi di contatto superiori a 120' compaiono nello spettro nuove bande riferibili a gruppi ossidrilici nel sistema e, fra 6 e 7 μ , un complesso gruppo di assorbimenti alcuni dei quali attribuibili a C=O adsorbiti ed altri con ogni probabilità ad oscillazioni $\nu_{\text{C}-\text{C}}$.

Un tale andamento spettrale non sembra compatibile con la presenza nel sistema di sole molecole di acetone, seppur adsorbite, e sembra quindi necessario dover ammettere che dopo un certo tempo di permanenza sul

catalizzatore ($> 45'$) la molecola dell'acetone subisca più profonde trasformazioni.

Terenin [3 *b*] ha osservato su soluzioni di composti di addizione di AlBr_3 e acetone in acetone, uno spettro più ricco di bande rispetto a quello dell'acetone, e prospetta l'ipotesi che ciò sia attribuibile alla formazione di un composto di condensazione come ossido di metile e forone. Desideriamo qui notare che una tale ipotesi non sembra spiegare nella loro completezza la vasta gamma di dati tra loro diversi da noi registrati.

Esperienze che abbiamo in corso ci permetteranno di chiarire meglio questo punto.

Una parte delle esperienze è stata eseguita a Bologna nell'Istituto Chimico G. Ciamician e si ringrazia il prof. G. Semerano per l'ospitalità concessa e le apparecchiature gentilmente messe a disposizione.

Ringraziamo il prof. G. B. Bonino, Direttore del Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R., per averci associato a questo programma di ricerca, per l'interesse dimostrato e l'assistenza offertaci.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, « Ann. Chim. », 52, 628 (1962); G. FABBRI, F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 52, 1327 (1962); A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI, in corso di stampa; G. B. BONINO, G. FABBRI, in corso di stampa; A. BERTOLUZZA, G. FABBRI, G. FARNÉ, in corso di stampa.
- [2] P. MIRONE e P. CHIORBOLI, « Ann. Chim. », 50, 1095 (1960).
- [3] *a*) D. CASSIMATIS e B. P. SUSZ, « Helv. Chim. Acta », 43, 852 (1960); *b*) A. TERENIN, W. FILIMONOV e D. BYSTROV, « Zeit. für Elektrochemie », 62, 182 (1958); *c*) P. CHALANDON e B. P. SUSZ, « Helv. Chim. Acta », 41, 697 (1958).