

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

FRANCESCO GESMUNDO, GIUSEPPE RANDI

## Adsorbimento di acetaldeide su gel di silice

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.6, p. 494–497.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1965\\_8\\_39\\_6\\_494\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_6_494_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.** — *Adsorbimento di acetaldeide su gel di silice* (\*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO e GIUSEPPE RANDI, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

In una Nota precedente [1] si era studiata l'acetaldeide adsorbita su silice-allumina a mezzo dell'esame degli spettri ultrarossi, giungendo alla conclusione che erano presenti in quel caso due forme di interazione gas-solido, caratterizzate da differenti manifestazioni spettroscopiche. La prosecuzione delle ricerche ci ha condotto a prendere in esame un altro supporto adsorbente, il gel di silice, più semplice della silice-allumina dal punto di vista della natura dei centri attivi. Mentre infatti nel caso della silice-allumina gli studi eseguiti dai diversi Autori [2] e anche i risultati da noi ottenuti nel caso dell'acetaldeide hanno dimostrato l'esistenza di almeno due tipi principali di centri di adsorbimento, consistenti in atomi di alluminio superficiali (centri di Lewis) e in gruppi OH (centri di Brönsted), sulla superficie della silice i punti di attacco delle molecole gassose dovrebbero essere essenzialmente costituiti da gruppi OH silanolicci o di molecole d'acqua legate ad essi. Dovrebbero pertanto mancare i centri dotati di maggiore tendenza alla formazione di legami e capaci di originare le interazioni più forti.

Le misure dei calori di adsorbimento confermano queste induzioni basate sulla natura e la struttura delle due sostanze. Infatti per la silice-allumina si misurano calori dell'ordine di grandezza di qualche decina di Kcal/mole [3], corrispondenti alla formazione di veri e propri legami chimici semplici, mentre per la silice i valori sono molto più bassi (qualche Kcal/mole) [4], quali si misurano per la formazione di legami ad idrogeno.

L'attrezzatura realizzata in questo Centro ci mette in grado di eseguire un'analisi dello spettro di sistemi adsorbato-adsorbente nella zona da 2 a  $150\ \mu$ , che comprende sia le vibrazioni proprie delle molecole adsorbite, che le nuove vibrazioni nate dalla formazione del legame di adsorbimento per scomparsa di gradi di libertà di traslazione e di rotazione.

In Tabella I sono indicate le frequenze delle vibrazioni proprie dell'acetaldeide gassosa, e accanto quelle misurate per l'aldeide adsorbita su silice e su silice-allumina. La zona del vicino ultrarosso che si presta a uno studio sperimentale è soltanto quella compresa tra  $2000$  e  $1300\ \text{cm}^{-1}$ , nella quale il supporto solido presenta una trasmissione sufficiente per le misure: d'altra parte è la vibrazione di valenza  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (circa  $1730\ \text{cm}^{-1}$ ) quella che risente maggiormente del cambiamento di condizioni della molecola in

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

(\*\*) Nella seduta dell'11 dicembre 1965.

quanto questo gruppo possiede notevoli capacità di donatore ed è direttamente interessato nella formazione dei legami di adsorbimento. Per questa oscillazione la frequenza si abbassa in seguito all'adsorbimento dal valore medio di  $1735\text{ cm}^{-1}$  a  $1706\text{ cm}^{-1}$ , con una variazione di circa  $30\text{ cm}^{-1}$ , mentre la complessità della banda viene eliminata a causa della scomparsa della struttura di rotazione.

TABELLA I.

Acetaldeide gassosa	Acetaldeide adsorbita su silice-allumina [1]	Acetaldeide adsorbita su gel di silice	Attribuzione
1750			} $\nu\text{C=O}$
1730	1710	1706	
1720	1630		
1440	1440	1445	} $\delta\text{CH}_3$
1410	1415	1410	
1395	1385	1385	
1370			
1355	1350	1347	
1345			

Nel caso invece dell'aldeide adsorbita su silice-allumina [1] la banda caratteristica dell'oscillazione  $\nu(\text{C=O})$  presentava due componenti ben distinte, delle quali una a frequenza quasi coincidente con quella misurata sulla silice ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ), e l'altra a valori notevolmente più bassi ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ). È noto che la frequenza dell'oscillazione  $\nu(\text{C=O})$  è molto sensibile alla formazione di legami con sostanze accettrici di elettroni, e presenta un abbassamento tanto più notevole, quanto maggiore risulta l'energia del legame. Questo fatto è da ricondursi ad un calo di densità elettronica lungo il legame  $\text{C=O}$  conseguente al trasferimento di elettroni dall'atomo di ossigeno verso l'atomo accettore. Rimandiamo per un maggiore approfondimento teorico degli stati elettronici del gruppo carbonilico al lavoro eseguito anni fa presso questo Centro da Scrocco e Salvetti [5]. Nel caso della silice-allumina i risultati da noi ottenuti sono in accordo con l'ipotesi dell'esistenza di due diverse forme di interazione con il supporto. Per la silice invece esiste una sola banda attribuibile al  $\text{C=O}$  perturbato, e quindi un solo tipo di centri attivi, che determina un effetto simile a quello dovuto ai centri più deboli della silice-allumina (gruppi OH legati ad atomi di alluminio).

Per le vibrazioni di deformazione C—H nella regione di 1500–1300  $\text{cm}^{-1}$ , la situazione è più semplice, perché queste vibrazioni sono poco influenzate dall'adsorbimento: si notano solo lievi spostamenti rispetto ai valori di frequenza misurati sulla sostanza pura.

Di notevole interesse è invece lo studio delle modificazioni dello spettro osservabili nella zona da 3800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , nella quale cadono gli assorbimenti dovuti ai gruppi OH della silice. L'attivazione del campione di gel di silice provoca un netto aumento di intensità di una banda a circa 3735  $\text{cm}^{-1}$  (OH liberi), e un aumento di trasmissione tra 3700 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  (OH legati). Questo fatto è comunemente attribuito alla comparsa di gruppi OH liberi in seguito all'allontanamento delle molecole d'acqua presenti sulla superficie in condizioni normali [6]. L'invio dell'aldeide sul campione attivato determina un netto calo della banda dovuta agli OH liberi, e un aumento dell'assorbimento caratteristico degli OH legati. Ciò costituisce un'indicazione dell'intervento degli OH superficiali nel fenomeno dell'adsorbimento.

Una conferma di questa conclusione è fornita dagli spettri misurati nel campo delle basse frequenze (200–50  $\text{cm}^{-1}$ ) nei quali si ritrova un effetto singolare, già messo in luce presso questo Centro per i sistemi silice-piridina [7] e silice-acetone [8]. La fissazione dell'aldeide sulla superficie del campione attivato provoca infatti un aumento di trasmissione del sistema, invece che una diminuzione come si riscontra per la silice-allumina. Come nei casi precedentemente studiati, riteniamo che anche per l'aldeide acetica l'adsorbimento avvenga mediante l'apertura dei ponti ad idrogeno ancora presenti tra gruppi OH adiacenti sulla superficie della silice attivata, in condizioni tali da fare scomparire la banda caratteristica degli OH legati tra loro, sostituendola con quella del nuovo legame ad idrogeno  $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$  con il carbonile aldeidico. Quest'ultima non è chiaramente identificabile o perché situata al di là del limite attualmente raggiungibile dalle nostre apparecchiature nella direzione delle basse frequenze ( $\nu < 50 \text{ cm}^{-1}$ ), o perché mascherata dall'effetto contrario, e prevalente, dell'aumento di trasmissione dovuto alla scomparsa di legami  $\text{OH}\cdots\text{OH}$ . Notiàmo però che per l'aldeide acetica adsorbita su silice-allumina si riscontra in tutto lo spettro di bassa frequenza un assorbimento generale e diffuso che conferma come in questo caso il meccanismo principale di fissazione sia differente.

Per l'esecuzione del presente lavoro si sono utilizzate le stesse condizioni sperimentali che negli studi precedenti [7, 8, 9, 10, 11]. I campioni venivano « attivati » in celle appositamente realizzate a temperature intorno ai 500° C per 5 ore sotto vuoto secondario. Dopo la registrazione dello spettro del supporto attivato si introduceva il vapore di aldeide, lasciandolo a contatto per qualche ora prima di allontanarlo per evacuazione a circa 0,1 mm Hg e di riprendere gli spettri del sistema gas-solido.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato al presente lavoro, ed il prof. V. Lorenzelli per i consigli e le discussioni sull'argomento.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. FABBRI, F. GESMUNDO, « *Ann. Chim.* », 52, 1327 (1962).
- [2] J. E. MAPES, R. P. EISCHENS, « *J. Phys. Chem.* », 58, 1050 (1954); R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN, « *Advances in Catalysis* », 10, 27 (1958); E. P. PARRY, « *J. of Catalysis* », 2, 371 (1963); A. BERTOLUZZA, G. FABBRI, G. FARNÈ, « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », XXXVII, 424 (1964).
- [3] A. CLARK, V. C. F. HOLM, D. M. BLACKBURN, « *J. of Catalysis* », 1, 244 (1962).
- [4] O. M. DZHIGIT, A. V. KISELEV, G. G. MUTTIK, « *Kolloid Zhurn* », 23, 504 (1961); A. V. KISELEV, V. FROLOV, « *Kinetika i Kataliz.* », 3, 774 (1962); G. H. BELL, A. J. GROSZEK, « *Nature* », 191, 1184 (1962).
- [5] E. SCROCCO, O. SALVETTI, « *Ricerca Scient.* », 23, 1410 (1953).
- [6] R. S. McDONALD, « *J. Am. Chem. Soc.* », 79, 850 (1957); R. S. McDONALD, « *J. Phys. Chem.* », 62, 1168 (1958); M. FOLMAN, D. J. C. YATES, « *Proc. Royal Soc.* », 246, 32 (1958); M. FOLMAN, D. J. C. YATES, « *J. Phys. Chem.* », 63, 183 (1959); M. R. BASILA, « *J. Chem. Phys.* », 35, 1151 (1961); G. A. GALKIN, A. V. KISELEV, V. I. LYGIN, « *Zhurn. Fiz. Khimii* », 36, 1764 (1962).
- [7] V. LORENZELLI, F. GESMUNDO, « *Ann. Chim.* », 55, 628 (1965).
- [8] V. LORENZELLI, « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », XXXVIII, 697 (1965).
- [9] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, G. RANDI, F. GESMUNDO, « *Ann. Chim.* », 54, 1187 (1964).
- [10] G. RANDI, V. LORENZELLI, « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », XXXVII, 429 (1964).
- [11] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », XXXVIII, 312 (1965).

SUMMARY. — The infrared spectra of acetaldehyde adsorbed on activated silica indicate the existence of only one type of interaction with active sites of the solid, probably surface hydroxyls. In the far infrared the adsorption causes an increase in transmission which is discussed in comparison with data obtained for other substances adsorbed on silica.