

---

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

---

FRANCESCO GESMUNDO, VINCENZO LORENZELLI,  
ALBERTO PASSERONE, PIER-FRANCESCO ROSSI, NICOLA  
PERNICONE

**Studio mediante risonanza di spin elettronico di un  
catalizzatore di ossidazione del metanolo**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.5, p. 368–372.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1968\\_8\\_45\\_5\\_368\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_5_368_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.** — *Studio mediante risonanza di spin elettronico di un catalizzatore di ossidazione del metanolo* (\*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO, VINCENZO LORENZELLI, ALBERTO PASSERONE, PIERFRANCESCO ROSSI e NICOLA PERNICONE, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The behaviour of a ferric molybdate catalyst in the oxidation of methanol to formaldehyde has been studied by electron spin resonance. The reaction causes a catalyst reduction with an oxygen loss and a simultaneous change in the metallic ions oxidation number. Both iron and molybdenum ions are reduced by this mechanism.

I catalizzatori a base di  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sono particolarmente attivi e dotati di elevata specificità per la reazione di ossidazione del metanolo a formaldeide [1, 2].

Sembra ormai accertato [3, 5] che nella reazione intervenga l'ossigeno reticolare del catalizzatore, la superficie del quale verrebbe prima ridotta dal metanolo e successivamente riossidata dall'ossigeno gassoso.

Questo meccanismo comporta ovviamente variazioni nel grado di ossidazione dei cationi presenti nel catalizzatore ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ); allo stato attuale delle conoscenze su questo sistema catalitico non si ha però un quadro preciso del ruolo svolto dai due cationi nel meccanismo ossido-riduttivo.

Abbiamo pertanto ritenuto opportuno intraprendere uno studio sull'argomento mediante risonanza di spin elettronico, tecnica il cui uso si va sempre più diffondendo nelle ricerche di catalisi eterogenea.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### a) *Preparazione dei campioni.*

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  è stato preparato come descritto in precedenza [2], e col medesimo metodo è stato preparato  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

$\text{MoO}_3$  è stata preparata per decomposizione di paramolibdato ammonico RP a  $400^\circ\text{C}$ .

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  è stato preparato mediante successiva impregnazione di Aerosil 200 (Degussa) con paramolibdato ammonico e nitrato ferrico in quantità stechiometriche; il campione è stato quindi calcinato a  $700^\circ\text{C}$ .

(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Chimico della Facoltà di Ingegneria della Università di Genova. Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino - Novara - Istituto di Ricerche G. Donegani, diretto dal prof. U. Colombo.

(\*\*) Nella seduta del 19 novembre 1968.

La purezza dei composti ottenuti è stata verificata mediante analisi ai raggi X e spettrografia.

b) *Riduzione con metanolo.*

La riduzione è stata effettuata in un reattore tubolare in vetro, riscaldato a 250°C e alimentato con un flusso di azoto saturato di metanolo a temperatura ambiente. Il campione veniva quindi lasciato raffreddare in corrente di azoto.

c) *Registrazione degli spettri EPR.*

Gli spettri EPR sono stati registrati a temperatura ambiente con uno spettrometro Varian Mod. V-4502-12, operante in banda X con una modulazione di 100 kHz, dotato di un magnete di 9 pollici. Il segnale veniva registrato come derivata prima dell'assorbimento di microonde in funzione dell'intensità del campo magnetico. I valori di  $g$  sono stati ottenuti per confronto con DPPH cristallino.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE.

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  presenta uno spettro EPR costituito da un assorbimento unico e molto intenso, con una larghezza di circa 400 gauss e un valore di  $g$  praticamente coincidente con quello del DPPH cristallino (2,0036); tale assorbimento, identico a quello già riportato in letteratura [1], è dovuto agli ioni ferrici del composto.

La riduzione di  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  con metanolo, per quanto dia luogo ad un netto cambiamento di colore del campione, non produce alcuna modifica dello spettro EPR. Si è attribuito tale comportamento al fatto che la riduzione può interessare solo lo strato superficiale dei cristalli di  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  e non la massa interna, che costituisce la frazione prevalente della massa totale, considerato il valore piuttosto basso della superficie specifica del campione in esame (circa 2 m<sup>2</sup>/gr.).

Si è quindi provveduto a depositare  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  su silice Aerosil (superficie specifica intorno a 200 m<sup>2</sup>/gr.); la concentrazione più adatta si è rivelata quella al 5%. Il prodotto così ottenuto presenta uno spettro EPR uguale a quello del composto puro, a parte l'ovvia diminuzione di intensità.

Nel corso della riduzione con metanolo si osserva una progressiva diminuzione di intensità del segnale EPR caratteristico degli ioni ferrici, verosimilmente a causa della loro riduzione a ioni ferrosi. La presenza di  $\text{Fe}^{2+}$  nel campione ridotto è stata accertata per via colorimetrica ( $\alpha - \alpha'$  dipiridile), previa solubilizzazione in HCl.

In condizioni di riduzione piuttosto spinta (intensità del segnale dovuto a  $\text{Fe}^{3+}$  ridotta a circa 1/5 del valore iniziale) si nota la comparsa di un secondo segnale debole e di intensità crescente con il proseguire della riduzione, al

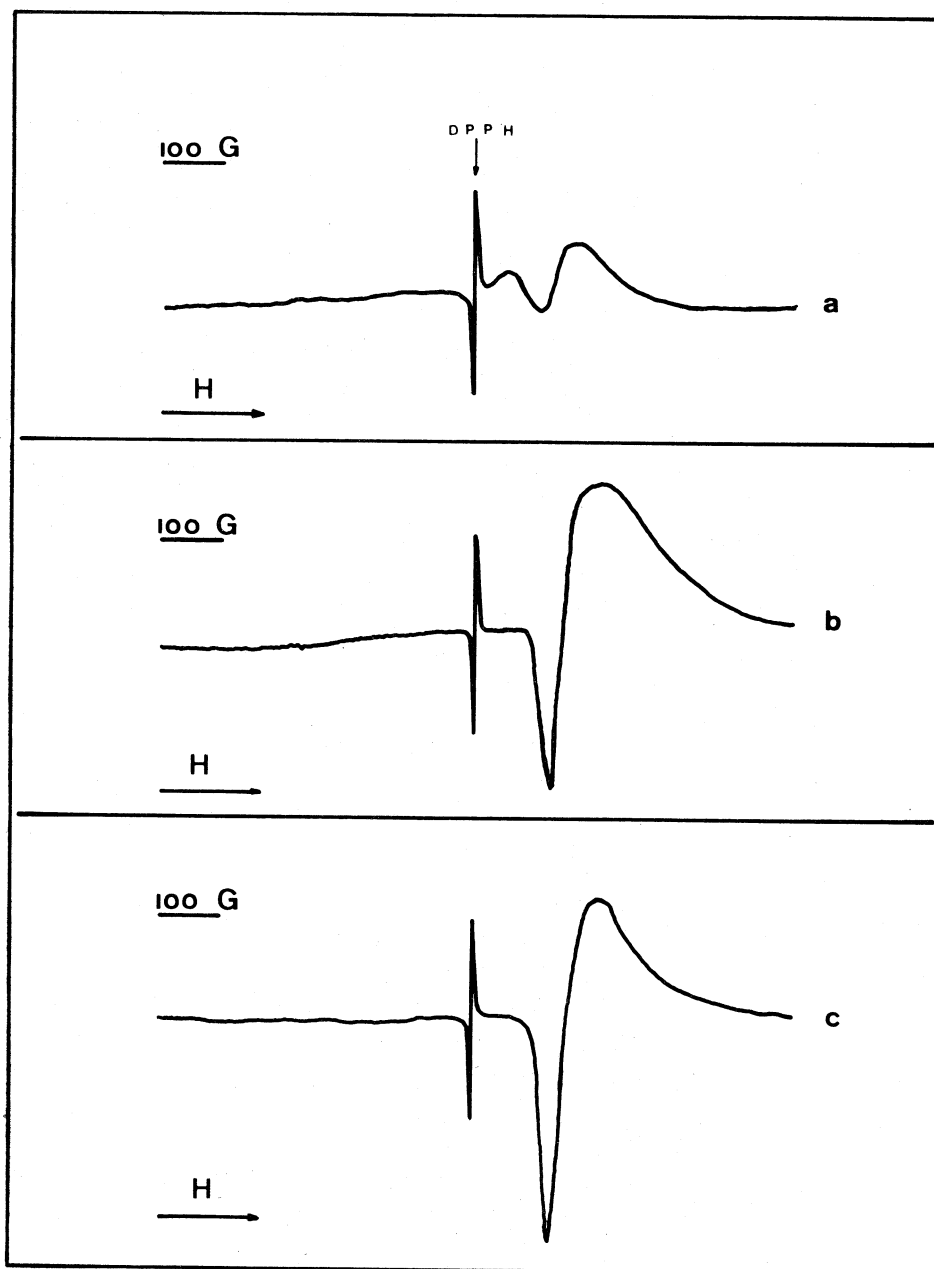


Fig. 1. - Spettro EPR della anidride molibdica ridotta (a), del molibdato di alluminio ridotto (b) e del molibdato ferrico ridotto (c).

termine della quale (20 h) il segnale di  $\text{Fe}^{3+}$  è scomparso, mentre il secondo segnale ( $g = 1,932$ ) ha raggiunto un notevole intensità. Esso deve evidentemente corrispondere alla presenza di qualche nuova specie paramagnetica del campione.

L'attribuzione del segnale osservato a centri F è da escludere perché questi danno origine ad un segnale EPR con un valore di  $g$  molto vicino a quello dell'elettrone libero (2,0023) [6]. Il segnale deve essere pertanto attribuito ad una forma ridotta dei cationi presenti.

Poiché lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  non può essere rivelato a temperatura ambiente, a causa del breve tempo di rilassamento spin-reticolo [7], ci è sembrato probabile che questo segnale fosse da attribuire alla presenza di Mo ridotto ad un grado di ossidazione inferiore a sei. Per verificare la validità di questa ipotesi abbiamo sottoposto al medesimo trattamento di riduzione un campione di  $\text{MoO}_3$  ed uno di  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  che possiede la stessa struttura cristallina di  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; i segnali ottenuti (figg. 1 a e 1 b) sono analoghi a quelli osservati nel corso della riduzione di  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (fig. 1 c), con valore di  $g = 1,929$  per  $\text{MoO}_3$  e  $g = 1,920$  per  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (nel caso di  $\text{MoO}_3$  il segnale è però assai più debole).

Questo risultato conferma quindi l'ipotesi di cui sopra, sulla presenza, in  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ridotto con metanolo, di ioni Mo con grado di ossidazione inferiore a sei. Sulla base di quanto è noto sul processo di riduzione di  $\text{MoO}_3$  [8, 9], risulta improbabile la presenza di ioni Mo diversi da  $\text{Mo}^{5+}$  e  $\text{Mo}^{4+}$ . Data la loro configurazione elettronica, è prevedibile che non si possano osservare segnali EPR a temperatura ambiente da parte di questi ioni, quando si trovino in coordinazione ottaedrica o tetraedrica, come si verifica in  $\text{MoO}_3$  e nei molibdati di Fe e Al [1].

Un segnale EPR dovuto a  $\text{Mo}^{5+}$  è stato comunque registrato a temperatura ambiente in composti aventi una coordinazione ottaedrica fortemente distorta, tipo  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  [10].

Nella interpretazione dei risultati EPR ottenuti su catalizzatori ridotti per eliminazione di ossigeno superficiale occorre però tenere presente che intorno agli ioni paramagnetici formati in superficie si possono determinare delle coordinazioni diverse da quelle del composto originario: alcune di esse possono dare origine a segnali EPR misurabili a temperatura ambiente. Così L. L. Van Reijen e P. Cossee [11] attribuiscono a ioni  $\text{Cr}^{5+}$  in coordinazione tetraedrica fortemente distorta un segnale EPR misurabile a temperatura ambiente su catalizzatore  $\text{CrO}_3\text{—SiO}_2$  ridotto per riscaldamento sotto vuoto, e D. Cornet e R. L. Burwell [12] riportano vari segnali EPR misurati a temperatura ambiente dovuti a  $\text{Cr}^{5+}$  su silice in varie coordinazioni. Per quanto si riferisce allo ione  $\text{Mo}^{5+}$ , P. F. Cornaz e coll. [13] hanno osservato, su  $\text{MoO}_3$  ridotta per riscaldamento sotto vuoto, alcuni segnali EPR visibili solo a basse temperature, e li hanno attribuiti a  $\text{Mo}^{5+}$  e a centri F. Più recentemente J. Masson e coll. [14] hanno misurato un segnale EPR a temperatura ambiente su  $\text{MoO}_3$  depositata su  $\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$  e ridotta con idrogeno a  $300\text{—}500^\circ\text{C}$ , attribuendolo a  $\text{Mo}^{5+}$ .

In base ai riferimenti citati si può ritenere che il segnale da noi osservato sia dovuto a ioni  $\text{Mo}^{5+}$  che si trovino in coordinazioni fortemente distorte, determinatesi in seguito alla perdita di ossigeno superficiale.

Possiamo quindi concludere che in un catalizzatore a base di  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  si osserva, a seguito della reazione con metanolo, la comparsa

di ioni  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mo}^{5+}$ . Per il momento è comunque necessaria una certa cautela nell'estrapolare queste conclusioni alle condizioni stazionarie di lavoro del catalizzatore, nelle quali il grado di riduzione del catalizzatore dovrebbe essere assai modesto [5].

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per averci indirizzato a questo lavoro e per i mezzi messi a disposizione per la realizzazione dello stesso.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. K. BORESKOV et AL., « Kinetika i Kataliz », 7, 144 (1966).
- [2] N. PERNICONE, G. LIBERTI e L. ERSINI, 4th Intern. Congress on Catalysis, paper No. 21, Moscow 1968.
- [3] P. JIRU, B. WICHTERLOVA e J. TICHY, Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis, North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1, 199 (1965).
- [4] M. DENTE, R. POPPI e I. PASQUON, « La Chimica e l'Industria », 46, 1326 (1964).
- [5] N. PERNICONE, F. LAZZERIN, G. LIBERTI e G. LANZAVECCHIA. Dati da pubblicare.
- [6] KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 2nd Ed., John Wiley, New York 1956.
- [7] Vedi ad esempio: BRUCE R. MCGARVEY, *Electron spin resonance of transition-metal complexes* in « Transition Metals Chemistry », 3, 156 e sgg. Marcel Dekker, New York 1966.
- [8] P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minerale*, 14, 632–635, Masson Ed., Paris 1959.
- [9] A. J. HEGEDUS, K. SASVARI e J. NEUGEBAUER, « Z. anorg. algem. Chem. », 293, 56 (1957).
- [10] R. D. DOWSING e J. F. GIBSON, « J. Chem. Soc. » (A), 655 (1967).
- [11] L. L. VAN REIJEN e P. COSSEE, « Disc. Faraday Soc. », 41, 277 (1966).
- [12] D. CORNET e R. L. BURWELL Jr., « J. Am. Chem. Soc. », 90, 2489 (1968).
- [13] P. F. CORNAZ, J. H. C. VAN HOOFF, F. J. PLUIJM e G. C. A. SCHUIT, « Disc. Faraday Soc. », 41, 290 (1966).
- [14] J. MASSON, B. DELMON e J. NECHTSCHHEIN, « Compt. Rend. », C 266, 1257 (1968).