

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

FRANCESCO GESMUNDO, VINCENZO LORENZELLI

## Sullo spettro ultrarosso del «catalizzatore» $\text{BPO}_4$ , (cosiddetto «fosfato di boro»)

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.1, p. 88–93.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1965\\_8\\_38\\_1\\_88\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_1_88_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.** — *Sullo spettro ultrarosso del « catalizzatore » BPO<sub>4</sub>, (cosiddetto « fosfato di boro »)* (\*). Nota di FRANCESCO GISMUNDO e VINCENZO LORENZELLI, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

Nell'ambito delle ricerche perseguite in questo Centro sul fenomeno dell'adsorbimento come stadio intermedio della catalisi eterogenea, abbiamo affrontato lo studio dello spettro di assorbimento nell'ultrarosso del BPO<sub>4</sub> cristallino, indicato spesso impropriamente nella letteratura come « fosfato di boro ». Questo composto è stato in tempi recenti brevettato come catalizzatore per diversi tipi di reazioni organiche, come la disidratazione degli alcoli, la polimerizzazione delle olefine, la desolforazione di idrocarburi contenenti zolfo, etc. [1].

Per quanto il composto sia noto da lungo tempo [2], e la struttura sia stata studiata con buona accuratezza [3], non ci risulta che esistano nella letteratura sufficienti dati sullo spettro ultrarosso. La conoscenza dello spettro del catalizzatore ci permetterà in seguito di studiare gli spettri ultrarossi di molecole adsorbite per ottenere informazioni sullo stato di queste e sulla natura dei siti attivi responsabili dell'adsorbimento.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Preparazione.* — Il BPO<sub>4</sub>, ottenuto per la prima volta da A. Vogel [2], è l'anidride di un acido borofosforico complesso; questa conclusione viene confermata tra l'altro dal fatto che sono noti i sali di questo acido. Primault [4] ottenne il sale sodico Na<sub>2</sub>BPO<sub>5</sub> per fusione di anidride fosforica e borace; inoltre la lüneburgite potrebbe essere considerata come un sale di magnesio idratato dell'acido borofosforico.

Per ottenere il BPO<sub>4</sub> si è mescolato (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> con H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in eccesso, si è eliminato l'ammonio per riscaldamento in capsula di porcellana e si è calcinato il preparato in stufa elettrica per circa cinque giorni a 700°–800° C. Il prodotto è una polvere bianca cristallina che viene lavata con acqua bollente fino a completa eliminazione dell'acido borico in eccesso.

Per controllare che il preparato possedeva la composizione desiderata, si è eseguita la determinazione del fosforo. Questo viene precipitato come fosfomolibdato ammonico dalla soluzione ottenuta dopo disgregazione del preparato con soda caustica in crogiolo d'argento.

(\*) Lavoro eseguito al Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. (diretto dal prof. G. B. Bonino) — Istituto Chimico Facoltà Ingegneria dell'Università di Genova.

(\*\*) Nella seduta del 9 gennaio 1965.

*Tecnica spettroscopica.* – Gli spettri sono stati registrati per mezzo di due spettrometri a reticolo, un Perkin Elmer mod. 521 per la regione da 2 a 40  $\mu$ , ed uno da noi costruito [5] per la regione da 40 a 150  $\mu$ .

La sostanza è stata analizzata sotto forma di polvere impastata con vaselina tra dischi di CsI, e di pastiglie in miscela con KBr o polvere di polietilene a seconda della zona spettrale.

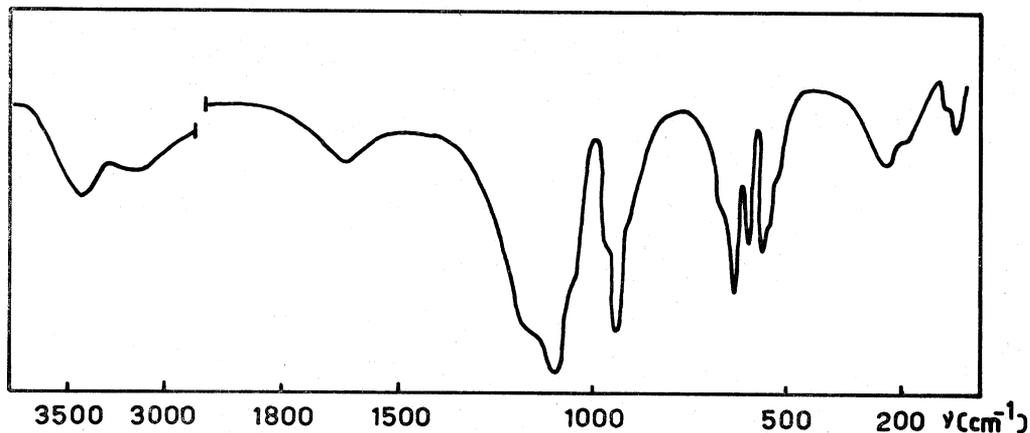


Fig. 1.

Lo spettro ottenuto tra 2  $\mu$  e 150  $\mu$  è rappresentato in fig. 1. Le bande nella regione di 3400  $\text{cm}^{-1}$  sono dovute ad acqua adsorbita sulla superficie del catalizzatore, come pure la banda a 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Queste bande scompaiono infatti negli spettri del catalizzatore scaldato sotto vuoto in una cella speciale da noi descritta in un precedente lavoro [6].

#### DISCUSSIONE.

La struttura del  $\text{BPO}_4$  è stata determinata con il metodo roentgenografico, per la prima volta da G. E. R. Schulze [3], per la forma stabile in condizioni normali, e successivamente presa in esame da altri Autori [7] che ritengono di avere isolato una modificazione differente, stabile ad alte pressioni. Ancora più recentemente [8] è stata segnalata una nuova fase con struttura ad alta densità, stabile però solo in condizioni di pressione molto spinta.

Dal complesso delle ricerche eseguite risulta che la forma cristallina stabile in condizioni ordinarie è quella determinata da Schulze, che possiede una struttura tipo cristobalite. Le unità strutturali costituenti il cristallo sono tetraedri  $\text{BO}_4$  e  $\text{PO}_4$ , collegati tra loro tramite i vertici (atomi di ossigeno in comune). La disposizione dei tetraedri è la stessa che nella cristobalite, con l'eccezione di piccoli spostamenti degli atomi di ossigeno, causati dalla sostituzione degli atomi di silicio con atomi di boro e di fosforo non uguali

tra loro. La caratteristica fondamentale del  $\text{BPO}_4$  è dunque quella di possedere una struttura macromolecolare tridimensionale, con legami di tipo covalente come nella silice: è per questa ragione che non è corretto chiamare il  $\text{BPO}_4$  fosfato di boro.

Dal punto di vista spettroscopico il problema dello studio di una sostanza macromolecolare tridimensionale risulta abbastanza complesso. In realtà un composto di questo tipo possiede un numero elevatissimo di oscillazioni interne, poiché il cristallo deve essere considerato come un'unica molecola.

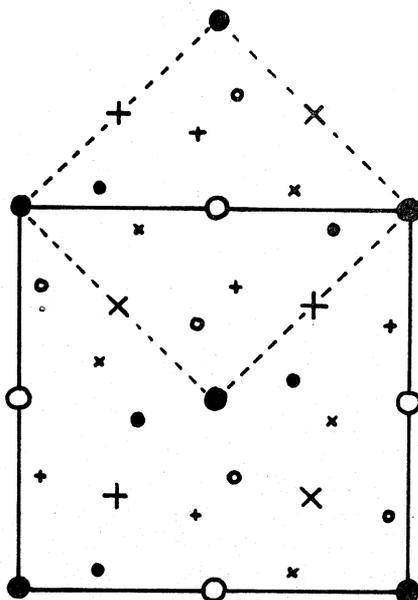
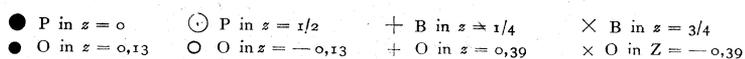


Fig. 2. - Proiezione, secondo G. E. R. Schulze [3], della cella elementare pseudocubica del  $\text{BPO}_4$  su  $(001)$  (in tratteggiato la cella tetragonale).



Occorre però tener presente che l'esistenza di una struttura regolare, cioè di un ordine periodico interno, permette di semplificare il problema: le oscillazioni possono infatti venire discusse sulla base della cella elementare del reticolo cristallino, secondo il metodo usato ad esempio da B. D. Saksena nei suoi lavori sul quarzo [9]. Si studia allora la cella elementare come una molecola isolata, con la condizione di eliminare tutte quelle oscillazioni normali durante le quali gli atomi disposti sulle superfici delle celle (vertici, spigoli e facce), e che si corrispondono in base agli elementi di simmetria, compiano dei movimenti in opposizione di fase. Si eliminano in questo modo le oscillazioni calcolate in eccesso quando si considerano come appartenenti totalmente alla cella gli atomi che si trovano sulla superficie della stessa, e che perciò sono condivisi con una o più celle adiacenti.

La cella elementare di  $\text{BPO}_4$  è di tipo tetragonale, con simmetria  $S_4^2$  (fig. 2). Essa contiene due unità  $\text{BPO}_4$  complete, disposte in modo che gli 8 atomi di ossigeno sono tutti interni alla cella, gli atomi di fosforo sono uno al centro e 8 ai vertici, e i quattro atomi di boro sulle facce laterali.

Il numero totale delle oscillazioni che competono alla cella elementare  $(\text{BPO}_4)_2$  è di 30: esse si ripartiscono tra le classi di simmetria del gruppo  $S_4$  nel seguente modo: 6 A + 8 B + 8 E. Le vibrazioni A sono inattive in ultrarosso, le B e le E attive: dovremo dunque attenderci 16 bande di assorbimento in tutto lo spettro ultrarosso.

Lo spettro mostra in realtà numerose bande (Tabella I): una prima coppia di tripletti tra  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , una seconda coppia analoga tra  $550$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , un doppietto a  $236\text{--}206\text{ cm}^{-1}$ , ed un secondo doppietto a  $85\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ : quindi un totale di 16 massimi di assorbimento, che corrisponde al numero da noi calcolato in base alla teoria dei gruppi.

TABELLA I.

*Massimi di assorbimento nello spettro ultrarosso (4000–60  $\text{cm}^{-1}$ ) del  $\text{BPO}_4$ .*  
(frequenze in  $\text{cm}^{-1}$ ; in corsivo i massimi principali).

---



---

3420 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 3130 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 1630 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 1170; 1100; 1065; 980; 945; 910; 645; 635; 610;  
570; 560; 550; 236; 206; 85; 70.

---



---

Una trattazione matematica rigorosa delle oscillazioni della maglia elementare, senz'altro possibile sul piano teorico, non fornirebbe informazioni fisico-chimiche proporzionate alle difficoltà del calcolo. D'altra parte gli spettri ultrarossi delle differenti varietà di silice con struttura analoga a quella del  $\text{BPO}_4$ , e per le quali una trattazione della cella elementare con la teoria dei gruppi analoga a quella da noi svolta sopra farebbe pure prevedere un numero elevato di vibrazioni attive in ultrarosso, si rivelano in pratica notevolmente semplici (in condizioni normali di risoluzione).

Le diverse qualità ordinarie della silice (quarzo, tridimite e cristobalite) sono caratterizzate da spettri di poco differenti, ma possiedono tutte tre assorbimenti intensi situati rispettivamente verso  $1100\text{ cm}^{-1}$ , verso  $800\text{ cm}^{-1}$  e tra  $400$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  [10]. Queste analogie corrispondono senza dubbio al fatto che si tratta in ogni caso di strutture costituite di tetraedri  $\text{SiO}_4$  uniti per i vertici in un reticolo tridimensionale. Dato che gli spettri ultrarossi delle varietà di silice nelle quali la coordinazione del silicio è ottaedrica (ad esempio la stishovite) mostrano sensibili modificazioni dello spettro ultrarosso rispetto alle varietà suddette a coordinazione tetraedrica, è lecito pensare che lo spettro possa essere almeno in prima approssimazione interpretato sull'ipotesi del tetraedro isolato. La banda a circa  $1100\text{ cm}^{-1}$  può allora essere attribuita ad un'oscillazione di valenza Si—O: quando si passa alla coordinazione ottae-

drica del silicio l'ordine di legame diventa minore e questa banda si sposta notevolmente verso le basse frequenze (circa  $950\text{ cm}^{-1}$  nella stishovite).

In base a questa semplificazione la banda verso  $800\text{ cm}^{-1}$  delle varietà ordinarie della silice sarebbe da considerare una deformazione  $\text{O}-\widehat{\text{Si}}-\text{O}$ , e la banda verso  $450\text{ cm}^{-1}$  una deformazione  $\text{Si}-\widehat{\text{O}}-\text{Si}$ .

Su questa base lo spettro del  $\text{BPO}_4$  può essere interpretato in maniera analoga. Le due coppie di triplette, situate rispettivamente nella regione tra  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  e nella regione di  $500-600\text{ cm}^{-1}$  sono da attribuire alle vibrazioni di valenza  $\text{B}-\text{O}$  e  $\text{P}-\text{O}$  e alle deformazioni  $\text{O}-\widehat{\text{B}}-\text{O}$  e  $\text{O}-\widehat{\text{P}}-\text{O}$ . Il fatto che ogni banda sia tripla conferma la validità dell'ipotesi del tetraedro isolato in prima approssimazione: si tratta qui delle due vibrazioni di classe F, triplamente degeneri nella simmetria tetraedrica, dove la degenerazione scompare data la minore simmetria reale.

Le due bande verso  $200\text{ cm}^{-1}$  corrispondono probabilmente alle deformazioni  $\text{B}-\widehat{\text{O}}-\text{P}$ , mentre il doppietto che si riscontra nei nostri spettri a bassissima frequenza ( $85$  e  $70\text{ cm}^{-1}$ ) è senz'altro una manifestazione di vibrazioni della cella cristallina non descrivibili semplicemente.

Gli spettri ultrarossi si accordano dunque con la struttura del catalizzatore in questione.  $\text{BPO}_4$  è in realtà, come si è detto, l'anidride di un acido borofosforico complesso, che si può considerare ottenuta dall'anidride silicica  $\text{Si}_2\text{O}_4$  nella quale un silicio sia stato sostituito da un atomo di fosforo, e l'altro da un atomo di boro.

È noto che la sostituzione del silicio con elementi di valenza differente nella silice si può verificare in due maniere diverse. Un elemento di valenza minore, per esempio l'alluminio, può sostituire atomi di silicio, e lo ione positivo che si deve acquisire per mantenere la necessaria neutralità delle cariche trova posto nelle lacune strutturali (è questo il caso della silice-allumina); oppure due atomi di silicio vengono sostituiti da un atomo di valenza più elevata e da uno di valenza più bassa e si mantiene la neutralità globale. Il  $\text{BPO}_4$  appartiene a questo secondo tipo, ed in esso il boro, che possiede in generale un numero di coordinazione 3, si trova circondato tetraedricamente da atomi di ossigeno.

Anche nei composti di questo secondo tipo, come in quelli del primo, le cariche che sono compensate nell'interno della struttura cristallina, non lo sono sulle superfici libere, ed è questa la ragione per cui in generale essi posseggono proprietà catalitiche. I composti del primo tipo (silice-allumina) sono in generale catalizzatori acidi, mentre quelli del secondo tipo, come il  $\text{BPO}_4$ , devono probabilmente presentare sulla superficie sia atomi di boro carenti di elettroni, che atomi di fosforo che ne posseggono in eccesso. L'attività catalitica particolarmente notevole di queste sostanze nelle reazioni che interessano i doppi legami, è probabilmente da mettere in relazione con l'esistenza di questi « dipoli » superficiali.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato alla presente ricerca.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. M. GUINOT e A. VALET, Brev. Francese 942.088, 28 gennaio 1949; D. MCNEIL e P. W. REYNOLDS, Brev. U.S.A. 2.554.202, 22 maggio 1951; R. C. KRUG, Brev. U.S.A. 2.620.364, 2 dicembre 1952; R. C. KRUG, U.S.A. 2.441.493, 11 maggio 1948.
- [2] A. VOGEL, «Z. Chem. Pharm.», 125 (1870).
- [3] G. E. R. SCHULZE, «Z. physik. Chem.», 24 B, 215 (1934).
- [4] PRIMAULT, citato da R. ABEGG, «Hand. d. anorg. Chemie», 3, 1; 35.
- [5] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», 53, 213 (1963).
- [6] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», in corso di stampa.
- [7] E. C. SHAFER, W. W. SHAFER e R. ROY, «Z. Krist.», 107, 263 (1956).
- [8] J. D. MACKENZIE, «Acta Cryst.», 12, 79 (1959).
- [9] B. D. SAKSENA, «J. Ind. Acad. Sci.», 22, 379 (1945) B. D. SAKSENA e H. NARAIN, *ibid.*, 30, 128 (1949).
- [10] P. TARTE, «Bull. Soc. Franc. Ceram.», 58, 13 (1963).