

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

FRANCESCO GESMUNDO, PAOLO NANNI

## Spettri ultrarossi di ammoniaca adsorbita su cloruro di zinco anidro

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 343–347.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_41\\_5\\_343\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_343_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 ammoniaca adsorbita su cloruro di zinco anidro* (\*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO e PAOLO NANNI, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The infrared spectrum of ammonia adsorbed on anhydrous zinc chloride shows reversible changes due to different kinds of surface complexes, which are identified and discussed.

Nel quadro delle ricerche spettroscopiche in corso presso questo Centro Studi sulle caratteristiche superficiali di alogenuri metallici cristallini con proprietà catalitiche, abbiamo intrapreso un complesso di studi sul cloruro di zinco anidro.

Riportiamo in questa prima Nota i risultati ottenuti in uno studio dell'adsorbimento di  $\text{NH}_3$  su  $\text{ZnCl}_2$  anidro per mezzo della spettrometria ultrarossa.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Il cloruro di zinco è stato disidratato per moderato riscaldamento sotto vuoto, e depositato per evaporazione su una lastrina di KI, montata su un adatto supporto. La lastrina è trasferita rapidamente in una cella speciale [1] collegata con un sistema a vuoto. Lo spettro ultrarosso del deposito di  $\text{ZnCl}_2$  così ottenuto non mostra bande caratteristiche di acqua adsorbita.

Successivamente è stata inviata nella cella ammoniacca a pressione nota, lasciandola a contatto per un tempo sufficiente a raggiungere le condizioni di equilibrio. Gli spettri sono stati registrati o sotto vuoto o in presenza di ammoniacca gassosa ad una pressione nota e variabile da 10 torr a circa 600 torr. A scopo di confronto si sono anche misurati gli spettri del complesso  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  sotto vuoto ed in ambiente di ammoniacca: con una pressione di 600 torr si ottiene uno spettro identico a quello trovato per il sistema  $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$  alla stessa pressione.

Il complesso cristallino  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  è stato preparato secondo il metodo di Krasnov [2].

Gli spettri sono stati misurati tra  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e  $250 \text{ cm}^{-1}$  con uno spettrometro P.E. mod. 521. Per le misure al di sotto di  $400 \text{ cm}^{-1}$  abbiamo utilizzato una cella a pareti di politene e un deposito di  $\text{ZnCl}_2$  su politene.

La fig. 1 mostra gli spettri ottenuti in alcune condizioni di pressione di ammoniacca.

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

(\*\*) Nella seduta del 12 novembre 1966.

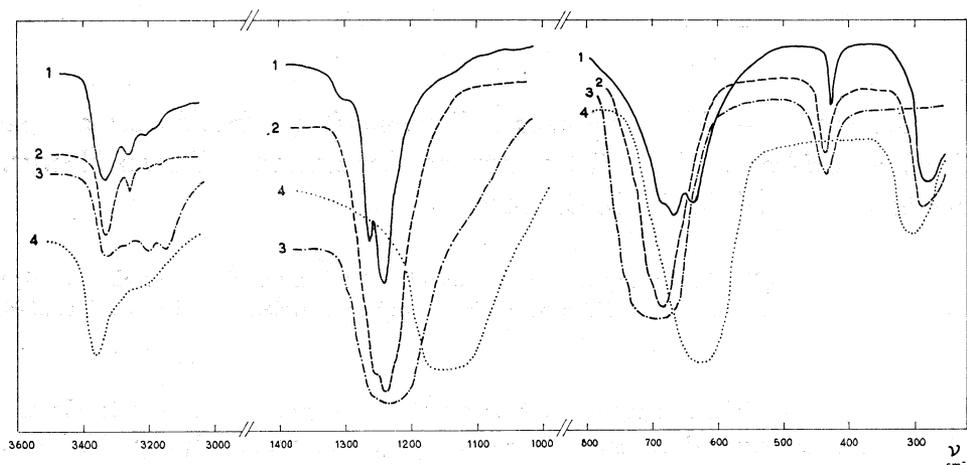


Fig. 1. - Spettri ultrarossi tra  $4.000\text{ cm}^{-1}$  e  $250\text{ cm}^{-1}$  dei seguenti sistemi:

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (curva a linea continua);

$\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 10^{-3}$  torr (curva a tratti);

$\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 30$  torr (curva a tratto e punto);

$\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 500$  torr (curva a punti).

#### DISCUSSIONE.

Le frequenze misurate sono raccolte in Tabella I. Si osserva che gli spettri del sistema  $\text{ZnCl}_2\text{—NH}_3$  dopo evacuazione dell'ammoniaca presentano una serie di bande quasi identica sia per frequenza che per intensità a quella misurata sul complesso  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Sembra dunque che in queste condizioni la specie presente sulla superficie di  $\text{ZnCl}_2$  sia equivalente al composto bicoordinato.

L'assegnazione degli assorbimenti u.r. osservati a oscillazioni del complesso è relativamente semplice dato il loro limitato numero e l'esistenza di numerosi riferimenti bibliografici sui complessi ammoniacali [3].

Le oscillazioni di valenza N—H danno assorbimenti nella zona da  $3400$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ ; a quelle di deformazione si attribuiscono due bande, a  $1590\text{ cm}^{-1}$  (antisimmetrica, degenera nella molecola libera) e a  $1240\text{ cm}^{-1}$  (simmetrica).

La banda intensa misurata a  $685\text{ cm}^{-1}$ , che non esiste nell'ammoniaca libera, corrisponde alle vibrazioni « rocking »  $\text{NH}_3$  derivanti dalla trasformazione di due gradi di libertà di rotazione dell'ammoniaca gassosa in nuove vibrazioni per effetto del legame di chemiadsorbimento. Ma la manifestazione spettroscopica più diretta della formazione di tale legame è l'apparizione di una banda a  $430\text{ cm}^{-1}$  corrispondente alle oscillazioni Zn—N. La banda di più bassa frequenza dei nostri spettri, centrata verso  $290\text{ cm}^{-1}$ , si dovrebbe infatti attribuire alla vibrazione di valenza Zn—Cl in accordo con Coates e Ridley [4].

Come si può rilevare dall'esame della Tabella I, lo spettro del nostro sistema si modifica però al variare della pressione di ammoniaca nella cella. Riteniamo che si tratti di una manifestazione della trasformazione reversibile

del complesso superficiale equivalente al composto  $ZnCl_2 \cdot 2 NH_3$  in complessi con un maggior numero di molecole di ammoniaca coordinate ad un atomo di zinco. Questa ipotesi è suffragata dai risultati di uno studio del sistema  $ZnCl_2-NH_3$  condotto con altre tecniche sperimentali da Seward [5], il quale ha potuto rivelare l'esistenza di tre differenti complessi ammoniacali del cloruro di zinco, con 2, 4, 6, molecole di  $NH_3$  per molecola di  $ZnCl_2$ , che verranno indicati rispettivamente come (I), (II) e (III).

TABELLA I.

*Frequenze dei massimi di assorbimento ultrarosso tra  $4.000\text{ cm}^{-1}$  e  $250\text{ cm}^{-1}$  per il complesso cristallino  $ZnCl_2 \cdot 2 NH_3$  e per i complessi superficiali formati per chemiadsorbimento di  $NH_3$  su  $ZnCl_2$  anidro a differenti pressioni.*

(Le pressioni sono state scelte nei campi di esistenza dei diversi complessi possibili).

$ZnCl_2 \cdot 2 NH_3$	$ZnCl_2 + NH_3$ $\sim 10^{-3}$ torr	$ZnCl_2 + NH_3$ 30 torr	$ZnCl_2 + NH_3$ 500 torr	Descrizione
3318 <i>f</i>	3320 <i>f</i>	3315 <i>f</i>	3355 <i>f</i>	v (N—H)
3245 <i>m</i>	3250 <i>m</i>	3295 <i>f</i>	3200 <i>f</i>	
3190 <i>d</i>	3195 <i>d</i>	3140 <i>f</i>		
3160 <i>d</i>	3160 <i>d</i>			
1595 <i>m</i>	1595 <i>m</i>	1600 <i>m</i>	1600 <i>m</i>	$\delta$ $NH_3$ asim.
1260 <i>f</i>	1255 <i>f</i>	1230 <i>f</i>	1150 <i>f</i>	$\delta$ $NH_3$ sim.
1240 <i>f</i>	1240 <i>f</i>			
685 <i>f</i>	685 <i>f</i>	695 <i>f</i>	630 <i>f</i>	rocking $NH_3$
667 <i>f</i>				
637 <i>f</i>				
422 <i>m</i>	430 <i>m</i>	430 <i>m</i>	300 <i>m</i>	v (Zn—N)
290 <i>f</i>	290 <i>f</i>	—	—	v (Zn—Cl)

I simboli usati per esprimere le intensità hanno il seguente significato: *f* = forte, *m* = medio, *d* = debole, *f* = flesso. (v = vibrazione di valenza,  $\delta$  = vibrazione di deformazione).

Il campo di esistenza, in ambiente di ammoniaca, è per il composto (I)  $P_{NH_3} < 18$  torr, per il composto (II)  $18\text{ torr} < P_{NH_3} < 120$  torr e per il composto (III)  $P_{NH_3} > 120$  torr.

Va notato che è possibile isolare in adatte condizioni anche un composto di formula  $ZnCl_2 \cdot NH_3$  che non sembra però realizzabile nel nostro sistema. Esso infatti non si forma neppure per trattamento sotto vuoto spinto a temperatura ambiente, ma soltanto per distillazione del complesso  $ZnCl_2 \cdot 2 NH_3$  [6].

Una delle oscillazioni di deformazione  $\text{NH}_3$  si presta molto bene per seguire il cambiamento di coordinazione sui siti attivi. Infatti l'oscillazione di deformazione simmetrica è molto influenzata dalla coordinazione, presentando un innalzamento di frequenza di qualche centinaio di  $\text{cm}^{-1}$  rispetto al valore della molecola libera e tanto più elevato quanto più energetico è il legame di coordinazione. La vibrazione antisimmetrica corrispondente è invece poco sensibile all'effetto della coordinazione con atomi metallici, perché presenta soltanto uno spostamento di una trentina di  $\text{cm}^{-1}$  nel passaggio dal gas a vari tipi di complessi amminici [3].

Nel caso del complesso  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  da noi rivelato sulla superficie per  $P_{\text{NH}_3} = 10^{-3}$  torr, lo spostamento di frequenza per la vibrazione di deformazione simmetrica è di circa  $300 \text{ cm}^{-1}$ : la banda presenta una struttura complessa, essendo formata da almeno 2 massimi distinti. Il passaggio dalla forma (I) alla (II) provoca un abbassamento sensibile della frequenza (da  $1250 \text{ cm}^{-1}$  a  $1210 \text{ cm}^{-1}$ ) che si riporta così verso il valore che essa ha nella molecola libera, ed il passaggio dalla (II) alla (III) un ulteriore calo fino a circa  $1180 \text{ cm}^{-1}$ , in accordo con un indebolimento del legame di coordinazione nello stesso senso.

Il complesso cristallino  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  presenta una banda larga centrata verso  $660 \text{ cm}^{-1}$  con tre massimi ben distinti che è stata attribuita alle vibrazioni « rocking »  $\text{NH}_3$ . Nel complesso superficiale corrispondente si osserva un'unica banda larga centrata a  $685 \text{ cm}^{-1}$ ; questa differenza è probabilmente dovuta alla diversa situazione del gruppo  $\text{NH}_3$  nei due casi. Nel complesso (II) la frequenza sale leggermente fino a  $695 \text{ cm}^{-1}$ , mentre nel complesso (III) si abbassa fino a circa  $630 \text{ cm}^{-1}$ , confermando l'ipotesi di un indebolimento del legame di coordinazione.

La frequenza della oscillazione metallo-azoto è di  $420 \text{ cm}^{-1}$  nel composto cristallino  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  e passa a  $430 \text{ cm}^{-1}$  nel corrispondente complesso superficiale (I) e nel complesso (II). Nel complesso (III) l'unica banda attribuibile a questa vibrazione è quella centrata verso  $300 \text{ cm}^{-1}$ : il netto abbassamento di frequenza rispetto ai complessi (I) e (II) si giustificerebbe anche qui con la minore energia del legame.

Le frequenze delle oscillazioni Zn-Cl nel complesso  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  sono state già misurate [4] e cadono a  $298$  e  $285 \text{ cm}^{-1}$ : un valore simile otteniamo per il complesso di adsorbimento (I). I complessi (II) e (III) non presentano al di sotto di  $400 \text{ cm}^{-1}$  assorbimenti attribuibili a questa vibrazione, per cui si deve ritenere che la sua frequenza sia scesa al di sotto del limite da noi raggiunto ( $250 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ringraziamo il prof. G. B. Bonino per l'interesse dimostrato alla presente ricerca, ed il prof. V. Lorenzelli per i consigli e le discussioni sull'argomento.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 54, 1187 (1964).
- [2] V. S. KRASNOV, « J. Gen. Chem. URSS », 12, 1595 (1939).
- [3] K. NAKAMOTO, *Infrared spectra of inorganic and coordination Compounds*, John Wiley, London 1962, p. 143.
- [4] G. E. COATES e D. RIDLEY, « Jour. Chem. Soc. », 166 (1964).
- [5] R. S. SEWARD, « Jour. Am. Chem. Soc. », 54, 4598 (1932).
- [6] W. KANE, « Ann. Chim. Phys. », 72, 296 (1839).