
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALDO LA GINESTRA, GUIDO RUBINO

Comportamento termico di alcuni polimolibdati di potassio

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.6, p. 510–520.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_6_510_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. — *Comportamento termico di alcuni polimolibdati di potassio* (*). Nota di ALDO LA GINESTRA e GUIDO RUBINO, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

SUMMARY. — The thermal decomposition of $3\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) and $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (IV), has been studied by means of DTA and TGA curves and IR spectra. The (I) and (II) lose the crystallization water in one stage, the (III) in two stages ($2,5 + 0,5\text{H}_2\text{O}$) and the (IV) in 5 stages ($10,5\text{H}_2\text{O}$ below 140° and $1,5\text{H}_2\text{O}$ between 140° and 200°). The activation energies for the various dehydrations have been calculated. The last $1,5\text{H}_2\text{O}$ for the (IV) and the $3\text{H}_2\text{O}$ for the (III) are very important in the hydrated salt structure, because the irreversible structural alters with the elimination of this type of water. After the dehydration only the (II) and the (III) melt unaltered at 567° and 559° respectively; the (I) decomposes in di and trimolybdate and the (IV) in tetramolybdate and MoO_3 .

Durante la decomposizione termica di tutti gli eteroesamolibdati studiati nel nostro laboratorio [1, 2] abbiamo potuto osservare che dopo l'eliminazione intorno a 200°C della loro acqua di costituzione, prendono origine alcuni polimolibdati alcalini oltre al molibdato dello ione centrale corrispondente.

Allo scopo di avere maggior notizie sul comportamento termico di alcuni polimolibdati, non essendoci in letteratura studi sistematici su tale argomento, abbiamo seguito i vari stadi di decomposizione termica di quattro polimolibdati mediante analisi termodifferenziali e termogravimetriche, e seguito le variazioni strutturali dei sali alle varie temperature mediante i loro spettri IR e per conferma mediante gli spettri di diffrazione ai raggi X. Abbiamo scelto i quattro sali che sia per il rapporto K/Mo sia per le possibili analogie strutturali sono in qualche modo in relazione con gli eteroesamolibdati e cioè il tri, il tetra, il para e l'octomolibdato di potassio. Gli stadi di disidratazione e la possibilità dei sali a riidratarsi sono stati seguiti per vedere quale ruolo l'acqua di cristallizzazione abbia nella struttura dei vari sali. Per alcuni stadi di disidratazione è stata calcolata anche l'energia di attivazione e l'ordine della reazione. La preparazione dei composti si è presentata molto delicata; i metodi classici [3, 4, 5, 6] sono stati alla base delle nostre tecniche operative, ma non poche modifiche si sono rese necessarie per ottenere prodotti puri, o in maniera più spedita.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Roma - Laboratorio di Chimica delle Radiazioni e Chimica Nucleare del C.N.E.N. e Centro di Chimica dei Composti di Coordinazione del C.N.R.

(**) Nella seduta del 10 dicembre 1966.

PARTE SPERIMENTALE.

Il trimolibdato di potassio $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ è stato preparato aggiungendo a caldo una sospensione di 13,8 g di MoO_3 in 1 litro di acqua ad una soluzione di 4,6 gr di K_2CO_3 in 59 ml di acqua. Si è scaldato fino a completa dissoluzione e per raffreddamento si ottiene un precipitato bianco che all'analisi ha dato: MoO_3 74,50 %, K_2O 16,20 %, H_2O 9,20 % (teorico MoO_3 74,45 % K_2O 16,23 %, H_2O 9,30 %).

Il paramolibdato di potassio $3 \text{K}_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ è stato preparato modificando in parte il metodo proposto da Travers e Malaprade [3] con il quale si ottenevano notevoli impurezze di trimolibdato. Ad una soluzione di 3,64 g di K_2CO_3 in 50 ml si aggiunge una sospensione ottenuta mettendo 4,23 g di MoO_3 in 800 ml di acqua calda. Si è scaldato fino a completa dissoluzione e si è concentrato lentamente fino a 200 ml. Dopo raffreddamento ed aggiunta di un ugual volume di alcool etilico si è ottenuto il sale desidratato. L'analisi chimica ha dato: MoO_3 73,96 %, K_2O 20,74 %, H_2O 5,28 % (teorico MoO_3 73,97 %, K_2O 20,72 %, H_2O 5,30 %).

Il tetramolibdato di potassio $\text{K}_2\text{O} \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ è stato preparato facendo reagire MoO_3 e K_2CO_3 nel rapporto 4,5 : 1. Ad una sospensione di 5 g di MoO_3 in 800 ml di acqua si è aggiunta a poco a poco una soluzione contenente gr 1,06 di K_2CO_3 . Si è tenuto a caldo agitando per un'ora e si è filtrato l'eccesso di MoO_3 che non si è sciolto. Al filtrato si è aggiunto un ugual volume di alcool etilico e si è ottenuto un precipitato microcristallino che all'analisi ha dato: MoO_3 79,80 %, K_2O 12,82 %, H_2O 7,35 % (teorico MoO_3 79,55 % K_2O 13,00 %, H_2O 7,45 %). Ugual prodotto si è ottenuto aggiungendo HCl ad una soluzione contenente 40 g di MoO_3 per litro di acqua (sciolti completamente con KOH), fino a raggiungere un pH 2,2. Si separa subito un abbondante precipitato di tetramolibdato di K.

L'octomolibdato di potassio $\text{K}_2\text{O} \cdot 8 \text{MoO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, è stato ottenuto secondo il metodo di Rosenheim-Felix [6] e cioè aggiungendo ad una soluzione di tetramolibdato di potassio la quantità stechiometrica di HCl 1 N. La soluzione è stata concentrata a 40° e per raffreddamento ha dato un precipitato bianco; all'analisi chimica si è avuto: MoO_3 78,30 %, K_2O 6,38 %, H_2O 14,50 % (teorico MoO_3 78,79 %, K_2O 6,44 %, H_2O 14,77 %).

Le curve termogravimetriche sono state ottenute con una termobilancia Stanton (modello TRO1) con velocità di riscaldamento di 4°/min o di 2°/min se servivano alla misura dell'energia di attivazione e dell'ordine di reazione. Si è sempre operato in corrente di azoto umido di 3 l/ora per meglio differenziare le varie perdite di H_2O e i prodotti erano tutti polverizzati e setacciati per avere particelle di diametro compreso fra 100 e 200 μ . Le analisi termodifferenziali sono state eseguite con un apparecchio Netzsch con termocoppie

Pt-PtRh 10% e velocità di riscaldamento di 4°/min. Gli spettri IR sono stati eseguiti con un apparecchio Beckman IR7 sospendendo la sostanza in Nujol. Gli spettri di diffrazione a raggi X con un apparecchio Philips (rad CuK_α) con camera $d = 114$ mm.

RISULTATI.

Paramolibdato di potassio: le curve di A.T.D. e T.G. sono riportate in fig. 1. Da esse si può notare che le 4 H_2O di cristallizzazione sono perdute fra 140° e 190°, ed una volta perdute possono essere riprese, anche se lentamente,

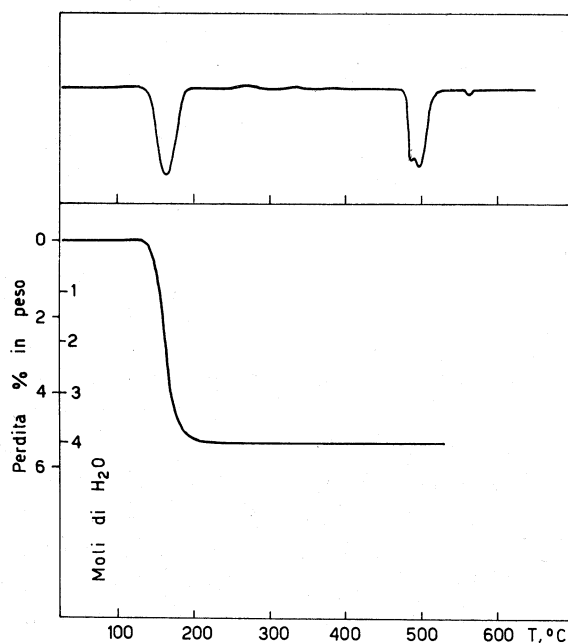


Fig. 1. - Curve di A.T.D. e T.G. del $3 \text{K}_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

se si pone il sale in un ambiente umido. A 250° circa c'è una debole reazione esotermica connessa con l'apparizione del di e trimolibdato di potassio. Questo è stato osservato dagli spettri IR eseguiti sul composto iniziale e su quello portato a 200 e 300°. In fig. 2 si può osservare che gli spettri IR variano solo dopo la reazione esotermica a 250° connessa con la decomposizione del paramolibdato. La struttura rimarrebbe identica anche subito dopo la disidratazione e per questo motivo il sale può ancora riidratarsi. A 330° circa vi è un'altra debole reazione esotermica che porta una ulteriore variazione dello spettro, forse dovuta a ricristallizzazione del dimolibdato. A 480° inizia la fusione del dimolibdato, seguita subito da quella dell'eutettico di-trimolibdato [7].

Trimolibdato di potassio: In fig. 3 vengono riportate le curve di ATD e TG dalle quali si può notare come le 3 H_2O di cristallizzazione vengono eliminate in un solo stadio fra 115° e 160° . In generale il sale disidratato tende solo molto lentamente a riprendere l'acqua di cristallizzazione. Lo spettro IR del sale portato a 170° è diverso da quello del sale a temperatura ambiente (fig. 4), ma rimesso in ambiente di vapor d'acqua dopo qualche giorno il sale ridà uno spettro simile a quello del trimolibdato triidrato.

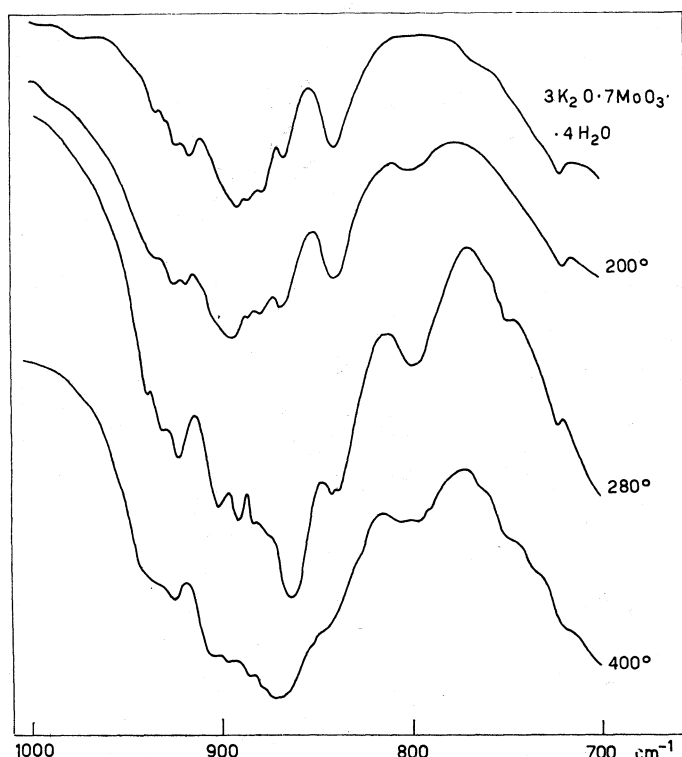


Fig. 2. - Spettri I. R. paramolibdato di potassio calcinato a varie temperature.

Il calcolo dell'energia di attivazione eseguito sia con il metodo di Coat e Redfern [8] che con quello di Newkirk [9] dalle curve termogravimetriche ottenute con velocità di riscaldamento lineare di $2^\circ/\text{min}$ e misurando la temperatura con una pinza termoelettrica supplementare la cui testa arrivava all'interno del crogiolo, ha dato un valore di $E = 27,4$ Kcal/mole di sale. L'ordine della reazione è uguale ad 1. A 250° è anche qui presente una debole reazione esotermica, forse connessa alla ricristallizzazione del sale anidro.

Lo spettro IR del sale portato a 350° è variato rispetto a quello appena disidratato ed è simile a quello del sale ottenuto per fusione da $\text{MoO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

La reazione endotermica a 567° indica la fusione del sale.

Tetramolibdato di potassio: questo sale perde le sue 3 H_2O di cristallizzazione in due stadi distinti, come mostrato dalle curve di ATD e TG riportate in fig. 5 fra 60 e 110° perde 2,5 moli di H_2O per mole di sale, e fra 150 e 190° le residue 0,5 H_2O . L'ipotesi di Rosenheim [6] della presenza di un tipo di acqua di costituzione non è infondata, anche se la quantità di H_2O più fortemente legata (1 H_2O per mole di sale preso in formula trimera) non corrisponde a quanto trovato da noi. Il valore dell'energia di attivazione per i due stadi di disidratazione è molto diverso. Al primo stadio di perdita (2,5 H_2O)

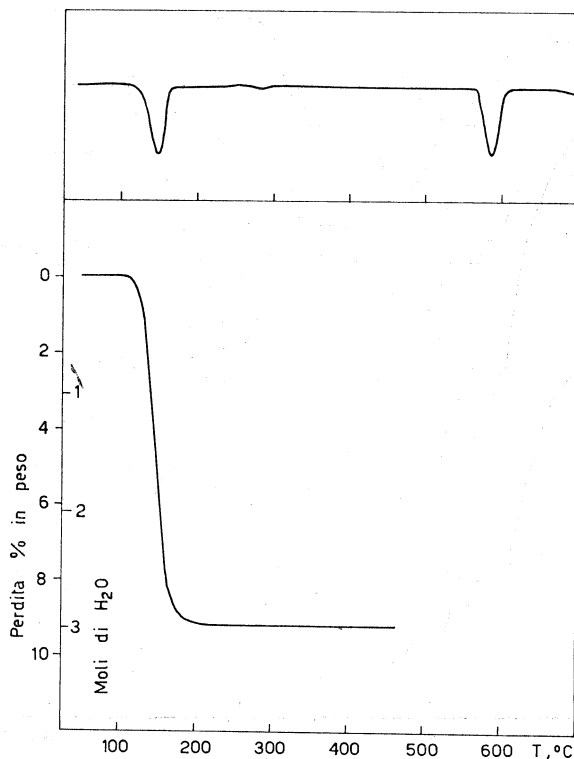


Fig. 3. - Curve di A.T.D. e T.G. del $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

corrisponde un valore di $E = 17$ Kcal/mole di sale, mentre al secondo stadio (0,5 H_2O) corrisponde un valore di $E = 72$ Kcal/mole. Il valore di n trovato è pari ad 1 per tutte e due le perdite.

Il sale non ha tendenza a riidratarsi né dopo la prima né dopo la seconda perdita di H_2O . Con il tempo il sale triidrato tende invece a disidratarsi spontaneamente e dopo 6 mesi circa si trasforma in un $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ diverso strutturalmente dal triidrato, e che non ha tendenza alcuna a riidratarsi. Gli spettri IR riportati in fig. 6 mostrano le variazioni subite con la disidratazione e con il riscaldamento.

A 260° ha inizio una reazione esotermica connessa con la cristallizzazione del sale anidro che fonde inalterato a 559°.

Octomolibdato di potassio: questo sale perde le 12 H_2O di cristallizzazione in vari stadi, come mostrato dalle curve di ATD e TG di fig. 7. Fra 60 e 130° vengono eliminati diversi tipi di acqua tutti riassorbibili in atmosfera di vapor d'acqua, con riottenimento del sale di partenza; corrispondono rispettiva-

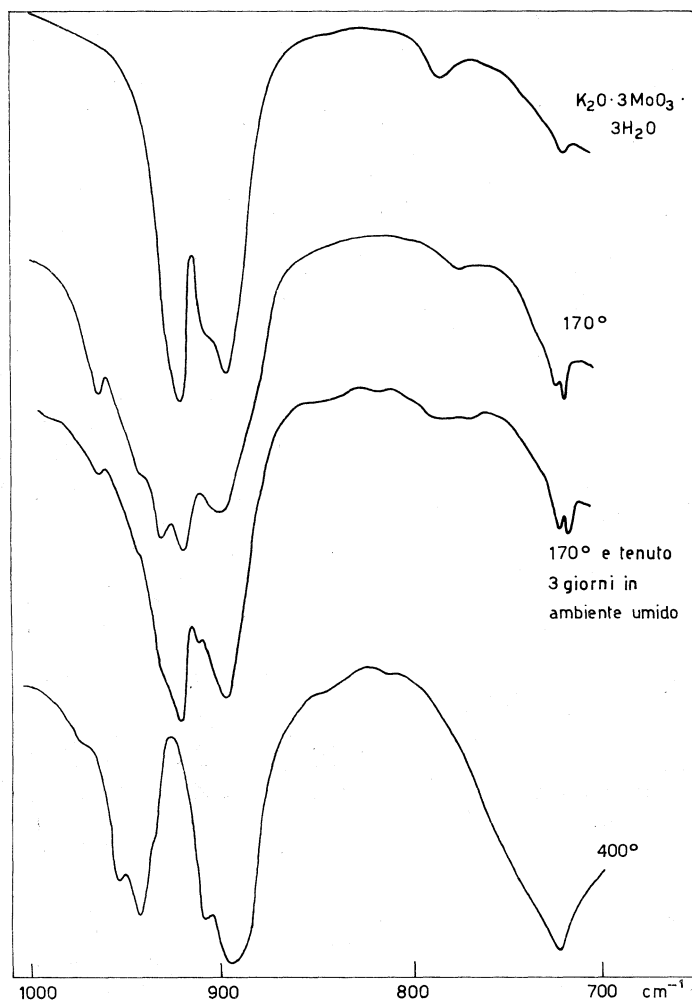


Fig. 4. - Spettri I.R. del trimolibdato di potassio calcinato a varie temperature.

mente a quantità pari a 1,5, 3,5, 3 e 2,5 moli di H_2O per mole di sale. Fra 140° e 200° vengono eliminate le residue 1,5 H_2O che però una volta eliminate fanno perdere completamente al sale la capacità a riidratarsi. Il calcolo di E è stato possibile solo per l'ultimo stadio, quello cioè dell'acqua di costituzione, che ha dato un valore di $E = 9,0$ Kcal/mole di sale e un valore di $n = 1$. Per gli altri stadi la difficoltà a separare le varie perdite nettamente, non avrebbe dato risultati di un certo significato. A 300° è presente un picco

esotermico, dopo il quale gli spettri IR sono diversi dai precedenti, probabilmente si tratta di una nuova fase dell'ottomolibdato anidro. A 350° un secondo picco esotermico è dovuto alla decomposizione dell'ottomolibdato in tetramolibdato e MoO_3 , come è mostrato dallo spettro IR riportato in fig. 8. La rea-

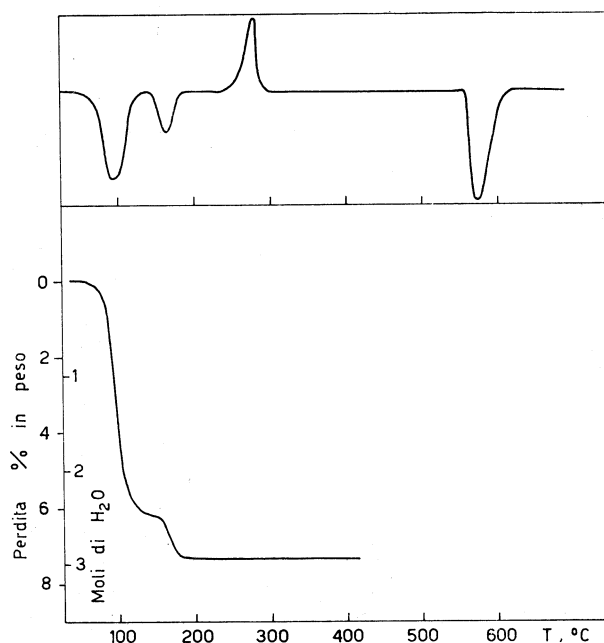


Fig. 5. - Curve di A.T.D. del $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

zione di fusione a 559° infatti è caratteristica del tetramolibdato, e ciò è in accordo a quanto trovato da altri autori [7-10] che si sono occupati dei diagrammi $\text{MoO}_3\text{—K}_2\text{MoO}_4$.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI.

Abbiamo potuto seguire mediante le curve di ATD e TG, nonché con gli spettri IR dei sali portati a varie temperature il comportamento termico dei quattro polimolibdati presi in esame, ed abbiamo potuto confermare alcuni dati già noti in letteratura dallo studio dei sistemi anidri. I sali che fondono senza decomposizione sono appunto il trimolibdato di potassio e il tetramolibdato di potassio, che una volta disidratati cristallizzano nelle rispettive fasi anidre, e quindi fondono. Il paramolibdato si decompone a 250° circa in di e trimolibdato mentre l'ottomolibdato solo dopo 350° dà tetramolibdato ed MoO_3 ; in entrambi i casi le decomposizioni sono accompagnate da reazioni esotermiche. Per quanto riguarda il ruolo dell'acqua di cristallizzazione nei vari sali considerati sembrerebbe che con l'aumentare del rapporto Mo/K l'acqua assuma un ruolo sempre più importante nella struttura dei sali idratati.

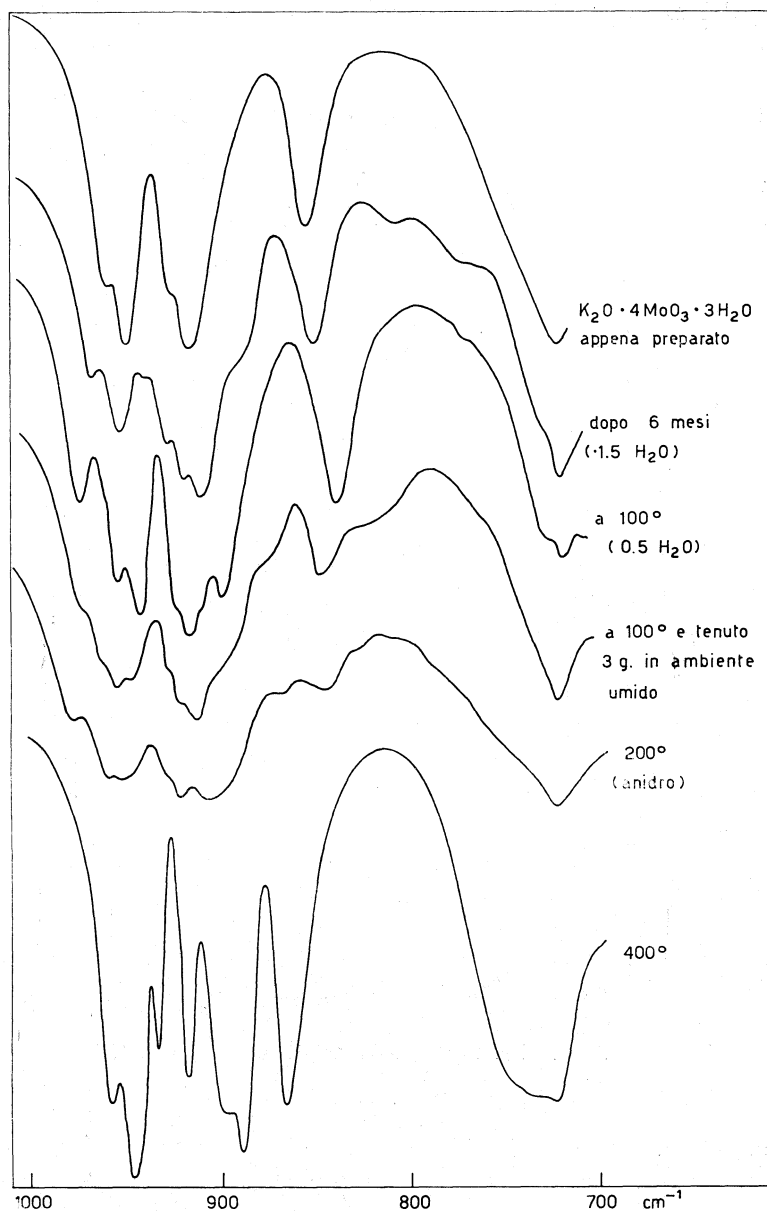


Fig. 6. - Spettri I.R. del tetramolibdato di potassio triidrato a vari stadi di decomposizione.

Mentre il paramolibdato una volta perse le 4 H₂O ha la capacità di riprenderle per ridare il sale idrato, analogamente a quanto succede per il K₂MoO₄, il trimolibdato si riidrata solo molto lentamente; gli spettri IR mentre non mutano con la disidratazione per il paramolibdato, per quanto riguarda la regione 700-1000 cm⁻¹ quella cioè caratteristica delle vibrazioni Mo—O [11]

e wagging dell' H_2O , mostrano variazioni per il trimolibdato. Con la riidratazione si riottiene lo spettro del trimolibdato triidrato, ed il processo sarebbe quindi reversibile.

Il tetramolibdato invece ha due tipi diversi di acqua, e non ha alcuna capacità a riidratarsi una volta eliminati. Gli spettri IR variano con la disidratazione, e mostrano una netta diversità strutturale man mano che vengono eliminate le varie molecole di acqua. L'eliminazione di $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ farebbe

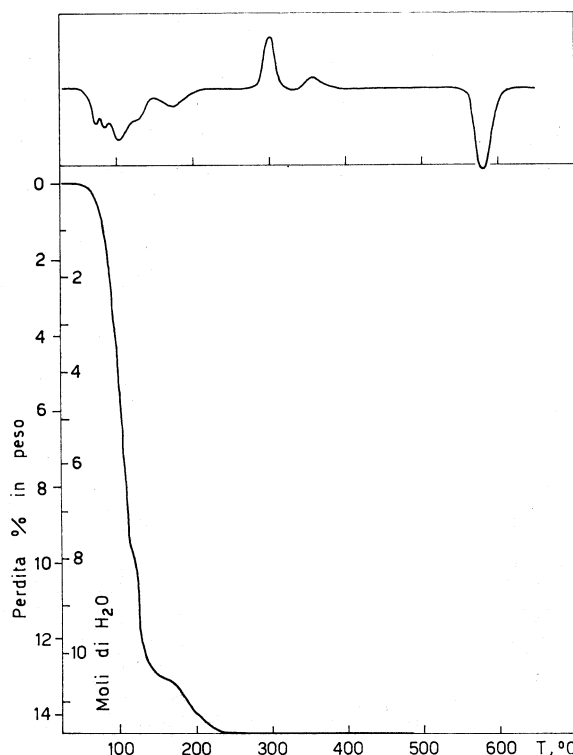


Fig. 7. - Curve di A.T.D. e T.G. del $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

ritenere probabile una formula dimera, in accordo anche a quanto trovato da Linqvist per il tetramolibdato di ammonio [12] per il quale la cella elementare contiene 8 atomi di molibdeno; l'alto valore dell'energia di attivazione trovato per l'ultimo stadio di disidratazione fa presumere che questa acqua sia legata molto fortemente e che giochi un ruolo molto importante nella struttura del sale. Dopo la sua eliminazione infatti la reazione esotermica denuncia una rapida ricristallizzazione del sale anidro, con variazione degli spettri IR. Per l'octomolibdato abbiamo veduto essere presenti diversi tipi di acqua di cristallizzazione, alcuni persi e ripresi reversibilmente (le prime $10,5 \text{ H}_2\text{O}$) mentre le ultime $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ hanno un vero e proprio carattere di acqua di costituzione. Il sale perde con la loro eliminazione la capacità a riidratarsi, ed anche gli spettri IR variano sensibilmente.

Il basso valore dell'energia di attivazione per questo stadio di disidratazione non indicherebbe una minore importanza di esse nella struttura del sale, ma piuttosto non è improbabile che sia da ricollegarsi alla minore stabilità

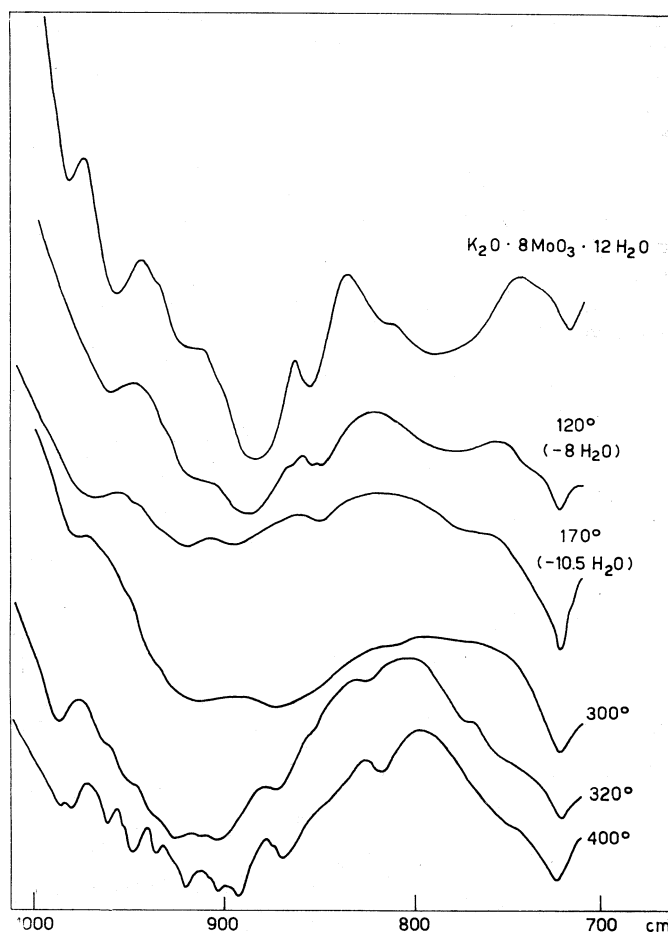


Fig. 8. - Spettri I.R. dell'octomolibdato di potassio calcinato a varie temperature.

strutturale del sale stesso che si decompone successivamente in tetramolibdato e MoO_3 .

Quanto trovato in questa indagine ci aiuta a comprendere meglio i vari stadi di decomposizione dei vari eteroesamolibdati di potassio ed a spiegare le varie reazioni osservate nelle loro curve termodifferenziali, prendendo origine da essi dopo 200° tetramolibdato o trimolibdato di potassio a seconda che il rapporto K/Mo nel complesso sia 3/6 o 4/6.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. LA GINESTRA e R. CERRI, «Gazz. Chim. Ital.», 95, 26, 1965.
- [2] A. LA GINESTRA, R. CERRI, M. SETA e A. DELLI QUADRI, Ist. Int. Conf. of Thermal Analysis, Aberdeen 1965, p. 128.
- [3] A. TRAVERS e L. MALAPRADE, «Bull. Soc. Chim. Fr.», 4, 39, 1543 (1926).
- [4] A. ROSENHEIM, «Z. anorg. u. allg. Chem.», 96, 143 (1916).
- [5] G. WEMPE, «Z. anorg. Chem.», 78, 298, 320 (1912).
- [6] A. ROSENHEIM e J. FELIX, «Z. anorg. Chem.», 79, 292 (1913).
- [7] V. I. SPITSYN e I. M. KULESHOV, «J. Gen. Chem. U.S.S.R.», 21, 1493 (1951).
- [8] A. W. COAT e J. P. REDFERN, «Nature», 201, 68 (1964).
- [9] A. E. NEWKIRK, «Anal. Chem.», 32, 1558 (1960).
- [10] F. HOERMANN, «Z. Anorg. Chem.», 177, 145 (1929).
- [11] I. LINDQVIST, «Archiv Kemi», 2, 349 (1950); «Acta Chem. Scand.», 4, 551 (1950).
- [12] M. THEODORESCO, «C. R.», 216, 56 (1943).