
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALDO LA GINESTRA, ANGELO DELLI QUADRI

Zincoesamolibdato di ammonio: preparazione, caratteristiche e decomposizione termica

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.6, p. 521–526.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_6_521_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. — *Zincoesamolibdato di ammonio: preparazione, caratteristiche e decomposizione termica* (*). Nota di ALDO LA GINESTRA e ANGELO DELLI QUADRI, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

SUMMARY. — Ammonium examolybdozincate $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6\text{ZnMo}_6\text{O}_{24} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ has been prepared, and we have studied its thermal decomposition by means of TGA, DTA and X ray spectra. The salt eliminates the 5 H_2O below 140° and the constitutional 3 H_2O above 150° with consequent decomposition of the complex and formation above 400° of MoO_3 and ZnMoO_4 . The attempts of preparing the potassium salt or the examolybdocadmiate or the examolybdomercurate have not been successful.

Nel corso di indagini condotte nel nostro Istituto sui diversi eteroesamolibdati, abbiamo cercato di preparare nuovi complessi di questo tipo contenenti come atomi centrali elementi bivalenti a crescente raggio ionico quali Zn, Cd e Hg, e vedere in quali casi fosse possibile ottenere composti isostrutturali con quelli già noti che contengono al centro Cu, Ni o Cr [1, 2, 3, 4]. Siamo riusciti nell'intento, dopo diversi tentativi solo nel caso dello zinco, ed abbiamo potuto preparare il sale d'ammonio di formula $(\text{NH}_4)_4[\text{ZnH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, che dà uno spettro di polveri in tutto simile a quello dei nichel e cupromolibdati, mentre nel caso del cadmio abbiamo ottenuto solo un trimolibdato, e con il mercurio un dimolibdato.

Sullo zincoesamolibdato di ammonio sono state eseguite analisi termogravimetriche e termodifferenziali, allo scopo di ottenere dalla sua decomposizione termica notizie sulla sua costituzione e sulle analogie strutturali con gli altri eteroesamolibdati, ed inoltre sono stati eseguiti gli spettri I.R. e di diffrazione ai raggi X del composto ottenuto per una migliore caratterizzazione.

Si è tentato di preparare anche il sale di potassio attraverso scambio su resina cationica, ma non si è avuto successo, e se ne discutono le possibili cause.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione dello zincoesamolibdato di ammonio.

Dopo diverse prove dalle quali abbiamo ottenuto composti misti, si è visto che è opportuno operare nel seguente modo: 0,034 moli di ammonio paramolibdato vengono sciolti in 250 ml di acqua, e la soluzione viene concentrata a caldo fino ad incipiente precipitazione. Dopo filtrazione e raffredda-

(*) 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.

mento a temperatura ambiente veniva aggiunta ad essa una soluzione contenente 0,034 moli di $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 150 ml e 0,037 moli di NH_4Cl . La soluzione risultante viene tenuta in frigorifero per una notte, e da essa si separa un precipitato che di solito è costituito da miscele di polimolibdati di zinco e ammonio. Questo precipitato viene separato per filtrazione e si lava con acqua; non appena sul filtrato giungono le acque di lavaggio si produce, di solito, un intorbimento dovuto a precipitazione di zincoesamolibdato di ammonio.

Abbiamo raccolto questo secondo precipitato ed anche i successivi ottenuti con lo stesso procedimento. Dall'analisi roentgenografica è risultato trattarsi di un composto isostrutturale con gli eteroesamolibdati noti, e con l'analisi chimica si sono ottenuti i seguenti risultati:

$$\text{Zn} = 5,53\% \quad \text{MoO}_3 = 73,05\% \quad \text{NH}_3 = 5,64\%$$

perdita in peso a $500^\circ \text{C} = 20,50\%$

(valori teorici per il composto $(\text{NH}_4)_4[\text{ZnH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$):

$$\text{Zn} = 5,48\% \quad \text{MoO}_3 = 72,42\% \quad \text{NH}_3 = 5,70\%$$

perdita a $500^\circ = 20,78\%$.

Analisi termodifferenziali e termogravimetriche.

In fig. 1 sono riportate le curve di analisi termodifferenziale e termogravimetrica dello zincoesamolibdato di ammonio, ottenute rispettivamente con un apparecchio Geb. Netzsch e con una termobilancia Stanton TR 01, e con le stesse tecniche impiegate per il cromoesamolibdato di potassio [5].

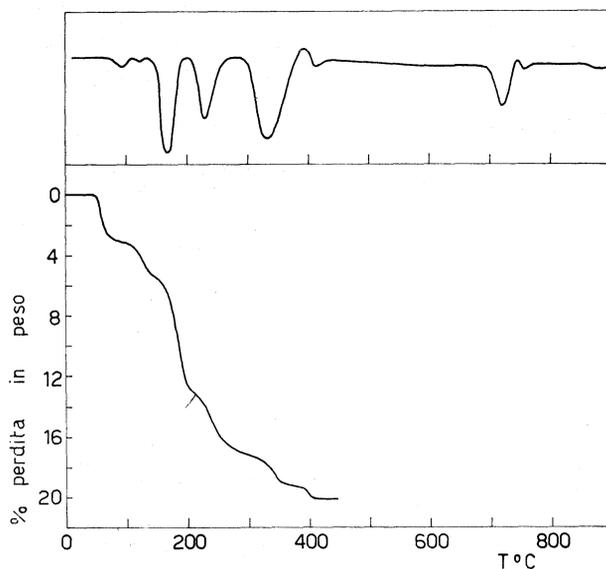


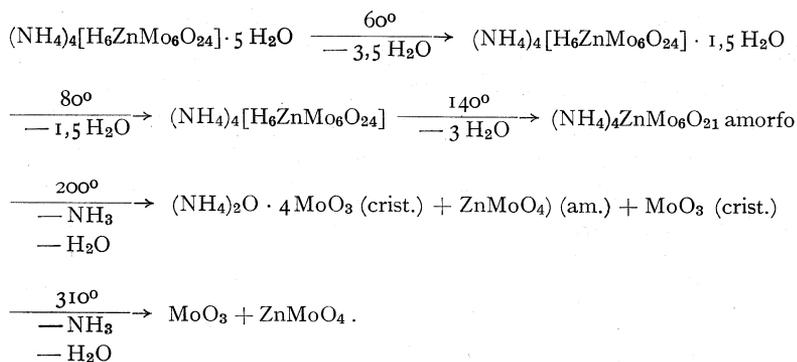
Fig. 1. - Curve di analisi termodifferenziale e termogravimetrica dello zincoesamolibdato di ammonio $(\text{NH}_4)_4[\text{ZnH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Per differenziare le varie perdite di acqua ed individuare la fuoriuscita di NH_3 , l'analisi termogravimetrica è stata condotta sotto flusso di azoto umido, e con un opportuno dispositivo deviatore connesso con una pompa ad acqua si saggiavano di tanto in tanto i gas fuoriusciti dalla decomposizione del sale, facendoli gorgogliare attraverso una soluzione di reattivo di Nessler. Si è potuto così notare che l'ammoniaca viene eliminata solo dopo i 200° , in due stadi, fra $200\text{--}250^\circ$ e fra $280\text{--}350^\circ$, e che le prime tre reazioni endotermiche fra 50° e 200° sono connesse alla eliminazione dell'acqua.

Intorno ai 400° si può notare una reazione esotermica dovuta evidentemente a ristrutturazione degli ossidi residui, ed a 700° una reazione endotermica, dovuta a fusione del molibdato di zinco formatosi.

Dagli spettri di polveri del prodotto calcinato a 250° risulta essere presente a quella temperatura tetramolibdato di ammonio ed MoO_3 .

In base a quanto osservato, si possono quindi così schematizzare gli stadi della decomposizione termica dello zinco-esamolibdato d'ammonio:



L'ultima perdita che va appunto da 310° fino a 400° avviene generalmente in due stadi, da ricollegarsi alla decomposizione termica del tetramolibdato di ammonio formatosi [4]. La capacità di ridare il prodotto iniziale per riidratazione in corrente di azoto umido viene perduta dal sale scaldato oltre i 140° , cioè dopo che inizia l'eliminazione delle tre moli di acqua che avrebbero come in tutti gli eteroesamolibdati il carattere di acqua di costituzione.

La riidratazione del sale scaldato oltre i 200° porta ad altri composti di natura nettamente diversi da quello di partenza.

Analisi roentgenografica.

Gli spettri di diffrazione ai raggi X sono stati eseguiti sia sul complesso iniziale, sia sui prodotti ottenuti per riscaldamento a $200\text{--}250^\circ$ e 400° .

In Tabella I vengono riportati i valori di d ottenuti da uno spettro di polveri dello zincoesamolibdato non riscaldato (camera $d = 114,6$ mm, rad CuK_α). Essi sono molto simili a quelli relativi al cromoesamolibdato di potassio, al nichel o al cuproesamolibdato di ammonio.

TABELLA I.

<i>d</i>	<i>i</i>	<i>d</i>	<i>i</i>	<i>d</i>	<i>i</i>
11,04	<i>mf</i>	5,12	<i>f</i>	3,04	<i>mf</i>
7,99	<i>mf</i>	4,99	<i>d</i>	2,78	<i>d</i>
7,22	<i>d</i>				
5,75	<i>mf</i>	3,75	<i>md</i>	2,71	<i>d</i>
5,48	<i>dd</i>	3,13	<i>m</i>	2,64	<i>dd</i>
				1,86	<i>md</i>

Il prodotto calcinato a 200° , non dà uno spettro di diffrazione netto, ma solo aloni che indicano assenza di prodotti cristallini ben definiti; il campione portato a 250° dà uno spettro dalle cui righe, anche se non molto nette, è facilmente riconoscibile la presenza del tetramolibdato di ammonio, come quello riportato da Ma [7], e dell' MoO_3 .

Il campione calcinato a 400° dà le righe del molibdato di zinco, e anche quelle di MoO_3 come era da aspettarsi.

Spettri di assorbimento I.R.

Per una rapida identificazione del prodotto nei vari tentativi di preparazione, si è caratterizzato lo zincoesamolibdato di ammonio mediante il suo spettro I.R., che è riportato in fig. 2. Lo spettro è stato ottenuto con uno spettrofotometro Beckman IR7, sospendendo la sostanza in Nujol.

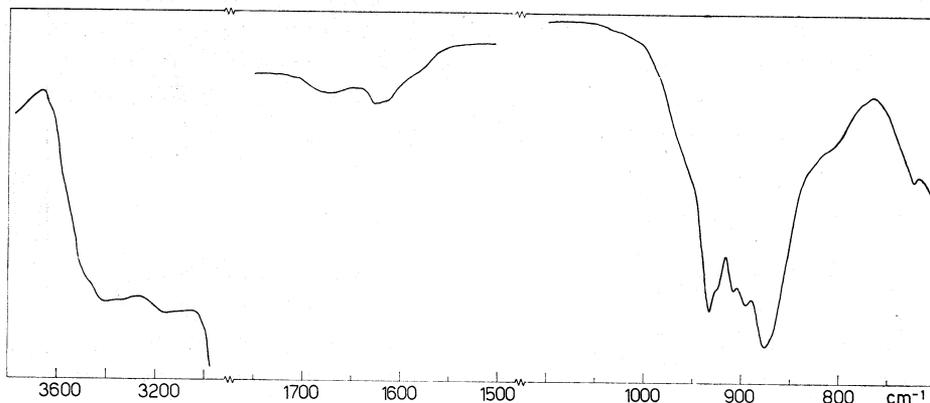


Fig. 2. - Spettro I.R. dello zincoesamolibdato di ammonio.

In Tabella II si riportano le frequenze dei massimi con le relative intensità.

TABELLA II.

810 (24)	933 (92)	3170 (79)
875 (100)	967 (35)	3400 (76)
895 (86)	1412 (55)	3500 (62)
908 (83)	1625 (20)	
925 (84)	1675 (14)	

Prove di scambio ionico.

Si è tentato di preparare l'acido libero facendo passare su resina cationica (Amberlite 120) la soluzione del sale di ammonio, onde ottenere anche il sale di potassio. Si è provato ad usare la resina sia in forma idrogenionica, che in forma potassica, ma in tutti e due i casi lo zinco veniva fissato anch'esso dalla resina con lo ione ammonio. Anche con una resina cationica debolmente basica (Amberlite CG 50) lo zinco rimane fissato sulla resina. Probabilmente il campo di stabilità dell'anione zincoesamolibdico è piuttosto ristretto, e sia piccole variazioni di pH che di concentrazione possono essere la causa della sua dissociazione.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI.

Con i risultati ottenuti si può affermare che degli elementi del II gruppo (*b*) solo lo Zn è in grado di dare eteroesamolibdati, avendone preparato il sale di ammonio analogo agli altri noti: $(\text{NH}_4)_4[\text{ZnH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Nel caso del Cd e Hg si sono ottenuti solo tri e dimolibdati.

I tentativi fatti per preparare lo zincoesamolibdato di potassio, mediante scambio su resina, non hanno avuto successo, avendo constatato che lo zinco rimane fissato dalla resina cationica, sia essa in forma H che in forma K.

La struttura del sale di ammonio è simile a quella degli eteroesamolibdati noti, come dimostrato dal suo spettro di polveri.

Dal comportamento termico di questo sale è chiaro che fino a 120° vengono eliminate le 5 moli di H₂O di cristallizzazione, e successivamente entro i 180° altre 3 H₂O che hanno un vero e proprio carattere di acqua di costituzione, come osservato per il cromo-esamolibdato di potassio. Anche in questo caso infatti la riidratazione dei prodotti di calcinazione riporta al sale di partenza solo se non sono state ancora eliminate queste 3 H₂O.

Dopo la loro eliminazione si ha formazione di fasi amorfe che per ulteriore riscaldamento svolgendo NH₃ e H₂O danno a 250° tetramolibdato di am-

monio e MoO_3 e dopo una successiva eliminazione di NH_3 e H_2O fra 300° e 400° danno come prodotti finali MoO_3 e ZnMoO_4 .

Anche dal comportamento termico quindi, come conferma a quanto trovato con gli spettri di polveri, si può ammettere per lo zinco-esamolibdato di ammonio una struttura analoga a quella del cromo e dei nichel-esamolibdati, nei quali particolare importanza nella costituzione dell'anione spetta alle 3 moli di acqua eliminate fra 150° e 200° , non a torto chiamate da Rosenheim « acqua di costituzione ».

Anche dallo spettro I.R. può essere confermata l'analogia strutturale con gli altri eteroesamolibdati contenenti al centro cationi bivalenti, come sarà illustrato in una nota di prossima pubblicazione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. ROSENHEIM e H. SCHWER, « Z. Anorg. Chemie », 89, 224 (1914).
- [2] E. MATIJEVIC, M. KERKER, H. BEYER e F. THEUBERT, « Inorg. Chem. », 2, 581 (1963).
- [3] K. ERIKS, N. F. YANNONI, U. C. ARGAWALA, V. E. SIMMONS e L. C. N. BAKER, « Acta Cryst. », 13, 1139 (1961).
- [4] L. C. W. BAKER, G. FOSTER, W. TAN, F. SCHOLMICK e T. McCUTCHEON, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 2136 (1955).
- [5] A. LA GINestra e R. CERRI, « Gazz. Chim. It. », 95, 26 (1965).
- [6] G. RUBINO, Tesi di laurea, Univ. di Roma 1966.
- [7] E. MA, « Bull. Chem. Soc. Japan », 37, 648 (1964).