
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FRANCESCO BRAGGIO

**La termogravimetria nello studio di particolari
reazioni successive e di spostamento: il sistema
acqua-acetone-cloruro di zinco**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.6, p. 521-526.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_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.

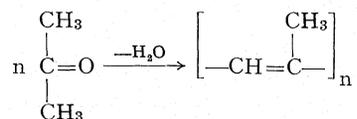
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *La termogravimetria nello studio di particolari reazioni successive e di spostamento: il sistema acqua-acetone-cloruro di zinco* (*). Nota di FRANCESCO BRAGGIO, presentata (**), dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Water-zinc chloride and acetone-zinc chloride systems are analysed thermogravimetrically and some compounds are identified. Furthermore, the sorptions of water and acetone are studied on the same sample of zinc chloride. In particular, a displacement reaction is thoroughly analysed.

A seguito di precedenti ricerche di questo Centro sull'adsorbimento di sostanze diverse su cloruro di alluminio [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] e su cloruro di zinco [11, 12, 13], riferiamo in questa Nota alcuni risultati ottenuti nello studio termogravimetrico dell'assorbimento di vapori di acqua e acetone su cloruro di zinco anidro. Altri riferimenti sull'argomento possono essere trovati in letteratura [14, 15]. In particolare il sistema acetone/cloruro di zinco è interessante per la possibilità che offre di ottenere polivinili: il cloruro di zinco ha il compito di ordinare le molecole del monomero in un complesso solido sul quale è poi possibile la policondensazione:



Cercando di portare un contributo a questi studi, ci siamo proposti anche di studiare l'assorbimento successivo di acqua e acetone sullo stesso campione di ZnCl_2 . Abbiamo avuto modo, così, di mettere a punto una tecnica per seguire gravimetricamente reazioni successive o di spostamento che possano verificarsi in sistemi di questo tipo.

METODO SPERIMENTALE.

Il cloruro di zinco anidro è stato preparato portando il prodotto commerciale (Rudi Pont S.p.A. Torino) ad incipiente fusione e sotto vuoto (10^{-4} torr). Per evitare che il campione si idratasse prima dell'esperienza, la preparazione è stata fatta nel crogiuolo stesso (in lega Pt—Rh) dello strumento gravimetrico. Quest'ultimo è una microtermobilancia Sartorius le cui caratteristiche sono già state descritte in precedenti lavori [16, 17].

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della facoltà di Ingegneria dell'Università di Genova - Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1967.

Si è lasciato poi che il campione si raffreddasse sino a 20°C, sempre sotto vuoto e controllando il peso. In seguito si è inviato sul campione il vapore di acqua o di acetone mantenendo il contatto per più di 12 ore. La successiva evacuazione a 10^{-4} torr è stata protratta fino a peso costante. La fase seguente è stata il riscaldamento in atmosfera di inerte (elio) per decomporre i composti formati. È stata scelta una velocità di riscaldamento molto bassa (circa 1°C/min) per poter determinare ogni eventuale punto singolare sulla curva di perdita di peso. Per analogia ragione non si è operato sotto vuoto. Si era visto infatti che a 10^{-4} torr la volatilizzazione del campione iniziava già a 70-80°C e si sovrapponeva ad ogni altro fenomeno, mentre in atmosfera di inerte il cloruro di zinco anidro fa registrare una sensibile perdita di peso soltanto oltre il suo punto di fusione (283°C).

Nel caso di assorbimenti successivi di acqua e acetone le modalità operative sono state praticamente le stesse: dopo il primo assorbimento e la prima evacuazione si è effettuato l'assorbimento con la seconda sostanza. Si è proceduto poi con un'altra evacuazione ed infine con il riscaldamento in atmosfera di elio.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

In figg. 1, 2, 3, 4 sono riportati i termogrammi schematizzati ottenuti dalle esperienze sopra descritte.

In ordinate sono segnati gli aumenti di peso riferiti al peso del cloruro di zinco anidro.

Nei casi qui esaminati l'assorbente è solubile nell'assorbato; il solido si scioglie nel vapore condensato per assorbimento, ottenendosi in breve tempo soluzioni molto diluite.

I limiti di portata della microbilancia hanno impedito che fossero registrate interamente le curve di assorbimento e di evacuazione che risultano nelle figure interrotte verso l'alto. Tutto ciò, comunque, non pregiudica quanto segue.

Per il sistema $H_2O/ZnCl_2$ risultano, in fig. 1, due idrati: $ZnCl_2 \cdot 1,5 H_2O$ e $ZnCl_2 \cdot H_2O$.

Il primo composto fu preparato per la prima volta da Engel [18] evaporando a temperatura ambiente una soluzione di cloruro di zinco su anidride fosforica e quindi in condizioni simili alle nostre. Il secondo, da noi ottenuto dal precedente per riscaldamento a 150°C, è anche ottenibile [19] a partire da una soluzione satura a 68°C.

Gli altri idrati conosciuti ($ZnCl_2 \cdot 2,5 H_2O$; $ZnCl_2 \cdot 3 H_2O$; $ZnCl_2 \cdot 4 H_2O$), tutti a maggior grado di idratazione, sono stabili a temperature inferiori a quella ambiente e non sono stati quindi da noi rilevati.

Per il sistema $CH_3COCH_3/ZnCl_2$ (fig. 2) abbiamo individuato il composto di addizione $ZnCl_2 \cdot CH_3COCH_3$. Questo composto, che inizia a decomporsi già a 45°C è molto probabilmente il complesso a cui alludono Kargin e Coll. [15] senza però darne la composizione stechiometrica: esso interessava a quegli

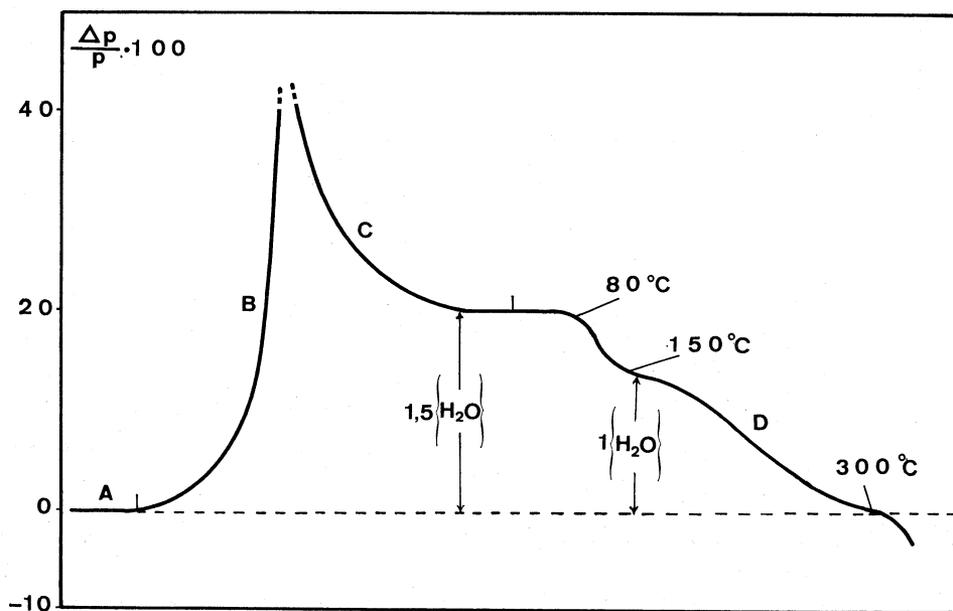


Fig. 1. - Assorbimento a 20°C di acqua su cloruro di zinco. Termogramma schematicizzato. Le fasi dell'esperienza sono a partire da sinistra ed in ordine di tempo:

- A) campione anidro a peso costante (20°C; 10^{-4} torr); B) assorbimento (20°C; vapore di H₂O saturo);
 C) evacuazione (20°C; 10^{-4} torr); D) riscaldamento (temperatura crescente di 1°C/min.; 760 torr di He).

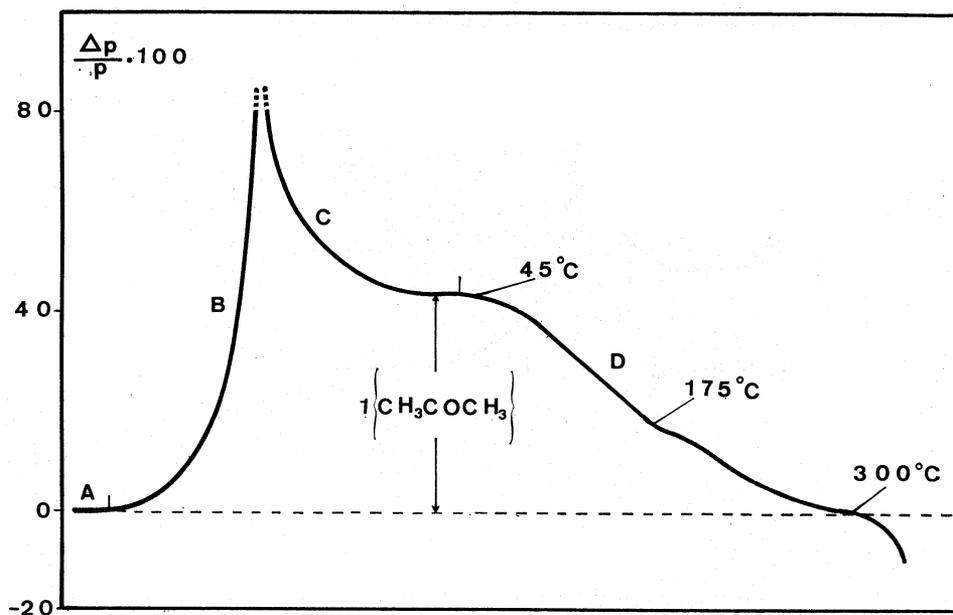


Fig. 2. - Assorbimento a 20°C di acetone su cloruro di zinco. Analogamente a fig. 1 è:

- A) campione anidro a peso costante (20°C; 10^{-4} torr); B) assorbimento (20°C; vapore saturo di acetone);
 C) evacuazione (20°C; 10^{-4} torr); D) riscaldamento (temperatura crescente 1°C/min.; 760 torr di He).

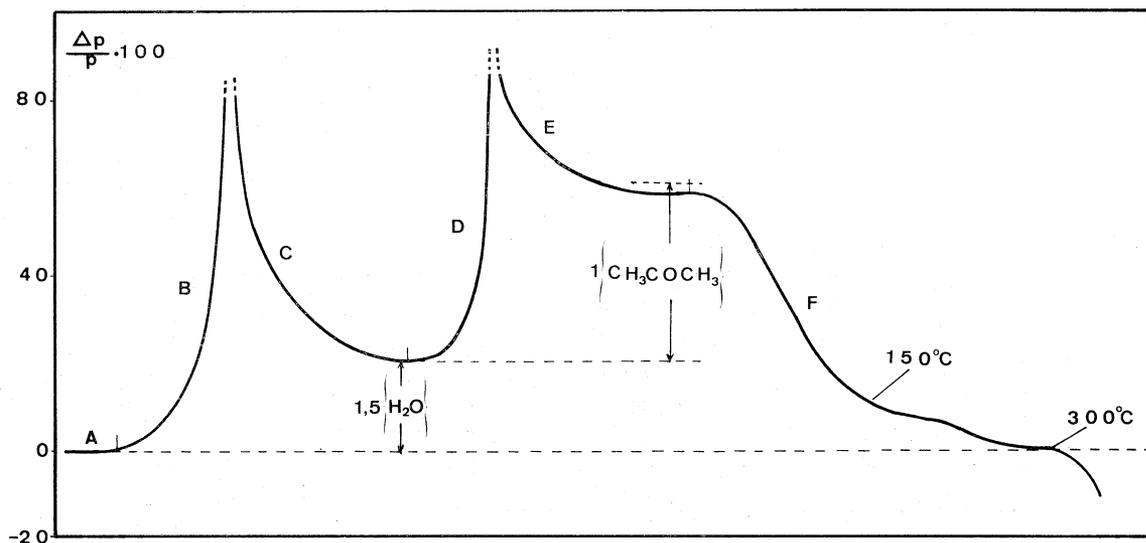


Fig. 3. Assorbimenti successivi a 20°C di acqua e acetone (nell'ordine) su cloruro di zinco.
Le fasi dell'esperienza indicate sul termogramma sono le seguenti:

- A) campione anidro a peso costante (20°C; 10^{-4} torr); B) 1° assorbimento (20°C; vapor d'acqua saturo); C) 1ª evacuazione (20°C; 10^{-4} torr); D) 2° assorbimento (20°C; vapor saturo di acetone); E) 2ª evacuazione (20°C; 10^{-4} torr); F) riscaldamento (temperatura crescente di 1° C/min. 760 torr di He).

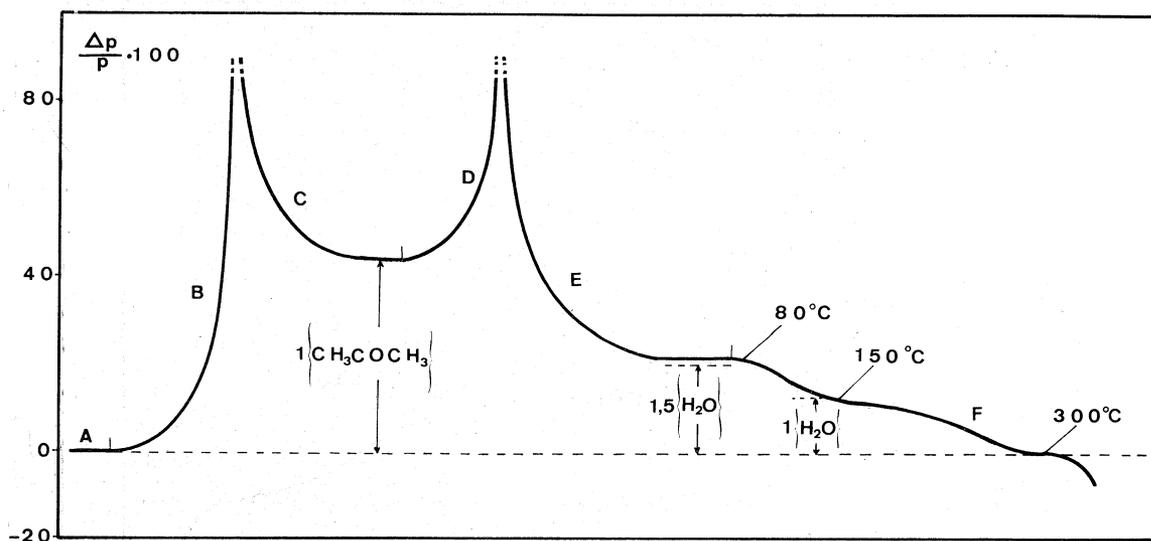


Fig. 4. - Assorbimenti successivi di acetone e acqua (nell'ordine) su cloruro di zinco.
Analogamente a fig. 3 è:

- A) campione anidro a peso costante (20°C; 10^{-4} torr); B) 1° assorbimento (20°C; vapor saturo di acetone); C) 1ª evacuazione (20°C; 10^{-4} torr); D) 2° assorbimento (20°C; vapor d'acqua saturo); E) 2ª evacuazione (20°C; 10^{-4} torr); F) riscaldamento (temperatura crescente 1° C/min; 760 torr di He).

Autori solo come stadio intermedio del processo di policondensazione dell'acetone.

La curva di decomposizione in atmosfera di inerte di questo composto (fig. 2, tratto D) presenta un rallentamento nella perdita di peso circa a 175°C che potrebbe indicare un nuovo composto rispondente alla formula $2 \text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ e del quale non abbiamo trovato menzione in letteratura.

In fig. 3 è riportato il termogramma relativo agli assorbimenti di acqua e, successivamente, di acetone. Si tratta cioè dell'assorbimento di acetone da parte dell'idrato $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ e, come indica la successiva evacuazione (tratto E), l'acetone viene fissato in ragione di quasi una mole per mole di cloruro di zinco. Si deve quindi pensare a due reazioni del tipo



Tale composto di doppia addizione si giustifica molto probabilmente con la formazione di legami a idrogeno tra gli idrogeni delle molecole d'acqua e l'ossigeno carbonilico. Nel composto di addizione cloruro di zinco-acqua infatti, i legami fra molecole impegnano gli orbitali liberi dell'atomo di zinco e gli elettroni non leganti dell'atomo di ossigeno: il trasferimento di carica così realizzato facilita la polarizzazione del legame OH della molecola H_2O e, quindi, la formazione di ponti di idrogeno fra il composto di addizione primario e le molecole di acetone. L'andamento della curva di decomposizione indica che i due legami, dativo ed a ponte di idrogeno, hanno energie vicine, probabilmente intorno a 10 Kcal/mole, e vengono pertanto eliminati contemporaneamente e progressivamente per riscaldamento in ambiente inerte fino a 150°C. A tale temperatura si osserva una variazione di pendenza relativamente netta, che indica forse la formazione in tali condizioni di un composto di addizione $2 \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Più agevole è l'interpretazione del termogramma relativo all'assorbimento di acqua sul composto di addizione cloruro di zinco-acetone. In questo caso il sistema primitivo non può fissare ulteriori molecole, come nel caso inverso, ma la maggiore basicità dell'acqua promuove una reazione di spostamento:



La quantità di acetone, resasi libera, è stata asportata durante la evacuazione (tratto E). Il meccanismo suddetto è confermato dall'andamento dell'ultimo tratto del termogramma (F) che è perfettamente analogo alla curva di decomposizione mediante riscaldamento di fig. 1.

Abbiamo così potuto evidenziare come, alternando l'invio di diversi vapori reagenti con altrettante evacuazioni secondo le modalità operative sopra descritte, sia possibile rivelare e seguire gravimetricamente alcuni tipi di reazioni a stadi successivi e di spostamento.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per i mezzi che ci ha messo a disposizione e per gli utili consigli.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 179 (1966).
- [2] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 40, 436 (1966).
- [3] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI, e G. FARNÈ, idem, 40, 1045 (1966).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, idem, 36, 482 (1964).
- [5] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 38, 686 (1965).
- [6] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 39, 306 (1965).
- [7] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 41, 79 (1966).
- [8] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem, 40, 993 (1966).
- [9] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI e V. LORENZELLI, « J. Chem. Phys. », 63, 395 (1966).
- [10] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 35, 222 (1963).
- [11] F. GESMUNDO e P. NANNI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 41, 343 (1966).
- [12] G. B. BONINO, V. LORENZELLI e P. NANNI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 42, 152 (1967).
- [13] F. GESMUNDO, P. NANNI e V. LORENZELLI, idem, 42, 218 (1967).
- [14] KARGIN, KABANOV e Coll., « Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. », 139, n. 3 (1961).
- [15] KARGIN, KABANOV e Coll., idem, 140, n. 1, 122 (1961).
- [16] F. BRAGGIO, Relaz. al Convegno su *Fondamenti Chimico-Fisici delle Tecnologie e Chimica Applicata*, C.N.R., Roma, dicembre 1966.
- [17] F. BRAGGIO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 43, 86 (1967).
- [18] ENGEL, « Bull. Soc. Chim. », (2), 45, 656 (1886).
- [19] MYLIUS e DIETZ, « Z. anorg. Chem. », 44, 217 (1905).