
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FRANCESCO BRAGGIO

**Ricerche con A.T.G. sul sistema acetonitrile-cloruro
di zinco e sul meccanismo di soluzione per effetto
dell'adsorbimento del solvente. Nota I**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.6, p. 779-782.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_6_779_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. — *Ricerche con A.T.G. sul sistema acetonitrile-cloruro di zinco e sul meccanismo di soluzione per effetto dell'adsorbimento del solvente* (*). Nota I di FRANCESCO BRAGGIO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — With a microthermobalance the acetonitrile-zinc chloride system and the hydration of the reaction products are investigated. In particular, the thermal decomposition of $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ is analysed and, after all, the reactivity of this system with steam is studied.

Nell'ambito del programma di ricerche di questo Centro sulla reattività di sostanze in fase vapore su catalizzatori solidi abbiamo compiuto alcune indagini termogravimetriche sul sistema acetonitrile-cloruro di zinco e sull'idratazione dei relativi prodotti di reazione.

Intendiamo far seguito con questa prima Nota a precedenti lavori con i quali G. B. Bonino, V. Lorenzelli e P. Nanni hanno riscontrato spettroscopicamente la formazione di poliacetonitrile su cloruro di zinco [1], studiando successivamente [2] la reazione fra acetonitrile adsorbito e vapor d'acqua. In particolare, tenendo presente la solubilità del cloruro di zinco in acetonitrile e l'importanza che assume in molti casi la complessazione monomero-catalizzatore nella formazione di polinitrili [3], abbiamo voluto stabilire se e per quanto i fenomeni suddetti possano interessare anche la massa del catalizzatore.

L'influenza di alcuni fattori, come la pressione della fase vapore e la superficie specifica dell'adsorbente, sugli andamenti cinetici registrati, ci hanno però suggerito ulteriori esperienze ed alcune considerazioni sul meccanismo che porta alla dissoluzione dell'adsorbente per azione del vapore di un suo solvente. Ma di ciò faremo l'argomento di una prossima Nota.

Per le caratteristiche dello strumento gravimetrico impiegato e per la preparazione del cloruro di zinco anidro rimandiamo a precedenti lavori [4, 5]. Il campione di cloruro di zinco, preparato e posto entro il crogiolo della microbilancia, è stato messo quindi a contatto, a 20°C e dopo evacuazione a 10^{-4} torr, con vapore di acetonitrile. Nell'ambiente di misura è stato infine inviato gas elio fino a raggiungere complessivamente 760 torr per evitare l'accesso di umidità atmosferica [1]. Si sono riscontrate velocità di assorbimento piuttosto basse in confronto, per esempio, a quelle rilevate, sempre su cloruro di zinco, con vapori di acqua e acetone [5], ma, come

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

(**) Nella seduta dell'8 giugno 1968.

già più sopra accennato, l'aspetto cinetico sarà meglio esaminato in una prossima Nota.

Dopo tempi di contatto varianti da due a dieci giorni necessari a raggiungere la completa dissoluzione del cloruro di zinco nei vapori condensati di acetonitrile, la successiva evacuazione a 10^{-4} torr ha fatto riscontrare aumenti di peso varianti dal 58 al 60 % rispetto al peso del campione. L'esperienza è stata infatti ripetuta più volte per controllare la ripetibilità del fenomeno. La composizione stechiometrica, la consistenza e l'aspetto del prodotto ottenuto indicano senz'altro trattarsi del complesso solido $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ già conosciuto in letteratura [3, 6].

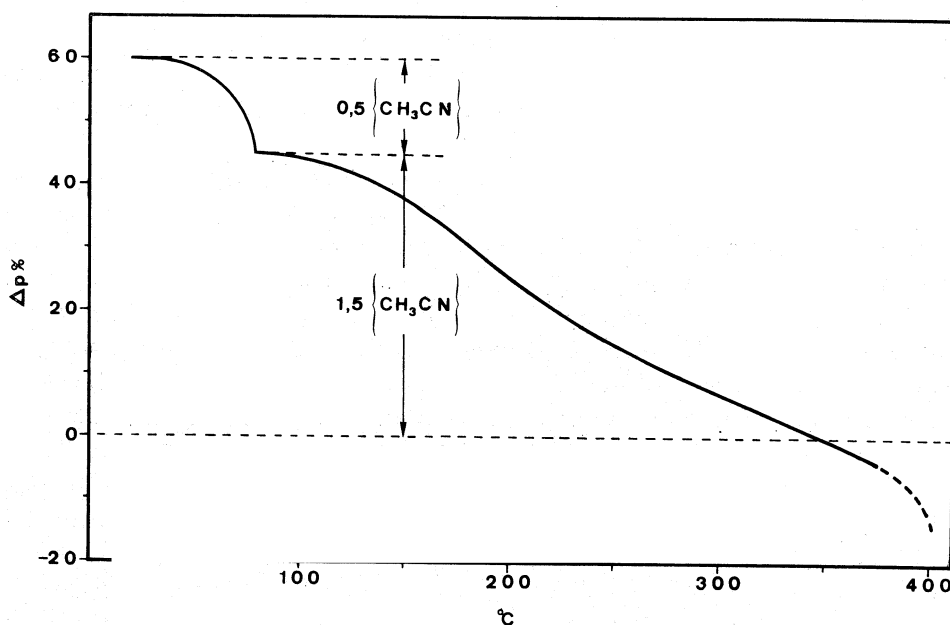


Fig. 1. - Perdita di peso al riscaldamento del complesso $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (il peso di riferimento è quello del cloruro di zinco).

Tale complesso si è mostrato instabile al riscaldamento: in fig. 1 è riportata la sua curva di decomposizione in termini di perdita di peso. La sua particolare reattività con l'acqua ed altre considerazioni già riportate in una Nota precedente [5] ci hanno consigliato di effettuare il riscaldamento in atmosfera inerte e con bassa velocità di riscaldamento (circa 1°C al minuto). È evidente il punto singolare che presenta questa curva a $80-81^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della perdita di mezza molecola di acetonitrile. In queste condizioni la composizione media del solido è dunque $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5 \text{CH}_3\text{CN}$. Il dato gravimetrico è già sufficiente per poter dire che il complesso solido (monomero-catalizzatore) di cui si servono V. A. Kargin e V. Kabanov [3] per la polimerizzazione dell'acetonitrile a temperature superiori ai 150°C , non

può rispondere, almeno all'atto della reazione, alla composizione $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ come da quegli Autori affermato.

Ci pare invece molto probabile che l'adsorbimento che hanno osservato G. B. Bonino, V. Lorenzelli e P. Nanni [1], a temperatura ambiente e per lo stesso sistema, tenda invece ad avvenire in un rapporto di due a uno per le molecole di acetonitrile rispetto agli atomi di zinco superficiali. Questa eventualità, già prospettata da quegli Autori, sembra infatti appoggiata anche dalle nostre esperienze di assorbimento che, come detto, hanno riscontrato per la complessazione quella stessa tendenza.

In fig. 1 si vede poi che a 300°C non è stato ancora eliminato tutto lo acetonitrile preassorbito e che non è rilevabile alcun arresto né alcuna variazione di pendenza nel punto che corrisponderebbe stechiometricamente a tale completa eliminazione. Si tenga presente [5] che tale punto è invece ben individuabile a circa 300°C per il sistema acetone-cloruro di zinco e che, poco oltre a quella temperatura e in identiche condizioni il cloruro stesso fa rilevare una sensibile perdita di peso; inoltre lo acetone viene spostato completamente dal vapor d'acqua dal complesso $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$, mentre, come più sotto riferiremo, ciò non accade per lo acetonitrile.

A nostro avviso questo differente comportamento può essere indice, a meno dell'influenza di fattori sterici, di una maggiore capacità datrice dell'atomo di azoto dell'acetonitrile rispetto a quella dell'ossigeno carbonilico dell'acetone nei confronti degli atomi di zinco elettron accettori del solido. Possiamo ricordare a questo proposito che A. Bertoluzza, G. B. Bonino e G. Fabbri [7] hanno ipotizzato un meccanismo di legame fra l'azoto dell'acetonitrile ed un sito adsorbente elettron accettore (nella fattispecie si trattava dell'alluminio di AlCl_3) che implica anche la formazione, da parte dell'azoto, di orbitali ibridi digonali *sp* di massima sovrapposizione e quindi un rafforzamento del legame azoto-sito adsorbente. Occorre però considerare un altro fattore che probabilmente può in parte renderci ragione delle diversità di comportamento fra acetone e acetonitrile: per il complesso con il nitrile noi abbiamo rilevato, durante il riscaldamento, una variazione di colore (dal bianco al giallo con venature bruno scure) che è imputabile, per quanto è noto dalla bibliografia già menzionata, ad un inizio di polimerizzazione. Ciò sembra confermato da prove di solubilità che ci hanno mostrato che il prodotto ottenuto dopo riscaldamento non è più completamente solubile né in acqua né in acido acetico. In queste stesse condizioni l'acetone non dà invece nessun segno facilmente rilevabile di policondensazione [5].

Abbiamo poi cercato di indagare sulla possibilità che anche la reazione di idratazione dell'acetonitrile fissato su cloruro di zinco [2] possa interessare non soltanto la fase superficiale adsorbita. Si è quindi inviato vapor d'acqua (15 torr) sul complesso acetonitrile-cloruro di zinco a 100°C . Dopo quindici ore di contatto e dopo raffreddamento fino a temperatura ambiente, si è evacuato a 10^{-4} torr fino a peso costante. La gravimetria dell'esperienza ha indicato, a questo punto, un aumento di peso del 28 % rispetto al cloruro di zinco.

Si può quindi escludere una reazione di completo spostamento perché il sistema acqua-cloruro di zinco mantiene, anche a temperatura ambiente, solo il 19,7 % di acqua [5]; d'altronde la idratazione dell'acetonitrile che si riscontra in fase superficiale non sarebbe stata facilmente compatibile con questa eventualità.

Possiamo notare, anche se a questo proposito il solo dato gravimetrico non può dire una parola definitiva, che l'aumento di peso del 28 % corrisponderebbe con ottima approssimazione alla formula $\text{ZnCl}_2 \cdot 0,5 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. La mole di H_2O potrebbe allora essere in parte impegnata nell'idratazione dell'acetonitrile ad amide secondo il meccanismo proposto da F. Gesmundo, P. Nanni e V. Lorenzelli [2] ed in parte potrebbe aver mantenuto una più spiccata individualità. La composizione del prodotto risponderebbe allora meglio allo schema $\text{ZnCl}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{CH}_3\text{CONH}_2$.

Comunque, indipendentemente dalla esatta natura di queste interazioni che non interessano particolarmente la presente ricerca, possiamo concludere questa prima Nota sul sistema acetonitrile-cloruro di zinco affermando che sia la polimerizzazione sia la possibilità di idratazione del nitrile, già riscontrate in fase adsorbita da altri sperimentatori, interessano anche la massa del solido in quanto sono promossi da un preventivo fenomeno di assorbimento e complessazione.

L'Autore ringrazia vivamente il prof. G. B. Bonino per i suggerimenti e per i mezzi messi a disposizione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, V. LORENZELLI e P. NANNI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **42**, 152 (1967).
- [2] F. GESMUNDO, P. NANNI e V. LORENZELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **42**, 218 (1967).
- [3] V. A. KARGIN, V. KABANOV, V. P. ZUBOV e A. B. SESIN, « Dokl. Akad. Nauk. SSSR », **139**, 605 (1951); **140**, 122 (1961).
- [4] F. BRAGGIO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **43**, 86 (1967).
- [5] F. BRAGGIO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **43**, 521 (1967).
- [6] J. C. EVANS e G. Y. S. LO, « Spectr. Acta », **21**, 1033 (1965).
- [7] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **35**, 222 (1963).