
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

NICOLA PERNICONE, MARIO CAMIA, CARLO ALBERTO
CESELLI

**Studio infrarosso sull'adsorbimento di NH_3 su
 $\alpha - Fe_2O_3$**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 46 (1969), n.3, p. 270–273.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_3_270_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. — *Studio infrarosso sull'adsorbimento di NH_3 su $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$* (*) Nota di NICOLA PERNICONE, MARIO CAMIA e CARLO ALBERTO CESELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — An infrared spectroscopic study was carried out on the adsorption of NH_3 on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. From the bands observed, NH_3 was shown to be adsorbed on Lewis acid centers present on the oxide surface. The acid strength of such centers seems to be lower in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ than in MoO_3 and in mixtures $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. The difference in the surface acid properties between $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and mixtures $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ is pointed out.

In precedenti lavori [1,2] sono stati riportati i risultati di uno studio infrarosso sull'adsorbimento di NH_3 su MoO_3 e miscele $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, costituenti il catalizzatore di ossidazione del metanolo più comunemente impiegato [3]. È stata riscontrata una stretta corrispondenza tra gli spettri IR di NH_3 adsorbita su MoO_3 e su miscele $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, mentre non si è notato alcun adsorbimento su $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

D'altra parte Jiru e coll. [4], sulla base di risultati ottenuti con l'adsorbimento di piridina su $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e miscele $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, hanno concluso identificando i centri attivi superficiali negli ioni Fe^{+++} . Ciò in quanto hanno riscontrato analogie di comportamento tra Fe_2O_3 e le miscele $\text{MoO}_3\text{—Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, mentre MoO_3 si comportava in modo diverso. L'interpretazione di Jiru e coll. non risulta però confermata dai nostri lavori, come già illustrato in precedenza [2].

Allo scopo di raccogliere ulteriori dati su questo argomento abbiamo svolto un'indagine sull'adsorbimento di NH_3 su $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mediante la tecnica della spettrometria infrarossa. Questa indagine aveva inoltre lo scopo di verificare i risultati riportati in un precedente lavoro [5], che non apparivano del tutto convincenti.

PARTE SPERIMENTALE.

Si è usato ossido ferrico RP Carlo Erba, che all'analisi roentgenografica è risultato essere $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La sua superficie specifica era di $3 \text{ m}^2/\text{gr}$, e non è variata nel corso del trattamento termico.

Le dimensioni delle particelle, determinate per mezzo della microscopia elettronica, erano tutte inferiori ai 2μ e per lo più dell'ordine dei decimi di μ , in ottimo accordo col valore medio ricavato dalla superficie specifica (0.25μ).

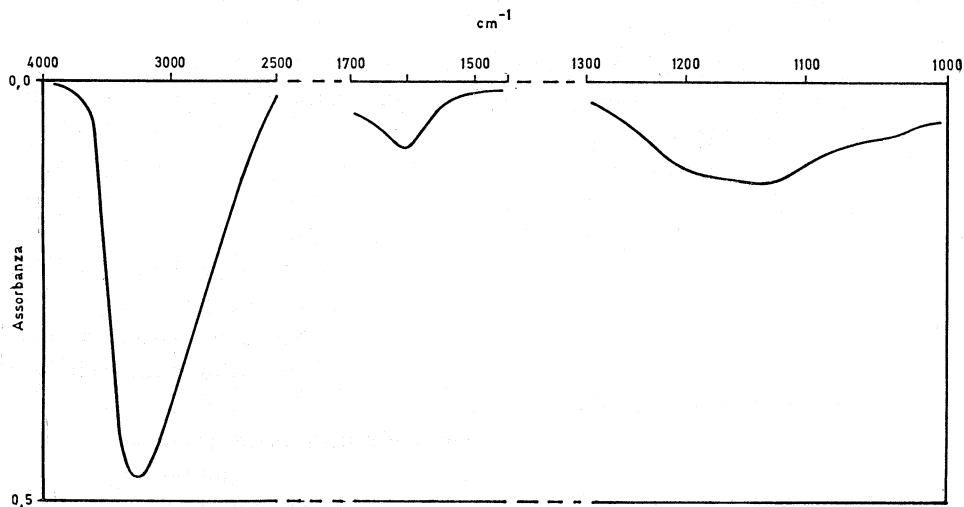
(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Ricerche «G. Donegani» della Montecatini-Edison S.p.A., Novara.

(**) Nella seduta dell'8 marzo 1969.

I procedimenti di pastigliatura e di attivazione da noi usati sono analoghi a quelli descritti da Blyholder e Richardson [5] (la pastigliatura è stata però eseguita ad una pressione di 5 ton/cm²). Dopo l'attivazione il campione è stato posto in contatto per 2 ore con ammoniaca a pressione atmosferica e temperatura ambiente; quindi, dopo evacuazione si è registrato lo spettro con uno spettrometro Perkin Elmer 21, schermando opportunamente il raggio di riferimento. La cella utilizzata è del tipo descritto da Harrison e Lawrence [6]; maggiori dettagli verranno riportati in altra sede.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Lo spettro infrarosso da noi ottenuto per α -Fe₂O₃ presenta alcune sostanziali differenze rispetto a quello riportato da Blyholder e Richardson [5]. Mentre infatti si registra un buon accordo per quanto riguarda le bande di assorbimento con massimi a 1540, 1150, 1030 e 910 cm⁻¹, sul nostro campione



Spettro IR di NH₃ adsorbita su α -Fe₂O₃ dopo contatto di due ore a 760 mm Hg, e successiva evacuazione.

non compaiono affatto nè l'intensa banda a 1340 cm⁻¹ nè le due bande più deboli a 1300 e 1260 cm⁻¹. La presenza di queste bande aggiuntive sul campione di Blyholder e Richardson appare difficilmente giustificabile. L'unica ipotesi che, a nostro avviso, potrebbe essere avanzata, è quella della presenza di nitrati in tale campione (è da notare che la caratterizzazione del campione è stata eseguita solo con uno spettro nel lontano infrarosso). Infatti forti bande negli intervalli di frequenza 1480-1530 cm⁻¹ e 1250-1290 cm⁻¹ sono caratteristiche di ioni NO₃⁻ coordinati [7]; inoltre bande particolarmente intense nell'intervallo 1350-1390 cm⁻¹ sono caratteristiche dei nitrati [8] [9].

Nella fig. 1 sono riportate le bande di assorbimento originatesi sul nostro campione in seguito al trattamento con NH_3 ; si osservano una banda più intensa con massimo a 3250 cm^{-1} , una più debole con massimo a 1600 cm^{-1} e infine un ampio assorbimento tra 1070 e 1250 cm^{-1} , con massimo a 1130 cm^{-1} .

Queste bande possono essere attribuite a NH_3 adsorbita e coordinata a ioni Fe^{+++} . È noto infatti [10] che le bande di assorbimento dovute alle vibrazioni di valenza ν_1 e ν_3 di NH_3 gassosa (3336 e 3414 cm^{-1}) si spostano verso frequenze leggermente inferiori in seguito a coordinazione su cationi; spesso, a causa del sensibile allargamento delle due bande, si ottiene una banda unica, come nel nostro caso. Tale spostamento di frequenza va attribuito ad indebolimento dei legami N-H dovuto, nel nostro caso, allo stabilirsi di un legame $\text{Fe}^{+++}\text{-N}$.

La banda registrata a 1600 cm^{-1} corrisponde alla vibrazione di deformazione ν_4 di NH_3 gassosa (1628 cm^{-1}); anche per questa banda è noto [10] un leggero spostamento in seguito a coordinazione.

Ma la banda di assorbimento più sensibile alla coordinazione di NH_3 su centri elettron-accettori è quella dovuta alla vibrazione di deformazione ν_2 (950 cm^{-1} in NH_3 gassosa).

In seguito a tale coordinazione questa banda si sposta a frequenze largamente superiori [10]; ad esempio, in numerosi complessi la sua posizione varia da 1158 a 1355 cm^{-1} [11].

La notevole ampiezza della banda da noi osservata ($1070\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) sarebbe da attribuire ad un ampio spettro di forza acida dei centri elettron-accettori, ciò che appare del tutto plausibile sulla superficie di un solido.

Blyholder e Richardson [5] hanno registrato dopo adsorbimento di NH_3 bande a 3180 , 1630 e 1130 cm^{-1} , analoghe a quelle da noi trovate.

La loro interpretazione di tali risultati peraltro, essendo basata su una erronea attribuzione delle bande alle rispettive vibrazioni, portava ad escludere la presenza di NH_3 coordinata.

Appare interessante un confronto tra i risultati della presente Nota e quelli precedentemente ottenuti [1, 2] su MoO_3 e sulle miscele $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ che erano però limitati all'intervallo di frequenza $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. La banda intorno a 1600 cm^{-1} è del tutto analoga su Fe_2O_3 e su MoO_3 , e del resto è noto [11] come detta banda sia poco sensibile a variazioni nella coordinazione di NH_3 . Sensibili differenze si notano invece nella banda dovuta alla vibrazione di deformazione ν_2 ; infatti su MoO_3 e sulle miscele $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ si osserva una banda a due componenti con massimi a 1210 e 1250 cm^{-1} ; mentre su Fe_2O_3 la banda è molto più allargata ed il massimo si trova a 1130 cm^{-1} . Si può quindi concludere che la forza acida dei centri elettron-accettori su Fe_2O_3 , oltre ad essere più dispersa, è inferiore a quella degli analoghi centri su MoO_3 e sulle miscele $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, ciò che appare del tutto ragionevole da un punto di vista chimico. Le analogie riscontrate da Jiru e coll. [4] tra Fe_2O_3 e miscele $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in merito all'adsorbimento di piridina non appaiono quindi confermate dai nostri risultati sull'adsorbimento di NH_3 .

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino, Direttore del Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Genova, e il dr. G. Farné, del medesimo Centro, per le proficue discussioni sull'argomento del presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. FARNÉ e N. PERNICONE, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 44, 146 (1968).
- [2] G. FARNÉ, N. PERNICONE e F. BRAGGIO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », in corso di stampa.
- [3] G. K. BORESKOV ed ALTRI, « Kinetika i Kataliz », 7, 144 (1966).
- [4] P. JIRU ed ALTRI, *Lavoro presentato al IV Congresso Internazionale di Catalisi*, Mosca 1968.
- [5] G. BLYHOLDER e E. A. RICHARDSON, « J. Phys. Chem. », 66, 2597 (1962).
- [6] F. R. HARRISON e J. J. LAWRENCE, « J. Sci. Instr. », 41, 693 (1964).
- [7] B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE e R. S. NYHOLM, « J. Chem. Soc. », 4222 (1957).
- [8] F. A. MILLER e C. H. WILKINS, « Anal. Chem. », 24, 1253 (1952).
- [9] C. C. ADDISON e B. M. GATEHOUSE, « J. Chem. Soc. », 613 (1960).
- [10] K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York 1963, pp. 143 sgg.
- [11] G. F. SVATOS ed ALTRI, « J. Am. Chem. Soc. », 79, 3313 (1957).