

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

PIERFRANCESCO ROSSI, ALBERTO PASSERONE,  
VINCENZO LORENZELLI

## Calori di immersione di pigmenti di ossido di ferro $\alpha - Fe_2O_3$ in I-butanolo

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.3-4, p. 273-277.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1975\\_8\\_59\\_3-4\\_273\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_3-4_273_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/>



## SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Calori di immersione di pigmenti di ossido di ferro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1-butanol.* Nota (\*) di PIERFRANCESCO ROSSI (\*\*), ALBERTO PASSERONE (\*\*), e VINCENZO LORENZELLI (\*\*), presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Heats of immersion in 1-butanol at 25 °C, have been measured for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a specific surface area 8.87 m<sup>2</sup>/g, and for five commercial micronized pigments of the same chemical composition with specific surface areas ranging between 5.80 and 14.80 m<sup>2</sup>/g. The samples were outgassed under vacuum (10<sup>-5</sup> torr) for 4 hr in the temperature range 100-500 °C. An increase of the heat of immersion as a function of the outgassing temperature and the particle size was observed. The results have been analyzed and discussed in relation to structural characteristics of the surfaces.

Sono noti nella letteratura molti studi sui calori di immersione in acqua di ossidi come SiO<sub>2</sub> [1], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2], TiO<sub>2</sub> [3] e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]. Meno studiati appaiono invece i calori di immersione di ossidi in liquidi organici. Esempi di tali misure sono rappresentati da TiO<sub>2</sub> in vari liquidi organici [5], da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, e TiO<sub>2</sub> in metanolo [6] e da SiO<sub>2</sub> in alcoli della serie satura alifatica [7].

Dato che i calori di immersione rappresentano una misura integrale diretta dell'energia di interazione tra la superficie eterogenea del solido ed il liquido disperdente, si è ritenuto di applicare la tecnica microcalorimetrica allo studio del comportamento di pigmenti commerciali  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impuri per confronto con quello dell' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Come liquido è stato scelto l'1-butanol per il suo momento dipolare medio e per il suo interesse pratico.

### PARTE SPERIMENTALE

L' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (di area specifica superficiale 8,87 m<sup>2</sup>/g) è stato preparato in questo Laboratorio per precipitazione dal nitrato di ferro (C. Erba) con idrato di ammonio. Dopo lavaggio con acqua fino a scomparsa dello ione nitrato, il precipitato è stato, prima essiccato a 120 °C e poi calcinato in muffola a 500 °C per 65 h.

I pigmenti micronizzati della Farbenfabriken Bayer sono costituiti da  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenenti impurezze di SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (circa 3 % totale). Questi pigmenti sono formati in prevalenza da granuli di forma sferica ottenuti tramite uno speciale metodo di macinazione con impiego di vapor acqueo surriscaldato. I campioni sono elencati in Tabella I, con le relative aree specifiche superficiali B.E.T.

(\*) Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1975.

(\*\*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, C.N.R. - Piazzale J. F. Kennedy, Genova.

L'area superficiale di tutti i campioni è risultata costante nell'intervallo di temperatura di pretrattamento da noi scelto.

TABELLA I.

Campione	Denominazione Commerciale	Area m <sup>2</sup> /g
A . . . . .	160 M	5,80
B . . . . .	140 M	6,44
C . . . . .	130 M	10,15
D . . . . .	120 M	10,95
E . . . . .	120 MN	14,80

L'1-butano (Rudipont) è stato disidratato su setacci molecolari 3 A (C. Erba). Il controllo della purezza e della disidratazione è stato fatto per via gas-cromatografica.

I campioni (0,5-1 g a seconda dell'area specifica superficiale) sono stati trattati, prima dell'immersione, a  $10^{-5}$  mm Hg per 4 h a temperature comprese tra 100 e 500 °C accurate a  $\pm 3$  °C in ampole di vetro pyrex, dotate di una estremità fragile, già descritte in letteratura [8], [9].

Le misure sono state realizzate a 25 °C con un microcalorimetro Calvet [10], [11], tarato per effetto Joule, simulando il montaggio sperimentale. Il coefficiente di proporzionalità, collegante l'area del termogramma al calore prodotto, è stato determinato in  $1,44 \cdot 10^{-5}$  J mm<sup>-1</sup> · sec<sup>-1</sup>.

Dopo rottura dell'ampolla, lo sviluppo di calore si realizza in tempi dell'ordine della decina di minuti. Il lavoro fornito dalla rottura dell'ampolla è risultato  $10^{-2}$  J, mentre il lavoro dell'aria che sostituisce nella cella di reazione l'1-butano che entra nell'ampolla e l'entalpia di evaporazione dell'alcool stesso sono risultati trascurabili: si è assunto quindi come calore di immersione  $Q_{10(ex)}$  il calore sperimentale di immersione totale. La fig. 1 riporta i calori di immersione per unità di area:  $h_I = \Delta H_I / \Sigma = -Q_{10(ex)} / \Sigma$  dove  $\Sigma$  rappresenta l'area totale del campione. L'errore sperimentale della determinazione dei calori è risultato del  $\pm 7$  %.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

Sulla fig. 1, nella quale sono riportati i valori dei calori di immersione dei 5 pigmenti micronizzati e dell'ossido di ferro in funzione della temperatura di pretrattamento, si può osservare:

a) il calore di immersione dei pigmenti, per temperature di attivazione relativamente basse, aumenta con la dimensione delle particelle;

b) il calore di immersione dell'ossido di ferro è nettamente più elevato di quello dei pigmenti di superficie specifica comparabile;

c) il calore di immersione aumenta in ogni caso con l'aumentare della temperatura di pretrattamento. Tale aumento, molto marcato per l'ossido, sembra anch'esso dipendere nei pigmenti dalla dimensione delle particelle, essendo sempre meno importante via via che aumenta la dimensione di queste.

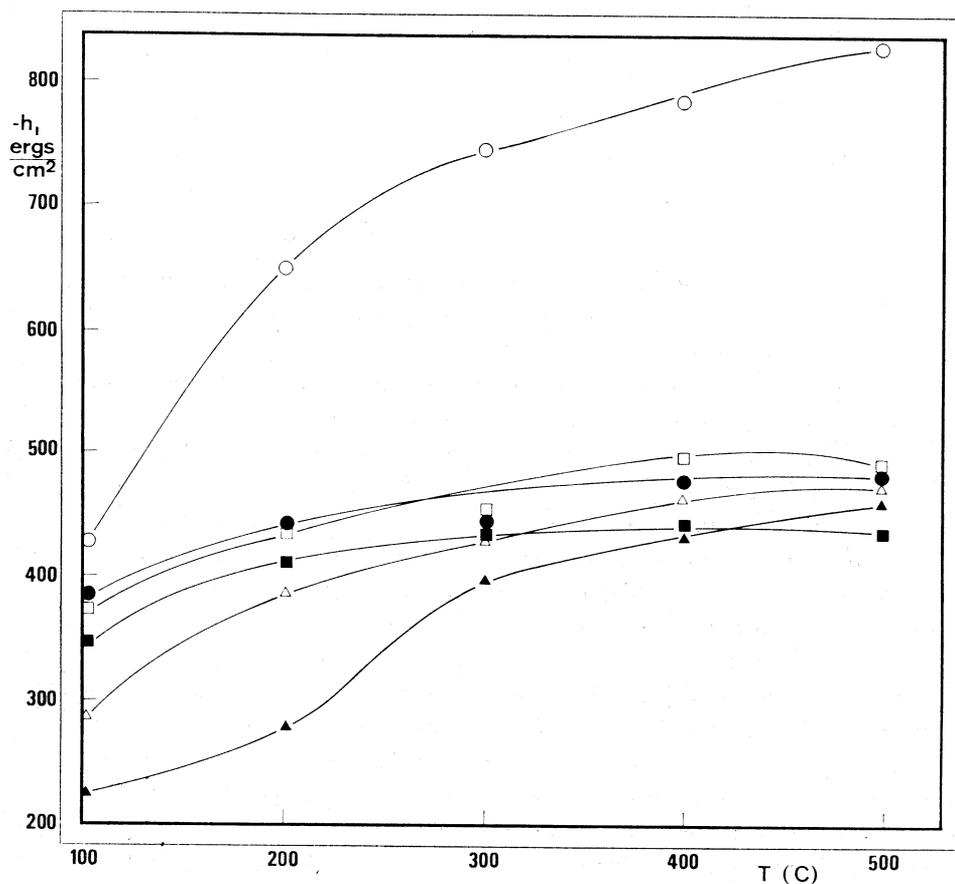


Fig. 1. - Dipendenza del calore di immersione dalla temperatura di pretrattamento dei campioni: ○  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ● A; □ B; ■ C; △ D; ▲ E.

L'andamento del calore di immersione in acqua ed in liquidi organici di diversi ossidi insolubili è stato interpretato in funzione dell'effetto sovrapposto dell'adsorbimento fisico e del chemiadsorbimento (formazione di gruppi ossidrilici ed ossialchilici superficiali) [6], [7], [12], [13].

T. Morimoto [14], studiando la dipendenza del calore di immersione in acqua dell'ossido di ferro in funzione della temperatura di pretrattamento, ha messo in luce come al crescere della temperatura fino a circa 500 °C, i gruppi ossidrilici sulla superficie dell'ossido, scompaiono progressivamente

per condensazione con eliminazione di acqua in maniera reversibile. Quando la superficie così trattata viene immersa in acqua o in alcool, si verifica una nuova formazione di gruppi ossidrilici o ossialchilici [6], [13], con l'emissione di un calore di reazione che si somma all'effetto termico dell'interazione fisica tra la superficie solida e le molecole di acqua.

Nel caso dei pigmenti di superficie specifica comparabile (A, B, C) a quella dell'ossido da noi usato, si osserva invece una variazione del calore di immersione con la temperatura di pretrattamento molto piccola e limitata alle basse temperature. Questo può significare che le impurezze si concentrino sulla superficie, provocando una diminuzione del numero degli OH superficiali, tra i quali, alle temperature di pretrattamento più elevate, diventerebbe quindi più difficile la condensazione con eliminazione di acqua. Nel pretrattamento sarebbe quindi prevalente l'eliminazione delle molecole adsorbite fisicamente, ed il calore di immersione sarebbe principalmente legato all'interazione fisica delle molecole del liquido a contatto con la superficie.

Alle basse temperature di attivazione, i nostri risultati relativi ai diversi pigmenti mostrano una dipendenza del calore di immersione dalle dimensioni delle particelle dell'ossido che è già stato osservato da altri Autori [2]. Si può attribuire ciò all'evoluzione del carattere amorfo della superficie delle particelle all'aumentare del grado di suddivisione, che si osserva normalmente per le polveri suddivise. La disorganizzazione del reticolo cristallino ionico riduce il campo elettrostatico, dal quale dipende direttamente il contributo ione-dipolo nel caso dell'interazione fisica tra un reticolo ionico ed una molecola dipolare [6]. La limitata forza del campo tipico della zona interfacciale a maggior disordine cristallino sarebbe confermata dal fatto che i campioni di pigmenti più suddivisi aumentando la temperatura di pretrattamento oltre i 200 °C, tendono rapidamente ad identificare i loro calori di immersione con quelli dei campioni a minore superficie specifica.

#### CONCLUSIONI

Anche se studi più approfonditi dovranno essere condotti, soprattutto per verificare l'effetto qualitativo e quantitativo delle singole impurezze, l'insieme dei nostri risultati mostra che per ottenere forti interazioni tra mezzo disperdente e pigmento senza rinunciare all'elevata suddivisione di questo, necessaria per ragioni tecnologiche, è opportuno realizzare ossidi ferrici di elevata purezza. Si deve osservare che l'utilizzazione dell'*i*-butanolo, la cui molecola possiede un momento dipolare medio, rende questo effetto di variazione dei calori di immersione con la dimensione delle particelle nettamente meno marcato di quello osservato con l'acqua [14]. Tuttavia tale effetto resta chiaramente identificabile.

*Ringraziamenti.* Gli Autori ringraziano il sig. F. Guzzo per la collaborazione tecnica nella messa a punto delle celle calorimetriche.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. S. YOUNG e T. P. BURSH (1960) - « J. Colloid Sci. », *15*, 361.
- [2] W. H. WADE e N. HACKERMAN (1960) - « J. Phys. Chem. », *64*, 1196.
- [3] W. H. WADE e N. HACKERMAN (1961) - « J. Phys. Chem. », *65*, 1681.
- [4] F. H. HEALEY, J. J. CHESSICK e A. V. FRAIOLI (1956) - « J. Phys. Chem. », *60*, 1001.
- [5] F. H. HEALEY, J. J. CHESSICK, A. C. ZETTLEMOYER e G. J. YOUNG (1954) - « J. Phys. Chem. », *58*, 887.
- [6] W. H. WADE e N. HACKERMAN (1964) - In « Contact Angle Wettability and Adhesion », Advan. Chem. Ser. n. 43, 222, Ed. Robert F. Gould Am. Chem. Soc. Appl. Publications.
- [7] A. V. KISELEV, K. G. KRASIL'NIKOV e V. V. MURINA (1960) - « Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R. », *130*, 569.
- [8] M. LAFFITTE e J. ROUQUEROL (1970) - « Bull. Soc. Chim. Fr. », 3335.
- [9] C. LÉTOQUART, F. ROUQUEROL e J. ROUQUEROL (1973) - « J. Chim. Phys. », 559.
- [10] E. CALVET e H. PRAT (1956) - In « Microcalorimétrie. Applications Physico-Chimiques et Biologiques ». Ed. Masson Paris.
- [11] E. CALVET e H. PRAT (1963) - In « Recent Progress in Microcalorimetry ». Ed. H. A. Skinner. Pergamon Press, Oxford.
- [12] C. M. HOLLABAUGH e J. J. CHESSICK (1961) - « J. Phys. Chem. », *65*, 109.
- [13] H. COCHRANE e R. RUDHAM (1965) - « Trans Faraday Soc. », *61*, 2246.
- [14] T. MORIMOTO, N. KATAYAMA, H. NAONO e M. NAGAO (1969) - « Bull. Chem. Soc. of Japan. » *42*, 1490.