
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, GIOVANNI BATTISTA BONINO

Manifestazione spettroscopica di bassa frequenza dell'adsorbimento di acqua su gel di silice

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.3, p. 312–314.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_3_312_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. — *Manifestazione spettroscopica di bassa frequenza dell'adsorbimento di acqua su gel di silice* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI e GIOVANNI BATTISTA BONINO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Negli ultimi anni sono state pubblicate alcune ricerche spettroscopiche nell'ultravioletto che hanno considerevolmente chiarito il problema del meccanismo di adsorbimento del vapor d'acqua sul gel di silice [1]. Tutte le misure concordano nel mettere in evidenza il ponte d'idrogeno come meccanismo dominante di fissazione delle molecole d'acqua da parte dei gruppi ossidrilici della superficie.

Nostri studi precedenti [2] hanno confermato la possibilità di mettere in evidenza sperimentalmente in sistemi semplici l'assorbimento ultravioletto dovuto alla vibrazione « di valenza » del ponte d'idrogeno. Abbiamo pertanto intrapreso un insieme di misure spettroscopiche nel lontano ultravioletto sui sistemi formati dal gel di silice attivato, con molecole passibili di dare ponti d'idrogeno con gli ossidrili silanologici.

Si riferiscono qui i primi risultati relativi all'adsorbimento del vapor d'acqua.

PARTE SPERIMENTALE.

Si è utilizzata un'apparecchiatura già descritta in precedenti lavori [3], la quale permette la misura degli spettri delle molecole adsorbite su superfici attivate in differenti condizioni di temperatura e di pressione.

Per lo studio della regione compresa tra 600 cm^{-1} e 250 cm^{-1} si è usato uno spettrofotometro Perkin Elmer mod. 521, e per lo studio della regione del lontano ultravioletto ($250\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) uno spettrometro da noi realizzato presso questo Centro [4].

Il gel di silice era Aerosil 2491 Degussa, con area superficiale dichiarata di circa $380\text{ m}^2/\text{g}$.

La polvere è stata compressa in pastiglie di circa 1 mm di spessore, contenenti una quantità di silice di circa $20\text{ mg}/\text{cm}^2$: la quantità di silice attraversata dal raggio ottico, nelle condizioni di esperienza, era di circa 10 mg. Le misure sono state eseguite utilizzando come spettro di riferimento lo spettro della pastiglia di silice attivata per quattro ore a 500°C sotto un vuoto di circa 10^{-5} mm Hg . Questi strati di silice, che abbiamo dovuto utilizzare per

(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. (Genova), diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 13 marzo 1965.

poter rendere misurabili le modificazioni dello spettro dopo adsorbimento del vapor d'acqua, assorbivano notevolmente e rendevano pertanto necessaria l'utilizzazione di una forte amplificazione del segnale. Grazie però alle condizioni particolarmente studiate in fase di realizzazione dello spettrometro, anche in queste condizioni sperimentali si ritrova una soddisfacente riproducibilità delle misure.

DISCUSSIONE.

Le differenti esperienze chimico-fisiche eseguite concordano nell'indicare che l'adsorbimento del vapor d'acqua su gel di silice si verifica in condizioni normali tramite la formazione di un monostrato legato direttamente agli ossidrili silanolici, sul quale si fissano un certo numero di strati successivi. Le molecole d'acqua degli strati successivi sono legate tra loro mediante

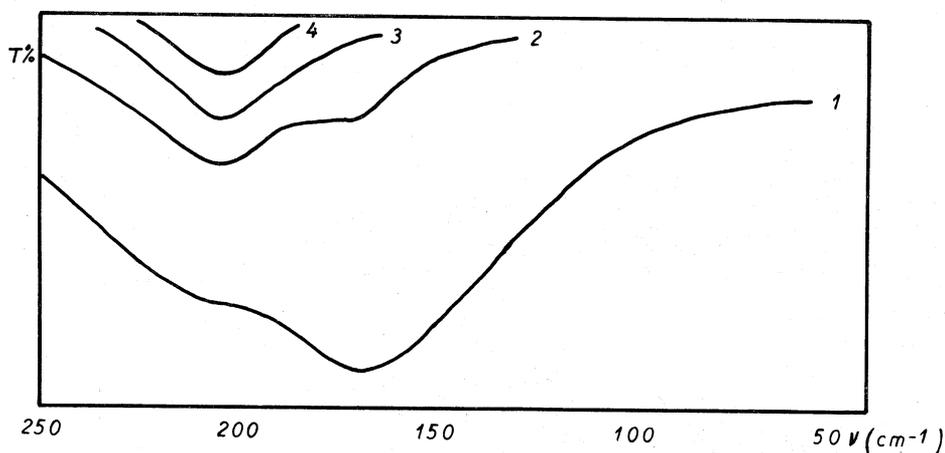


Fig. 1. - Curve di trasmissione percentuale di una pastiglia di gel di silice dopo adsorbimento di vapore d'acqua, calcolate rispetto al campione disidratato per 4 ore a 500°C sotto vuoto secondario (10^{-5} mm Hg).

Curva 1: in equilibrio con vapor d'acqua saturo a 25°C ;

Curva 2: in equilibrio con aria secca a 760 mm Hg, dopo evacuazione a 10^{-3} mm Hg per 1';

Curva 3: in equilibrio con aria secca a 760 mm Hg dopo evacuazione a 10^{-3} mm Hg per 3';

Curva 4: sotto vuoto, dopo evacuazione a 10^{-3} mm Hg per 15 ore.

ponti d'idrogeno, e devono presumibilmente trovarsi in condizioni analoghe a quelle dell'acqua liquida.

L'acqua liquida possiede, secondo le misure eseguite in Raman e nell'ultra-rosso lontano [5], due regioni principali di assorbimento al di là di $15\ \mu$: la più importante, verso $60\ \mu$, è dovuta alla vibrazione del ponte d'idrogeno tra due molecole, e l'altra, verso $20\ \mu$, alla rotazione impedita. Entrambe queste bande si ritrovano nei nostri spettri della silice in equilibrio con vapor d'acqua saturo a temperatura ambiente. La Figura 1 mostra (curva 1) lo spettro tra $250\ \text{cm}^{-1}$ e $50\ \text{cm}^{-1}$: la seconda banda, centrata intorno a $525\ \text{cm}^{-1}$ non è riportata.

La banda dell'acqua, centrata verso 170 cm^{-1} , presenta però nel nostro caso una spalla a 205 cm^{-1} , la cui intensità diventa prevalente in seguito a successivi pompaggi (curve 2 e 3): questa componente sussiste unica dopo prolungata evacuazione del campione a temperatura ambiente. In queste condizioni scompare contemporaneamente anche l'assorbimento verso 500 cm^{-1} .

La banda a 205 cm^{-1} , che sola sussiste in condizioni di evacuazione spinta, e che scompare per attivazione ad alta temperatura, dovrebbe dunque corrispondere alla vibrazione $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ delle molecole d'acqua direttamente legate agli ossidrili silanolici, alla quale pertanto corrisponderebbe una costante forza di circa $0,2 \cdot 10^5$ dine/cm. La frequenza più elevata rispetto all'analogica vibrazione dell'acqua liquida si accorda con la maggiore energia del legame.

Il valore di frequenza è in questo caso molto vicino a quello misurato nel ghiaccio (212 cm^{-1}) [5], per il quale la distanza $\text{O}\cdots\text{O}$ è di $2,76\text{ \AA}$, e l'energia di un ponte d'idrogeno $5,75 \pm 0,1$ Kcal/mole ($3,4$ Kcal/mole nell'acqua liquida). In via approssimata, ma giustificata in quanto i legami sono di natura sostanzialmente analoga, si può ritenere che questi valori siano all'incirca validi anche per i ponti d'idrogeno che legano il vapor d'acqua agli ossidrili silanolici.

A nostra conoscenza, le misure presentate in questa Nota, sono le prime ad aver messo in evidenza sperimentalmente la manifestazione spettroscopica diretta dei deboli legami di adsorbimento, da noi prevista [6] in base a considerazioni teoriche. Stiamo ora proseguendo queste ricerche su altri sistemi.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. S. McDONALD, « J. Amer. Chem. Soc. », 79, 850 (1957); R. S. McDONALD, « J. Phys. Chem. », 62, 1168 (1958); H. A. BENESI e A. C. JONES, « J. Phys. Chem. », 63, 179 (1958); A. N. SIDOROV, « Opt. and Spectroscopy », 424 (1960).
- [2] V. LORENZELLI, Comunicazione VII Congresso Europeo di Spettroscopia Molecolare, Budapest, 1963.
- [3] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 54, 1187 (1964).
- [4] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 53, 213 (1963).
- [5] G. C. PIMENTEL e A. C. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, Reinhold Publ. Corp., Londra 1960, p. 134.
- [6] G. B. BONINO e V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », 52, 620 (1962).