
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA BONINO

**Considerazioni preliminari sulla struttura dell'acqua
«anomala» o «polimerica»**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 48 (1970), n.4, p. 427-442.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_48_4_427_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. — *Considerazioni preliminari sulla struttura dell'acqua « anomala » o « polimerica »* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA e GIOVANNI BATTISTA BONINO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The “polywater” problem is investigated in relation to the structure of this new material and to the catalytic properties of silica surface in the chemi-adsorption process.

The co-operative effect of hydrogen-bonds and the partial charge localization on water molecules in the chemi-adsorption process are the main causes of strong hydrogen-bond formation.

A short-range ordered structure of silica surface is at the basis of the organized structure of polywater aggregates.

Fin dal 1962 B. V. Deryagin *et al.* [1-14] hanno preparato un nuovo tipo di acqua denominata « anomala » — in quanto presenta proprietà anomale rispetto all'acqua normale — o anche « polimerica » o « poliacqua » — perché probabilmente costituita da una forma polimerica di molecole d'acqua —, caratterizzandola per quanto riguarda le sue proprietà (alto valore di viscosità e di densità, bassa tensione di vapore, stato liquido fino a — 100° C e alta stabilità termica) (1).

Si prepara per condensazione di vapor acqueo su capillari sottili di quarzo fuso o anche di vetro Pyrex [6] ed è spesso contaminata con acqua normale, dalla quale si purifica per distillazione frazionata [8]: durante i processi di evaporazione, in alcuni casi, si osserva un residuo simile a un gel quando si usano capillari di vetro Pyrex per la preparazione [3]. Questo comportamento, osservato anche recentemente da altri Autori [16] che hanno preparato l'acqua anomala secondo le indicazioni di B. V. Deryagin, ha fatto sollevare la questione se le proprietà anomale di questo nuovo tipo di acqua siano da attribuire ad un effetto di contaminazione da parte delle pareti interne del vetro piuttosto che ad un effetto di struttura. Attualmente si propende però — come si dirà in seguito — a favore di un effetto di struttura.

(*) Contratto di Ricerca CNR. nr. 69.00164/14.163 (1969/70).

(**) Nella seduta del 14 febbraio 1970.

(1) Un tipo di acqua con proprietà anomale era stata preparata ancor nel 1944 da W. Rau [15] (con un metodo diverso da quello poi usato da B. V. Deryagin) e descritta per quanto riguarda alcune sue proprietà anomale.

È curiosa la polemica suscitata recentemente (Ottobre 1969) da un Autore americano (F. J. Donahoe) [81] il quale si preoccupa in modo drammatico di eventuali pericoli che il maneggio dell'acqua anomala potrebbe minacciare per la permanenza dell'ambiente naturale necessario alla vita biologica sulla terra.

Ma alle gravi preoccupazioni eccepite dal detto Autore hanno subito risposto J. Bernal e Coll. e poi D. H. Everett e Coll. in « Nature » dell'Ottobre 1969 [82] dimostrando su un piano scientifico la poca consistenza delle preoccupazioni drammatiche di Donahoe.

Alcuni Autori, E. Willis, G. K. Rennie, C. Stuart e B. A. Pethica [16], avanzarono l'ipotesi che le proprietà dell'acqua anomala fossero attribuibili ad un effetto di contaminazione da parte del vetro: usando diverse tecniche di indagine strutturale, quali la spettrometria di massa, la risonanza nucleare magnetica e la spettrometria ultrarossa, essi ottennero per l'acqua anomala - preparata su capillari di vetro Pyrex - risultati coincidenti, entro gli errori sperimentali, con quelli relativi all'acqua normale.

Gli stessi Autori, avendo utilizzate quantità minime di acqua anomala (probabilmente contaminata con acqua normale) hanno però avanzato la riserva che l'esistenza dell'acqua anomala come specie stabile possa essere definitivamente stabilita una volta che ne diventi possibile la preparazione in quantità maggiori.

Successivamente altri Autori (L. J. Bellamy, A. R. Osborn, E. R. Lippincott e R. Bandy [17]; E. R. Lippincott, R. R. Stromberg, V. H. Grant e G. L. Cessac [18]) hanno sostenuto che le proprietà dell'acqua anomala devono essere attribuite ad un effetto di struttura.

Delicate tecniche spettrochimiche di analisi [18] si accordano con questa ipotesi - per quanto riguarda campioni di acqua anomala preparati su capillari di quarzo fuso - e con la stessa ipotesi si accordano anche i risultati spettroscopici ultrarossi e Raman [17, 18].

Gli spettri ultrarossi di campioni di acqua anomala preparata su capillari sottili di quarzo [18] mostrano una apparente assenza delle bande di oscillazione stretching O—H caratteristiche dell'acqua normale e la comparsa di nuove intense bande a 1595 cm^{-1} e a $1410\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$.

Viceversa negli spettri ultrarossi di campioni di acqua anomala preparata su capillari sottili di vetro Pyrex è stata notata la comparsa di una larga banda di assorbimento O—H nell'intorno dei 3400 cm^{-1} [17, 18].

Gli spettri Raman registrati direttamente su capillari di quarzo fuso contenenti l'acqua anomala mostrano una banda assai intensa a $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ e deboli bande a 3940, 3420 (probabilmente attribuibile alle oscillazioni stretching proprie dell'acqua normale), 2560, 1865 e 1760 cm^{-1} [18].

È stata anche osservata [18] una stretta analogia fra gli spettri ultrarossi e Raman dell'acqua anomala preparata su quarzo fuso (1595 , $1410\text{--}1360$, $\sim 620\text{ cm}^{-1}$) e quelli dello ione HF_2^- (~ 1500 , ~ 1200 , $\sim 600\text{ cm}^{-1}$). Tale analogia evidenzia nell'acqua anomala una interazione di legame a idrogeno del tipo forte fra le molecole d'acqua, analogamente a quanto avviene per lo ione HF_2^- , e suggerisce una distanza $\text{O}\cdots\text{O}$ di $2,3\text{ \AA}$ (con l'atomo di idrogeno centrato fra i due atomi di ossigeno a $\sim 1,15\text{ \AA}$) molto minore dell'analogia distanza che si osserva nell'acqua normale ($2,8\text{ \AA}$).

Per la struttura dell'acqua anomala sono stati proposti recentemente tre principali modelli: quello di L. J. Bellamy *et al.* [17] costituito da tetrameri di molecole d'acqua (coincidente con la catena chiusa VII di fig. 1) e i due modelli di E. R. Lippincott *et al.* [18]. Di questi ultimi il primo consiste di un insieme compatto di unità esagonali di molecole d'acqua caratterizzato da un certo numero (unità esagonali meno una) di atomi di ossigeno

tetracoordinati congiungenti, tramite ponti a idrogeno, i piani fra loro, oppure caratterizzato da cariche negative delocalizzate (uguali in numero agli ossigeni tetracoordinati) qualora si suppongano completamente dissociati i legami O—H terminali degli ossigeni tetracoordinati.

Nel secondo modello di Lippincott si suppone invece che l'acqua anomala possieda una struttura consistente di catene polimeriche altamente ramificate di molecole d'acqua in cui l'ossigeno assume una ibridizzazione trigonale piana sp^2 .

I due modelli di Lippincott sono caratterizzati da legami O—H—O forti, con l'atomo di idrogeno a circa la stessa distanza dai due atomi di ossigeno, e si prestano ad interpretare le proprietà dell'acqua anomala. Inoltre sono compatibili con i risultati spettroscopici [17, 18], tenendo conto il primo modello di un relativamente piccolo numero di legami O—H normali — quelli congiungenti i piani — come suggeriscono gli spettri vibrazionali dell'acqua anomala ottenuta su quarzo fuso, il secondo di un maggior numero di tali legami O—H — quelli terminali nelle catene ramificate — come indicato dagli spettri vibrazionali di acqua anomala ottenuta su vetro Pyrex.

Il problema della struttura dell'acqua anomala ha ricevuto con le ricerche di L. J. Bellamy *et al.* [17] e di E. R. Lippincott *et al.* [18] un primo inquadramento e i modelli di struttura proposti sembrano compatibili con le indagini spettroscopiche fino ad ora eseguite ⁽²⁾.

Il problema della struttura dell'acqua anomala resta tuttavia aperto alla speculazione scientifica non soltanto per quanto riguarda una ulteriore conferma dei modelli già avanzati e la proposta di nuovi sulla base di ulteriori indagini di natura strutturale, ma anche e soprattutto per quanto riguarda la discussione dei principali fattori che possono caratterizzare la struttura dell'acqua anomala e che sono riferibili alla natura cooperativa della interazione di legame a idrogeno fra le molecole d'acqua e alle perturbazioni elettroniche comportate sulle molecole d'acqua nei processi di adsorbimento e di associazione in presenza di quarzo o di vetro Pyrex.

Scopo di questa indagine vuole essere pertanto quello di mettere in risalto tali fattori indirizzando contemporaneamente una successiva indagine nello studio quantitativo di un modello di struttura dell'acqua anomala di maggior plausibilità.

Il Centro Studi di Chimica Applicata del CNR, che da tempo si occupa del problema della struttura dell'acqua liquida [19–21] — data l'importanza che tale struttura viene ad assumere in fenomeni chimico applicativi — e che ha svolto e tuttora svolge una intensa e sistematica attività di ricerca nel campo dell'adsorbimento e della catalisi [22], è ora particolarmente interessato non soltanto al problema del nuovo tipo di acqua — che potrebbe costituire un nuovo « materiale » con prestazioni di enorme utilità in campo

(2) Può essere utile consultare anche la recente Nota di T. F. Page Jr., R. J. Jakobsen e E. R. Lippincott sulla risonanza magnetica nucleare dell'acqua anomala [83] e quella di R.W. Bolander, I. L. Kassner Jr., J. T. Zug in « Nature » [84].

tecnologico ⁽³⁾ - ma soprattutto allo studio del « meccanismo » con cui questo ed altri nuovi materiali (alcooli [2, 18], acidi carbossilici [2, 18], ecc.) con proprietà anomale possono formarsi in presenza di superfici di solidi.

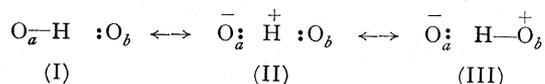
DISCUSSIONE.

Le proprietà dell'acqua anomala suggeriscono una struttura stabile e compatta per questa specie; il fatto poi che l'acqua anomala non sia comunemente riscontrata in natura implica che un largo termine di entropia sia richiesto nella sua formazione, e che pertanto la sua struttura sia ordinata.

La stabilità della specie potrebbe essere conseguente ad una interazione forte di legame a idrogeno O--H--O, come si può dedurre dalle indagini spettroscopiche vibrazionali [18], mentre il carattere ordinato della struttura potrebbe essere favorito dalla orientazione che possono subire le molecole d'acqua nei processi di adsorbimento e di associazione su superfici di quarzo o di vetro Pyrex.

Il problema della struttura dell'acqua anomala coinvolge pertanto uno studio sulla possibilità di formazione fra le molecole d'acqua di legami a idrogeno forti e contemporaneamente uno studio sui fenomeni di adsorbimento, orientazione e associazione in superficie ai solidi.

Nella teoria elementare del legame di valenza [23] la funzione d'onda ψ di un legame a idrogeno isolato $O_a-H \cdots O_b$ è formata da tre componenti, ψ_I , ψ_{II} e ψ_{III} , corrispondenti a tre principali strutture mesomere



Di queste la (I) rappresenta la struttura di legame covalente O_a-H , la (II) la struttura di legame ionico $\bar{O}_a^- H^+$ e la (III) la struttura di trasferimento di carica $O_b \rightarrow O_a$ con formazione di un legame covalente $H-O_b^+$.

Le energie associate con le strutture sopra scritte (elementi diagonali della matrice Hamiltoniana) sono a loro volta date dalla somma di quattro principali termini: l'energia covalente espressa dalla nota formula di Morse; l'energia di repulsione a corto raggio espressa tramite la formula empirica ke^{-br} ; l'energia associata con il trasferimento di un elettrone dall'atomo O_b all'atomo O_a ; l'energia di polarizzazione. Il contributo della struttura (III) aumenta progressivamente al diminuire della distanza $O_a \cdots O_b$ e con ogni probabilità aumenta maggiormente di quanto indicato dalla teoria elementare del legame di valenza, come suggeriscono le misure di intensità delle bande O—H in u.r.

Va preso ora in considerazione il fatto che la struttura dell'acqua anomala, analogamente a quella dell'acqua liquida normale, è caratterizzata da una

(3) A questo riguardo è significativo il fatto che i recenti studi sull'acqua anomala in Europa e in America siano stati intrapresi proprio da studiosi che fanno parte di Centri di ricerca applicata.

« successione » di legami a idrogeno $O-H \cdots O$; la formazione di più legami a idrogeno successivi comporta un effetto cooperativo, postulato per la prima volta da H. S. Frank e W. Y. Wen [24], nel senso che la formazione di un legame a idrogeno promuove la formazione di altri legami a idrogeno vicini, e viceversa la rottura di un legame a idrogeno favorisce la rottura dei legami a idrogeno vicini.

Recentemente C. A. Coulson e D. E. Eisinger [25], calcolando le energie di interazione fra le molecole d'acqua nel ghiaccio hanno evidenziato che la forza di legame a idrogeno fra due molecole d'acqua dipende non soltanto dalla posizione delle molecole in questione, ma anche dalla posizione delle molecole vicine; la forza di un legame a idrogeno fra due molecole d'acqua è cioè « cooperativa ».

Sulla base di queste premesse ci sembra di poter accettare l'ipotesi che la insolita stabilità della struttura dell'acqua anomala possa essere in parte riferita ad un particolare effetto cooperativo dei legami a idrogeno, che si attua nel senso di stabilizzarli.

Al fine di rendere più evidente questo concetto vengono schematizzate in fig. 1 le strutture mesomere (covalente, ionica e di trasferimento di carica) per diverse possibili associazioni di quattro molecole d'acqua in catena aperta o chiusa.

Si può allora osservare che nella catena chiusa IX si ha l'attuarsi di una più efficace interazione cooperativa fra i legami a idrogeno, risultando in ciascun mesomero uniformemente distribuita la carica elettrica e quindi effettivamente rinforzato ogni singolo legame a idrogeno (4).

Pertanto nella catena chiusa IX di fig. 1 i contributi delle strutture ionica e di trasferimento di carica – in risonanza fra loro e con la struttura covalente –, corrispondenti al carattere ionico e di trasferimento di carica di ogni singolo legame a idrogeno, risultano aumentati per un effetto di interazione cooperativa fra i legami a idrogeno.

Perché si realizzino legami a idrogeno $O \cdots H \cdots O$ forti (con l'idrogeno ugualmente legato dai due ossigeni e quindi in posizione simmetrica) occorre però che il contributo della struttura di trasferimento di carica sia dello stesso ordine di grandezza di quello della struttura covalente.

Legami a idrogeno $O \cdots H \cdots O$ forti non sono stati sperimentalmente evidenziati né per l'acqua liquida normale [26], né per le varie forme polimorfe del ghiaccio [26], e ciò suggerisce che un solo effetto di interazione cooperativa fra i legami a idrogeno – che è pur sempre presente nell'acqua liquida normale e nelle varie forme polimorfe del ghiaccio – non riesce da solo a spiegare la formazione di legami a idrogeno $O \cdots H \cdots O$ forti. Legami

(4) H. S. Frank e W. Y. Wen [24] considerando l'effetto cooperativo dei legami a idrogeno in una catena formata da quattro molecole di acqua – coincidente con la catena aperta II di fig. 1 – hanno messo in evidenza come il legame a idrogeno fra le molecole *a* e *b* di tale struttura si stabilizzi per successiva interazione di *a* con *c* e di *b* con *d*. Osserviamo come tale situazione comporti una uniforme distribuzione della carica elettrica sulle molecole *a* e *b* in ciascuno dei tre mesomeri corrispondenti alla struttura in questione.

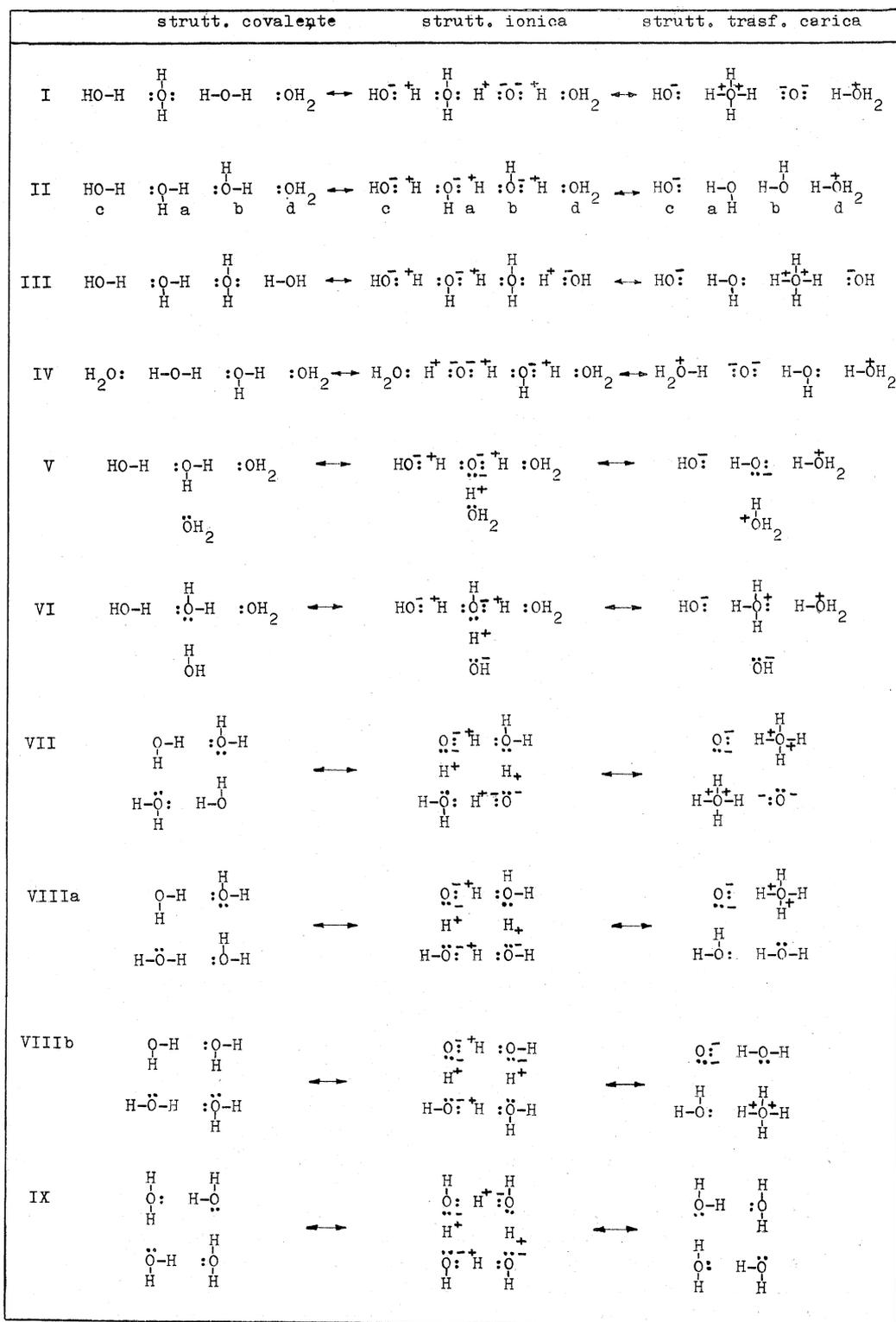


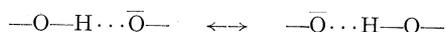
Fig. 1. - Strutture mesomere schematizzate (covalente, ionica e di trasferimento di carica) per diverse possibili associazioni di quattro molecole d'acqua in catena aperta e chiusa.

a idrogeno O--H--O forti sono stati osservati invece in due classi principali di composti:

I) nel maleato acido di potassio $(\text{CHCOO})_2\text{KH}$ [27], nel cloro maleato acido di potassio [28], in $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [29], in HCrO_2 [30] e in molti sali acidi degli acidi carbossilici di formula MHA_2 , in cui M rappresenta lo ione Na^+ o K^+ e A l'anione dell'acido acetico [31], trifluoroacetico [32], fenilacetico [33], para-clorobenzoico [34], para-idrossibenzoico [35] e acetilsalicilico [36];

II) in $\text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [37], in $\text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [38], in $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [39], in $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [85], in $\text{HBr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [86].

La prima classe di composti è caratterizzata da un legame a idrogeno del tipo $-\text{O}-\text{H} \cdots \bar{\text{O}}-$ che può facilmente risuonare fra le strutture



essendo, rispetto ad un legame a idrogeno $-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \ltimes$, aumentato il contributo della struttura di trasferimento di carica, per la presenza di una extra-carica negativa sull'atomo di ossigeno.

La seconda classe di composti è a sua volta caratterizzata da un legame a idrogeno $\text{>}\overset{+}{\text{O}}-\text{H} \cdots \text{O} \ltimes$ che può pure facilmente risuonare fra le strutture



essendo diminuito il contributo della struttura di legame covalente e nello stesso tempo aumentato quello della struttura di trasferimento di carica, per la presenza di una extra-carica positiva sull'atomo di ossigeno.

Sulla base di queste considerazioni si potrebbe allora pensare che i legami O--H--O forti presenti nella struttura dell'acqua anomala si formino per effetto delle interazioni delle molecole d'acqua con la superficie del quarzo o del vetro Pyrex: tali interazioni potrebbero generare infatti una parziale carica negativa o positiva su alcuni atomi di ossigeno a seconda che l'interazione avvenga - in generale - con centri superficiali proton donatori o proton accettori. Sarebbe così permessa, in analogia ai due casi sopra descritti, la formazione di legami a idrogeno O--H--O forti; inoltre la tendenza alla formazione di legami a idrogeno O--H--O forti potrebbe essere trasmessa anche agli atomi di ossigeno di molecole d'acqua non direttamente perturbate dalla superficie del solido (ma associate a quelle intimamente interagenti con la superficie) purché sussista un efficiente effetto cooperativo del legame a idrogeno fra i due tipi di molecole d'acqua.

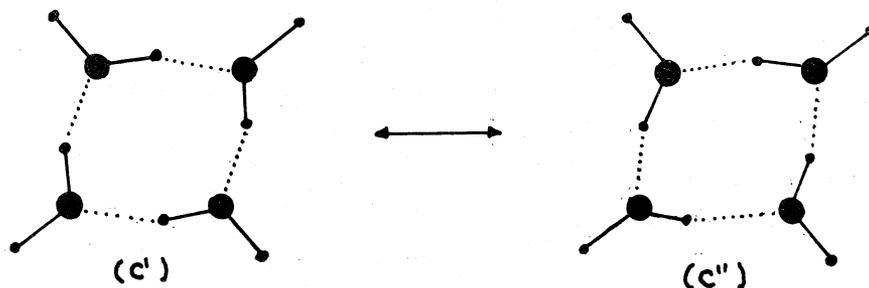
Avanziamo pertanto l'ipotesi che il carattere forte del legame a idrogeno O--H--O (con l'idrogeno ugualmente condiviso fra gli ossigeni) dedotto dagli spettri vibrazionali dell'acqua anomala [18] sia dovuto non solo ad un effetto di interazione cooperativa fra i legami a idrogeno, ma anche alla perturbazione elettronica comportata sulle molecole d'acqua dalla superficie del solido.

Per quanto riguarda il tetramero - catena ciclica IX di fig. 1 - un possibile meccanismo di formazione di legami a idrogeno forti O--H--O potrebbe essere il seguente.

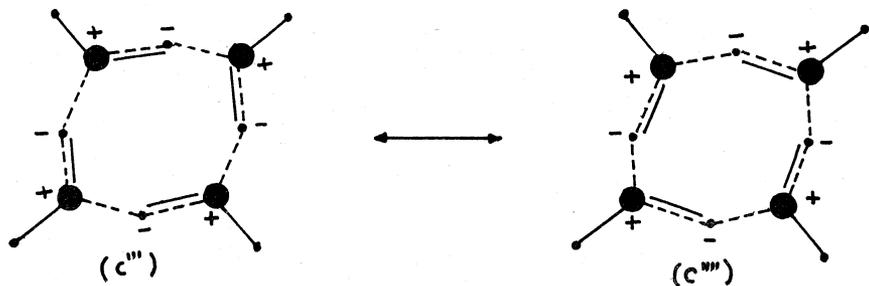
Se si suppone, come L. J. Bellamy *et al.* [17] hanno proposto, che la superficie del quarzo (o del vetro Pyrex) sia caratterizzata da siti proton accettori (atomi di ossigeno superficiali) e proton donatori (OH superficiali), l'adsorbimento di due molecole d'acqua su una coppia di centri di questi due tipi (fig. 2 *a* - modello di Bellamy [17]) può generare, per quanto detto poco sopra, le condizioni favorevoli alla formazione di un legame O--H--O forte fra le due molecole adsorbite, risultando per questo legame a idrogeno aumentato il contributo della struttura di trasferimento di carica e diminuito quello della struttura covalente. Per interazione cooperativa con due molecole successive potrebbe formarsi la catena ciclica di fig. 2 *b*, dove la perturbazione indotta dallo adsorbimento si trasmette per effetto cooperativo del legame a idrogeno alle altre due molecole non direttamente interagenti con i centri superficiali del solido; a sua volta quest'ultima struttura potrebbe riorganizzarsi e stabilizzarsi, per desorbimento dal solido, nella struttura ciclica planare di fig. 2 *c* in seguito ad una reibridizzazione pseudo-trigonale degli ossigeni e alla formazione di un eventuale carattere π del legame O--H--O che interessa gli orbitali $2p_{\pi}$ elettron occupati degli ossigeni e l'orbitale $2p_{\pi}$ eccitato dell'idrogeno ⁽⁵⁾.

Il parziale carattere π del legame a idrogeno forte O--H--O è infatti ipotizzabile dalla stretta analogia, spettroscopicamente osservata [18], fra il legame a idrogeno forte O--H--O e quello, pure forte, [F--H--F]⁻, per

(5) Nella struttura ciclica planare di fig. 2 *c*, con i legami a tratteggio si riassume la risonanza dei legami a idrogeno forti O--H--O fra la struttura covalente (c') e di trasferimento di carica (c''), nel caso in cui i contributi delle due strutture siano equivalenti fra loro:



Con i legami punteggiati si rappresenta invece il parziale carattere di tipo π dei legami a idrogeno, dovuto alle meno probabili strutture equivalenti c''' e c'''' :



il quale un non trascurabile contributo di tipo π al legame a idrogeno è stato teoricamente proposto [40].

Il meccanismo ora proposto è del tutto generale e potrebbe anche spiegare la formazione di altre specie cicliche oltre al tetramero, quali il pentamero e l'esamero [87]: fra queste la struttura esamerica piana dovrebbe presentare una maggiore stabilità per il fatto che mostra una minor tensione interna del legame a idrogeno O--H--O.

Uno studio sulla stabilità delle varie strutture, avulso da una sufficiente caratterizzazione delle proprietà superficiali del solido adsorbente, assume però, in questo caso, scarso significato; d'altro canto la caratterizzazione delle proprietà superficiali del quarzo fuso e del vetro Pyrex nelle condizioni sperimentali cui tali materiali sono stati sottoposti ai fini della preparazione dell'acqua anomala ⁽⁶⁾ è quanto mai complessa sia dal punto di vista sperimentale-strutturale, sia da quello teorico; quest'ultimo investe inoltre un problema quanto-meccanico di estrema attualità, quale quello degli stati elettronici superficiali dei materiali solidi [41].

Per quanto riguarda in particolare il quarzo fuso o silice vetrosa la struttura del materiale non è sufficientemente definita in letteratura, nonostante le numerose indagini (diffrattometriche [42-61], spettroscopiche [62-68] e di carattere statistico [69-72]) sull'argomento.

L'ipotesi di una struttura «random-network», avanzata da W. H. Zachariasen ancor nel 1932 [73], è a tutt'oggi

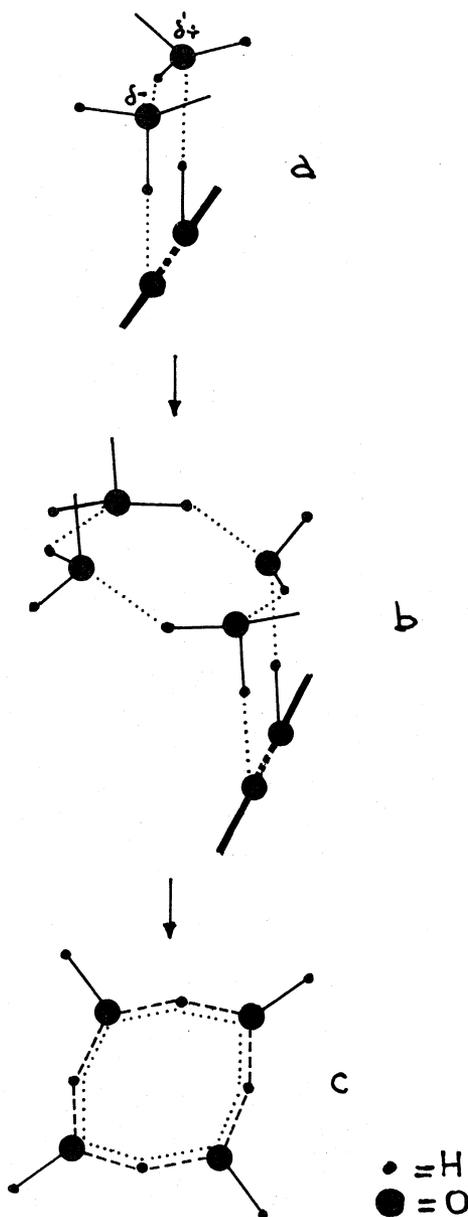


Fig. 2. - Modello di formazione del tetramero ciclico $(\text{H}_2\text{O})_4$ a legami a idrogeno O--H--O forti.

(6) È interessante osservare come l'acqua anomala si possa formare, oltre che su capillari sottili di quarzo fuso o di vetro Pyrex, anche su una superficie lucida di quarzo: in questo caso si ottiene però circa l'1% di prodotto anomalo (comunicazione di B. V. Deryagin al Simposio sulla «Struttura e proprietà chimico fisiche dell'acqua», Firenze, Dicembre 1969).

comunemente accettata: ricerche strutturali più avanzate [70-72] sono proiettate però verso modelli fisici idealizzati tridimensionali, con un alto numero di unità strutturali $[\text{SiO}_4]$, ed essi sono costruiti sulla base della teoria « random network ». Sono stati anche proposti in letteratura modelli di struttura ordinata (e in alcuni casi distorta) a corto raggio [60, 74-75] in cui l'ordine cristallino si estende oltre all'unità $[\text{SiO}_4]$ che costituisce normalmente il limite ordinato nella teoria « random network ».

Senza voler entrare in merito ad una discussione sulla struttura del quarzo fuso - che sarebbe troppo impegnativa e fuori dell'argomento che questa indagine si propone - si può tuttavia osservare, a titolo orientativo, come le più comuni modificazioni polimorfe cristalline della silice SiO_2 (quarzo, tridimite e cristobalite) siano caratterizzate da unità strutturali tetraedriche $[\text{SiO}_4]$, collegate insieme per tutti e quattro i vertici, in modo che ogni ossigeno viene ad essere comune a due atomi di silicio: gli angoli $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ sono inoltre di $\sim 150^\circ$ nel quarzo e di $\sim 180^\circ$ nella tridimite e nella cristobalite.

Fra i vari tentativi fatti per spiegare le complesse relazioni strutturali che intercorrono fra le modificazioni polimorfe della silice, quello di O.W. Flörke [76] si presta ad una più semplice ed intuitiva rappresentazione modellistica.

Secondo Flörke si può idealizzare uno strato di unità tetraedriche $[\text{SiO}_4]$, schematizzato in fig. 3, parallelo alla faccia $(10\bar{1}1)$ del romboedro fondamentale nel quarzo, al piano di base esagonale (0001) della tridimite e alla faccia di ottaedro (111) della cristobalite, in modo che le modificazioni polimorfe di SiO_2 differiscono fra loro per il ritmo con cui strati idealizzati di tetraedri $[\text{SiO}_4]$ si susseguono nell'impacchettamento della struttura (7).

Lo strato idealizzato di unità tetraedriche $[\text{SiO}_4]$ di fig. 3 diventa allora il motivo strutturale fondamentale di tutte tre le modificazioni polimorfe cristalline della silice. Si può pertanto ragionevolmente ipotizzare che tale motivo sia presente anche nel quarzo fuso - e quindi anche sulle superfici dei capillari di quarzo usati nella preparazione dell'acqua anomala - come entità strutturale ordinata a corto raggio, eventualmente distorta.

Tale ipotesi potrebbe essere avvalorata dal fatto che la densità di legame $\text{Si}-\text{O}$ è, nello strato idealizzato di fig. 3, fra le maggiori che si possono osservare nel reticolo delle tre principali modificazioni polimorfe della silice, risultando anche detto strato parallelo alla faccia di più facile sfaldatura per ciascuna modificazione.

Inoltre essa non è in disaccordo con le indagini strutturali, di cui si è detto poco sopra, che prevederebbero un certo grado d'ordine cristallino a corto raggio per la silice fusa o vetrosa, e nello stesso tempo non esclude la possibilità che possano coesistere nel quarzo fuso anche altre entità di tetraedri $[\text{SiO}_4]$ in forma più o meno organizzata.

(7) È significativo osservare come tale analogia fra le modificazioni polimorfe della silice è confermata in natura da fenomeni di paramorfosi, cioè da concrescimenti naturali di cristalli di quarzo che si accrescono con la faccia $(10\bar{1}1)$ parallelamente alla faccia (0001) di cristalli di tridimite [77-79].

Secondariamente si può assumere, sempre come prima ipotesi di lavoro, che tale entità strutturale ordinata a corto raggio secondo il motivo di fig. 3 sia caratterizzata, in superficie al solido, prevalentemente da gruppi O—H superficiali, compatibilmente con le condizioni sperimentali di trattamento del campione e in analogia al comportamento superficiale osservato spettroscopicamente sulla silice e sui vetri di silice in particolare [80]. Tali gruppi OH verrebbero a sostituirsi agli atomi di ossigeno che si trovano disposti sul piano superficiale di fig. 3.

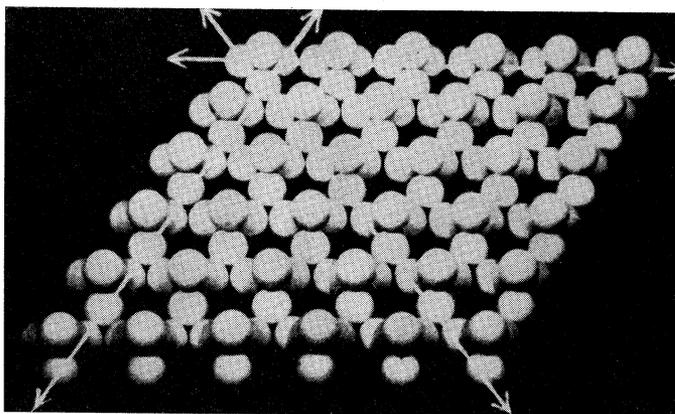


Fig. 3. — Strato idealizzato di unità tetraedriche $[\text{SiO}_4]$ parallelo alla faccia $(10\bar{1}1)$ del romboedro fondamentale nel quarzo, al piano di base esagonale (0001) della tridimite e alla faccia di ottaedro (111) della cristobalite (da O. W. Flörke [76]).

A seconda delle dimensioni delle entità strutturali ordinate a corto raggio, in superficie al materiale si possono avere allora gruppi superficiali OH disposti secondo diverse simmetrie (probabilmente distorte) di cui sono dati alcuni esempi idealizzati in fig. 4.

L'interazione di tre molecole d'acqua con centri superficiali OH disposti a simmetria trigonale (fig. 4, caso *a*) verrebbe allora a indurre una frazione di carica elettrica positiva su ciascuno degli ossigeni delle tre molecole d'acqua adsorbite (fig. 5 *a*). Quest'ultime potrebbero a loro volta associarsi con altrettante molecole d'acqua — non direttamente interagenti con la superficie del solido — e si potrebbe modellisticamente pensare, inizialmente, la formazione di tre coppie di legami a idrogeno O—H...O (fig. 5 *b*): le dimensioni dell'entità strutturale adsorbente sono infatti compatibili con la formazione di un simile aggregato adsorbito di molecole di acqua. La polarizzazione della carica favorisce inoltre la formazione di legami a idrogeno O—H—O forti, analogamente a quanto avviene per i legami a idrogeno discussi in precedenza in relazione ad una delle classi di composti caratterizzati da legami a idrogeno O—H—O forti: per effetto cooperativo la natura «forte» del legame a idrogeno si può quindi trasmettere agli altri legami dell'anello. Per desorbimento dalla superficie del solido la struttura può a sua volta riorganizzarsi e stabilizzarsi

nella struttura ciclica esagonale di fig. 5 *c* in cui è avvenuta una reibridizzazione del tipo trigonale sp^2 sugli ossigeni e si è supposto un parziale carattere π del legame a idrogeno.

È interessante osservare come la struttura esamerica di fig. 5 *c* costituisca l'entità prima ($H_{12}O_6$) del modello di struttura dell'acqua anomala proposto da E. R. Lippincott *et al.* [18] consistente in un insieme compatto di unità esagonali.

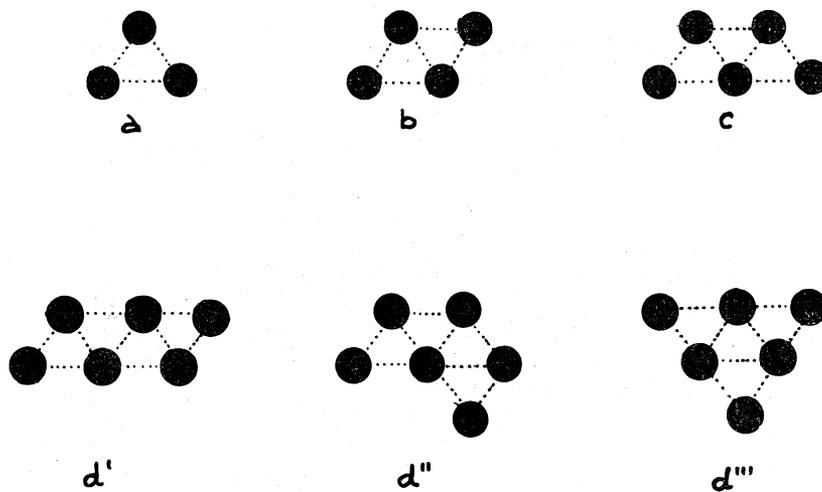


Fig. 4. - Gruppi OH superficiali di entità strutturali $[SiO_4]$ ordinate a corto raggio secondo il motivo di struttura dello strato idealizzato di fig. 3: $a = 3$ gruppi OH; $b = 4$ gruppi OH; $c = 5$ gruppi OH; $d', d'', d''' = 6$ gruppi OH.

Le entità successive di questo modello di Lippincott, cioè $(H_{19}O_{10})^-H^+$, $(H_{24}O_{13})^{2-}2H^+$, ecc., si potrebbero ottenere allo stesso modo per adsorbimento di molecole d'acqua su centri superficiali di più grandi entità strutturali ordinate del solido, disposti rispettivamente come in fig. 4 *c* e 4 *d'''*. Dalla fig. 4 altre strutture sono deducibili sulla base delle diverse geometrie assegnate ai gruppi OH superficiali.

Merita notare come le specie $(H_{19}O_{10})^-$, $(H_{24}O_{13})^{2-}$, ecc., possiedano extra cariche negative che potrebbero favorire la formazione di legami a idrogeno $O-H-O$ forti in analogia alla carica negativa presente nel legame a idrogeno di una classe di composti precedentemente discussa.

A conclusione di queste considerazioni sulla struttura dell'acqua anomala, è possibile individuare nell'effetto cooperativo del legame a idrogeno e nella perturbazione orientatrice da parte di centri superficiali del solido adsorbente i due principali fattori che governano la formazione e la struttura dell'acqua anomala. In particolare l'indagine sperimentale-strutturale e teorica delle caratteristiche superficiali del quarzo fuso e del vetro Pyrex nelle condizioni operative di formazione dell'acqua anomala dovrebbe condurre ad un

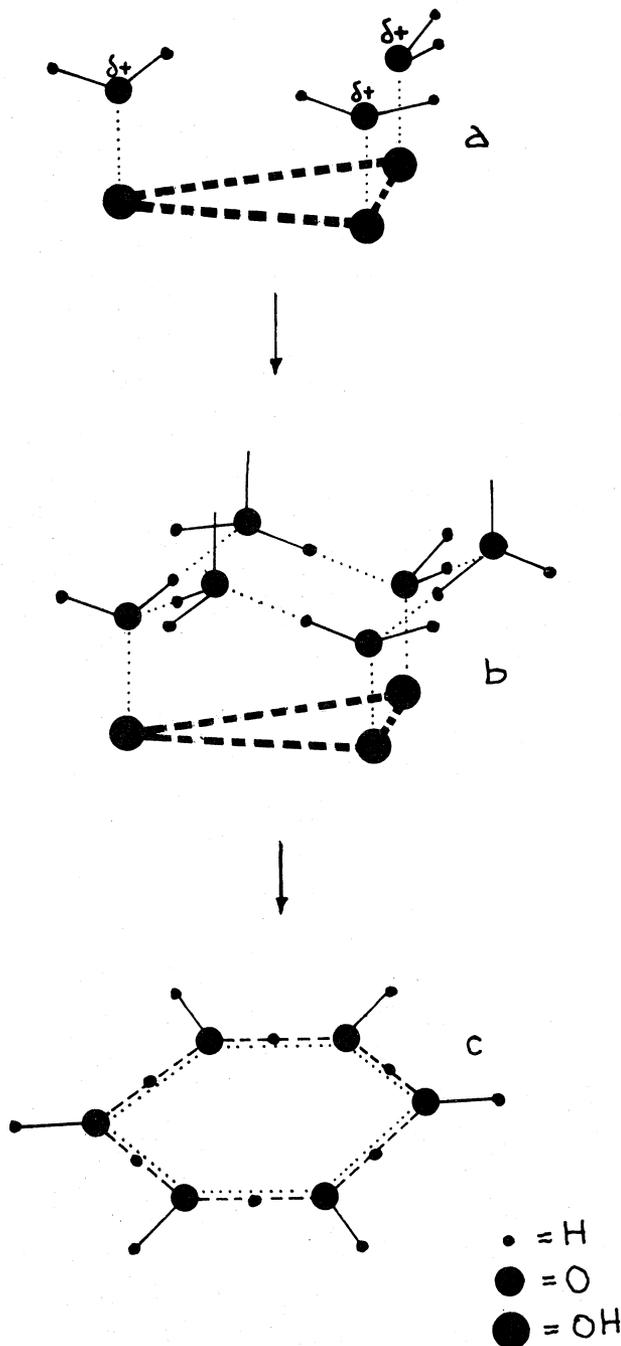


Fig. 5. - Modello di formazione dell'esamero ciclico (H_2O)₆ a legami a idrogeno O--H--O forti.

superamento delle difficoltà che ancora permangono nel caratterizzare la struttura molecolare di questo materiale.

Da questa Nota si viene inoltre profilando la concezione che all'acqua anomala non compete un'unica struttura, ma piuttosto un insieme di strutture – aggregati –, compatibilmente con la natura dei centri superficiali del solido adsorbente, con la loro geometria e regolarità. Sotto questo riguardo il modello di struttura «random network» comunemente accettato per caratterizzare il solido fuso, potrebbe promuovere, per adsorbimento di molecole d'acqua su centri superficiali, la formazione di acqua anomala sotto forma di aggregati diversi per dimensione e geometria, purché sussista un certo grado di carattere cooperativo fra i legami a idrogeno delle molecole d'acqua adsorbite.

È molto probabile che gli aggregati di cui è costituita l'acqua anomala non siano isolati, ma siano uniti l'un l'altro tramite legami a idrogeno che vengono a formarsi fra gruppi OH estroverosi degli aggregati stessi e molecole d'acqua non impegnate in struttura ciclica.

Le misure spettroscopiche u.r. e Raman sull'acqua anomala, di cui si è detto all'inizio di questa Nota, potrebbero allora essere interpretate anche in base alla presenza di un maggior numero di molecole d'acqua funzionanti da ponti fra gli aggregati nell'acqua anomala preparata su vetro Pyrex rispetto a quella preparata su quarzo fuso.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] B. V. DERYAGIN, N. N. FEDYAKIN, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *147*, 403 (1962).
- [2] B. V. DERYAGIN, M. V. TALAEV e N. N. FEDYAKIN, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *165*, 597 (1965).
- [3] N. N. FEDYAKIN, B. V. DERYAGIN, A. V. NOVIKOVA e M. V. TALAEV, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *165*, 878 (1965).
- [4] B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, B. V. ZHELEZNYI e N. V. CHURAEV, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *170*, 876 (1966).
- [5] B. V. DERYAGIN, N. N. FEDYAGIN e M. V. TELAEV, «J. Coll. Interf. Sci.», *24*, 132 (1967).
- [6] B. I. ANISIMOVA, B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, D. S. LITSNIKOV, YA. I. RABINOVICH, V. K. SIMONOVA e N. V. CHURAEV, «Zh. fiz. Kim.», *41*, 2377 (1967).
- [7] B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, B. V. ZHELEZNYI e N. V. CHURAEV, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *172*, 1121 (1967).
- [8] B. V. DERYAGIN, N. V. CHURAEV, N. N. FEDYAGIN, M. V. TELAEV e I. G. ERSHOVA, «Isvest. Akad. Nauk. SSSR Ser. Kim.», *10*, 2178 (1967).
- [9] B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, V. K. SIMONOVA e N. V. CHURAEV, «Teor. Eksp. Kim.», *4*, 527 (1968).
- [10] B. V. DERYAGIN, E. H. ZORIN e N. V. CHURAEV, «Kolloid Zh.», *30*, 308 (1968).
- [11] B. V. DERYAGIN, D. S. LYCHNIKOV, K. H. MERZHANOV, YA. I. RABINOVICH e N. V. CHURAEV, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *181*, 823 (1968).
- [12] B. V. DERYAGIN, N. V. CHURAEV e I. G. ERSHOVA, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *182*, 368 (1968).
- [13] B. V. DERYAGIN, E. M. ZORIN e N. V. CHURAEV, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *182*, 811 (1968).

- [14] B. V. DERYAGIN e N. N. FEDYAGIN, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», 182, 1300 (1968).
- [15] W. RAU, «Schr. dt. Akad. Luft Forsch», 8, 65 (1944).
- [16] E. WILLIS, G. R. RENNIE, C. SMART e B. A. PETHICA, «Nature», 222, 159 (1969).
- [17] L. J. BELLAMY, A. R. OSBORN, E. R. LIPPINCOTT e A. R. BANDY, «Chem. and Ind.», 686 (1969).
- [18] E. R. LIPPINCOTT, R. R. STROMBERG, W. H. GRANT, e G. L. CESSAC, «Science», 164, 1482 (1969).
- [19] G. B. BONINO, «Boll. Sci. Fac. Chim. Ind., Bologna», 13 (1955).
- [20] A. BERTOLUZZA, «Rend. Accad. Naz. XL», XII (1961).
- [21] A. BERTOLUZZA, *Moderne concezioni sulla struttura dell'acqua liquida e delle soluzioni acquose di soluti polari e apolari*. Congresso Nazionale «Acqua e Acque», Salsomaggiore, Nov. 1969, in corso di stampa.
- [22] Vedasi le numerose pubblicazioni del Centro Studi di Chimica Applicata del CNR Genova, sull'argomento.
- [23] C. A. COULSON e U. DANIELSSON, «Arkiv Fysik», 8, 239 (1954); idem, 8, 245 (1954).
- [24] H. S. FRANK e W. Y. WEN, «Discuss. Faraday Soc.», 24, 133 (1957).
- [25] C. A. COULSON e D. EINSENBURG, «Proc. Royal Soc. (Londra)», A 291, 454 (1966).
- [26] D. EINSENBURG e W. KAUFMANN, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, Londra 1969.
- [27] S. W. PETERSON e H. A. LEVY, «J. Chem. Phys.», 29, 948 (1958).
- [28] R. D. ELLISON e H. A. LEVY, «Acta Cryst.», 19, 260 (1965).
- [29] G. E. BACON e N. A. CURRY, «Acta Cryst.», 9, 82 (1956).
- [30] W. C. HAMILTON e J. A. IBERS, «Acta Cryst.», 16, 1209 (1963).
- [31] J. C. SPEAKMAN e H. H. MILLS, «J. Chem. Soc.», 1164 (1961).
- [32] L. GOLIC e J. C. SPEAKMAN, «J. Chem. Soc.», 2530 (1965).
- [33] L. MANOJLOVIC e J. C. SPEAKMAN, «Acta Cryst.», 24, 323 (1968).
- [34] H. H. MILLS e J. C. SPEAKMAN, «J. Chem. Soc.», 4355 (1963).
- [35] L. MANOJLOVIC, «Acta Cryst.», 24, 326 (1968).
- [36] L. MANOJLOVIC e J. C. SPEAKMAN, «J. Chem. Soc.», 971 (1967).
- [37] O. LUNDGREN e I. OLOVSSON, «Acta Cryst.», 23, 966 (1967).
- [38] J. O. LUNDGREN e I. OLOVSSON, «Acta Cryst.», 23, 971 (1967).
- [39] J. M. WILLIAMS, «Inorg. Nucl. Chem. Letters», 3, 297 (1967).
- [40] E. CLEMENTI e A. D. MCLEAN, «J. Chem. Phys.», 36, 745 (1962).
- [41] A. BERTOLUZZA, *Adsorbimento chimico e catalisi eterogenea. Stato di avanzamento teorico e sperimentale del problema*, «Rend. Accad. Naz. XL», (1969), in corso di stampa.
- [42] B. E. WARREN, «Z. Kristallogr.», 86, 349 (1933).
- [43] B. E. WARREN, H. KRUTTER e O. MORNINGSTAR, «J. Am. Ceram. Soc.», 19, 202 (1936).
- [44] G. HARTLIEF, «Z. Anorg. Chem.», 238, 353 (1938).
- [45] B. E. WARREN e J. BISCOE, «J. Am. Ceram. Soc.», 21, 49 (1938).
- [46] I. SIMON, «Phys. Rev.», 103, 1587 (1956).
- [47] J. ZARZYCKI, «Verres et Refr.», 11, 3 (1957).
- [48] R. J. BREEN, R. M. DELANEY, P. J. PERSIANI e A. H. WEBER, «Phys. Rev.», 105, 517 (1957).
- [49] R. M. DELANEY e A. D. WEBER, *Non-Crystalline Solids* (Ed. V. D. Frechette), p. 96 (1960); ed. Wiley, N. Y.
- [50] H. A. ROBINSON, «J. Phys. Chem. Solids», 26, 209 (1965).
- [51] E. H. HENNINGER, R. C. BUSCHERT e L. HEATON, «J. Phys. Chem. Solids», 28, 423 (1967).
- [52] J. BARRIOL, «J. Phys.», 1, 209 (1946).
- [53] N. A. SEVCHENCO e V. A. FLORINSKAIA, «Soviet Phys. Dokl.», 1, 508 (1956).
- [54] P. FLUBÄCHER, A. J. LEADBETTER, J. A. MORRISON e B. P. STOICHEFF, «J. Physics Chem. Solids», 12, 53 (1960).
- [55] P. H. GASKELL, «Trans. Faraday Soc.», 62, 1493 (1966); idem, 62, 1505 (1966).
- [56] H. R. PHILIPP, «Solid State Communication», 4, 73 (1966).

- [67] A. HADNI, J. CLAUDEL, X. GERBAUX, G. MORLOT e J. M. MURRIER, « Appl. Optics », 4, 487 (1965).
- [68] J. N. PLENDE, L. C. MANSUR, A. HADNI, F. BREHAT, P. HERRY, G. MORLOT, F. NAUDIN e P. STRIMER, « J. Phys. Chem. Solids », 28, 1859 (1967).
- [69] R. J. BELL, N. F. BIRD e P. DEAN, « Proc. Phys. Soc. », C2, 299 (1968).
- [70] D. L. EVANS e S. V. KING, « Nature », 212, 1353 (1966).
- [71] R. J. BELL e P. DEAN, « Nature », 212, 1354 (1966).
- [72] J. F. G. HIKS, « Proc. Nat. Ac. Sci. U. S. », 58, 436 (1967).
- [73] W. ZACHARIASEN, « J. Am. Chem. Soc. », 54, 3841 (1932).
- [74] P. DEAN, « Nature », 210, 257 (1966).
- [75] C. L. BABCOCK, S. W. BARBER e K. FAJANS, « Ind. Eng. Chem. », 46, 161 (1954).
- [76] O. W. FLÖRKE, « Ber. Deutsch. Keram. Gesell. », 32, 369 (1955).
- [77] E. MALLARD, « Bull. Soc. Franc. Mineral. », 13, 161 (1890).
- [78] A. LACROIX, *Mineral. de Madagascar*, Vol. I, p. 220 (1922).
- [79] L. RAY, *Am. Mineralogist*, 32, 643 (1947);
- [80] L. H. LITTLE, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, Londra 1966.
- [81] F. J. DONAHOE, « Nature », 224, 198 (1969).
- [82] J. D. BERNAL, P. BARNES, I. A. CHERRY e J. L. FINNEY e immediatamente dopo D. H. EVERETT, J. M. HAYNES, P. J. MC ELROY, « Nature », 224, 393, 354 (1969).
- [83] T. F. PAGE JR., R. J. JAKOBSEN e E. R. LIPPINCOTT, « Science », 167, 51 (1970).
- [84] R. W. BOLANDER, I. L. KASSNER JR. e J. T. ZUNG, « Nature », 221, 1233 (1969).
- [85] I. OLOVSSON, « J. Chem. Phys. », 49, 1063 (1968).
- [86] J. O. LUNDGREEN e I. OLOVSSON, « J. Chem. Phys. », 49, 1068 (1968).
- [87] Per un altro meccanismo di formazione dell'esamero vedasi anche la comunicazione di W. HERTL e M. L. HAIR, « Nature », 223, 1150 (1969).

Nota aggiunta alle bozze di stampa. – In sede di correzione di bozze desideriamo segnalare quattro indagini di carattere teorico apparse assai recentemente sul « Chem. Phys. Letters », riguardanti alcuni possibili modelli idealizzati di struttura dell'acqua anomala e il calcolo delle energie di interazione di piccoli raggruppamenti di molecole d'acqua. Di tali articoli siamo venuti a conoscenza a nostro lavoro ultimato; nel riportarne i riferimenti bibliografici segnaliamo l'indagine n. 89 che conferma quantitativamente alcune conclusioni da noi intuitivamente e più generalmente dedotte sul carattere cooperativo del legame a idrogeno nelle interazioni fra molecole d'acqua.

- [88] L. PEDERSEN, « Chem. Phys. Letters », 4, (5), 280 (15 Novembre 1969).
- [89] J. DEL BENE e J. A. POPLI, « Chem. Phys. Letters », 4, (7), 426 (15 Dicembre 1969).
- [90] D. HANKINS, J. W. MOSKOWITZ e F. H. STILLINGER, « Chem. Phys. Letters », 4, (9), 527 (15 Gennaio 1970).
- [91] A. AZMAN, J. KOLLER e D. HADZNI, « Chem. Phys. Letters », 5, (3), 157 (15 Marzo 1970).