
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, G.B. BONINO, ANTONIA
MORELLI BERTOLUZZA

Indagine spettrometrica ultrarossa di dischi di KBr ottenuti dal materiale fuso a contatto e fuori il contatto della fiamma metano-aria

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 49 (1970), n.1-2, p.
100–110.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_49_1-2_100_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. — *Indagine spettrometrica ultrarossa di dischi di KBr ottenuti dal materiale fuso a contatto e fuori il contatto della fiamma metano-aria* (*). Nota (**) di ALESSANDRO BERTOLUZZA, G. B. BONINO e ANTONIA MORELLI BERTOLUZZA, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The i.r. spectra of KBr disks are recorded on potassium bromide fused into and outside the contact of a methane-air flame.

In the first case more absorption i.r. bands have been observed and they have been attributed to CO , CO_3^{--} and HCO_3^{--} (unstable) adsorbed species.

A mechanism of CO_3^{--} ions formation is proposed and it contemplates a reaction between CO_2 of the flame and OH^- ions formed onto surface of the material fused into the contact of the flame.

Some considerations about anomalous surface properties of solids in relation to their treatment are put forth.

Il problema della formazione e struttura di materiali con proprietà anomale — in particolare l'acqua anomala o poliacqua o acqua polimerica — riveste attualmente un grande interesse nella letteratura scientifica [1-5, 53-67].

In una nostra precedente indagine [1] tale problema è stato inquadrato nelle sue linee generali ed è stato posto l'accento sull'effetto cooperativo dei legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ che caratterizzano la struttura dell'acqua anomala, e sull'effetto operato dalla superficie del solido (quarzo o vetro Pyrex) sui processi di orientazione e associazione delle molecole d'acqua adsorbite.

Desideriamo ora mettere in risalto sull'argomento un nuovo aspetto, che è comune alla formazione dei materiali anomali, cioè il fatto che essi si realizzano per adsorbimento di vapori su quarzo o vetro Pyrex fusi e tirati sotto forma di capillari sottili [6].

Ci si può chiedere se nel processo di fusione e nella successiva preparazione del solido adsorbente sotto forma di capillari sottili possano verificarsi dei fenomeni superficiali — come, ad esempio, una semplice contaminazione o anche la formazione di difetti [7-9] o di stati elettronici superficiali [10] che sono stati spettroscopicamente messi in evidenza nella preparazione di solidi catalitici quali ZnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, BeO e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — e se tali fenomeni possano contribuire alla formazione di materiali con proprietà anomale, o possano essere responsabili di quel comportamento (ultrarosso, Raman, di NMR, ecc.) attribuito all'acqua anomala [1-5, 53-67].

Per rispondere a questi interrogativi abbiamo in corso e in programma una serie di indagini sperimentali e teoriche riguardanti il quarzo e il vetro

(*) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche — contratto di Ricerca 69.00164-14.163 (a nome prof. G. B. Bonino).

(**) Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1970.

Pyrex; in questa Nota si riferirà su alcune indagini di spettrometria ultrarossa, preliminari e orientative, ma sempre inerenti all'argomento sopra esposto, riguardanti la fusione a contatto e fuori il contatto della fiamma metano-aria (soffieria) di un materiale (bromuro di potassio) che possiede un punto di fusione relativamente basso (728°C [11]), che è trasparente nell'ultravioletto tradizionale (a differenza del quarzo e vetro Pyrex che assorbono quasi totalmente da $\sim 8\mu$ in su) e quindi si presta ad essere esaminato sotto forma di disco pressato in quantità notevoli (dell'ordine di 1 g e più).

PARTE SPERIMENTALE

Campioni diversi di KBr ⁽¹⁾ (prodotti Erba RP, Erba RP-ACS e Merck per analisi) sono stati fusi direttamente al contatto della fiamma e fuori il contatto della stessa. Nel primo caso il campione è stato fuso in una capsula di porcellana e fatto da essa sgocciolare su capsula fredda tenendo le gocce fuse a contatto della fiamma. Nel secondo caso invece il materiale è stato fuso in crogiuolo, fuori del contatto diretto della fiamma, ed è stato raccolto, ancora allo stato fuso, su capsula fredda. In entrambi i casi il materiale risolidificato è stato subito macinato manualmente in mortaio e fatto vibrare meccanicamente in capsula d'agata per breve tempo, quindi compresso (0,6 g) sotto forma di disco trasparente (2 cm di diametro) a diverse pressioni, sotto vuoto, per 5 minuti.

Subito dopo veniva registrato lo spettro u.r. del disco fra 2 e 15μ e si eseguivano registrazioni successive finché continuavano ad osservarsi modificazioni nello spettro. A modificazioni ultimate si registrava lo spettro u.r. esteso da 2,5 a 25μ . Successivamente i dischi venivano riscaldati a 110°C per 30 minuti e quindi riesaminati all'ultravioletto fra 2,5 e 25μ . Gli spettri u.r. da 2 a 15μ sono stati registrati con uno spettrometro Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma; quello da 2,5 a 25μ con uno spettrometro Perkin-Elmer modello 221.

DISCUSSIONE

In fig. 1 *a* viene riportato fra 2 e 15μ un tipico spettro u.r. di un disco di KBr ottenuto dal materiale fuso fuori del contatto della fiamma e preparato secondo le indicazioni specificate nella didascalia della figura; in fig. 1 *b* viene riportato fra 2,5 e 25μ lo spettro u.r. registrato sullo stesso campione di fig. (1 *a*) a modificazioni spettroscopiche ultimate e dopo riscaldamento a 110°C per 30'. In fig. 2 *a* e 2 *b* vengono riportati, analogamente, gli spettri u.r. di un disco di KBr preparato secondo le stesse condizioni del campione di fig. 1 ma utilizzando il materiale fuso direttamente a contatto della fiamma.

(1) Le impurezze massime di composti azotati contenute nei tre campioni sono dell'ordine del 0,001%.

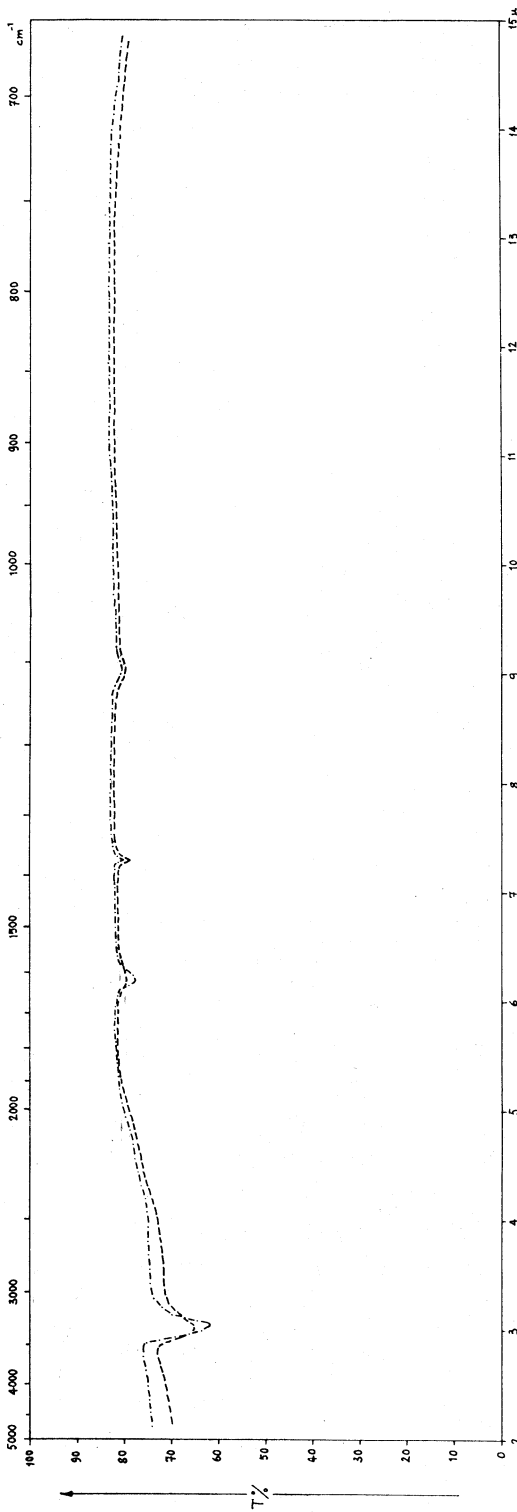


Fig. 1 a. - Spettri u.r. di KBr (disco) fuso fuori del contatto della fiamma. Macinazione manuale in mortaio per 3'; macinazione meccanica in vibratore per 5'; pressione esercitata sul disco 10.000 Kg/cm², per 5' sotto vuoto.

-----: Spettro iniziale; - - - - -: Spettro a modificazioni ultimate (dopo ~ 30'). (Gli spettri sono stati ottenuti con un tempo di registrazione di 0,3 min. per μ).

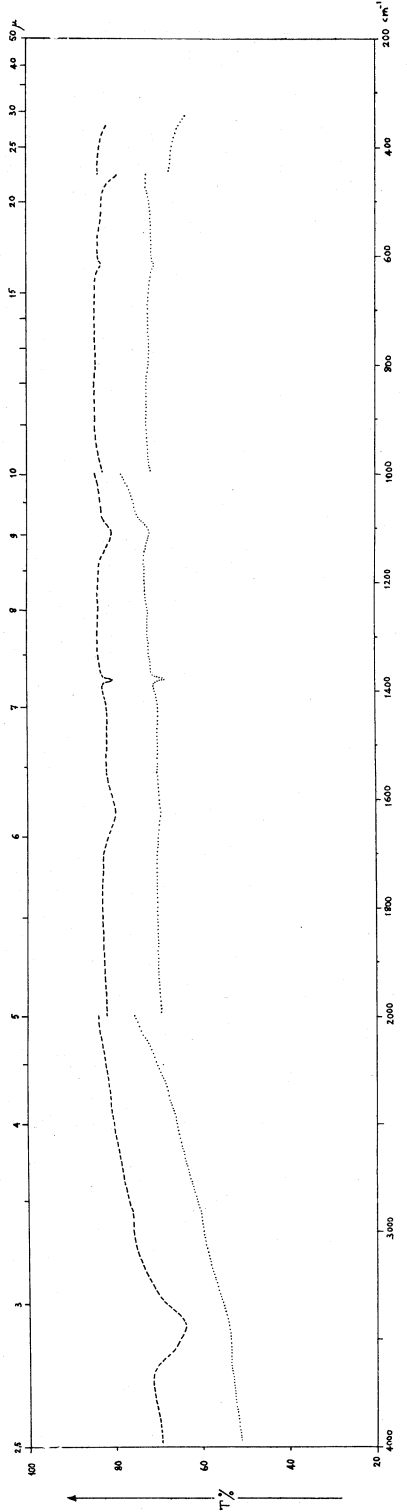


Fig. 1 b. - Spettri u.r. dello stesso campione (KBr) di fig. 1 a.

-----: Ripete spettro ----- di fig. 1 a (dopo ~ 30');: Dopo riscaldamento a 110°C per 30'.

Sussistono delle notevoli differenze fra gli spettri u.r. del materiale fuso fuori del contatto e a contatto della fiamma, che si riproducono regolarmente per ciascun materiale commerciale esaminato: tali differenze sono pressoché indipendenti dal grado di macinazione del materiale fuso e risolidificato e dalla pressione applicata nella formazione del disco, mentre variano sostanzialmente col tempo di contatto con la fiamma del materiale fuso.

Gli spettri u.r. di un disco di KBr ottenuto dal materiale fuso fuori del contatto della fiamma (fig. 1 *a* e 1 *b*) sono caratterizzati da un insieme di deboli bande a 3450, 1630, 1380, 1110 e 615 cm^{-1} . Si osserva inoltre una graduale modificazione degli spettri u.r. col tempo ($\sim 30'$, fig. 1 *a*), modificazione che avviene con diminuzione di intensità delle bande a 3450 e 1630 cm^{-1} e con una contemporanea diminuzione di trasparenza fra 2 e 5 μ .

Dopo riscaldamento del campione a 110°C per 30' (fig. 1 *b*) si osserva la totale scomparsa delle bande a 3450 e 1630 cm^{-1} , mentre le altre rimangono pressoché immutate.

Le bande a 3450 e 1630 cm^{-1} possono essere pertanto attribuite alle oscillazioni O—H « stretching » (3450 cm^{-1}) e OH₂ « bending » (1630 cm^{-1}) di molecole d'acqua adsorbite dal materiale durante la preparazione del disco. L'abbassamento di trasparenza tra 2 e 5 μ è probabilmente da riferire ad una diversa distribuzione delle dimensioni dei granuli nella pasticca non più soggetta a pressione; col tempo il disco diventa da perfettamente trasparente a parzialmente opaco.

L'attribuzione della debole banda a 1380 cm^{-1} e delle altre, pure deboli, a 1110 e 615 cm^{-1} dello spettro non è semplice; a questo riguardo si può osservare che molti Autori [12-14] riscontrarono, negli spettri u.r. di dischi di KBr (da usarsi come matrici nella spettrometria u.r. di solidi) preparati con campioni di diversa purezza e secondo modalità diverse, le bande dell'acqua e inoltre due deboli assorbimenti nell'intorno dei 1400 e 1100 cm^{-1} .

Tali assorbimenti sono orientativamente attribuiti a impurezza (in particolare la banda nell'intorno dei 1400 cm^{-1} a KNO₃) in quanto essi si osservano su dischi di KBr preparati da materiale del tipo « reagente chimico » e non su dischi dello stesso materiale di tipo « ottico ».

A questa interpretazione, comunemente accettata in spettrometria u.r. con fini analitici, si contrappone una interessante indagine di R.G. Milkey [15] il quale attribuisce le bande sopra dette ad una alterazione della struttura cristallina del KBr per effetto della macinazione; l'Autore osserva infatti una variazione delle intensità delle bande in funzione del grado di macinazione. È da notare però che sono noti in letteratura casi di marcate modificazioni delle intensità delle bande negli spettri u.r. di dischi costituiti da miscele sostanza-KBr variamente macinate [16-17].

Alcune nostre indagini preliminari - che qui non sono riportate - mostrerebbero che la variazione dell'intensità della banda a 1380 cm^{-1} non è sostanziale negli spettri di campioni di KBr pressati e preparati allo stesso modo ma diversamente macinati. Ci sembra invece di poter indicare - altre indagini sono in corso - una variazione dell'intensità della banda a 1380 cm^{-1}

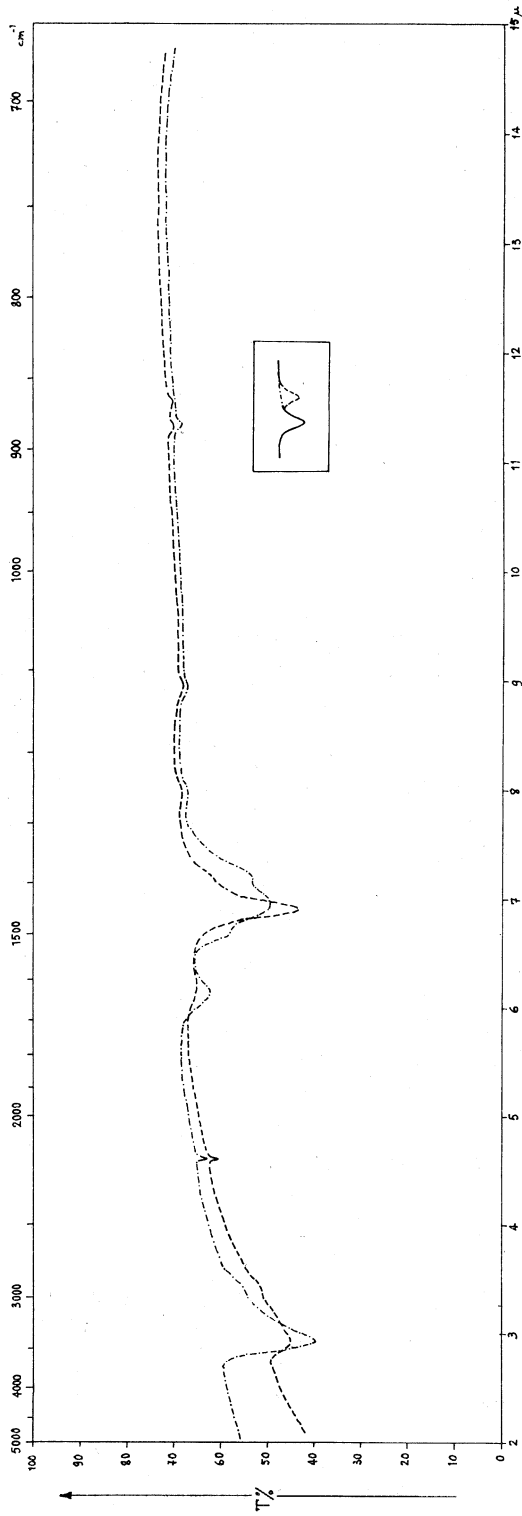


Fig. 2 a. - Spettri u.r. di KBr (disco) fuso a contatto della fiamma. Macinazione manuale in mortaio per 3'; macinazione meccanica in vibratore per 5'; pressione esercitata sul disco 10.000 Kg/cm² per 5' sotto vuoto.

-----: Spettro a modificazioni ultimate (dopo ~ 30'). (Gli spettri sono stati ottenuti in un tempo di registrazione di 0,3 min. per μ).
 (Le bande riportate nel riquadro si riferiscono ad una analoga esperienza eseguita su una maggior quantità di sostanza).

-----: Spettro iniziale;

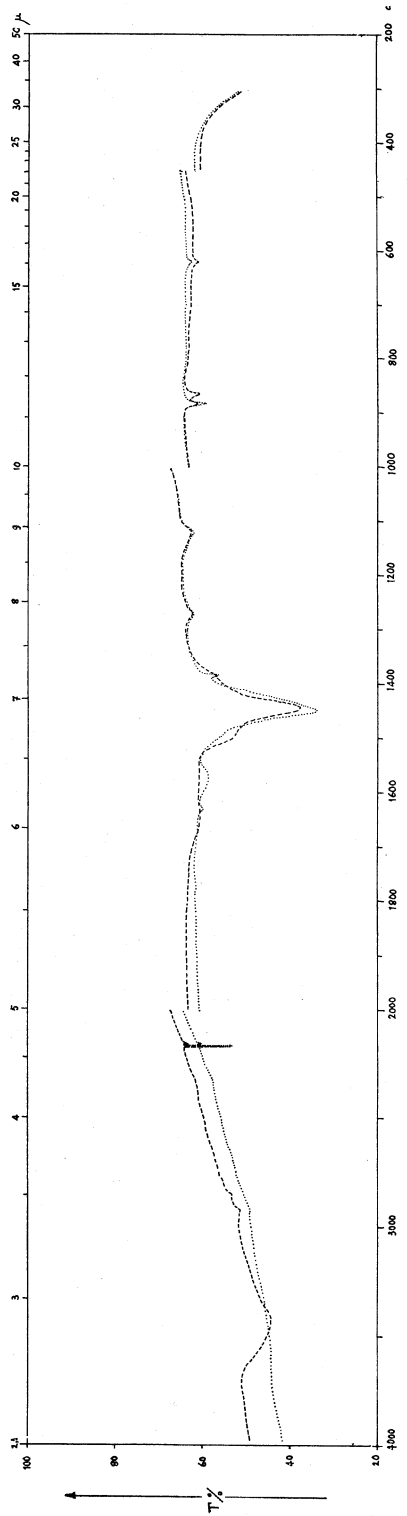


Fig. 2 b. - Spettri u.r. dello stesso campione (KBr) di fig. 2 a.

-----: Ripete spettro ----- di fig. 2 a (dopo ~ 30');
: Dopo riscaldamento a 110°C per 30'.

negli spettri di KBr trattati in modo diverso soltanto per quanto riguarda la fusione del materiale.

Una interpretazione del fenomeno è per ora prematura, tuttavia essa deve essere ricercata non solo nei riguardi di una impurezza eventualmente presente nel materiale usato, ma anche nei riguardi di una contaminazione per adsorbimento di vapori durante il processo di fusione e in relazione a fenomeni riguardanti i solidi e associati a « transizioni elettroniche di difetti » [7-9] o a « transizioni fra stati elettronici superficiali » [10] o anche ad una eventuale specie interstiziale [18].

Passando a considerare gli spettri u.r. di un disco di KBr ottenuto dal materiale fuso a contatto della fiamma (figg. 2 a e 2 b) si osservano assieme alle bande ora discusse (bande dell'acqua a 3450 e 1630 cm^{-1} , bande a 1380, 1110 e 615-620 cm^{-1}) dei nuovi e più intensi assorbimenti nell'intorno dei 2000, 1500 e dei 900 cm^{-1} . Altre più deboli bande sono presenti a $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ e a 1270 cm^{-1} .

Nell'intorno dei 2000 cm^{-1} è presente negli spettri u.r. una banda debole e netta a 2162 cm^{-1} , accompagnata da una componente molto più debole a 2158 cm^{-1} (fig. 2 b); l'intensità di questa banda non varia né col tempo né per effetto della temperatura, mentre aumenta notevolmente al crescere del tempo di contatto alla fiamma del materiale fuso (2).

Recentemente alcuni Autori [19] hanno osservato, negli spettri u.r. di CO adsorbito a bassa temperatura su un film di KBr, due analoghi assorbimento: a 2172 cm^{-1} e a 2152 (molto più debole) cm^{-1} . Il primo assorbimento appare più pronunciato per desorbimento ed è stato attribuito a CO adsorbito su siti più energetici dell'alogenuro.

Bande in questa zona sono anche state riscontrate nel caso di CO adsorbito su CuO (2173 cm^{-1}) [20], Co (2179 cm^{-1}) [20] e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2200 cm^{-1}) [21], e sono state attribuite alla specie ionica CO^+ adsorbita. Analogamente CO supposto adsorbito in forma molecolare su Fe [22], NiO [23] e su ZnO [24] origina una banda in u.r. rispettivamente a 2165, 2175-2190 e 2174 cm^{-1} . Diventa pertanto complessa una assegnazione, anche orientativa, delle bande osservate nei nostri spettri nell'intorno dei 2000 cm^{-1} ; come prima ipotesi si potrebbe assegnare la banda a più alta frequenza allo ione CO^+ adsorbito e quella che compare meno intensa a più bassa frequenza alla specie molecolare CO adsorbita [25].

Molto più complessa risulta l'interpretazione degli assorbimenti nell'intorno dei 1500 e dei 900 cm^{-1} .

All'atto della preparazione del disco di KBr si osserva negli spettri u.r. (fig. 2 a) un intenso e complesso assorbimento con massimo principale a 1440 cm^{-1} e con un largo flesso a $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$; questo assorbimento è accompagnato da due deboli bande a 880 e 860 cm^{-1} . Col tempo (~ 30 minuti;

(2) Nello spettro u.r. di un campione di KBr fuso e tenuto a contatto della fiamma per un tempo prolungato si osserva la comparsa anche di alcune deboli ma nette bande a 1290, 1200 e 630-620 cm^{-1} .

figg. 2 *a* e 2 *b*) il largo flessò a $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ diminuisce gradualmente di intensità, mentre la banda a 1440 cm^{-1} aumenta di intensità (3).

Inoltre si osserva la graduale comparsa di un flessò a $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ e il contemporaneo aumento dell'intensità della banda a 860 cm^{-1} (vedasi riquadro di fig. 2 *a*): ambedue le bande scompaiono poi per riscaldamento (fig. 2 *b*) mentre quelle a 1440 e 880 cm^{-1} si intensificano.

Dopo riscaldamento compare nello spettro (fig. 2 *b*) anche una debole banda a circa $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ (che non è accompagnata da alcun assorbimento nella zona dei 900 cm^{-1}) di non facile attribuzione.

Questo comportamento spettroscopico suggerisce che gli assorbimenti a 1440 e 880 cm^{-1} debbono avere una origine comune e così pure quelli a ~ 1500 e 860 cm^{-1} .

La coppia di bande a 1440 cm^{-1} - 880 cm^{-1} è quasi certamente dovuta alla formazione di ioni carbonato CO_3^{--} (Tabella I).

TABELLA I.
Bande di assorbimento dello ione CO_3^{--} .

Sistema	« Stretching » antisim.	deformaz. fuori del piano	deformaz. nel piano	Rif.
K_2CO_3 (dispersione in KCl)	$\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$	880 cm^{-1}		[26]
K_2CO_3 (emulsione Nujol)	~ 1410	$880,855$	$691,685 \text{ cm}^{-1}$	[26]
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (emulsione Nujol)	$1464,1379$	$884,850$	$705,673$	[26]
$2 \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (emulsione Nujol)	$1464,1379$	$867,850$	686	[26]
CO_2 ads su ZnO	1430 cm^{-1}			[24]
CO ads. su NiO/ Al_2O_3	1450			[23]
CO_2, CO ads. su $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1430			[21]
CO_2 ads. su ZnO	1430			[7]
CO_2 ads. su BeO	1440			[9]

La coppia di bande a 1500 cm^{-1} - 860 cm^{-1} non è invece propria di alcuna specie che si possa riferire agli spettri dei composti noti di potassio o di sodio nel sistema $\text{Alc}^+/\text{CO}_3^{--}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$, includendo anche il sesquicarbonato $\text{Alc}_2\text{CO}_3 \cdot \text{AlcHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [26-29]; orientativamente pensiamo si possa attribuire (assieme ad una probabile componente della banda a 1440 cm^{-1}) a ioni CO_3^{--} soggetti ad un diverso campo di forze.

Il largo flessò che si forma inizialmente nello spettro u.r. del disco, a 1380 cm^{-1} , non è di facile attribuzione.

In riferimento alla Tabella I, si potrebbe pensare di attribuire questo assorbimento, assieme alla banda a 860 cm^{-1} (e ad una componente della

(3) Diventa così visibile negli spettri u.r. la banda debole ma netta a 1380 cm^{-1} di cui si è già detto nella discussione dello spettro u.r. di un disco di KBr ottenuto dal materiale fuso fuori del contatto della fiamma.

banda a 1440 cm^{-1}) allo ione CO_3^{--} idratato. Questa interpretazione non si accorda però con il fatto che la banda a 1380 cm^{-1} deve avere una diversa origine da quella a 860 cm^{-1} , mostrando nel tempo gli spettri u.r. un abbassamento dell'intensità della prima banda (1380 cm^{-1}) e un aumento della intensità della seconda (860 cm^{-1}).

Significativa ai fini di una prima orientativa attribuzione della banda a 1380 cm^{-1} - altre indagini sono in corso - potrebbe essere l'osservazione spettroscopica fatta da parecchi Autori [30, 25] sulla presenza di una coppia di bande a ~ 1640 e $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, negli spettri u.r. di CO_2 adsorbita su ossidi metallici. Tali bande sono state inizialmente attribuite da R. P. Eischen e W. A. Pliskin [30] alle oscillazioni stretching rispettivamente antisimmetrica e simmetrica dei legami carbonio-ossigeno del gruppo CO_2^- nel composto superficiale $\text{X}-\text{O}-\text{CO}_2^-$, dove X rappresenta l'elemento metallico.

Più recentemente L. H. Little e C. H. Amberg [21, 25] considerarono che le bande in questione potrebbero essere meglio attribuite alle stesse oscillazioni, ma dello ione $\text{H}-\text{O}-\text{CO}_2^-$ che si può formare per adsorbimento della CO_2 su gruppi ossidrilici della superficie dell'ossido metallico.

In analogia a questa attribuzione si potrebbe allora riferire la nostra banda a 1380 cm^{-1} (e una componente dell'assorbimento a 1630 cm^{-1} - dove cade anche una banda dell'acqua adsorbita - e anche l'assorbimento a $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) allo ione $[\text{HO}:\text{CO}_2]^-$ (4) che si può supporre si formi per reazione fra CO_2 e H_2O adsorbite su KBr nelle nostre condizioni di esperienza (5).

Pertanto la graduale diminuzione nel tempo della intensità della banda a 1380 cm^{-1} (fig. 2 a) e la sua totale scomparsa per riscaldamento del campione a 110°C (fig. 2 b) sta ad indicare il carattere labile dello ione $[\text{HO}:\text{CO}_2]^-$; gli spettri u.r. evidenziano inoltre, come si è già detto poco sopra la trasformazione rapida di questo ione in ione CO_3^{--} .

Riguardo alla formazione degli ioni $[\text{HO}:\text{CO}_2]^-$ e CO_3^{--} per probabile adsorbimento di CO_2 e H_2O (prodotti di combustione della fiamma) su KBr non abbiamo riscontrato in letteratura alcuna segnalazione.

Una recente indagine spettroscopica u.r. [34] metterebbe in evidenza il carattere assai debole della interazione $\text{KBr}\cdot\text{CO}_2$, in quanto la CO_2 si adsorbe a bassa temperatura su films evaporati di alogenuri alcalini subendo deboli perturbazioni molecolari, in accordo alla piccola energia di interazione

(4) Merita osservare che la struttura della specie $[\text{HO}:\text{CO}_2]^-$ può essere intuitivamente rappresentata dalla risonanza fra la struttura di non legame covalente $[\text{HO}^-:\dots\text{CO}_2]$ e quella covalente di trasferimento di carica $[\text{HO}-\text{CO}_2^-]$; le oscillazioni molecolari dello ione $[\text{HO}:\text{CO}_2]^-$ non devono pertanto necessariamente corrispondere a quelle dello ione bicarbonato in KHCO_3 [29] (che forma associazioni dimere [31]), né a quelle dello stesso ione in NaHCO_3 [29] (che forma associazioni in catene infinite [32]), né a quelle del supposto ione monomero [33].

(5) Anche la debole banda a 1380 cm^{-1} di cui si è detto nella discussione degli spettri u.r. di dischi di KBr ottenuto per fusione del materiale fuori del contatto della fiamma (e che è pure presente nello spettro di fig. 2 b) potrebbe avere la stessa origine, cioè essere attribuita a piccole quantità della specie $[\text{HO}:\text{CO}_2]^-$ « intrappolata » nella matrice di KBr.

adsorbente-adsorbato (il calore di adsorbimento di CO_2 su NaCl è di 6000 cal/mole [35]).

Maggiori interazioni sono state riscontrate invece fra i cristalli degli alogenuri alcalini e H_2O , specie alla fusione dell'alogenuro alcalino in presenza di vapor acqueo atmosferico [36].

Una banda di assorbimento, a $215 \text{ m}\mu$, è stata riscontrata negli spettri ultravioletti di un cristallo di KBr fatto accrescere dal materiale fuso: essa è stata attribuita a ioni OH^- che si formano per reazione di idrolisi $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{OH}^-$ fra l'alogenuro alcalino allo stato fuso con una piccola quantità d'acqua presente nel materiale di partenza [37].

La presenza di ioni OH^- nei cristalli di alogenuri alcalini è stata messa in evidenza per la prima volta da C. R. Johnson [38] da misure di alcalinità di NaCl fuso all'aria, ed è stata definitivamente confermata da misure di proprietà ottiche di cristalli di alogenuri alcalini nell'ultravioletto [37, 39] e nell'ultravioletto (6) [40-42], da misure di luminescenza [43-44], di radiochimica (su cristalli di NaCl contenenti ^{36}Cl) [45], di proprietà elettriche [46-49] e di proprietà meccaniche [45].

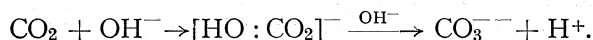
In particolare è stato osservato che la fusione di alogenuri alcalini in presenza di vapor acqueo atmosferico comporta una maggior concentrazione di ioni OH^- e che la reazione di idrolisi sopra scritta si può far retrocedere scaldando il cristallo in presenza di HCl gassoso [36]. Interessante è anche l'osservazione di L. H. Barr e Coll. [45] sulla costante di equilibrio della reazione di idrolisi relativa al riscaldamento di cristalli di NaCl in presenza di vapore atmosferico: essa sembrerebbe essere molto maggiore di quella (10^{-23} a 500°C) predetta dalla termodinamica.

Sulla scorta di queste considerazioni si può allora avanzare l'ipotesi di un adsorbimento superficiale sotto forma di ioni OH^- dell'acqua - in parte contenuta nel materiale di partenza, in parte fornita dai prodotti di combustione della fiamma - su KBr fuso a contatto della fiamma.

Con tali ioni superficiali potrebbe a sua volta interagire la CO_2 che si forma dalla combustione e formare gli ioni $[\text{HO}:\text{CO}_2]^-$ che abbiamo potuto evidenziare dagli spettri, come poco sopra è stato detto.

Tali ioni si trasformerebbero - e tanto più facilmente a caldo - in ioni CO_3^{--} , secondo una reazione di decomposizione favorita dalla presenza di eventuali ioni OH^- sulla superficie dei granuli.

In prima ipotesi il meccanismo di reazione potrebbe essere il seguente:



Questa ipotesi troverebbe una conferma sperimentale anche nei risultati di una recente indagine spettroscopica u.r. di R. A. Durie e J. W. Wilne [50] i quali hanno riscontrato la presenza di ioni CO_3^{--} nei prodotti di combustione della fiamma propano-aria (alla quale sia stato addizionato sodio

(6) Nello spettro u.r. tradizionale l'assorbimento dello ione OH^- è stato localizzato a 3168 cm^{-1} su cristallo di KBr impuro di ioni OH^- , soltanto a temperature bassissime [40].

metallico, o carbonato sodico o ossalato sodico) raccolti su di una sonda metallica raffreddata e esaminati sull'ultravioletto in dispersione di KCl.

La presenza di ioni CO_3^- e di eventuali ioni OH^- in superficie dell'alogeno alcalino che è stato fuso a contatto della fiamma può allora essere all'origine di proprietà superficiali (compresi i difetti reticolari associabili alla incorporazione sostituzionale degli ioni nel reticolo) che non sono proprie della composizione e struttura superficiale del materiale puro, supposto ideale.

Si possono pertanto venire a formare stati elettronici superficiali diversi da quelli del solido ionico ideale [51-52] e sono questi stati elettronici che caratterizzano le proprietà superficiali del materiale.

In tal senso potrebbe trovare una spiegazione la grande reattività che R. A. Durie e J. W. Wilne [50] hanno riscontrato per il carbonato sodico anidro formatosi come deposito bianco su una sonda metallica raffreddata e posta in una fiamma contenente sodio aggiunto come sodio vapore, sodio carbonato o sodio ossalato: esso si trasforma in modo « anomalo » dapprima in carbonato idrato e quindi in sesquicarbonato, in presenza di vapor acqueo e CO_2 atmosferici.

Abbiamo sull'argomento in corso e in programma altre ricerche sulle quali ci proponiamo di riferire quanto prima.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna, per l'ospitalità loro concessa e per l'utilizzazione delle apparecchiature relative a parte delle misure riportate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, *Considerazioni preliminari sulla struttura dell'acqua anomala o polimerica*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 48, 427 (1970); vedasi bibliografia qui riportata.
- [2] G. A. PETSKO, « Science », 167, 171 (1970).
- [3] G. A. CASTELLION, « Science », 167, 965 (1970).
- [4] B. V. DERJAGIN, B. V. ZHELEZNYI, J. I. RABINOVICH, V. KH. SIMONOVA, M. V. TALEV e N. V. CHURAEV, « Dokl. Akad. Nauk SSSR », 190, 372 (1970).
- [5] M. AGENO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 47, 174 (1969).
- [6] Per una descrizione dettagliata della tecnica usata per lavorare il quarzo fuso vedasi: J. STRONG, *Procedimenti di fisica sperimentale*, Ed. Scientifiche Sansoni, Firenze 1948.
- [7] S. MATSUSHITA e T. NAKATA, « J. Chem. Phys. », 32, 982 (1960).
- [8] L. H. LITTLE e C. H. AMBERG, « Can. J. Chem. », 40, 1997 (1962).
- [9] W. I. STUART e T. L. WHATELEY, « Trans. Faraday Soc. », 61, 2763 (1965).
- [10] G. BLYHOLDER e A. E. RICHARDSON, « J. Phys. Chem. », 68, 3882 (1964).
- [11] M. CANNON SNEED e R. C. BRASTED, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. VI, Van Nostrand, New York 1957.
- [12] D. N. INGBRIGTSON e A. LEE SMITH, « Anal. Chem. », 26, 1765 (1954).
- [13] R. KOPFF, R. RUEFF e H. BENOIT, « Bull. Soc. Chim. France », 1964 (1960).
- [14] H. VON DIETRICH, « Z. f. Naturforschung », 11 b, 175 (1956).
- [15] R. G. MILKEY, « Anal. Chem. », 12, 1931 (1958).
- [16] H. H. HAUSDORFF, « Applied Spectroscopy », 8, 131 (1954).
- [17] R. G. WHITE, *Handbook of Industrial Infrared Analysis*, Plenum Press, New York 1964.
- [18] W. BEALL FOWLER, *Physics of Color Centers*, Academic Press, New York 1968.
- [19] R. GEVIRZMANN, Y. KOZIROVSKI e M. FOLMAN, « Trans. Faraday Soc. », 45, 2212 (1969).

- [20] R. A. GARDNER e R. H. PETRUCCI, « J. Am. Chem. Soc. », 82, 5051 (1960).
[21] L. H. LITTLE e C. H. AMBERG, « Can. J. Chem. », 40, 1997 (1962).
[22] G. BLYHOLFER e L. D. NEFF, « J. Chem. Phys. », 36, 3503 (1962).
[23] C. E. O' NEILL e D. J. C. YATES, « Spectrochim. Acta », 17, 953 (1961).
[24] J. H. TAYLOR e C. H. AMBERG, « Can. J. Chem. », 39, 535 (1961).
[25] L. H. LITTLE, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, Londra 1966.
[26] J. H. SCHUTTE e K. BUIJS, « Spectrochim. Acta », 17, 921 (1961).
[27] K. BUIJS e C. J. H. BUIJS, « Spectrochim. Acta », 17, 917 (1961).
[28] K. BUIJS e C. J. H. SCHUTTE, « Spectrochim. Acta », 17, 927 (1961).
[29] A. NOVAK, P. SAUMAGNE e L. D. C. BOK, « J. Chim. Phys. », 60, 1385 (1963).
[30] R. P. EISCHENS e W. H. PLISKIN, *Adv. in Catalysis*, vol. IX, Accademic Press, New York 1957, pag. 662.
[31] I. NITTA, Y. TOMIIE e C. H. KOO, « Acta Cryst. », 5, 292 (1952).
[32] R. L. SASS e R. F. SCHEURMAN, « Acta Cryst. », 15, 77 (1962).
[33] D. L. BERNITT, K. O. HARTMANN e I. C. HISATSUNE, « J. Chem. Phys. », 42, 3553 (1965).
[34] Y. KOZIROVSKY e M. FOLMAN, « Trans. Faraday Soc. », 42, 1431 (1966).
[35] HAYAKAWA, « Bull. Chem. Soc. Japan », 30, 326, 332 (1957).
[36] D. A. OTTERSON, « J. Chem. Phys. », 33, 227 (1960).
[37] J. ROLFE, « Phys. Rev. Letters », 1, 56 (1958).
[38] C. R. JOHNSON, « J. Chem. Phys. », 39, 791 (1935).
[39] H. W. EITZEL e D. A. PATTERSON, « Phys. Rev. », 112 (1958).
[40] B. WEDDING e M. V. KLEIN, « Bull. Am. Phys. Soc. », 11, 228 (1966).
[41] D. R. BOSONMORTH, « Solid State Comun. », 7, 681 (1967).
[42] C. K. CHAU, M. V. KLEIN e B. WEDDING, « Phys. Rev. Letters », 17, 521 (1966).
[43] D. A. PATTERSON e M. N. KABER, « Solid State Comun. », 3, 75 (1965).
[44] H. KÖSTLIN, « Solid State Comunic. », 3, 81 (1965).
[45] W. BARR, F. P. KOFFYBERG e J. A. MORRISON, « J. Appl. Phys. », 33, 225 (1962).
[46] M. V. KLEIN, « Phys. Rev. », 122, 1393 (1961).
[47] U. KUHN e F. LÜTY, « Solid State Comunic. », 2, 281 (1964); 4, 31 (1965).
[48] I. SEPHERD e G. FEHER, « Phys. Rev. Letters », 15, 194 (1965).
[49] J. H. BRAUMONT e P. W. H. JACOBS, « Phys. Status Solidi », 17, K45 (1966).
[50] R. A. DURIE e J. W. WILNE, « Spectrochim. Acta », 23A, 2885 (1967).
[51] J. D. LEVINE e P. MARK, « Phys. Rev. », 144, 751 (1966).
[52] P. MARK, « J. Phys. Chem. Solids », 29, 689 (1968).

Nota aggiunta alle bozze di stampa. In sede di correzione di bozze desideriamo segnalare alcune recentissime indagini sul problema dell'acqua anomala:

- [53] T. F. PAGE JR., R. J. JAKOBSEN e E. R. LIPPINCOTT, « Science », 167, 51 (1970).
[54] G. A. PETSKE, « Science », 167, 171 (1970).
[55] G. A. CASTELLION, D. G. GRABAR, J. HESSION e H. BURKHARD, « Science », 167, 865 (1970).
[56] L. C. ALLEN e P. A. KOLLMAN, « Science », 167, 1443 (1970).
[57] D. L. ROUSSEAU e S. P. S. PORTO, « Science » 167, 1715 (1970).
[58] J. W. LINNETT, « Science », 167, 1719 (1970).
[59] S. L. KURTIN, C. A. MEAD, W. A. MUELLER, B. C. KURTIN e E. D. WOLF, « Science », 167, 1720 (1970).
[60] A. G. LEIGA, D. W. VANCE e A. T. WARD, « Science », 168, 114 (1970).
[61] R. A. HORNE, « Science », 168, 151 (1970).
[62] R. P. MESSMER, « Science », 168, 479 (1970).
[63] C. T. O'KONSKI, « Science », 168, 1089 (1970).
[64] J. H. HILDEBRAND, « Science », 168, 1397 (1970).
[65] S. W. RABIDEAU e A. E. FLORIN, « Science », 169, 48 (1970).
[66] R. H. WENTORF JR., « Science », 169, 175 (1970).
[67] M. T. SHAW, « Science », 169, 705 (1970).