
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA
MORELLI BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO

**Indagine vibrazionale Raman e ultrarossa di vetri
polifosfati sodici: sale di Graham e vetri oligofosfati**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.6, p. 944–956.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_6_944_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 vibrazionale Raman e ultrarossa di vetri polifosfati sodici: sale di Graham e vetri oligofosfati.* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), MARIA ANTONIETTA MORELLI BERTOLUZZA (**), e CONCEZIO FAGNANO (***), presentata (***) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Raman Laser and I.R. spectra of vitreous $(\text{NaPO}_3)_x$ (Graham's salt), crystalline $(\text{NaPO}_3)_x$ (Maddrell's salt), crystalline sodium trimetaphosphate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ and vitreous sodium oligophosphates with molar ratios $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ between 1 and 1.625 are here reported.

By comparison of Graham's salt spectra with those of Maddrell's salt and trimetaphosphate, it is possible to confirm, for Graham's salt, the polyphosphatic linear chain structure.

Evidence is shown for the analogy between the I.R. and Raman spectra of vitreous $(\text{NaPO}_3)_x$ and crystalline $(\text{RbPO}_3)_x$.

An increase of the molar ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ in the vitreous oligophosphates causes a demolition of the polyphosphatic chain which is shown in I.R. and Raman spectra when the $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio is ≥ 1.250 .

Fra i vetri polifosfati, il sale di Graham - o polifosfato sodico vetroso $(\text{NaPO}_3)_x$ - e i vetri oligofosfati di composizione $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (con $x > 1$) costituiscono una classe di materiali vetrosi particolarmente interessanti.

Questi vetri sono supposti costituiti da catene polifosfatiche lineari, la cui lunghezza dipende dal rapporto molare $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ [1], e mostrano allo stato fuso [2], o in presenza di ossidi di elementi di transizione (ad esempio V_2O_5 [3, 4]) proprietà di semiconduttori (1). Inoltre possono essere tirati, alla fusione, in fibre sottili che presentano particolari proprietà chimico-fisiche (1).

Il sale di Graham è stato sufficientemente studiato in letteratura, conoscendosi uno studio preliminare roentgenografico [6], diversi spettri u.r. [7-9] (per lo più limitati alla regione dell'u.r. tradizionale compresa fra 2 e 15 μ , che non è sufficiente ai fini di una indagine vibrazionale strutturale) e scarsi spettri Raman [8, 10] (ottenuti però con sorgenti eccitatrici a vapori di mercurio e riferentesi al sale fuso [8] o in soluzione [10]).

Per quanto riguarda i vetri oligofosfati, invece, nessuna indagine strutturale - di raggi X o di spettroscopia vibrazionale Raman o u.r. - ci risulta sia stata eseguita prima d'ora. Si conoscono soltanto studi di precipitazione frazionata su soluzioni dei vetri [1] che offrono una prima indiretta informazione sulla struttura di questi materiali.

In questa Nota si discuteranno, in particolare, gli spettri Raman Laser e u.r. dei vetri polifosfati sodici costituiti dal sale di Graham e dai vetri oligo-

(*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, CNR, Genova.

(**) Centro di Studio sulla Spettroscopia Raman, Bologna.

(***) Nella seduta del 19 giugno 1973.

(1) Abbiamo in corso su questo argomento una indagine vibrazionale Raman e u.r.

fosfati, con l'intento di portare un contributo di natura spettroscopica vibrazionale alla loro conoscenza. Nello stesso tempo questo lavoro costituisce la parte preliminare allo studio, che è ora in corso, sui vetri polifosfati sodici con proprietà particolari, cioè i vetri polifosfatici semiconduttori contenenti ossidi di elementi di transizione, e i vetri polifosfatici sodici tirati sotto forma di fibre sottili.

PARTE SPERIMENTALE

Il polifosfato sodico vetroso $(\text{NaPO}_3)_x$ è stato preparato come dalla letteratura [11] per fusione in crogiuolo di platino, in muffola, di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (prodotto Baker) tenendolo a 1000 °C per 3 h. Il fuso veniva quindi rapidamente raffreddato colandolo in uno stampo di rame di forma tale da ottenere un campione di dimensioni opportune per la registrazione degli spettri Raman.

Vetri oligofosfati di sodio sono stati a loro volta ottenuti [12] con rapporti molarli $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ varianti da 1,000 a 1,625 per fusione in crogiuolo di platino, in muffola, a 1000 °C per 3 h, di miscugli di polveri di trimetafosfato sodico anidro (ottenuto per disidratazione a 520 °C per parecchie ore di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11]) e pirofosfato sodico $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (ottenuto per disidratazione a 500 °C di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); il fuso veniva quindi rapidamente raffreddato come sopra detto per il sale di Graham.

La composizione chimica di alcuni vetri è stata controllata determinando, sulle loro soluzioni in acido nitrico, il sodio con un fotometro a fiamma e il fosforo mediante titolazione potenziometrica con elettrodo a vetro [13].

Su tutti i campioni di vetri preparati sono stati registrati gli spettri u.r. con la tecnica dell'emulsione di Nujol, utilizzando uno spettrometro ultrarosso Leitz a doppio raggio tra 2 e 33 μ e uno spettrometro ultrarosso Perkin-Elmer 225 per una estensione delle misure nell'ultrarosso lontano fino a $\sim 50 \mu$.

Per quanto riguarda gli spettri Raman, essi sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro Cary 81 con sorgente eccitatrice Laser a ioni Ar^+ .

DISCUSSIONE

Misure di diffusione [14] e di ultracentrifuga [15] rivelarono per prime che il polifosfato sodico vetroso $(\text{NaPO}_3)_x$ - meglio noto come sale di Graham - risulta costituito da catene polifosfatiche lineari, di alto peso molecolare, di formula



Questa ipotesi trovò una prima conferma nell'analogia fra le proprietà del sale di Graham e quelle del sale di Maddrell in soluzione [16,17] (del sale di Maddrell era nota da misure di raggi X la struttura polifosfatica a catena lineare [18]), e, in tempi più recenti, da misure di raggi X [6].

Anche l'indagine vibrazionale u.r. e Raman di W. Bues e H.W. Gehrke [8], che è la più completa sull'argomento in letteratura, è a sostegno di questa ipotesi, trovando gli Autori sopra citati fra lo spettro u.r. del sale di Graham e quello Raman di NaPO_3 fuso una più stretta analogia con lo spettro u.r. del sale sodico di Kurrol (polifosfato cristallino a catena lineare) rispetto allo spettro u.r. del trimetafosfato sodico $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (polifosfato a catena ciclica contenente unità esatomiche $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$). L'indagine di questi Autori è però limitata dal fatto che le loro misure Raman (ottenute con una sorgente eccitatrice a vapori di Hg) si riferiscono soltanto a NaPO_3 fuso (a 630°C), mentre quelle ultrasuone (eseguite sul sale di Graham, sul sale di Kurrol e sul trimetafosfato sodico) sono limitate alla regione dell'u.r. tradizionale che si estende soltanto fino a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$.

Al fine di portare un nuovo contributo di natura spettroscopica vibrazionale alla struttura del sale di Graham, abbiamo esteso questa indagine di confronto, registrando gli spettri Raman (ottenuti con una sorgente eccitatrice Laser) del sale di Graham, del sale di Maddrell (NaPO_3)_x⁽²⁾ (polifosfato sodico cristallino a catena lineare, polimorfo del sale di Kurrol) e del trimetafosfato sodico cristallino $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ⁽³⁾, e abbiamo esteso l'indagine ultrarossa nell'u.r. lontano, cioè fino a $\sim 200\text{ cm}^{-1}$.

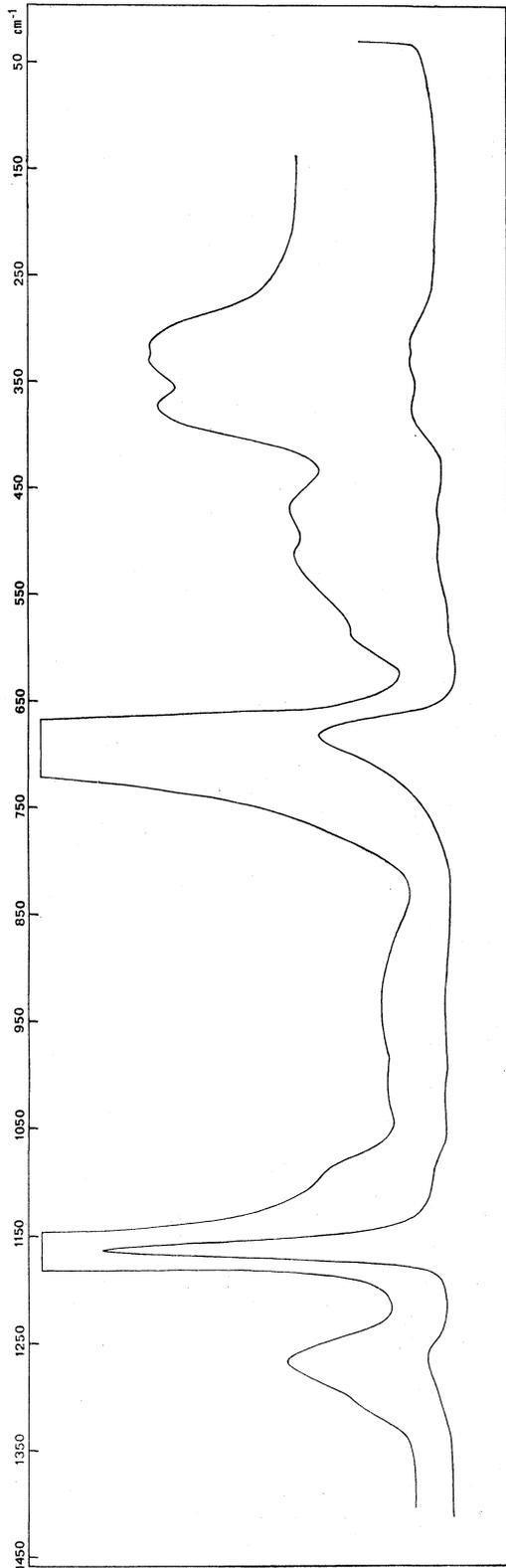
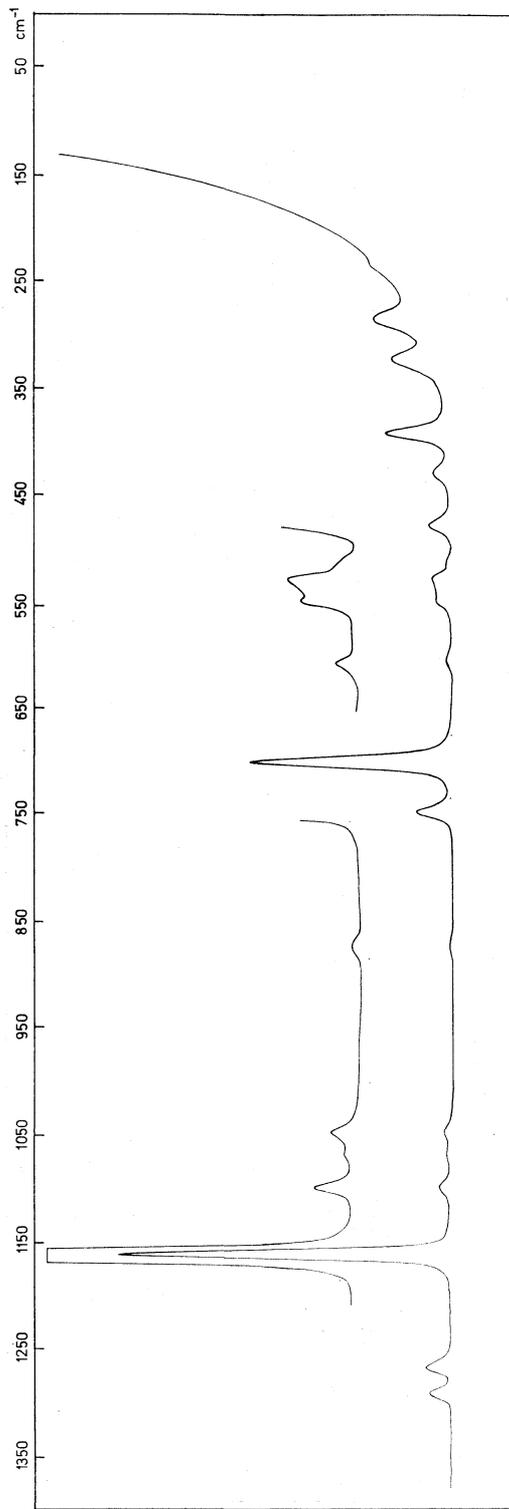
Dalla letteratura non ci risulta che siano stati ottenuti prima d'ora spettri Raman Laser del sale di Graham e del sale di Maddrell, mentre del trimetafosfato sodico W. P. Griffith [19, 20] ha riportato recentemente lo spettro Raman usando una sorgente eccitatrice He—Ne.

Si è scelto poi il sale di Maddrell quale polifosfato sodico cristallino lineare da confrontare spettroscopicamente con il sale di Graham, in quanto è nota l'analogia delle proprietà che questi due sali presentano [16, 17]. Inoltre il sale di Maddrell costituisce una delle tipiche forme che sono state riscontrate roentgenograficamente per il polifosfato sodico cristallino, essendo l'altra costituita dal sale di Kurrol. Le strutture dei due sali si differenziano soltanto per la diversa unità di traslazione, risultando il sale sodico di Maddrell (forma ad alta temperatura) del tipo « Dreierkette » e il sale sodico di Kurrol del tipo « a spirale » [1]⁽⁴⁾.

(2) Di questo sale sono descritte in letteratura [21] due preparazioni, una passante attraverso il sale di Kurrol, l'altra invece intesa a prepararlo direttamente. Entrambe le preparazioni, come risulta espressamente dalla letteratura, sono piuttosto incerte. Soltanto dopo numerosi tentativi (che hanno permesso di stabilire le condizioni migliori) si è riusciti a preparare un campione puro di sale sodico di Maddrell direttamente.

(3) Il trimetafosfato sodico è stato preparato per tempera del sale di Graham a 520°C per 12 h [11].

(4) Il sale sodico di Maddrell esiste in due forme polimorfe denominate a « bassa » e « alta » temperatura [1]. Gli spettri u.r. delle due forme si differenziano fra 2 e $15\ \mu$ soltanto per la posizione della banda nell'intorno di 870 cm^{-1} [7]. Il campione da noi preparato corrisponde alla forma a « bassa » temperatura. Anticipando alcune considerazioni di carattere vibrazionale della catena polifosfatica – di cui si dirà più avanti nel corso della discussione – la presenza di tre componenti fra 800 e 700 cm^{-1} , attribuibili alle oscillazioni ν_s POP delle catene [22], può essere indicativa della presenza di unità traslazionali $(\text{PO}_3)_3$ – tipiche della forma Dreierkette – nella catena polifosfatica.

Fig. 1. - Spettro Raman di $(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso (sale di Graham).Fig. 2. - Spettro Raman di $(\text{NaPO}_3)_x$ cristallino (sale di Maddrell).

Per una unità di traslazione di n atomi, le vibrazioni intramolecolari sono numericamente uguali a $3n$ (numero totale di gradi di libertà) meno 4 (di cui 3 corrispondenti alle traslazioni ed 1 alla rotazione lungo l'asse della catena) e saranno permesse in Raman o in u.r. a seconda delle regole di selezione per il gruppo di simmetria (*di punto*) isomorfo al gruppo di simmetria lineare della catena.

Per interazione fra le catene si può avere un accoppiamento fra le vibrazioni permesse dalla simmetria del cristallo [23].

TABELLA I

Spettri Raman di polifosfati sodici vetrosi e cristallini.

$(\text{NaPO}_3)_x$ cristallino. Sale di Maddrell (cm^{-1})	$(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso. Sale di Graham (cm^{-1})	$(\text{NaPO}_3)_3$ cristallino. Trimetafosfato (cm^{-1})	Assegnazioni
1288 <i>d</i> 1264 <i>d</i>	1315 <i>fl</i> 1272 <i>d, l</i>	1329 <i>dd</i> 1285 <i>d</i> 1274 <i>fl</i>	v_{as} PO ₂
1159 <i>ff</i> 1096 <i>dd</i> 1065 <i>dd</i> 1046 <i>dd</i>	1167 <i>ff</i> 1101 <i>fl</i>	1171 <i>ff</i> 1156 <i>fl</i> 1104 <i>dd</i> 1090 <i>dd</i>	v_s PO ₂
870 <i>dd</i>	1014 <i>dd, l</i> 941 <i>dd, l</i>	980 <i>dd</i>	v_{as} POP
746 <i>d</i> 700 <i>f</i>	718 <i>fl</i> 685 <i>f</i>	793 <i>dd</i> 766 <i>dd</i>	v_s POP
607 <i>dd</i> 549 <i>d, l</i>	591 <i>dd, l</i>	683 <i>f</i> 639 <i>d</i>	v_s POP anello v pulsazione anello
528 <i>d, l</i> 512 <i>fl</i> 477 <i>d</i> 428 <i>d</i> 391 <i>m</i>	516 <i>dd, l</i> 471 <i>dd, l</i>	539 <i>d</i> 518 <i>dd</i>	deformazioni PO ₂
326 <i>m</i>	377 <i>m, l</i> 338 <i>m</i> 317 <i>m</i>	383 <i>m</i> 373 <i>fl</i> 334 <i>dd</i>	deformazioni POP deformazioni anello
284 <i>m</i> 235 <i>dd</i>		303 <i>d</i> 284 <i>dd</i>	

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *l* = larga; *fl* = flesso.

Pertanto, dal punto di vista vibrazionale la complessità atomica dell'unità di traslazione lungo la catena e la simmetria della catena e del cristallo stabiliscono il numero di componenti della bande tipiche dello spettro vibrazionale, risultando però queste ultime sempre localizzabili in un ben stabilito intorno di frequenza.

Nelle figg. 1, 2 e 3 vengono riportati gli spettri Raman del sale di Graham, del sale di Maddrell e del trimetafosfato sodico cristallino, mentre nella Tabella I le righe Raman di tali spettri vengono tabulate e confrontate. In Tabella II vengono poi tabulati e confrontati gli spettri u.r. degli stessi composti.

TABELLA II

Spettri ultrarossi di polifosfati sodici vetrosi e cristallini.

(NaPO ₃) _x cristallino. Sale di Maddrell (cm ⁻¹)	(NaPO ₃) _x vetroso. Sale di Graham (cm ⁻¹)	(NaPO ₃) ₃ cristallino. Trimetafosfato (cm ⁻¹)	Assegnazioni
1315 <i>ff</i> 1295 <i>ff, l</i>	1286 <i>ff, l</i>	1314 <i>ff</i> 1295 <i>ff</i> 1260 <i>m</i>	} <i>v_{as}</i> PO ₂
1160 <i>f</i>	1153 <i>ff</i>	1168 <i>m</i> 1162 <i>m</i> 1120 <i>f</i> 1107 <i>ff</i> 1098 <i>ff</i>	
1110 <i>ff</i> 1096 <i>f</i> 1060 <i>f, l</i>	1095 <i>f, l</i> 1022 <i>ff</i>	1015 <i>ff</i> 996 <i>ff</i> 984 <i>ff</i>	} <i>v_{as}</i> POP
867 <i>ff, l</i>	974 <i>f, l</i> 862 <i>ff, l</i> 770 <i>m</i>	772 <i>f</i> 754 <i>f</i>	
743 <i>d</i> 720 <i>m</i> 702 <i>m</i>	727 <i>m</i> 690 <i>ff</i>		} <i>v_s</i> POP
602 <i>m</i> 545 <i>f</i>	608 <i>d, ff</i>	686 <i>m</i> 640 <i>d</i>	
520 <i>f</i> 514 <i>f</i> 465 <i>ff, l</i> 425 <i>ff</i> 385 <i>m</i>	525 <i>ff</i> 473 <i>ff</i>	530 <i>ff</i> 520 <i>ff</i>	} <i>v_s</i> POP anello <i>v</i> pulsazione anello
330 <i>dd</i> 285 <i>ff</i> 260 <i>m</i>		383 <i>d</i> 370 <i>ff</i> 333 <i>d</i>	
		232 <i>d</i>	} deformazioni PO ₂ deformazioni POP deform. anello

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *l* = larga; *ff* = flessa.

In accordo con le assegnazioni di precedenti Autori [8, 19, 20, 22] si può indicare fra 1300 e 1050 cm^{-1} la regione dello spettro in cui compaiono le bande dovute alle oscillazioni di valenza dei gruppi PO_2 sia in catena polifosfatica lineare, sia in catena ciclica; fra 1050 e 600 cm^{-1} la regione dello spettro in cui compaiono le bande dovute alle oscillazioni di valenza dei legami P—O—P della catena lineare (1050–700 cm^{-1}) e della catena ciclica $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ (1000–600 cm^{-1}); fra 600 e ~ 200 cm^{-1} la regione dello spettro in cui compaiono le bande dovute alle oscillazioni di deformazione dei gruppi PO_2 (550–350 cm^{-1}) e P—O—P in catena lineare e in catena ciclica (350–200 cm^{-1}).

Caratteristica pertanto, ai fini di una distinzione fra la struttura lineare e quella ciclica del polifosfato sodico cristallino, è la regione dello spettro compresa fra 700 e 600 cm^{-1} dove compaiono bande a ~ 685 e ~ 640 cm^{-1} (dovute alle oscillazioni di valenza ν_s POP (~ 685 cm^{-1}) e ν pulsazione (~ 640 cm^{-1}) degli anelli $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$) soltanto negli spettri u.r. e Raman del trimetafosfato sodico ma non in quelli del sale di Maddrell.

L'assenza di tali bande negli spettri u.r. e Raman del sale di Graham esclude pertanto l'ipotesi che il sale di Graham possieda una struttura polifosfatica formata da anelli esatomici $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ e sostiene invece l'ipotesi che al vetro competa la struttura polifosfatica a catena lineare. Anche la presenza, negli spettri u.r. dei sali di Graham e di Maddrell, di intense bande a ~ 860 cm^{-1} e circa ~ 470 cm^{-1} che sono assenti nello spettro del trimetafosfato, è indicativa della struttura polifosfatica a catena lineare assunta dal sale di Graham.

Volendo ora dare, dal punto di vista vibrazionale, una indicazione sulla probabile struttura della catena polifosfatica nel vetro, occorre operare una analisi di confronto fra gli spettri vibrazionali del vetro e quelli di polifosfati cristallini a struttura lineare nota.

Ai fini di questa analisi bisogna considerare che nel materiale vetroso si può parlare di ordine cristallino soltanto a corto raggio, e cioè nell'intorno di determinate unità strutturali fondamentali, che nel caso in esame sono costituite da gruppi tetraedrici PO_4 . L'ordinamento di tali gruppi lungo la catena avviene invece con una larga distribuzione degli angoli $\text{O}_3\text{P—O—PO}_3$ fra le unità strutturali fondamentali, che comporta una certa perdita della periodicità traslazionale o anche una analoga larga distribuzione delle vibrazioni dei legami POP dello scheletro della catena.

Tuttavia anche nel vetro si può ipotizzare una certa tendenza alla disposizione delle unità strutturali secondo ordinamenti tipici delle catene lineari dei polifosfati cristallini; a sostegno di questa ipotesi sta la stretta analogia riscontrata da M. E. Milberg e M.C. Daly [5], in base a misure roentegenografiche, fra la struttura delle catene polifosfatiche di $(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso (tirato in fibre sottili) e quelli di $(\text{RbPO}_3)_x$ cristallino.

Nella Tabella III vengono riportati e confrontati gli spettri u.r. di $(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Graham e sale di Maddrell (da noi ottenuti) e quelli di $(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Kurrol [8] e di $(\text{RbPO}_3)_x$ cristallino (forma I a bassa temperatura) [22]. Si può osservare che sussiste una più stretta analogia fra lo spettro u.r. del sale di Graham e gli spettri u.r. di $(\text{RbPO}_3)_x$ (I) e $(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Kurrol

rispetto a quello di $(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Maddrell. Si può anche osservare che nello spettro Raman di $(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso (Tabella I) le bande più intense a 1167 e 685 cm^{-1} corrispondono a deboli bande che compaiono nello spettro u.r. (Tabella II) sotto forma di flessi a 1153 e 690 cm^{-1} . Un comportamento simile è osservabile per le analoghe bande negli spettri u.r. e Raman di $(\text{RbPO}_3)_x$ [22], ma non per $(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Maddrell (Tabelle I e II), mentre non è possibile dare una indicazione in tal senso per il sale di Kurrol non essendo noto lo spettro Raman.

TABELLA III

Spettri u.r. di polifosfati sodici vetrosi e cristallini a catena lineare.

$(\text{RbPO}_3)_x$ crist. (forma I) [22] (cm^{-1})	$(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso (Graham) (cm^{-1})	$(\text{NaPO}_3)_x$ crist. (Maddrell) (cm^{-1})	$(\text{NaPO}_3)_x$ crist. (Kurrol) [8] (cm^{-1})	Assegnazioni
1280 <i>ff</i> 1260 <i>ff</i>	1286 <i>ff, l</i>	1315 <i>ff</i> 1295 <i>ff, l</i>	1280 <i>f, ff</i> 1270 <i>ff</i>	} $\nu_{as} \text{PO}_2$
1150 <i>ff</i> 1092 <i>ff, l</i>	1153 <i>ff</i> 1095 <i>f, l</i>	1160 <i>f</i> 1110 <i>ff</i> 1096 <i>f</i>	1140 <i>m</i> 1108 <i>f</i>	
1007 <i>f</i> 870 <i>ff</i> 800 <i>f</i>	1022 <i>ff</i> 974 <i>f, l</i> 862 <i>ff, l</i> 770 <i>m</i>	1060 <i>f, l</i> 867 <i>ff, l</i>	980 <i>f</i> 860 <i>m</i>	} $\nu_{as} \text{POP}$
670 <i>dd</i> 590 <i>ff</i> 555 <i>f</i>	727 <i>m</i> 690 <i>ff</i> 608 <i>d, ff</i> 525 <i>ff</i>	743 <i>d</i> 720 <i>m</i> 702 <i>m</i> 602 <i>m</i> 545 <i>f</i> 520 <i>f</i> 514 <i>f</i>	716 <i>m</i> 685 <i>m</i>	} $\nu_s \text{POP}$
480 <i>f</i> 438 <i>f</i>	473 <i>ff</i>	465 <i>ff, l</i> 425 <i>ff</i> 385 <i>m</i> 330 <i>dd</i> 285 <i>ff</i> 260 <i>m</i>		} deformaz. PO_2 deformaz. POP

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *l* = larga; *ff* = flessio.

In analogia con le considerazioni di E.V. Poletaev e V.A. Urlich [22] si potrebbero attribuire le bande a 1167 e 685 cm^{-1} alle vibrazioni rispettivamente $\nu_s \text{PO}_2$ e $\nu_s \text{POP}$ (di probabile simmetria A_g nel cristallo), attive in Raman ma non in u.r. Ciò confermerebbe ulteriormente l'analogia fra la struttura di $(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso e $(\text{RbPO}_3)_x$. Di quest'ultimo sale è nota in letteratura la struttura cristallina [24, 25].

Passando a considerare i vetri oligofosfati di sodio di composizione $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (con x compreso fra 1 e 1,625) vengono riportati nelle figg. 4 e 5,

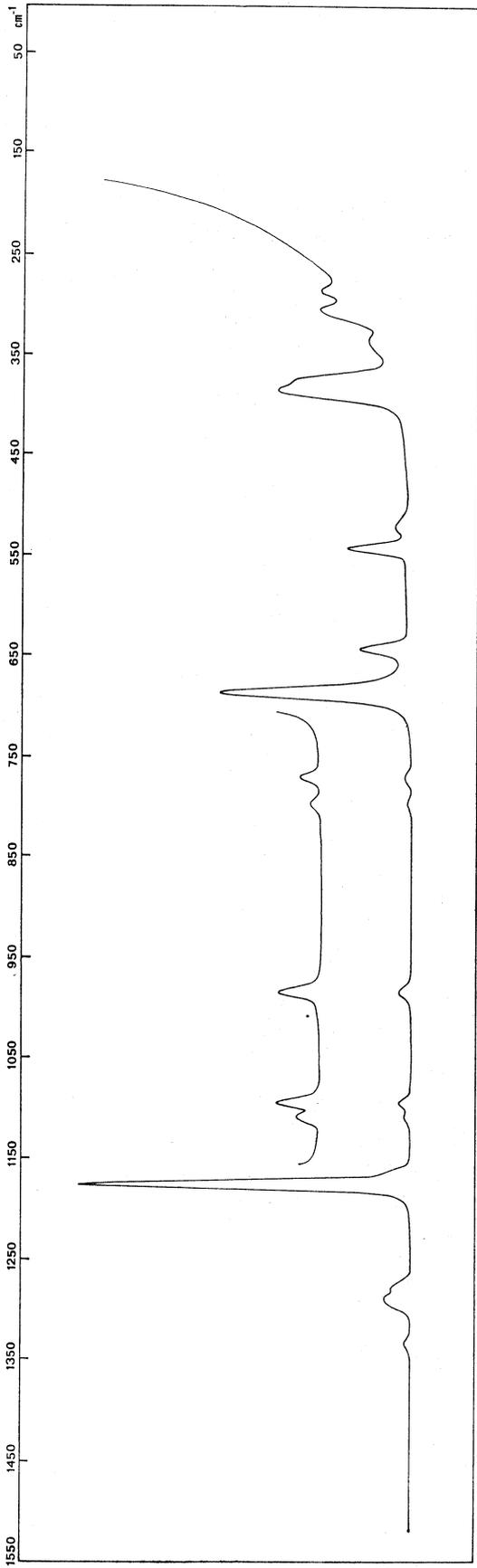


Fig. 3. - Spettro Raman di $(\text{NaPO}_3)_3$ cristallino (trimetafosfato).

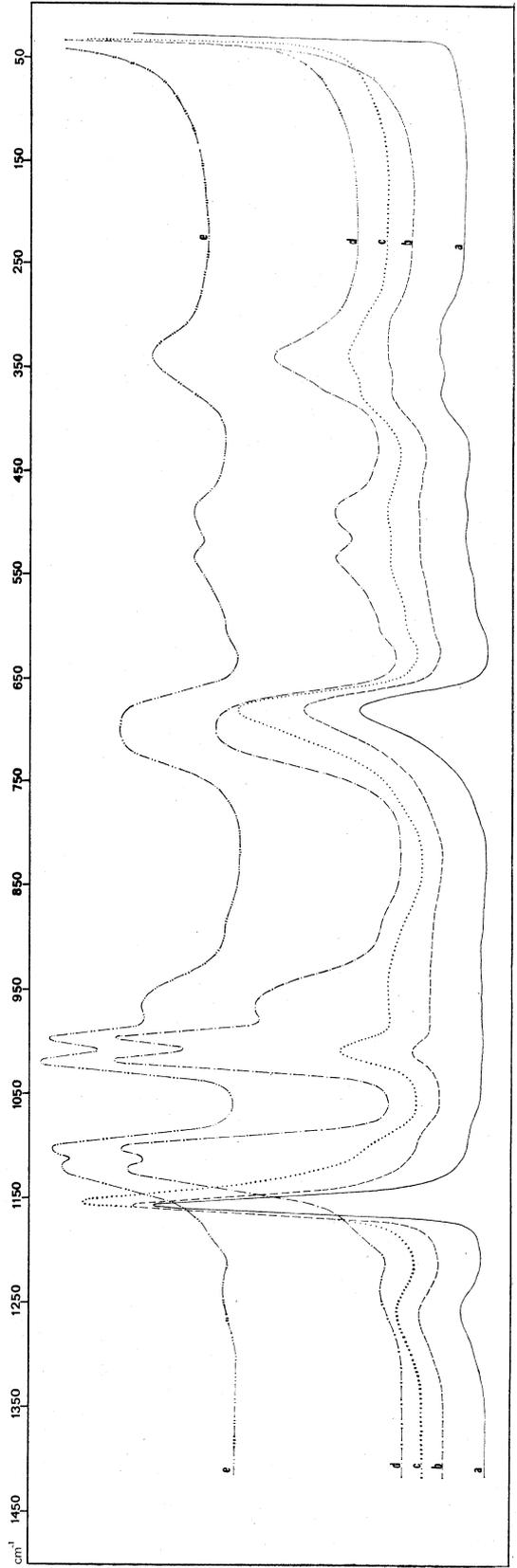


Fig. 4. - Spettri Raman di vetri oligofosfati di sodio: *a*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,000 (sale di Graham); *b*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,140; *c*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,249; *d*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,250; *e*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,625.

assieme allo spettro del sale di Graham, rispettivamente gli spettri Raman e u.r. più significativi di vetri oligofosfati di sodio il cui rapporto molare $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ è compreso fra 1 e 1,625.

Si può osservare come lo spettro Raman o u.r. del vetro resti sostanzialmente coincidente con quello del sale di Graham per un rapporto molare minore di 1,250; subisce invece delle marcate modificazioni quando il rapporto molare raggiunge il valore di 1,250 e mantiene praticamente lo stesso andamento per rapporti maggiori fino al valore limite di 1,625.

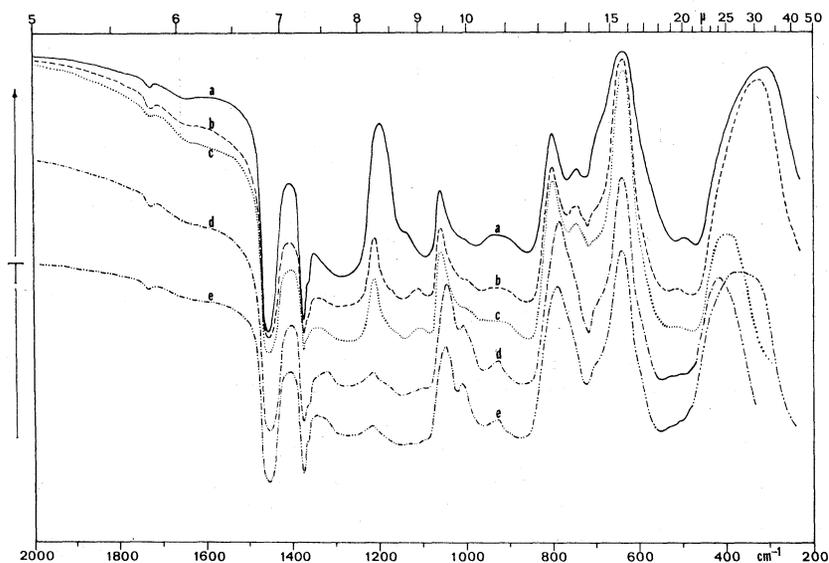


Fig. 5. - Spettri u.r. di vetri oligofosfati di sodio: *a*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,000 (sale di Graham); *b*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,140; *c*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,249; *d*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,250; *e*) $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (molare) = 1,625.

Le modificazioni dello spettro Raman passando dal vetro di composizione $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ uguale a 1 a quello di composizione 1,250 sono riportate in Tabella IV, dove vengono anche riportati gli spettri Raman di alcuni polifosfati sodici allo stato fuso [26], di formula $(\text{P}_n \text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$ (analoga a quella dei vetri oligofosfati) con $n = 3,4$ ⁽⁵⁾.

Dalla Tabella IV risulta evidente una analogia fra lo spettro Raman del vetro di composizione molare uguale a 1,250 e quelli dei polifosfati sodici $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_5\text{P}_3\text{P}_{10}$. Tale analogia fornisce una evidenza diretta di natura spettroscopica alla ipotesi, già avanzata dai precedenti Autori in base a considerazioni teoriche e a misure di precipitazione frazionata da soluzioni con liquidi organici [1], che all'aumentare della percentuale dell'ossido alcalino

(5) Polifosfati sodici con $n > 4$ non sono sufficientemente descritti in letteratura per quanto riguarda il comportamento vibrazionale.

nella composizione del vetro si abbia una rottura delle catene con formazione di polifosfati a peso molecolare sempre inferiore ⁽⁶⁾.

Sotto questo aspetto l'indagine vibrazionale Raman e u.r. acquista un particolare significato nello studio dei materiali vetrosi e si allinea con i metodi strutturali di indagine fra i più valorizzati, quali ad esempio i raggi X.

TABELLA IV

*Spettri Raman di vetri oligofosfati di sodio
e di polifosfati sodici fusi a basso peso molecolare.*

Sale di Graham ($\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1$) (cm^{-1})	Vetro oligofosfato sodico ($\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1,250$) (cm^{-1})	$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ [26] (cm^{-1})	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26] (cm^{-1})
1315 <i>fl</i>			
1272 <i>d, l</i>			
1167 <i>ff</i>	$\left. \begin{array}{l} 1243 \text{ } dd \\ 1190 \text{ } dd, fl \\ 1130 \text{ } ff \\ 1110 \text{ } ff \end{array} \right\}$	1120 <i>ff, l</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 1150 \text{ } d, fl \\ 1112 \text{ } f, l \end{array} \right.$
1101 <i>fl</i>			
1014 <i>dd, l</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 1025 \text{ } ff \\ 1004 \text{ } ff \\ 974 \text{ } f, l \end{array} \right.$	997 <i>f</i>	998 <i>ff</i>
941 <i>dd, l</i>			
		900 <i>dd, fl</i>	951 <i>m</i> 914 <i>m</i> 760 <i>dd, fl</i>
718 <i>fl</i>	$\left. \begin{array}{l} 700 \text{ } f, l \\ 605 \text{ } dd \end{array} \right\}$	680 <i>f, l</i>	692 <i>f, l</i>
685 <i>f</i>		622 <i>m</i>	620 <i>d, fl</i>
591 <i>dd, l</i>		560 <i>dd</i>	573 <i>dd</i>
516 <i>dd, l</i>	537 <i>d</i>	534 <i>m</i>	537 <i>d</i>
471 <i>dd, l</i>	493 <i>d, l</i>	502 <i>d</i>	495 <i>m</i>
		421 <i>dd</i>	
			404 <i>dd</i>
377 <i>m, l</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 375 \text{ } dd, fl \\ 343 \text{ } m, l \end{array} \right.$	332 <i>d, l</i>	333 <i>dd</i>
338 <i>m</i>		300 <i>m, l</i>	319 <i>m, l</i>
317 <i>m</i>		250 <i>dd, fl</i>	284 <i>dd, fl</i> 263 <i>dd, fl</i> 225 <i>dd, fl</i>

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *fl* = flesso; *l* = larga.

La lunghezza della catena polifosfatica ha una influenza diretta sulle proprietà chimico-fisiche-tecnologiche presentate dai vetri oligofosfati, non ultima la semiconducibilità. Pertanto, poter stabilire in base a misure vibra-

(6) Per il vetro di composizione $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,250$ la lunghezza media \bar{n} delle catene è prevista uguale a 8 [1].

zionali la lunghezza delle catene polifosfatice può assumere un certo significato nello studio di queste proprietà.

Concludendo, per quanto riguarda il sale di Graham, questa indagine vibrazionale eseguita per confronto con polifosfati sodici cristallini a struttura lineare e ciclica, e con polifosfati sodici cristallini lineari di diverso ordinamento e di diversa unità traslazionale, conferma che al polifosfato sodico vetroso compete la struttura lineare, con un ordinamento preferenziale del tipo di quello assunto dalla struttura di $(\text{RbPO}_3)_x$ (I) cristallino.

Per quanto riguarda poi i vetri oligofosfati di sodio con rapporto molare $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ compreso fra 1 e 1,625, le nostre misure vibrazionali confermano la struttura polifosfatica lineare per questi vetri e una demolizione della catena polifosfatica al crescere della percentuale di Na_2O . Tale demolizione è evidenziabile negli spettri quando il rapporto molare $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ risulta uguale o maggiore di 1,250.

La quasi totalità degli spettri Raman riportati in questa Nota sono stati eseguiti per la prima volta utilizzando una sorgente Laser ad Ar^+ ; una buona parte degli spettri u.r. sono qui riportati per la prima volta, mentre quelli che erano già noti nella regione dell'u.r. tradizionale sono stati estesi nella regione dell'u.r. lontano, fino a $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$.

Si ringrazia la dott.ssa Angela Battaglia per la collaborazione data nello svolgimento della parte sperimentale preparativa inorganica di questa ricerca.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli e i suggerimenti in merito a questa indagine, e il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician», per le apparecchiature gentilmente messe a disposizione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. THILO, «*Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*», **4**, 1-75 (1962).
- [2] S. ZUCA, I. D. SOKOLOVA, D. GAGESCU e M. OLTEANU, «*Rev. Roum. Chim.*», **17**, 1497 (1972).
- [3] S. OHASHI e T. MATSUMURA, «*Bull. Soc. Chem. Japan*», **35**, 501 (1962).
- [4] M. MUNAKATA, «*Solid State Electron*», **1**, 159 (1960).
- [5] M. E. MILBERG e M. C. DALY, «*J. Chem. Phys.*», **39**, 2966 (1963).
- [6] G. W. BRADY, «*J. Chem. Phys.*», **28**, 48 (1958).
- [7] D. E. C. CORBRIDGE e LOWE E. J., «*J. Chem. Soc.*», 493 (1954).
- [8] W. BUES e H. W. GEHRKE, «*Z. anorg. allgem. Chem.*», **288**, 307 (1956).
- [9] C. K. SHIH e G. J. SU, «*Proc. 7th Intern. Congr. Glass*», Bruxelles (1965).
- [10] H. J. HOFFMANN e K. R. ANDERS, «*Naturwissenschaften*», **41**, 94 (1954).
- [11] *Inorg. Syntheses*, vol. III, 104 (1950).
- [12] C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER e J. S. METCALF, «*J.A.C.S.*», **77**, 1468 (1955).
- [13] *Standard Methods of Chemical Analysis*, Vol. I, Van Nostrand Co. Inc., Princeton N.J., 1962, p. 816.
- [14] K. KARBE e G. JANDER, «*Kolloid-Beih.*», **54**, 1 (1942).
- [15] O. LAMM e H. MALMGREN, «*Z. anorg. allgem. Chem.*», **245**, 103 (1940).
- [16] E. THILO, «*Chem. Tech. (Berlin)*», **4**, 345 (1952); «*Angew. Chem.*», **64**, 510 (1952).

- [17] E. THILO, G. SCHULZE e E. M. WICHMANN, «Z. anorg. allgem. Chem.», 272, 182 (1953).
- [18] K. DORNBERGER-SCHIFF, F. LIEBAU e E. THILO, «Acta Cryst.», 8, 752 (1955).
- [19] W. P. GRIFFITH, «J. Chem. Soc. (A)», 905 (1967).
- [20] W. P. GRIFFITH e K. J. RUTT, «J. Chem. Soc. (A)», 2331 (1968).
- [21] G. BRAUER, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke-Stuttgart 1954, p. 424.
- [22] V. POLETAEV e V. A. URIKH, «Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim.», 21, 16 (1971).
- [23] W. G. FATELEY, F. R. DOLLISH, N. T. MCDEVITT e F. F. BENTLEY, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- [24] D. E. C. CORBRIDGE, «Acta Cryst.», 9, 308 (1956).
- [25] D. W. J. CRUICKSHANK, «Acta Cryst.», 17, 681 (1964).
- [26] W. BUES e H. W. GEHRKE, «Z. anorg. allgem. Chem.», 288, 291 (1956).