
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, ANNAMARIA MARINANGELI,
MARIA ANGELA BATTAGLIA

**Ricerche sui vetri polifosfati. Nota II. Indagine
spettroscopica ultrarossa sui prodotti di
decomposizione termica di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ fra
temperatura ambiente e 500°C**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 56 (1974), n.3, p. 372-384.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_56_3_372_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. — *Ricerche sui vetri polifosfati. Nota II. Indagine spettroscopica ultrarossa sui prodotti di decomposizione termica di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fra temperatura ambiente e 500°C .* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), ANNAMARIA MARINANGELI (**), e MARIA ANGELA BATTAGLIA (***), presentata (****) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — U.r. spectra of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ samples at room temperature and after heating at $175, 235$ and 370°C , are reported. At these temperatures thermogravimetric analysis indicates the loss of $2, \frac{1}{2}$ and $\frac{1}{2}$ water molecules, respectively. U.r. spectra agree with NaH_2PO_4 formula for the salt heated at 175°C , with $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ for that heated at 235°C and with NaPO_3 for that heated at 370°C .

Bands corresponding to typical vibrations are discussed for each species. Particularly, in the case of NaPO_3 , u.r. spectra makes evident the formation of sodium trimetaphosphate $(\text{NaPO}_3)_3$ and Maddrell's salt $(\text{NaPO}_3)_x$ II mixture and the modifications of the second for a prolonged heating at 370°C or for heating at higher temperature.

Finally, u.r. spectra directly on a polycrystalline thin layer of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (deposited on a disk of NaCl) and slowly heated between room temperature and 500°C are reported and structural modifications due to interaction of the salt with OH^- ions formed at the surface of halide disk are discussed.

Il sale di Graham (polifosfato sodico vetroso di formula $(\text{NaPO}_3)_x$) costituisce un materiale vetroso di particolare interesse tecnologico data la sua struttura a catene polimeriche lineari.

Già in una precedente Nota [1], eseguita presso questo gruppo di ricerca, sono stati studiati gli spettri Raman - ottenuti usando una sorgente eccitatrice Laser a Ar^+ - e ultrarossi del sale di Graham e dei vetri oligofosfati sodici con rapporto molare $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ compreso fra 1 e 1,650 al fine di portare un contributo alla caratterizzazione delle proprietà di questi materiali vetrosi in relazione alla loro struttura (1).

Il metodo per preparare il sale di Graham consiste nel riscaldare $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dalla temperatura ambiente alla temperatura di fusione di NaPO_3 , cioè 630°C [2]. Le trasformazioni termiche cui è sottoposto il sale fra la tempe-

(*) Ricercatore Capo presso il Centro Studi C.N.R. di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali.

(**) Centro Studi per la Spettroscopia Raman di Bologna.

(***) Borsista della Fondazione Donegani (Accademia Nazionale dei Lincei) presso l'Istituto Chimico G. Ciamician.

(****) Nella seduta del 15 dicembre 1973.

(1) Sono ora in corso altre misure sia sul sale di Graham ottenuto in particolari condizioni sottoponendo il vetro a trazione durante il raffreddamento del fuso, sia sui vetri oligofosfati sodici con rapporto molare $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 < 1$, sia sui vetri oligofosfati sodici contenenti vanadio: questi ultimi presentano un particolare interesse tecnologico date le loro proprietà di semiconduttori.

ratura ambiente e i 500 °C non sono sufficientemente descritte in letteratura, specie per quanto riguarda i campi di stabilità dei materiali di totale disidratazione (trimetafosfato sodico $(\text{NaPO}_3)_3$, sale di Maddrell $(\text{NaPO}_3)_x$, nelle due diverse modificazioni) [3].

Al fine di portare un contributo di natura spettroscopica vibrazionale allo studio della struttura dei prodotti di trasformazione che si possono formare per trattamento termico del sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fra la temperatura ambiente e quella di 500 °C, vengono esaminati, in questa Nota, gli spettri u.r. dei materiali di parziale e completa disidratazione la cui composizione e intervallo di temperatura di formazione sono indicati dall'analisi termogravimetrica. Viene inoltre esaminato il comportamento spettroscopico di uno strato sottile policristallino depositato su disco supporto di alogenuro alcalino (NaCl) e riscaldato dalla temperatura ambiente a ~ 500 °C.

PARTE SPERIMENTALE

Il sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ usato è un prodotto puro Baker. L'indagine termogravimetrica è stata condotta per mezzo di una termobilancia «Chevenard-Joumier» usando una velocità di riscaldamento di 150 °C/h; quella spettroscopica ultrarossa per mezzo di uno spettrometro ultrarosso Leitz a doppio raggio, su emulsioni in Nujol. Gli spettri u.r. dei materiali di parziale o completa disidratazione sono stati pure registrati su emulsioni in Nujol, operando in modo da limitare eventuali fenomeni di riidratazione.

Lo strato sottile policristallino è stato ottenuto per deposizione del sale, finemente macinato, da una dispersione in solvente inerte (*n*-esano), su disco supporto di NaCl.

Il disco veniva collocato nella cavità di un fornello elettrico e sottoposto contemporaneamente al riscaldamento e alla registrazione spettroscopica ⁽²⁾. La temperatura era rilevata tramite una termocoppia Pt—Pt (10% Rh) con una giunzione posta a contatto dello strato.

DISCUSSIONE

Studi termogravimetrici su $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sono assai scarsi in letteratura. Recentemente L. Steinbrecher e J. F. Hazel [4] hanno osservato che NaH_2PO_4 presenta due intervalli di disidratazione, di cui il primo tra 200

(2) Per riscaldamento diretto si ha una emissione di radiazione da parte del sistema campione-supporto, che si traduce in una diminuzione della intensità delle bande, un allargamento delle stesse e in un uniforme aumento di trasparenza di tutto lo spettro.

Questi fenomeni sono particolarmente significativi alle più alte temperature. Si confrontino, ad esempio, gli spettri *f* e *g* di fig. 3 che si riferiscono ad un film di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ su supporto di NaCl, rispettivamente a 370 °C e a temperatura ambiente.

e 240 °C, il secondo tra 320 e 380 °C. Precedentemente altri Autori [5] avevano trovato che l'analogo sale di potassio KH_2PO_4 presenta un analogo comportamento e che il primo intervallo di disidratazione inizia a ~ 200 °C.

Per quanto riguarda gli studi di spettroscopia u.r. sono noti in letteratura gli spettri di tutta una serie di fosfati e polifosfati [6, 7, 8], però non risulta che sia stato eseguito uno studio spettroscopico u.r. parallelo a quello termogravimetrico, cioè sui prodotti di parziale e completa disidratazione la cui composizione è indicata dall'analisi termogravimetrica.

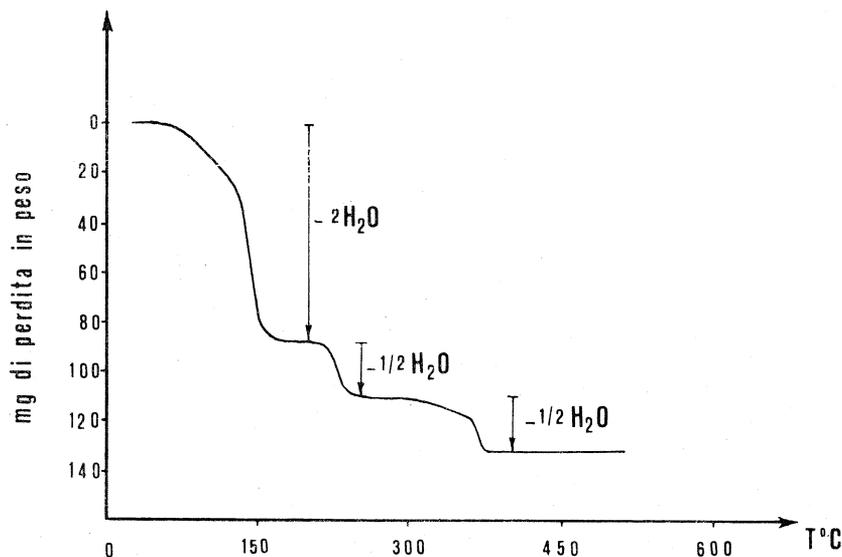


Fig. 1. - Curva termogravimetrica di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fra temperatura ambiente e 500 °C (peso del campione 0,400 g).

Dal diagramma termogravimetrico riportato in fig. 1 si può osservare come il sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possieda tre intervalli principali di perdita di peso.

Il primo, che si estende dalla temperatura ambiente fino a ~ 175 °C, corrisponde alla perdita di due molecole d'acqua; il secondo intervallo, fino a ~ 235 °C, in cui si ha una ulteriore perdita d'acqua, pari a 0,5 molecole, e infine il terzo intervallo, fino a ~ 370 °C, in cui si ha la perdita di altre 0,5 molecole d'acqua.

I prodotti di disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alle temperature di 175, 235 e 370 °C sono stati quindi successivamente studiati in u.r.. Si deve notare che i campioni ottenuti per l'analisi spettroscopica ultrarossa sono stati preparati nelle stesse condizioni in cui prima era stata eseguita l'analisi termogravimetrica, pesando cioè 0,400 g di materiale iniziale portandolo, ogni volta, alla temperatura voluta (175, 235, 370 °C), con la stessa velocità di riscaldamento.

Lo spettro u.r. del materiale di partenza, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta alcuni tipici assorbimenti che sono indicativi della sua struttura (fig. 2, a). A 3515 e a 3445 cm^{-1} compaiono infatti le componenti dovute alle oscillazioni fondamentali di allungamento OH asimmetrico e simmetrico delle molecole d'acqua, mentre la banda dell'oscillazione fondamentale di deformazione H—O—H, a 1660 cm^{-1} , risulta parzialmente ricoperta da un largo assorbimento attribuibile alla banda «C» che coinvolge i legami a idrogeno O—H—O di tipo «forte» presenti nel solido.

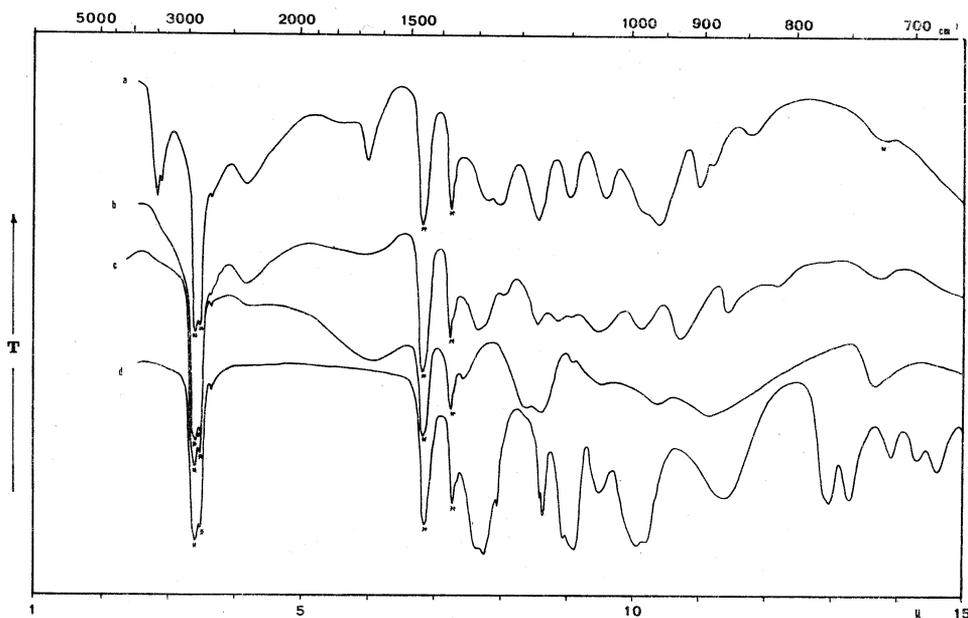


Fig. 2. — Spettri u.r. di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (emulsioni in Nujol) a diverse temperature: a) temperatura ambiente; b) $175\text{ }^\circ\text{C}$; c) $235\text{ }^\circ\text{C}$; d) $370\text{ }^\circ\text{C}$; (*) Nujol.

Infatti fra 3000 e 1600 cm^{-1} si nota nello spettro un esteso assorbimento con massimi principali a 2740 ⁽³⁾, 2340 e a 1700 cm^{-1} , che è tipico dei composti contenenti gruppi $\text{X}=\text{O}$ e che possono formare legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ di tipo forte [9].

Sulla natura di queste bande vi sono in letteratura diverse interpretazioni; la più diffusa però è quella che attribuisce le bande ad oscillazioni che coinvolgono legami a idrogeno O—H—O di tipo «forte», cioè caratterizzate da una funzione di energia potenziale ad un solo minimo o a doppio minimo ma con bassa barriera [9, 10, 11].

(3) Negli spettri di fig. 2 tale banda risulta parzialmente ricoperta dalle più intense bande del Nujol; il valore qui riportato è stato dedotto dallo spettro eseguito sulla sostanza in matrice di NaCl.

Se si confrontano poi le altre bande di assorbimento di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ con quelle di NaH_2PO_4 cristallino e con quelle dello ione H_2PO_4^- libero (Tabella I), si osserva come si possano individuare nel sale in esame le oscillazioni di allungamento dei legami fosforo-ossigeno dei gruppi PO_2 e $\text{P}(\text{OH})_2$, come quelle di deformazione dei gruppi POH .

TABELLA I.

Oscillazioni fondamentali in u.r. fra 1300 e 800 cm^{-1} dello ione H_2PO_4^- libero e in composti cristallini.

H_2PO_4^- [12] cm^{-1}	NaH_2PO_4 cristallino [12] cm^{-1}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ cristallino cm^{-1}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ riscaldato a 175 °C cm^{-1}	Assegnazioni [12]
1230 (<i>f</i>)	{ 1280 (<i>f</i>) 1240 (<i>m</i>) 1098 (<i>m</i>)	1281 (<i>f</i>) 1242 (<i>f</i>) 1104 (<i>f</i>)	1300 (<i>f</i>) 1285 (<i>fl</i>) 1240 (<i>d</i>) 1100 (<i>d</i>)	$\delta \text{P}-\text{O}-\text{H}$
1150 (<i>ff</i>)	{ 1166 (<i>f</i>) 1120 (<i>f</i>)	1168 (<i>ff</i>)	1170 (<i>f</i>) 1130 (<i>m</i>)	$\nu_{as} \text{PO}_2$
1072 (<i>ff</i>)	1053 (<i>ff</i>)	1044 (<i>f</i>)	1050 (<i>f</i>)	$\nu_s \text{PO}_2$
947 (<i>ff</i>)	{ 989 (<i>f</i>) 932 (<i>ff</i>)	987 (<i>fl</i>) 962 (<i>ff</i>)	987 (<i>f</i>) 930 (<i>f</i>)	$\nu_{as} \text{P}(\text{OH})_2$
878 (<i>f</i>)	875 (<i>m</i>)	{ 906 (<i>f</i>) 890 (<i>m</i>)	872 (<i>m</i>)	$\nu_s \text{P}(\text{OH})_2$
	820 (<i>d</i>)	846 (<i>d</i>)	820 (<i>d</i>)	$\gamma \text{P}-\text{O}-\text{H}$

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

La comparsa di più componenti nello spettro u.r. dei composti cristallini rispetto alle singole oscillazioni fondamentali dello ione H_2PO_4^- libero è dovuta sia alla perturbazione subita dallo ione nel reticolo, sia all'accoppiamento vibrazionale fra gli ioni nella cella unitaria.

Per quanto riguarda il prodotto di disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 175 °C, per il quale l'analisi termogravimetrica suggerisce la perdita di due molecole d'acqua, l'indagine spettroscopica ultrarossa assegna la struttura di acido ortofosforico monosodio sostituito anidro, di formula NaH_2PO_4 .

Già il confronto dello spettro con quelli di una serie di fosfati e polifosfati di struttura nota dà una prima indicazione di tale struttura (Tabella II). Essa risulta ulteriormente confermata se si considera che nello spettro u.r. del prodotto di disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 175 °C non compaiono (fig. 2, b) le bande tipiche dell'acqua, ben individuabili nello spettro del sale di partenza, mentre si osservano ancora le bande A, B e C (a 2850, 2380

TABELLA II.

Confronto fra gli spettri u.r. (tra 1400 e 670 cm^{-1}) dei materiali di parziale e totale disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e quelli di fosfati e polifosfati sodici a struttura nota.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dopo riscaldamento a 175 °C cm^{-1}	NaH_2PO_4 [6] cm^{-1}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dopo riscaldamento a 235 °C cm^{-1}	$\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [6] cm^{-1}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dopo riscaldamento a 370 °C cm^{-1}	$(\text{NaPO}_3)_3$ [1] cm^{-1}	$(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Maddrell II [6] cm^{-1}	$(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Maddrell III [1] cm^{-1}
1300 (f) 1285 (ff) 1240 (d)	1300 (m) 1282 (m)	1345 (m)	1389 (d) 1333 (d)	1315 (ff) 1298 (ff) 1262 (m)	1314 (ff) 1295 (ff) 1260 (m)	~1315 (m, ff) 1298 (ff)	1315 (ff) 1295 (ff, l)
1170 (f) 1130 (m) 1100 (d)	1160 (f) 1125 (f)	1190 (ff) 1160 (ff) 1100 (ddd)	1210 (d) 1191 (f, ff)	1170 (m) 1163 (f) 1120 (f) 1100 (ff)	1168 (m) 1162 (m) 1120 (f) 1107 (ff) 1098 (ff)	1160 (m) 1104 (f) 1097 (f) 1060 (f)	1160 (f) 1110 (ff) 1096 (f) 1060 (f, l)
1050 (f) 987 (f) 930 (f)	1045 (f) 981 (f, l) 927 (f, l)	1050 (m, l) 965 (f) 895 (ff, l)	1027 (d) 957 (m)	1055 (m) 997 (ff) 982 (ff)	1015 (ff) 996 (ff) 984 (ff)	878 (ff, l)	867 (ff, l)
872 (m) 820 (d) 770 (dd)	870 (m) 815 (ddd)	732 (f)	729 (m)	773 (f) 753 (f) 742 (ff)	772 (f) 754 (f)	742 (d)	743 (d)
				718 (d) 700 (d) 686 (m)	686 (m)	719 (m) 702 (m)	720 (m) 702 (m)

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

e a $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$) che interessano i legami a idrogeno «forti» O—H—O. Sono anche presenti, come mostra la Tabella I, le bande delle oscillazioni di deformazione nel piano e fuori del piano POH e quelle di allungamento fosforo-ossigeno dei gruppi PO_2 e $\text{P}(\text{OH})_2$.

Per quanto riguarda il prodotto di disidratazione che si forma per riscaldamento di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 235°C con perdita di 2,5 molecole d'acqua, e che dovrebbe avere pertanto la formula minima $\text{NaPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, l'indagine spettroscopica u.r. condotta in confronto con fosfati e polifosfati a struttura nota indica per questo materiale la struttura di pirofosfato acido bisodico anidro $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Tabella II). Si osserva infatti una sostanziale coincidenza fra gli spettri u.r. del materiale di disidratazione a 235°C e quello di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ riportato in Tabella II, anche se alcune bande risultano leggermente spostate in numeri d'onda.

Il carattere anidro del materiale è confermato dall'assenza nello spettro (fig. 2, c) delle bande di assorbimento dovute all'acqua, mentre il carattere acido è individuabile dalla presenza delle bande A, B e C (a 2850 , 2380 e a $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) coinvolgenti i legami a idrogeno «forti» O—H—O. Infine, come mostra la Tabella III, in cui vengono confrontati gli spettri u.r. dello ione $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ libero, di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallino e del prodotto di disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 235°C , è possibile individuare nello spettro u.r. del materiale in esame le oscillazioni di allungamento dei legami fosforo-ossigeno dei gruppi PO_2 , PO_3 , POH e POP, come quelle di deformazione del gruppo POH.

TABELLA III.

Oscillazioni fondamentali in u.r. fra 1300 e 700 cm^{-1} dello ione $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ libero e in composti cristallini.

$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ [13] cm^{-1}	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallino [6] cm^{-1}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ riscaldato a 235°C cm^{-1}	Assegnazioni [13]
1183 (m)	1191 (f, fl)	1190 (ff)	$\nu_{as} \text{PO}_2 + \delta \text{P—O—H}$
1110 (f) $\left\{ \begin{array}{l} 1115 \\ 1108 \\ 1090 \end{array} \right.$	1155 (f)	1160 (ff) 1100 (d)	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{as} \text{PO}_3, \nu_s \text{PO}_2 \end{array} \right.$
1017	1027 (d)	1050 (m, l)	$\nu_s \text{PO}_3$
954 (m)	957 (m)	965 (f)	$\nu \text{P—OH}$
910 (m)	878 (f, l)	895 (ff, l)	$\nu_{as} \text{P—O—P}$
	729 (m)	732 (f)	$\nu_s \text{P—O—P}$

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

Passando a considerare il prodotto di disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 370°C per il quale l'analisi termogravimetrica suggerisce la formula minima NaPO_3 , si può osservare come lo spettro u.r. (fig. 2, d) del materiale confermi tale formula: caratteristica a questo riguardo, è infatti l'assenza nello spettro delle bande A, B e C di deformazione POH, tipiche degli spettri u.r. di fosfati e polifosfati acidi.

TABELLA IV.

Spettri u.r. del materiale di completa disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 370°C e di polifosfati sodici a catena ciclica e lineare.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dopo riscaldamento a 370°C cm^{-1}	$(\text{NaPO}_3)_3$ [1] cm^{-1}	$(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Maddrell II [6] cm^{-1}	$(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Maddrell III [1] cm^{-1}	$(\text{NaPO}_3)_x$ sale di Kurrol IV [6] cm^{-1}
1650 (<i>dd, l</i>)				~ 1630 (<i>d, l</i>)
1315 (<i>ff</i>)	1314 (<i>ff</i>)	~ 1315 (<i>m, ff</i>)	1315 (<i>ff</i>)	
1298 (<i>ff</i>)	1295 (<i>ff</i>)	1298 (<i>ff</i>)	1295 (<i>ff, l</i>)	1268 (<i>ff, l</i>)
1262 (<i>m</i>)	1260 (<i>m</i>)			
1170 (<i>m</i>)	1168 (<i>m</i>)			
1163 (<i>f</i>)	1162 (<i>m</i>)	1160 (<i>m</i>)	1160 (<i>f</i>)	1150 (<i>m</i>)
1120 (<i>f</i>)	1120 (<i>f</i>)			
	1107 (<i>ff</i>)	1104 (<i>f</i>)	1110 (<i>ff</i>)	1110 (<i>f</i>)
1100 (<i>ff</i>)	1098 (<i>ff</i>)	1097 (<i>f</i>)	1096 (<i>f</i>)	1082 (<i>f</i>)
1055 (<i>m</i>)		1060 (<i>f</i>)	1060 (<i>f, l</i>)	
	1015 (<i>ff</i>)			996 (<i>f, l</i>)
997 (<i>ff</i>)	996 (<i>ff</i>)			
982 (<i>ff</i>)	984 (<i>ff</i>)			
878 (<i>m, l</i>)		878 (<i>ff, l</i>)		869 (<i>ff, l</i>)
			867 (<i>ff, l</i>)	778 (<i>d</i>)
773 (<i>f</i>)	772 (<i>f</i>)			
753 (<i>f</i>)	754 (<i>f</i>)			
742 (<i>ff</i>)		742 (<i>d</i>)	743 (<i>d</i>)	724 (<i>d</i>)
718 (<i>d</i>)		719 (<i>m</i>)	720 (<i>m</i>)	
700 (<i>d</i>)		702 (<i>m</i>)	702 (<i>m</i>)	
686 (<i>m</i>)	686 (<i>m</i>)			698 (<i>m</i>)

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

A differenza dell'analisi termogravimetrica, quella spettroscopica ultrarossa permette di operare una ulteriore distinzione sulla struttura del prodotto di disidratazione di formula minima NaPO_3 .

A questo proposito in Tabella IV viene confrontato lo spettro u.r. del materiale in esame con quelli di polifosfati sodici di formula minima NaPO_3

a struttura polimerica lineare (sale di Maddrell, nelle diverse modificazioni ⁽⁴⁾ $(\text{NaPO}_3)_x\text{II}$ e $(\text{NaPO}_3)_x\text{III}$; sale di Kurrol $(\text{NaPO}_3)_x\text{IV}$) e a struttura ciclica (trimetafosfato sodico $(\text{NaPO}_3)_3$).

Si può allora osservare come il materiale di completa disidratazione sia costituito da una miscela di polifosfato sodico a catena lineare (sale di Maddrell - $(\text{NaPO}_3)_x\text{II}$ - modificazione caratterizzata dalla banda a 878 cm^{-1}) e di trimetafosfato sodico $(\text{NaPO}_3)_3$, risultando lo spettro del materiale di completa disidratazione sostanzialmente la somma degli spettri dei due polifosfati sopraindicati.

Per prolungato riscaldamento (24 ore) del sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $370\text{ }^\circ\text{C}$ non si osserva dallo spettro una sostanziale modificazione, salvo l'accentuarsi dell'intensità delle bande tipiche del sale di Maddrell $(\text{NaPO}_3)_x\text{II}$ e il comparire, sotto forma di debole flesso, della banda fra 860 e 870 cm^{-1} , tipica dell'altra modificazione $(\text{NaPO}_3)_x\text{III}$ del sale di Maddrell.

Al contrario, per riscaldamento del sale di partenza direttamente a $370\text{ }^\circ\text{C}$ per un tempo minore (1 ora), si ottiene un materiale di completa disidratazione costituito da una miscela di trimetafosfato sodico $(\text{NaPO}_3)_3$ e sale di Maddrell $(\text{NaPO}_3)_x\text{III}$, cioè dell'altra modificazione.

Significativa a questo riguardo è la scomparsa nello spettro della banda a 878 cm^{-1} (tipica di $(\text{NaPO}_3)_x\text{II}$) e la comparsa della banda a 868 cm^{-1} (tipica di $(\text{NaPO}_3)_x\text{III}$) mentre le restanti bande dello spettro restano sostanzialmente immutate.

Al variare del tempo di riscaldamento non si osserva, in queste condizioni, una ulteriore variazione nello spettro.

Infine per riscaldamento del materiale di partenza direttamente a $440\text{ }^\circ\text{C}$, per 5 ore, si deduce dallo spettro u.r. la completa trasformazione del sale di Maddrell in trimetafosfato sodico.

Il comportamento osservato in questa Nota sulla disidratazione termica di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ si accorda sostanzialmente con quanto osservato da altri Autori [3] sui prodotti di parziale e totale disidratazione, essendo attribuibili gli scarti di temperatura osservati nella formazione dei vari prodotti in parte alle diverse quantità di sostanza usata, alla velocità di riscaldamento, e, più generalmente, alle diverse condizioni di esperienza. In tal senso i risultati raggiunti in questa Nota portano una evidenza, di natura spettroscopica u.r., alla caratterizzazione strutturale dei materiali di disidratazione di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e un nuovo contributo alla conoscenza della struttura dei polifosfati sodici ciclici e a catena lineare dedotta per via spettroscopica vibrazionale.

A completamento di questa ricerca, e al fine di verificare tutte le possibili specie che si possono formare nelle varie fasi del riscaldamento di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, è stata eseguita un'esperienza spettroscopica u.r. diretta-

(4) Del sale di Maddrell esistono due diverse modificazioni cristalline: una, $(\text{NaPO}_3)_x\text{II}$, è caratterizzata dalla banda a 878 cm^{-1} , l'altra, $(\text{NaPO}_3)_x\text{III}$, è caratterizzata dalla banda a 867 cm^{-1} [6].

mente su uno strato sottile policristallino di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ depositato su disco supporto di NaCl e contemporaneamente riscaldato.

Degli spettri u.r. così ottenuti, in fig. 3 sono riportati quelli corrispondenti alle specie chimiche formatesi durante il riscaldamento dello strato sottile.

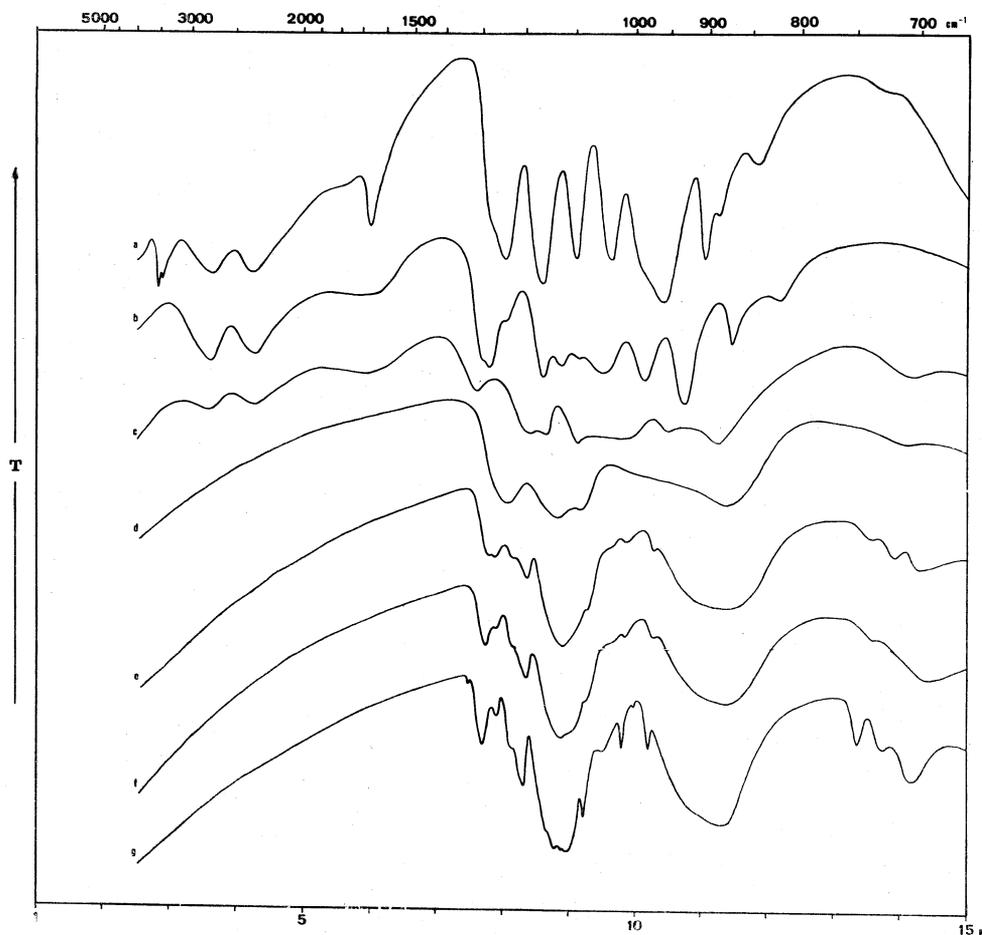


Fig. 3. - Spettri u.r. di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (strato sottile) a diverse temperature: *a*) temperatura ambiente; *b*) 65 °C; *c*) 170 °C; *d*) 240 °C; *e*) 285 °C; *f*) 370 °C; *g*) temperatura ambiente (campione precedentemente riscaldato a 370 °C).

Si può allora osservare che già alla temperatura di 65 °C si ha la formazione del prodotto di parziale disidratazione NaH_2PO_4 , e alla temperatura di 170 °C la formazione di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Infatti gli spettri *b* e *c* di fig. 3 corrispondono sostanzialmente con quelli di NaH_2PO_4 e di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ di fig. 2, rispettivamente *b* e *c*.

Alla temperatura di 240 °C si ottiene lo spettro u.r. (fig. 3, *d*) corrispondente ad un materiale di completa disidratazione, che si distingue nettamente dall'analogo composto anidro (*d'*) di fig. 2.

Mentre il prodotto di completa disidratazione di fig. 2 (*d*) risulta costituito, come già si è discusso, da un miscuglio di trimetafosfato sodico $(\text{NaPO}_3)_3$ e di polifosfato sodico a catena lineare sale di Maddrell $(\text{NaPO}_3)_x$ II, l'analogo composto anidro che si ottiene per riscaldamento del film non presenta le bande tipiche del trimetafosfato e sembrerebbe risultare costituito da una miscela di polifosfati sodici a catena lineare.

Compaiono infatti in questo spettro forti assorbimenti che sono localizzabili nell'intorno dei numeri d'onda delle bande più intense negli spettri dei polifosfati sodici a catena lineare (sale di Maddrell, sale di Kurrol).

TABELLA V.

Spettri u.r. del materiale di completa disidratazione di uno strato sottile di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ su disco supporto di NaCl riscaldato a 370°C (registrato a temperatura ambiente) e di polifosfati sodici a catena corta lineare.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dopo riscaldamento a 370°C cm^{-1}	$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ [7] cm^{-1}	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [7] cm^{-1}	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [7] cm^{-1}
1350 (<i>dd</i>)			
1312 (<i>m</i>)			
1276 (<i>d</i>)			
	1252 (<i>f</i>)		
1240 (<i>fl</i>)	1243 (<i>f</i>)		
1214 (<i>f</i>)		1215 (<i>f</i>)	
1166 (<i>fl</i>)			
1162 (<i>ff</i>)	1150 (<i>ff</i>)	1150 (<i>ff</i>)	1150 (<i>ff</i>)
1135 (<i>ff</i>)	1132 (<i>ff</i>)		1135 (<i>ff</i>)
1124 (<i>ff</i>)		1126 (<i>ff</i>)	1122 (<i>ff</i>)
	1100 (<i>m</i>)	1100 (<i>m</i>)	
1093 (<i>f</i>)		1085 (<i>m</i>)	
1063 (<i>d</i>)			
1029 (<i>m</i>)	1020 (<i>m, fl</i>)	1017 (<i>dd</i>)	1024 (<i>m</i>)
987 (<i>m</i>)			986 (<i>m</i>)
	958 (<i>f</i>)	953 (<i>m, fl</i>)	
928 (<i>fl</i>)			
			915 (<i>f</i>)
886 (<i>ff, l</i>)	885 (<i>ff</i>)	888 (<i>f</i>)	
	768 (<i>dd, fl</i>)	760 (<i>d</i>)	
749 (<i>m</i>)	758 (<i>d, fl</i>)		
728 (<i>d</i>)			
	713 (<i>m</i>)	712 (<i>m</i>)	730 (<i>f</i>)
700 (<i>m</i>)			

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

Per ulteriore riscaldamento dello strato ($285, 370^\circ\text{C}$) si osserva negli spettri l'intensificarsi di due larghi assorbimenti localizzabili a 1370 cm^{-1} e fra 900 e 860 cm^{-1} e la comparsa di nuove e più deboli bande estese su tutto lo spettro. Queste trasformazioni si accentuano al crescere della temperatura

di riscaldamento e sono ben evidenziabili nello spettro di fig. 3 (g) eseguito dopo raffreddamento dello strato.

Dalla Tabella V si può osservare come le bande che compaiono in questo spettro siano riferibili alle bande di polifosfati sodici lineari a catena corta (tetra, tri e pirofosfato sodico).

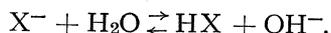
Il riscaldamento di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sotto forma di strato su disco supporto di NaCl si distingue, per quanto riguarda i prodotti di completa disidratazione, nettamente da quello osservato per lo stesso sale in termogravimetria.

A differenza del caso discusso in precedenza, non si osserva la presenza di polifosfati sodici a catena ciclica, ma di polifosfati a catena lineare, e si osserva la demolizione graduale delle catene all'aumentare della temperatura di riscaldamento, con formazione di tetra, tri e pirofosfati sodici.

Come discusso nella Nota precedente [1], tale degradazione di catene è possibile ad opera di ossidi metallici su $(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso e ciò suggerirebbe la formazione di Na_2O , o NaOH, per riscaldamento del disco alle alte temperature.

Questa ipotesi non è in contraddizione con quanto osservato, in una Nota precedente [14], sul comportamento spettroscopico di dischi di KBr riscaldati all'aria e sull'adsorbimento di vapor acqueo in superficie agli stessi dischi.

In quella sede si è avanzata l'ipotesi della probabile formazione di ioni OH^- per interazione fra gli ioni X^- dell'alogenuro alcalino e H_2O adsorbita secondo la reazione



Tale reazione avviene in particolar modo per fusione dell'alogenuro all'umidità atmosferica.

A riprova di ciò sono state eseguite esperienze di riscaldamento di uno strato sottile compresso fra due pasticche di NaCl in precedenza fuso all'aria e in questo caso si è ottenuto uno spettro dallo strato a fine riscaldamento che testimonia la presenza preponderante di pirofosfato sodico.

Sull'argomento abbiamo in corso e in programma altre indagini.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per gli utili consigli e suggerimenti e il prof. G. Semerano, direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician», per l'interessamento mostrato a questa ricerca e per le apparecchiature messe a disposizione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. FAGNANO, in corso di stampa sui « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei ».
- [2] « Inorg. Synteses », 3, 104 (1950).
- [3] E. THILO, « Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. », 4, 1-75 (1962).
- [4] L. STEINBRECHER e J. F. HAZEL, « Inorg. Nucl. Chem. Letters », 4, 559 (1968).

-
- [5] C. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2nd Revised Ed., p. 258, Elsevier Publ. Comp., New York 1963.
- [6] D. E. C. CORBRIDGE e E. J. LOWE, « J. Chem. Soc. », A, p. 493 (1954).
- [7] W. BUES e H. W. GERKE, « Z. Anorg. Allgem. Chem. », 288, 291 (1956).
- [8] W. BUES e H. W. GERKE, « Z. Anorg. Allgem. Chem. », 288, 307 (1956).
- [9] D. HADZI, *Infrared spectra of strongly hydrogen-bonded systems*, VIII European Molecular Spectroscopy Congress, Copenhagen 1965, Butterworths Publ., 435 (1965).
- [10] D. HADZI e N. KOBILAROV, « J. Chem. Soc. », A, p. 439 (1966).
- [11] E. E. BERRY, « Spectrochim. Acta », 24A, 1729 (1968).
- [12] A. C. CHAPMAN e L. E. THIRLWELL, « Spectrochim. Acta », 20, 937 (1964).
- [13] E. STEGER e C. FISCHER-BARTELK, « Z. Anorg. Allgem. Chem. », 338, 15 (1965).
- [14] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. MORELLI BERTOLUZZA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 49, 100 (1970).