
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA
MORELLI BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO

**Spettri Raman e nell'ultrarosso prossimo di soluzioni
acquose a diversa concentrazione di acidi e basi forti
inorganici.**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 56 (1974), n.5, p. 787-797.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_56_5_787_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. — *Spettri Raman e nell'ultravioletto prossimo di soluzioni acquose a diversa concentrazione di acidi e basi forti inorganici.* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), MARIA ANTONIETTA MORELLI BERTOLUZZA (**), e CONCEZIO FAGNANO (**), presentata (***) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Raman (1450-4500 cm^{-1}) and near i.r. spectra (4000-7500 cm^{-1}) of HCl and NaOH aqueous solutions are discussed.

Concentrated solutions contain $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ions; they are characterized by a first "coordination-sphere" with strong $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^+$ and $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^-$ hydrogen-bond between H^+ , or OH^- , ions and water molecules and by successive "coordination-sphere" with OHO hydrogen bonds of decreasing strength.

Concentrated solutions display a large Raman continuous band that extends from the region of stretching vibrations to that of HOH bending vibrations, and a continuous absorption in the near i.r.; they can be attributed to a double minimum potential function with a low barrier either in $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^+$ or in $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^-$ and to interaction forces (induced dipole, protonic dispersion, ecc.) operated by these bonds.

For aqueous concentrated solutions of corresponding salt, NaCl, strong $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ hydrogen-bonds are not observed.

Finally, for basic solutions, strong $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^-$ hydrogen-bonds are formed for the interaction of non-bonding electronic couple of OH^- ion with the hydrogen of a contiguous water molecule.

A proseguimento di nostre precedenti ricerche riguardanti alcuni sistemi caratterizzati da legami di idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ (acqua anomala o polimerica [1, 2, 3], $\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]), vengono discussi in questa Nota gli spettri Raman e nell'ultravioletto prossimo di soluzioni acquose di acidi e basi forti inorganici a diverse concentrazioni.

In accordo con le nostre precedenti osservazioni [1], gli ioni H^+ delle soluzioni acide e quelli OH^- delle soluzioni basiche formano con l'acqua legami di idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ della stessa natura, che sono responsabili di un tipico assorbimento continuo — come si dirà in questa Nota — nell'ultravioletto prossimo e di un tipico spettro continuo Raman.

Poiché ai legami di idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ sono attribuibili le proprietà anomale presentate da alcuni materiali (ad esempio l'acqua polimerica [3], l'acido metaborico HBO_2 —modificazione cubica-[3]), acquista

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

(**) Centro Studio per la Spettroscopia Raman dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna.

(***) Nella seduta del 28 maggio 1974.

interesse e importanza nello studio della chimica e chimica fisica applicata dei materiali in relazione alle loro caratteristiche di impiego la conoscenza della natura elettronica di questi legami, del loro comportamento spettroscopico vibrazionale e delle condizioni nelle quali essi si formano.

PARTE SPERIMENTALE

Soluzioni acquose di NaOH, HCl (e NaCl) a diversa e crescente concentrazione sono state preparate usando acqua bidistillata e prodotti Erba R.P. Gli spettri Raman di tali soluzioni sono stati registrati utilizzando uno spettrometro Raman Cary Mod. 81 con sorgente eccitatrice ad Ar⁺; quelli nell'u.r. prossimo sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro Leitz, a doppio raggio, dotato di un opportuno reticolo.

DISCUSSIONE

Sono note in letteratura ricerche spettroscopiche vibrazionali su soluzioni acquose di acidi e basi inorganici.

Nel caso delle soluzioni acide, particolarmente studiata è la regione dell'u.r. tradizionale [5-14], dove cadono le bande dovute a oscillazioni fondamentali; assai meno studiata risulta invece quella dell'u.r. prossimo [15-17], dove cadono le bande dovute a oscillazioni armoniche o di combinazione.

Scarse sono anche le indagini Raman sulle soluzioni acquose di acidi e basi forti inorganici [18], ed esse sono state eseguite usando uno spettrometro dotato di sorgente eccitatrice tradizionale (a vapori di Hg) nella regione dello spettro propria delle bande di oscillazione di allungamento OH.

Di norma si interpretano queste misure ammettendo la presenza di ioni H₃O⁺ nelle soluzioni acide e di ioni OH⁻ in quelle basiche.

Recentemente però si è avuto evidenza, di natura sperimentale, sulla presenza di entità più complesse caratterizzate da legami a idrogeno forti (con distanze interatomiche O...O minori di 2,6 Å) nelle associazioni fra molecole d'acqua e ioni H⁺ o OH⁻, e ciò è stato confermato da misure di diffrazione di raggi X su HCl·2 H₂O [20], HBr·2 H₂O [21], HClO₄·2 H₂O [22], HCl·3 H₂O [23], HBr·3 H₂O [24], HBr·4 H₂O [25]; da misure di diffrazione di raggi X su soluzioni acquose concentrate di HCl [26, 27], e da misure di sezione d'urto per diffusione elastica di ioni H⁺(H₂O)_n e OH⁻(H₂O)_n [28, 29].

Inoltre, T. Ackermann [10] ha mostrato come gli spettri u.r. di soluzioni acquose concentrate di NaOH presentino a ~ 2900, ~ 1700 e a ~ 1200 cm⁻¹ quegli stessi assorbimenti osservabili nelle soluzioni acquose concentrate di HCl e che erano stati attribuiti (da altri Autori [6,7]) ad oscillazioni di ioni idrossonio.

L'analogia degli spettri u.r. di soluzioni acquose concentrate di NaOH e HCl rende pertanto problematica tale attribuzione e suggerisce nello stesso

tempo l'esistenza di un analogo effetto di solvatazione operato dall'acqua sia sullo ione OH^- che sullo ione H^+ .

Lo stesso Autore ha anche osservato che le soluzioni acquose concentrate di NaOH e HCl mostrano spettri u.r. caratterizzati da un assorbimento continuo che inizia a $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ e che si estende oltre la banda propria della oscillazione di deformazione dell'acqua [10, 12, 30].

Tale assorbimento è stato attribuito alla formazione di ioni H_5O_2^+ nelle soluzioni acide e da ioni H_3O_2^- in quelle basiche, entrambi caratterizzati da legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ forti, con funzione potenziale simmetrica a doppio minimo e relativamente bassa barriera [31]. Tali legami sono fortemente polarizzabili e interagiscono con forze di dipolo indotto con le molecole del solvente, e con forze di dispersione protonica fra loro; inoltre le vibrazioni di allungamento OH si possono accoppiare con vibrazioni intermolecolari [32-35].

L'assorbimento continuo sopra accennato si origina allora dal diverso grado con cui tali interazioni si possono verificare, in relazione anche alla distribuzione nel fluido delle distanze e orientazioni fra i gruppi interagenti.

Le bande a ~ 2900 , ~ 1700 e a $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, che come si è già detto sono comuni sia alle soluzioni concentrate di HCl sia a quelle di NaOH , sono state a loro volta attribuite a oscillazioni rispettivamente di allungamento (antisimmetrica), di deformazione e di torsione impedita di legami a idrogeno OHO di molecole d'acqua disposte nella prima sfera di coordinazione dei legami a idrogeno forti sopra definiti [31].

Alla luce di queste considerazioni abbiamo esaminato, in una Nota precedente [4], gli spettri u.r. e Raman di $\text{HBr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ solido e liquido. In questa Nota vengono invece discussi gli spettri Raman - tra 1400 e $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ - e nell'u.r. prossimo - tra 4000 e 7500 cm^{-1} - di soluzioni acquose a concentrazioni diverse di HCl e NaOH , e per confronto quelli dell'acqua liquida e di soluzioni acquose del sale corrispondente NaCl . A tale scopo sono riportati nelle figg. 1 e 2 gli spettri Raman dell'acqua liquida e delle soluzioni acquose di HCl (fig. 1) e NaOH (fig. 2), mentre, nelle figg. 3 e 4 vengono riportati i corrispondenti spettri nell'u.r. prossimo.

Iniziando la discussione dello spettro Raman dell'acqua liquida, si può determinare nella regione esaminata, una debole banda a 1640 cm^{-1} , attribuibile alla oscillazione ν_2 di deformazione angolare $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, e bande più intense a 3225 e a 3460 cm^{-1} (valore determinato per la componente anisotropica più intensa dello spettro), con flessio a 3635 cm^{-1} , attribuibili quest'ultime ad oscillazioni di allungamento $\text{O}-\text{H}$.

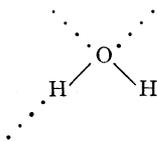
Alcuni Autori [36] assegnano le componenti a 3460 e a 3635 cm^{-1} alle oscillazioni intramolecolari di allungamento OH ν_1 e ν_3 e la componente a 3225 cm^{-1} alla oscillazione armonica di deformazione $2\nu_2$ in risonanza di Fermi con la ν_1 ; altri Autori [37, 38], invece, assegnano componenti tra 3200 e 3500 cm^{-1} a oscillazioni intramolecolari di allungamento OH di molecole d'acqua interagenti con legami di idrogeno, e componenti tra 3500 e

$\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ a oscillazioni intramolecolari di allungamento OH di molecole d'acqua non soggette a tali interazioni (1).

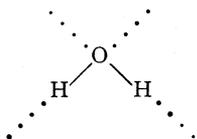
Questa interpretazione è basata sul fatto che un aumento di temperatura - che causa una demolizione della struttura di legami a idrogeno dell'acqua liquida - comporta una diminuzione delle intensità dello spettro tra 3200 e 3500 cm^{-1} , e contemporaneamente un aumento della intensità dello spettro tra 3500 e $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$.

Inoltre gli spettri Raman dell'acqua liquida registrati a diverse temperature evidenziano un punto isobestico, che è indice della presenza di più di una forma in equilibrio, a 3460 cm^{-1} tra 10 e 90°C usando una sorgente eccitatrice Raman a vapori di Hg [38], e a 3455 cm^{-1} tra 24 e 75°C usando una sorgente eccitatrice Laser a Ar^+ [39].

L'ipotesi di assegnare la banda che compare a 3635 cm^{-1} nello spettro Raman dell'acqua liquida a oscillazioni intramolecolari di allungamento OH di molecole d'acqua non soggette a interazioni di legami a idrogeno è stata recentemente mantenuta anche da W. F. Murphy e H. J. Bernstein [40], i quali però attribuiscono tale banda alla oscillazione di allungamento di gruppi OH liberi in molecole d'acqua soggette ad una parziale interazione di legame di idrogeno con le molecole d'acqua vicine, del tipo



Gli stessi Autori assegnano inoltre la banda a 3460 cm^{-1} alla oscillazione di allungamento antisimmetrica ν_3 di molecole d'acqua interagenti completamente con legami di idrogeno



mentre l'oscillazione di allungamento simmetrica ν_1 , entrando in risonanza di Fermi con l'armonica della oscillazione di deformazione ν_2 , può contribuire all'intensità delle bande a 3225 e a 3460 cm^{-1} .

Passando ora a considerare gli spettri delle soluzioni acquose acide e basiche, si può osservare come gli spettri Raman delle soluzioni acquose di

(1) In particolare G. E. Walrafen [38] indica quattro componenti gaussiane a 3247 , 3435 , 3535 e a 3622 cm^{-1} , le quali ricostruiscono gli spettri Raman dell'acqua liquida nella regione delle oscillazioni di allungamento OH ottenuti fra 10 e 90°C . Attribuisce inoltre le prime due - che si indeboliscono all'aumentare della temperatura - ad oscillazioni intramolecolari di molecole d'acqua interagenti con legami di idrogeno; le rimanenti - che si intensificano al crescere della temperatura - ad oscillazioni intramolecolari di allungamento di molecole d'acqua non interagenti con legami di idrogeno.

HCl e NaOH (figg. 1 e 2) mostrino un diverso comportamento al crescere della concentrazione dell'acido o della base.

In particolare, nel caso dell'acido, per quanto riguarda la regione dello spettro dove cadono le oscillazioni di allungamento OH, si osservano due andamenti distinti, l'uno corrispondente alle soluzioni di concentrazione inferiore o al massimo uguale a 6M, e l'altro alle soluzioni di concentrazione compresa fra quella 6M e quella 12M.

Nel primo caso (soluzioni acide di concentrazione $\leq 6M$), al crescere della concentrazione si osserva un progressivo aumento di intensità della componente che nello spettro Raman dell'acqua liquida cade a 3460 cm^{-1} (componente anisotropica) e che si localizza a 3430 cm^{-1} nello spettro della soluzione acquosa 6M di HCl; contemporaneamente si osserva un progressivo indebolimento (fino quasi a scomparsa) delle componenti a 3225 cm^{-1} e a 3635 cm^{-1} (fig. 1). La comparsa negli spettri di due punti isosbastici a 3105 e a 3350 cm^{-1} è indicativa della presenza di due principali forme d'acqua in equilibrio in queste condizioni.

Gli spettri Raman delle soluzioni acquose acide di concentrazione compresa fra 6 e 12M (fig. 1) mostrano, invece, al crescere della concentrazione, un progressivo indebolimento della banda con massimo a 3430 cm^{-1} nello spettro Raman di HCl 6M; contemporaneamente compare dal lato dei più bassi numeri d'onda una larga e estesa banda – praticamente continua – che corrisponde a quell'assorbimento continuo che è presente negli spettri u.r. delle stesse soluzioni.

Anche in questo caso la presenza di un punto isosbastico nell'intorno dei 3335 cm^{-1} è fortemente indicativa della presenza di almeno due forme principali in equilibrio.

Nel caso delle soluzioni acquose basiche (NaOH) si osserva nella regione dello spettro propria delle oscillazioni di allungamento OH un unico andamento – a differenza del caso delle soluzioni acquose di HCl – consistente in un progressivo e contemporaneo indebolimento dell'intensità di entrambe le componenti con massimo a 3460 e 3225 cm^{-1} dell'acqua liquida, un progressivo aumento di intensità della componente che cade a 3635 (flesso) nello spettro Raman dell'acqua liquida e che si localizza a 3605 cm^{-1} in quello della soluzione acquosa 13,4M di NaOH, e il manifestarsi di una larga banda continua che si estende dalla regione delle oscillazioni di allungamento OH verso i più bassi numeri d'onda (fig. 2).

Questa banda continua presenta molte analogie con l'analoga banda continua osservata negli spettri Raman delle soluzioni acquose di HCl, sia per la regione dello spettro in cui cade, sia per il suo intensificarsi al crescere della concentrazione dell'acido o della base.

Il comportamento degli spettri Raman delle soluzioni acquose di HCl e NaOH da noi osservato in questa Nota si accorda con precedenti misure di altri Autori [18] sulle stesse soluzioni. Inoltre esso conferma in Raman quanto già osservato da altri Autori [10, 12, 30] nell'ultrarosso tradizionale

(analogo assorbimento fra 3000 e 1600 cm^{-1} per le soluzioni acquose concentrate di HCl e NaOH) e avvalorata l'ipotesi della presenza di specie analoghe, responsabili di tale comportamento spettroscopico, sia nelle soluzioni concentrate dell'acido che della base.

Per una interpretazione degli spettri Raman delle soluzioni acquose acide e basiche nella regione delle oscillazioni di allungamento OH, occorre dapprima rilevare l'analogia di comportamento che sussiste fra gli spettri Raman delle soluzioni acquose di HCl (fino a $\sim 6\text{M}$) e di quelle di NaCl di circa la stessa concentrazione (fig. 6; si confrontino anche gli spettri di figg. 1 e 5).

Poiché è noto dalla letteratura [41-43] che il catione Na^+ del sale altera assai poco lo spettro dell'acqua in questa regione, le modificazioni che si osservano negli spettri Raman delle soluzioni di HCl e NaCl rispetto a quello dell'acqua liquida sono dovute principalmente alle perturbazioni comportate sulla struttura dell'acqua liquida dagli ioni Cl^- nel caso del sale, e dagli ioni Cl^- (e H^+) nel caso dell'acido.

In particolare il nuovo profilo delle bande tra 3500 e 3200 cm^{-1} , che è comune agli spettri Raman delle soluzioni acquose sia di HCl che di NaCl, e che consiste nell'intensificarsi rispetto allo spettro dell'acqua liquida, della componente a 3460 cm^{-1} (a 3430 cm^{-1} per HCl 6M e a 3450 cm^{-1} per NaCl 5,5M) e il forte indebolirsi della componente a 3225 cm^{-1} può essere attribuito a due ordini principali di fenomeni.

Il primo, di natura strutturale, riguarda la formazione di specie anioniche idratate $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n^-$, che, comportando una demolizione della struttura a legame di idrogeno dell'acqua liquida, modificano la frequenza e l'intensità delle bande di oscillazione di allungamento OH. Il secondo, invece, di natura meccanica, riguarda un diverso accoppiamento del fenomeno di risonanza di Fermi per l'oscillazione di allungamento OH e quella di deformazione angolare HOH, conseguente alle modificazioni comportate dal fenomeno sopra descritto non solo sulle oscillazioni di allungamento OH ma anche su quelle di deformazione HOH della molecola d'acqua. Confermano questa ipotesi studi diffrattometrici di raggi X [26, 45-48] che mostrano una progressiva demolizione della struttura dell'acqua liquida ad opera dello ione Cl^- , evidenziabile dalla diminuzione di intensità del picco attribuibile a gruppi $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ a 2,8 Å dell'acqua liquida e dalla formazione di un nuovo picco, a 3,2 Å, dovuto alla formazione di gruppi $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$.

Il progressivo indebolimento e spostamento verso i più bassi numeri d'onda della banda a 3430 cm^{-1} (HCl 6M) che si osserva negli spettri Raman delle soluzioni acide al crescere della concentrazione da 6 a 12M, assieme alla comparsa della larga ed estesa banda che inizia dalla regione delle oscillazioni di allungamento OH dello spettro e si estende fino a quella della oscillazione di deformazione HOH, può essere a sua volta attribuita ad una progressiva trasformazione della coordinazione dell'acqua dagli ioni Cl^- agli ioni H^+ , con formazione di ioni $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ caratterizzati da legami di idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ forti.

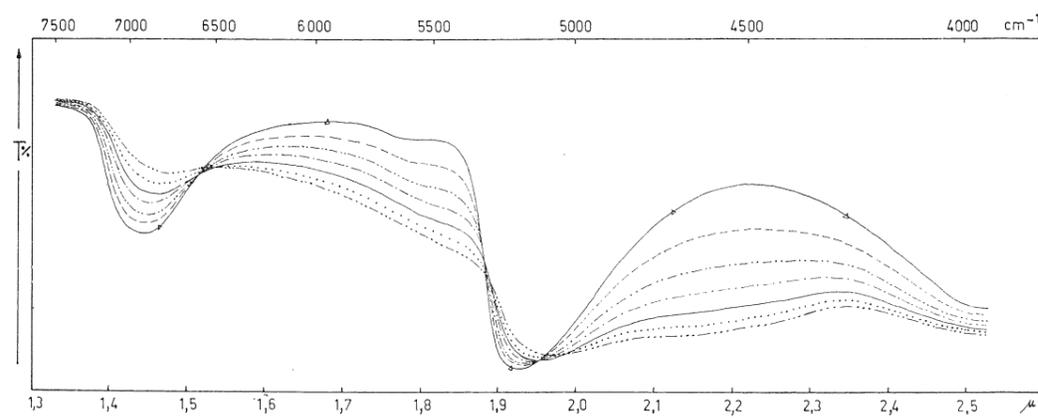
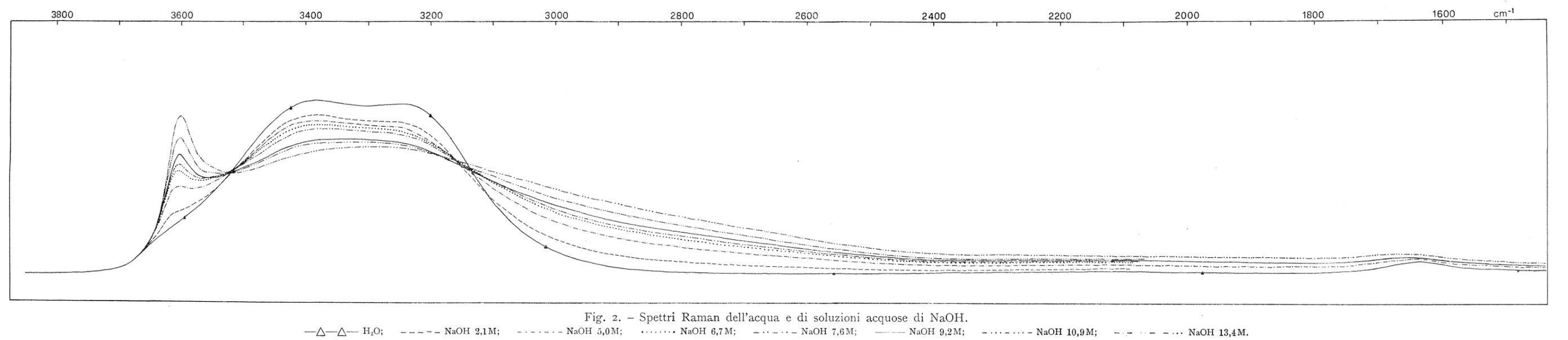
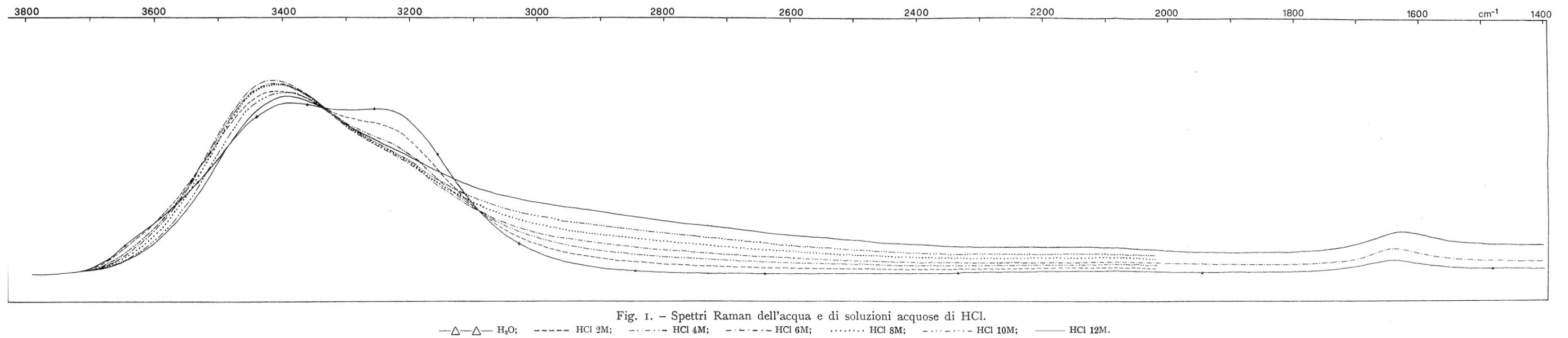
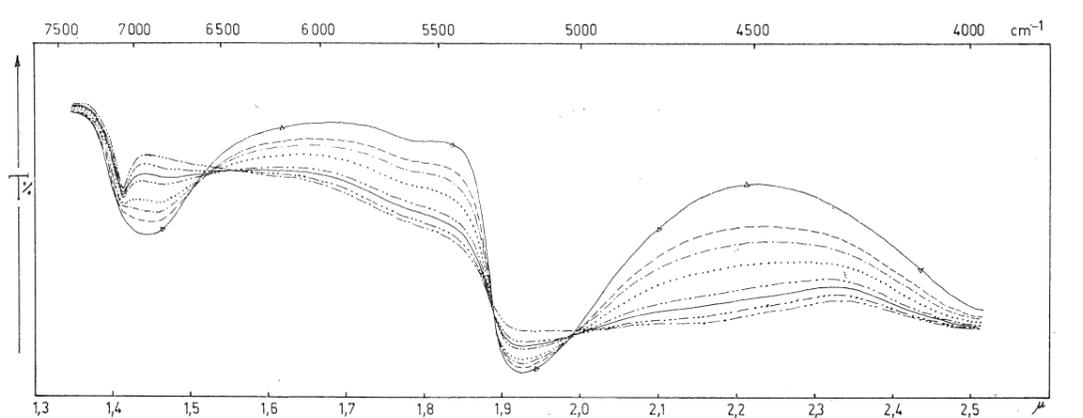


Fig. 3. - Spettri nell'u.v. prossimo dell'acqua e di soluzioni acquose di HCl.

Fig. 4. - Spettri nell'u.v. prossimo dell'acqua e di soluzioni acquose di NaOH.



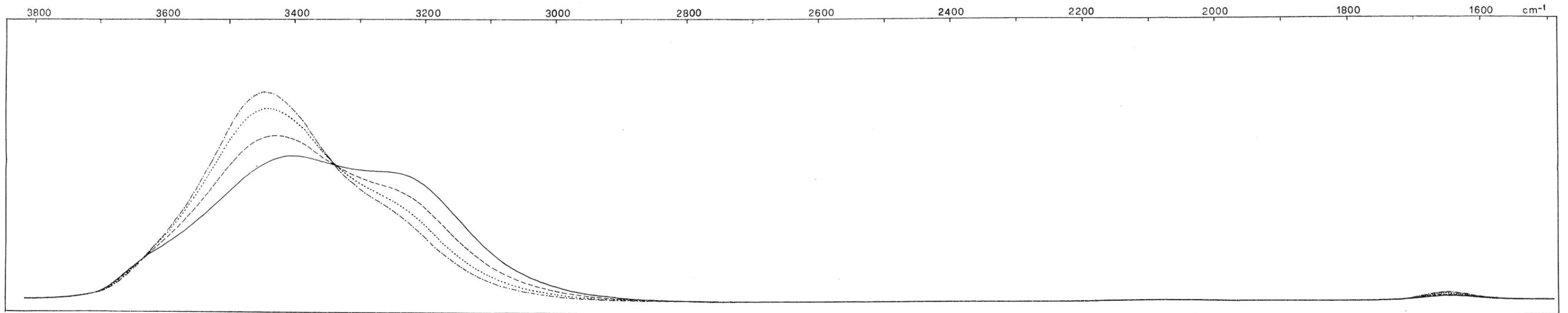


Fig. 5. - Spettri Raman dell'acqua e di soluzioni acquose di NaCl.
 — H₂O; - - - - NaCl 2M; NaCl 4M; - · - · - NaCl 5,5M.

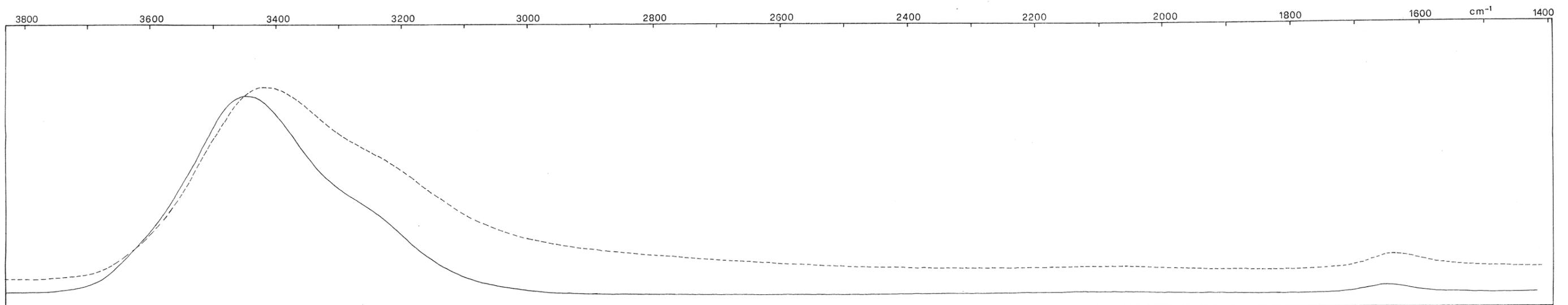


Fig. 6. - Spettri Raman di soluzioni acquose.
 - - - - HCl 6M; — NaCl 5,5M.

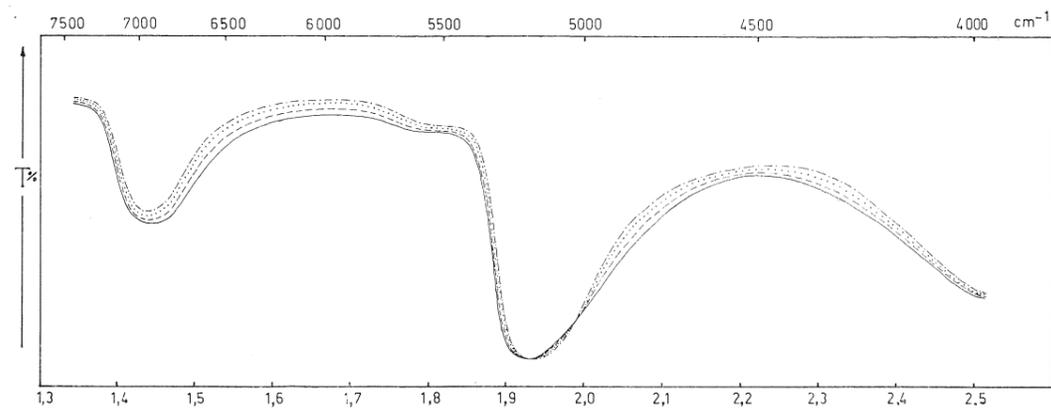
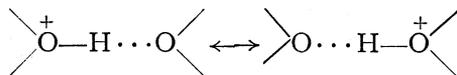


Fig. 7. - Spettri nell'u.r. prossimo dell'acqua e di soluzioni acquose di NaCl.
 — H₂O;
 - - - - NaCl 2M;
 NaCl 4M;
 - · - · - NaCl 5,5M.

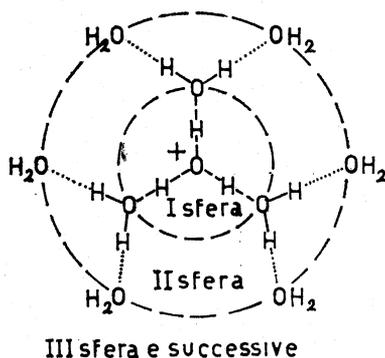
Uno di questi legami può essere raffigurato tramite le strutture limite



che mostrano l'interazione di legame di idrogeno forte fra un protone (H_3O^+) e una molecola d'acqua, e nello stesso tempo la possibilità di migrazione del protone nello ione $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ⁽²⁾.

Al legame di idrogeno forte $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^+$ in $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ è associabile una curva di energia potenziale a doppio minimo e relativamente bassa barriera di potenziale [31]. Inoltre, l'accoppiamento del movimento degli idrogeni nei legami di idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, distribuiti nella soluzione, a seconda della concentrazione dell'acido, in un diverso intervallo di distanze e orientazioni, è all'origine della larga banda continua che è già evidente nello spettro Raman della soluzione acquosa 6M di HCl (si confronti in fig. 6 lo spettro Raman di questa soluzione con quello della soluzione acquosa 5,5M di NaCl) e che si intensifica al crescere della concentrazione dell'acido.

Osserviamo tuttavia che, se si attribuisce allo ione $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ una ipotetica struttura, del tipo



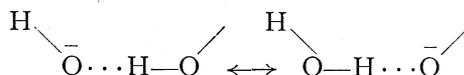
è possibile localizzare diverse sfere di molecole d'acqua coordinate al protone (H_3O^+), la I delle quali è caratterizzata da legami di idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ responsabili della larga banda continua in Raman, la II da legami di idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ di minor forza e responsabili - come si è detto all'inizio della discussione - di una componente a $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, la III (e le successive) da legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ normali e quindi con componenti a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$.

(2) Il contributo delle due strutture è uguale soltanto nel caso di un legame a idrogeno OHO forte simmetrico, caratterizzato cioè da una funzione potenziale ad un minimo singolo e con l'atomo di idrogeno equidistante dai due ossigeni.

Con il simbolismo $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ si rappresenta però comunemente sia il legame a idrogeno forte OHO simmetrico, sia quello asimmetrico, quest'ultimo caratterizzato da una funzione potenziale a doppio minimo e a bassa barriera di potenziale (vedasi anche riferimento bibliografico 4).

L'interpretazione degli spettri Raman trova conferma in recenti studi di raggi X sulle soluzioni acquose di HCl [26, 27], che mettono in evidenza la presenza di picchi nell'intorno di $2,6 \text{ \AA}$, attribuibili a legami O—H—O forti, la cui distanza O...O tende progressivamente a diminuire al crescere della concentrazione dell'acido.

Per quanto riguarda gli spettri Raman delle soluzioni acquose di NaOH (fig. 2), la larga e continua banda che si estende dalla regione delle oscillazioni di allungamento OH fino a quella della oscillazione di deformazione HOH, e che si nota intensificarsi al crescere della concentrazione della base, può essere analogamente attribuita alla formazione di ioni $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ caratterizzati da legami di idrogeno forti $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^-$, del tipo



In questo caso, però, non si osserva al crescere della concentrazione della base il graduale indebolimento della banda a 3225 cm^{-1} e il rafforzamento di quella a 3460 cm^{-1} dell'acqua liquida, tipico negli spettri delle soluzioni acquose acide fino a 6 M (e che è stato interpretato ipotizzando un fenomeno di rottura e di coordinazione da parte dello ione Cl^- sulla struttura dell'acqua liquida), ma le componenti tra 3200 e 3500 cm^{-1} , pur diminuendo di intensità, mantengono l'andamento tipico dello spettro dell'acqua liquida. Ciò conferma ulteriormente la scarsa perturbazione operata dallo ione Na^+ sullo spettro dell'acqua (3).

Inoltre, compare negli spettri delle soluzioni basiche una netta banda a $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, che si intensifica al crescere della concentrazione in NaOH della soluzione, e che può essere attribuita alla oscillazione di allungamento di ioni OH^- in $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Una banda, a circa gli stessi numeri d'onda, è stata notata anche nello spettro u.r. di $\text{Li}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ ed è stata attribuita alla oscillazione di allungamento dello ione OH^- [19]. Lo stesso spettro mostra inoltre un largo assorbimento che si estende fra 3200 e 2600 cm^{-1} e che può essere attribuito, in base alle considerazioni esposte in questa Nota, alla presenza di legami di idrogeno forti O—H—O, presenti nel composto ed evidenziati da misure di raggi X [49].

Il fatto poi che l'oscillazione di allungamento OH^- mantenga negli spettri delle soluzioni acquose basiche una sua individualità sta a significare che lo ione OH^- non partecipa alla formazione di legami di idrogeno O—H—O forti tramite l'idrogeno ossidrilico (responsabili della larga banda continua presente negli spettri) ma piuttosto tramite la coppia di elettroni di non legame dell'ossigeno.

(3) Anche negli ioni $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, analogamente a quanto poco sopra detto per gli ioni $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, si possono distinguere diverse sfere di molecole d'acqua coordinate allo ione ossidrilico, ciascuna delle quali caratterizzata da componenti ben definite per quanto riguarda l'oscillazione di allungamento OH.

Questa ipotesi, che si accorda con l'assegnazione di altri Autori [40] sull'origine della banda a 3460 cm^{-1} nello spettro Raman dell'acqua liquida (oscillazione di allungamento di gruppi OH liberi in molecole H_2O parzialmente interagenti nel liquido tramite legami di idrogeno), e che qui è suffragata dalla interpretazione degli spettri Raman delle soluzioni acquose basiche, trova conferma in recenti calcoli ab initio sulla struttura degli ioni $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ [50], da cui si deduce una maggior stabilità per quegli ioni in cui l'atomo di idrogeno del gruppo ossidrilico non prende parte alla formazione di legami di idrogeno con l'acqua, risultando invece la coppia elettronica dell'ossigeno ossidrilico la sola responsabile della formazione di legami di idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ forti nella interazione con l'idrogeno di una molecola d'acqua.

Le conclusioni tratte in questa Nota sulla base della discussione degli spettri Raman di soluzioni acquose a diversa concentrazione di acidi e basi forti trovano una conferma nello studio degli spettri nell'u.r. prossimo delle stesse soluzioni.

In particolare, nelle figg. 3, 4 e 7 vengono riportati gli spettri u.r. fra 4000 e 7500 cm^{-1} di soluzioni acquose di HCl, NaOH e NaCl rispettivamente, assieme a quelli dell'acqua liquida.

In questa regione dello spettro si osservano, per l'acqua liquida a temperatura ambiente, tre principali assorbimenti, rispettivamente a 5195 (*f*) cm^{-1} , 5620 (*d*) cm^{-1} e a 6920 (*ff*) cm^{-1} , che possono essere attribuiti - in accordo con le assegnazioni dell'u.r. prossimo dell'acqua liquida [51, 52] - alle bande di combinazione delle oscillazioni $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3 + \nu_L$, $\nu_1 + \nu_3$.

Al crescere della concentrazione, gli spettri delle soluzioni acide e basiche mostrano un andamento praticamente coincidente, analogamente a quanto si è rilevato nella discussione degli spettri Raman di queste soluzioni.

Si osserva in particolare un progressivo indebolimento, al crescere della concentrazione, dell'intensità delle bande centrate a 5195 e a 6920 cm^{-1} nello spettro dell'acqua liquida e contemporaneamente compare un assorbimento continuo, praticamente esteso su tutto lo spettro (figg. 3 e 4), che può essere associato all'analogo assorbimento continuo che altri Autori [10, 12, 30] hanno evidenziato per le stesse soluzioni nell'u.r. tradizionale, a partire dalla regione delle oscillazioni fondamentali di allungamento OH verso i più bassi numeri d'onda.

Nel caso delle soluzioni acquose di NaOH (fig. 4), si nota inoltre l'intensificarsi nello spettro di una banda a 7075 cm^{-1} (NaOH 13,4M) al crescere della concentrazione della base. Questa banda si comporta analogamente alla banda a 3605 cm^{-1} degli spettri Raman delle soluzioni acquose di NaOH (assegnata alla oscillazione di allungamento di gruppi OH^- non interagenti, tramite l'idrogeno, con legami di idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ con molecole d'acqua adiacenti) e può essere pertanto attribuita ad una banda di combinazione cui partecipa l'oscillazione di allungamento νOH^- .

Compaiono inoltre negli spettri diversi punti isosbistici sia per le soluzioni acide, che per le soluzioni basiche, che sono indicativi della presenza di diverse specie di « acqua » in equilibrio - entro determinati intervalli di

concentrazione - analogamente a quanto osservato nella discussione degli spettri Raman delle stesse soluzioni.

Riguardo poi alle soluzioni acquose di NaCl, non si nota negli spettri dell'u.r. prossimo (fig. 7) alcun assorbimento continuo, in accordo con i risultati dell'indagine spettroscopica Raman. Compaiono in questo caso due punti isosbastici, a 5190 e a 5025 cm^{-1} , che indicano l'equilibrio fra due principali forme d'acqua (liquida e coordinata all'anione), e che confermano i risultati dell'indagine spettroscopica Raman relativa allo stesso sistema.

Osserviamo infine che le nostre misure nell'u.r. prossimo si accordano con le misure eseguite da altri Autori [15] sulle stesse o analoghe soluzioni, nella medesima regione spettrale.

A conclusione di questa Nota si possono riassumere i risultati raggiunti indicando che le soluzioni acquose concentrate di HCl e NaOH contengono ioni $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ e $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ con legami di idrogeno $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^+$ e $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^-$ ugualmente forti, caratterizzati da una funzione potenziale simmetrica a doppio minimo e bassa barriera e responsabili di una analoga larga banda continua in Raman (che si estende dalla regione delle oscillazioni di allungamento OH dello spettro a quella dell'oscillazione di deformazione HOH) e di un analogo assorbimento continuo nell'u.r. prossimo da 4000 a 7500 cm^{-1} .

Nel caso dello ione OH^- il legame di idrogeno forte $(\text{O}-\text{H}-\text{O})^-$ si forma tramite l'interazione della coppia elettronica di non legame dell'ossigeno ossidrilico con l'idrogeno di una molecola d'acqua adiacente.

Legami di idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ non sono osservabili per le soluzioni acquose concentrate del sale NaCl corrispondente. Sulla base della discussione degli spettri Raman e dell'u.r. prossimo si mette in evidenza, in questo caso, un processo demolitivo operato sulla struttura di legami di idrogeno dell'acqua ad opera principalmente dello ione Cl^- , con formazione di ioni $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ caratterizzati da legami di idrogeno $(\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O})$ di forza normale.

Si ringraziano i dr. R. Tosi e S. Bonora per la collaborazione data nello svolgimento della parte sperimentale 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] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1970) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 48, 427.
- [2] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. MORELLI (1970) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 49, 24.
- [3] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, *Considerazioni sul problema dell'acqua anomala*, in corso di stampa.
- [4] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO (1971) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 50, 140.

- [5] D. E. BETHELL e N. SHEPPARD (1953) - « J. Chem. Phys. », 21, 1421.
[6] M. FALK e P. A. GIGUERE (1957) - « Can. J. Chem. », 35, 1195.
[7] M. FALK e P. A. GIGUERE (1957) - « Chem. Eng. News », 35 (40), 59.
[8] P. A. GIGUERE e R. SAVOIE (1960) - « Can. J. Chem. », 38, 2467.
[9] G. E. WALFREN e D. M. DODD (1961) - « Trans. Faraday Soc. », 57, 1286
[10] T. ACKERMANN (1961) - « Z. Physik. Chem. », 27, 253.
[11] R. SAVOIE e P. A. GIGUERE (1964) - « J. Chem. Phys. », 41, 2698.
[12] T. ACKERMANN (1964) - « Z. Physik. Chem. », 41, 113.
[13] G. E. WALRAFEN (1964) - « J. Chem. Phys. », 40, 2326.
[14] K. STOPPERKA (1966) - « Z. Anorg. Allgem. Chem. », 345, 277.
[15] R. SUHRMANN e F. BREYER (1933) - « Z. Physik. Chem. », B 23, 193.
[16] W. J. BIERMANN e J. B. GILMOUR (1959) - « Can. J. Chem. », 37, 1249.
[17] W. LUCK (1965) - « Ber. Busengs. Physi. Chem. », 69, 69.
[18] W. R. BUSING e D. H. HORNIC (1961) - « J. Phys. Chem. », 65, 284.
[19] L. H. JONES (1954) - « J. Chem. Phys. », 22, 217.
[20] O. UNDGREEN e I. OLOVSSON (1967) - « Acta Cryst. », 23, 966.
[21] J. O. LUNDGREEN (1970) - « Acta Cryst. », B 26, 1893.
[22] I. OLOVSSON (1968) - « J. Chem. Phys. », 49, 1063.
[23] O. UNDGREEN e I. OLOVSSON (1967) - « Acta Cryst. », 23, 971.
[24] J. O. UNDGREEN (1970) - « Acta Cryst. », B 26, 1893.
[25] J. O. UNDGREEN e I. OLOVSSON (1968) - « J. Chem. Phys. », 49, 1068.
[26] S. C. LEE e R. KAPLOW (1970) - « Science », 169, 477.
[27] D. L. WERTZ (1972) - « J. Solution Chem. », 1, 489.
[28] M. DE PAZ, J. J. LESENTHAL e L. FRIEDMAN (1969) - « J. Chem. Phys. », 51, 3748.
[29] M. DE PAZ, A. GUIDONI GIARDINI e L. FRIEDMAN (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 687.
[30] T. ACKERMANN (1969) - « J. Chem. Phys. ».
[31] G. ZUNDEL (1969) - *Hydration and Intermolecular Interaction*, Accademie Press, N. Y.
[32] E. G. WEIDERMANN e G. ZUNDEL (1967) - « Z. Phys. », 198, 288.
[33] G. ZUNDEL (1970) - « Allgem. Prakt. Chem. », 21, 329.
[34] R. JANOSCHEK, E. G. WEIDEMANN, H. PFEIFFER e G. ZUNDEL (1972) - « J. Am. Chem. Soc. », 94, 2387.
[35] R. LINDEMANN e G. ZUNDEL (1972) - « J. Chem. Soc. Faraday Trans. II », 68, 979.
[36] J. W. SCHULTZ e D. E. HORNIC (1961) - « J. phys. Chem. Ithaca », 65, 2131.
[37] P. C. CROSS (1937) - « J. Am. Chem. Soc. », 59, 1134.
[38] G. E. WALRAFEN (1964) - « J. Chem. Phys. », 40, 3249.
[39] G. E. WALRAFEN (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 4176.
[40] W. F. MURPHY e H. J. BERNSTEIN (1972) - « J. Phys. Chem. », 76, 1147.
[41] G. E. WALRAFEN (1962) - « J. Chem. Phys. », 36, 1035.
[42] G. E. WALRAFEN (1964) - « J. Chem. Phys. », 40, 3249.
[43] G. E. WALRAFEN (1966) - « J. Chem. Phys. », 44, 1546.
[44] R. M. LAWRENCE e R. F. KRUEH (1967) - « J. Chem. Phys. », 47, 4758.
[45] G. W. BRADY e J. T. KRANZE (1957) - « J. Chem. Phys. », 27, 304.
[46] G. W. BRADY (1958) - « J. Chem. Phys. », 28, 464.
[47] G. W. BRADY (1958) - « J. Chem. Phys. », 29, 1371.
[48] G. W. BRADY (1960) - « J. Chem. Phys. », 33, 1079.
[49] R. PEPINSKY (1940) - « Z. Krist. », Abt A., 102, 119.
[50] M. DE PAZ, S. EHRENSON e L. FRIEDMAN (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 3362.
[51] K. BUIJS e G. R. CHOPPIN (1963) - « J. Chem. Phys. », 39, 2035.
[52] H. YAMATERA, B. FITZPATRICK e G. GORDON (1964) - « J. Mol. Spectroscopy », 14, 268.