
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA BONINO

Considerazioni sul problema dell'acqua "anomala"

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 56 (1974), n.6, p. 931-941.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_56_6_931_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Considerazioni sul problema dell'acqua «anomala»* (*).

Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA e GIOVANNI BATTISTA BONINO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — To pursue our foregoing researches, the problem of anomalous water is considered relative either to necessary conditions for the strong O—H—O hydrogen bonds forming or to liquid phenomena in capillaries.

Anomalous water does not exist as allotropic modification of water, and its properties cannot be attributed to impurities, simply.

With a good probability, the problem of anomalous water invests a more vast problem concerning the anomalies of physic properties of liquids in capillaries and superficial absorption solid-gas phenomena.

The problem of anomalous water is a case of strong perturbation operated on water molecules from very reactive superficial centres (either typical of superficial structure of capillaries, relatively also to the modalities with which the material is first treated, or caused by superficial centres of impurities that act alone or in the structural building of the capillary).

That permits, very probably, the forming of water molecule associations characterized by strong O—H—O hydrogen-bond.

Finally, the case of HBO₂I, cubic modification, is examined; only this modification exhibits strong O—H—O hydrogen-bonds and “anomalous” physical chemical properties relatively to the other two known modifications of metaboric acid (orthorhombic and monocline).

Sul problema dell'acqua «anomala», è apparsa recentemente nella letteratura scientifica più di una review [1-3].

In alcune di esse [1, 3], alla luce anche delle ultime ricerche sull'argomento, si conclude considerando l'acqua anomala un «artificio», mentre in un'altra [2] si lascia tuttora aperto il problema, non risultando la grande quantità di dati raccolti univocamente utilizzabile né a favore, né contro l'esistenza di una nuova forma d'acqua.

Inoltre, G. Swinzow [4] ha osservato recentemente la formazione di acqua anomala anche in capillari di metallo, teflon e polietilene, cioè di materiali che non dovrebbero originare quelle impurezze che sono state trovate nell'acqua anomala e sulla base delle quali si propende per considerare artificioso tutto il problema.

D'altra parte, in una recentissima pubblicazione B.V. Deryagin *et. al.* [5] riscontrano la presenza di diverse impurezze escludendo l'ipotesi precedentemente avanzata che l'acqua anomala sia una nuova forma allotropica dell'acqua.

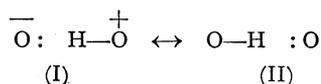
(*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche d'Impiego dei Materiali del C.N.R.

(**) Nella seduta del 29 giugno 1974.

Essendoci interessati in Note precedenti [6-8] del problema della acqua anomala, toccando di volta in volta aspetti diversi di esso, e avendo tuttora in corso una serie di ricerche collaterali, desideriamo in questa Nota illustrare il procedere delle nostre indagini teoriche e sperimentali sul problema, e i risultati cui siamo giunti.

Nella prima Nota [6], ricollegandoci all'ipotesi di struttura di E. R. Lippincott *et al.* [9] che supponevano l'esistenza nell'acqua anomala di legami a idrogeno O—H—O forti (con distanza O...O di 2,4 Å e con funzione potenziale ad un unico minimo), abbiamo discusso le condizioni per le quali tali legami si potrebbero formare ⁽¹⁾.

Abbiamo ipotizzato una di queste condizioni nel carattere « cooperativo » del legame a idrogeno; tale condizione da sola però non è sufficiente a spiegare la formazione di legami a idrogeno forti. Abbiamo quindi osservato, in base ad una rassegna di casi effettivamente noti di legami a idrogeno forti O—H—O, come necessiti una perturbazione sul legame a idrogeno tale da rendere la struttura di « trasferimento di carica » (I) di un ordine di probabilità paragonabile a quello della struttura « covalente » (II)



Tale perturbazione si potrebbe realizzare soltanto per interazione della molecola d'acqua con centri sufficientemente proton-donatori o anche proton-accettori.

Pertanto, per ammettere l'esistenza dell'acqua anomala nel capillari di quarzo (o vetro Pyrex), è necessario considerare una perturbazione operata dalla superficie del capillare sulle molecole d'acqua. Tale perturbazione potrebbe originarsi dalle interazioni fra i centri superficiali del quarzo (o vetro Pyrex) e le molecole d'acqua adsorbite.

Centri superficiali proton-donatori O—H, e proton-accettori O del quarzo (o del vetro Pyrex) potrebbero adsorbire molecole d'acqua vapore, innescando la perturbazione richiesta. Conseguentemente, si avrebbe la formazione di diverse entità associative di molecole d'acqua, caratterizzate da legami a idrogeno OHO di forza direttamente dipendente dalla forza dell'interazione adsorbente-adsorbato, con carattere « cooperativo » del legame a idrogeno e di struttura direttamente dipendente dalla struttura della superficie del quarzo (o del vetro Pyrex).

La più semplice di queste entità potrebbe essere costituita dall'esamero (H₂O)₆; entità successive potrebbero a loro volta assumere le strutture cicliche

(1) Col termine di legame a idrogeno O—H—O forte si intende un legame a idrogeno caratterizzato da una funzione potenziale ad un minimo singolo o a doppio minimo con bassa barriera di potenziale e con distanza interatomica O...O inferiore a 2,6 Å. Secondo C. Reid [10] il primo caso (minimo singolo) si dovrebbe verificare per un legame OHO con distanza O...O minore di 2,5 Å.

ioniche proposte da E. R. Lippincott *et al.* [9] $(\text{H}_{19}\text{O}_{10})^{-}\text{H}^{+}$, $(\text{H}_{24}\text{O}_{13})^{2-} 2 \text{H}^{+}$, ecc. (in cui i protoni possono a loro volta interagire con molecole d'acqua per formare ioni $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^{+}$), o anche strutture diverse per dimensione e geometria, dipendenti dalla disposizione dei centri superficiali del solido adsorbente.

A collegamento fra queste entità possono inoltre sussistere ponti costituiti da molecole d'acqua interagenti con legame a idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ normale. Non è irragionevole pertanto supporre l'esistenza di associazioni di molecole d'acqua adsorbita in superficie ai capillari di quarzo (o vetro Pyrex).

Al fine di verificare spettroscopicamente che le entità ioniche soprascritte sono caratterizzate da legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ forti, abbiamo successivamente intrapreso una indagine vibrazionale ultrarossa e Raman su $\text{HBr}\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ solido e liquido [8]. Per questo materiale J. O. Lundgreen e I. Olovsson [11] avevano da poco messo in evidenza con misure di diffrazione di raggi X la presenza di legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$.

Infatti $\text{HBr}\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ è costituito da ioni $(\text{H}_7\text{O}_3)^{+}$ e $(\text{H}_9\text{O}_4)^{+}$, cioè da associazioni di molecole d'acqua contenenti una extra carica positiva (protone) e che quindi possono attuare - per quanto detto nella Nota precedente - legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$.

Abbiamo osservato una probabile concordanza fra alcune bande dello spettro u.r. riportato da E. R. Lippincott *et al.* [9] per l'acqua anomala e il comportamento vibrazionale di legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ particolarmente forti in $\text{HBr}\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Una conferma che le entità associative fra molecole d'acqua contenenti una extra carica positiva (H^{+}) o negativa (OH^{-}) siano caratterizzate da legami a idrogeno forti è stata recentemente ottenuta da misure di raggi X [12, 13] su soluzioni acquose concentrate acide, da misure di sezioni d'urto per diffusione elastica di ioni $\text{H}^{+}(\text{H}_2\text{O})_n$ e $\text{OH}^{-}(\text{H}_2\text{O})_n$ [14, 15], da misure di deflessione elettrica di raggi molecolari di polimeri d'acqua [16] e da calcoli teorici [17].

Un interessante risultato spettroscopico è stato anche ottenuto recentemente da A. C. Pavia e P. A. Giguere [18] esaminando gli spettri u.r. e Raman dello ione $(\text{H}_5\text{O}_2)^{+}$, caratterizzato da un legame a idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ particolarmente forte, la cui distanza $\text{O}\cdots\text{O}$ è compresa fra 2,4 e 2,5 Å.

Osserviamo che sussiste un'analogia fra le bande a ~ 1700 , a 1080 e a 412 cm^{-1} attribuite da questi Autori rispettivamente alla oscillazione di valenza antisimmetrica, di deformazione e di valenza simmetrica del legame a idrogeno forte $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ in $\text{H}_5\text{O}_2^{+}\text{ClO}_4^{-}$, e le bande a 1595, a 1410-1350 e a 630 (Raman) cm^{-1} nello spettro riportato da E. R. Lippincott *et al.* per l'acqua anomala. Tale analogia si giustifica meglio considerando, come si è già detto nella nostra Nota sopraccitata [8], che ad una diminuzione della frequenza della oscillazione antisimmetrica di valenza $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ corrisponde un aumento della frequenza della oscillazione simmetrica e un aumento di quella della oscillazione di deformazione dello stesso legame.

Questi risultati mostrano come l'attribuzione di alcune bande dello spettro vibrazionale dell'acqua anomala non sia in contraddizione con la presenza di legami a idrogeno forti O—H—O nella struttura del materiale, né quindi con l'ipotesi delle entità ioniche sopra definite ⁽²⁾.

Ciò non esclude però che altre bande dello spettro possano essere attribuite a impurezze, come inoltre che impurezze possano avere componenti comuni con alcune delle bande sopradiscusse.

A questo proposito merita segnalare un recentissimo risultato spettroscopico vibrazionale di J. Roziere e J. Potier [20] che mostra come l'oscillazione antisimmetrica di valenza O—H—O in $\text{H}_2\text{O}_5^+\text{Cl}^-$ non comporti una banda netta nello spettro, ma generi invece un assorbimento poco pronunciato, continuo ed esteso fra 2000 e 500 cm^{-1} , in accordo con il carattere particolarmente forte del legame a idrogeno [8].

Osserviamo inoltre come legami a idrogeno forti O—H—O potrebbero formarsi anche per interazione fra l'acqua e alcune impurezze che sono state riscontrate nell'acqua anomala.

In particolare, per quanto si è detto sopra, impurezze a carattere acido e basico potrebbero interagire con l'acqua - il fenomeno è da considerarsi sempre un fenomeno superficiale - e promuovere associazioni di molecole di acqua caratterizzate da legami a idrogeno O—H—O forti.

Sotto questo aspetto acquistano allora un nuovo significato quei risultati che indicano il silicio (acidi silicici) quale più importante impurezza dell'acqua anomala [21-32].

È assai probabile che in presenza di acidi silicici si possano attuare per l'acqua le condizioni necessarie per la formazione di legami a idrogeno forti O—H—O. Avvalorerebbe questa supposizione il fatto che nella struttura della afvillite $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (in realtà silicato acido di calcio idrato $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sono state rilevate associazioni fra molecole d'acqua con un legame a idrogeno O—H—O particolarmente forte, e cioè con una distanza O...O di 2,52 Å [33].

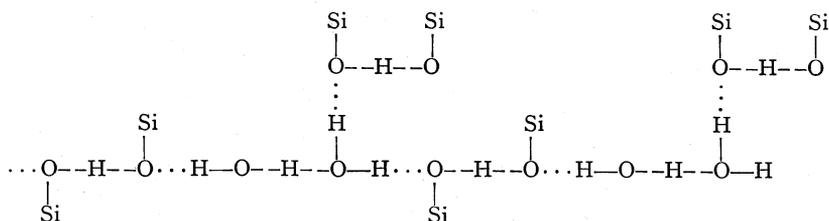
Tali associazioni vengono promosse per interazioni di due molecole

d'acqua fra loro e con gruppi $\begin{array}{c} \text{Si} \\ | \\ \text{O}-\text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ caratterizzati da legami a idrogeno

(2) Sull'argomento dei legami a idrogeni forti O—H—O abbiamo ora in corso una serie di misure Raman e nell'u.r. prossimo, riguardanti le soluzioni acquose concentrate di acidi e basi forti, cioè le interazioni fra molecole d'acqua e ioni H^+ e OH^- .

In accordo con le osservazioni riportate nella nostra prima Nota [8] sulle condizioni necessarie per la formazione di legami a idrogeno O—H—O forti, e in accordo con gli spettri nell'u.r. tradizionale di soluzioni acquose concentrate di HCl e NaOH [19] e con i risultati di misure di diffrazione di raggi X su soluzioni acquose concentrate di acidi [12, 13], gli ioni H^+ e OH^- interagiscono con l'acqua formando specie $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$ caratterizzate da legami a idrogeno O—H—O forti, e presentano un andamento spettroscopico vibrazionale molto simile, sia per quanto riguarda lo spettro Raman fra 3000 e 1600 cm^{-1} , sia per quanto riguarda quello nella regione dell'u.r. prossimo.

forti (tutti con distanze inferiori a 2,6 Å), secondo lo schema



Si può allora attuare una prima convergenza fra le due ipotesi – quella di struttura e quella di impurezza – in cui è stato fino ad ora dibattuto il problema dell'acqua anomala.

L'acqua anomala non esiste quale modificazione allotropica della acqua, né le sue proprietà possono essere attribuite semplicemente ad impurezze.

Il problema dell'acqua anomala investe, con buona probabilità, un problema molto più vasto che riguarda le anomalie delle proprietà fisiche dei liquidi nei capillari e i fenomeni di adsorbimento superficiale solido-vapore.

È noto che molte proprietà fisiche di liquidi trattenuti in capillari sono differenti da quelle degli stessi liquidi al di fuori dei capillari. Già nel 1928 J. L. Shereshefsky [34] osservò che l'abbassamento della pressione di vapore dell'acqua in un capillare di raggio 1,52 μ è 32 volte maggiore del valore calcolato con l'equazione di Kelvin

$$\ln \frac{P}{P_0} = \pm \frac{2\sigma V}{RT\tau}$$

dove P_0 è la pressione di vapore sopra una superficie piana, P la pressione sopra una superficie curva di raggio di curvatura r , σ la tensione superficiale, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta.

Successivamente lo stesso Autore [35] riscontrò un abbassamento della pressione di vapore dell'acqua, variante da 30 a 80 volte il valore calcolato quando il raggio dei capillari varia da 3 a 10 μ , e inoltre osservò un analogo abbassamento della pressione di vapore per sostanze diverse dall'acqua, come l'alcool isopropilico, il toluene, ecc. [36]. Per queste ultime l'abbassamento della pressione di vapore aumenta al crescere del momento dipolare della molecola.

Altre anomalie di proprietà fisiche evidenziate per liquidi in capillari sono l'abbassamento del punto di congelamento [37, 38], l'aumento del calore di vaporizzazione [39], l'aumento della temperatura critica [40], l'aumento della polarizzazione specifica [41]: altre proprietà, quali la densità [42, 43] e la tensione superficiale [44], si discostano assai meno per liquidi entro e fuori i capillari.

Queste anomalie non hanno trovato a tutt'oggi una univoca spiegazione, e M. Folman e J. L. Shereshefsky [36] hanno avanzato l'ipotesi che esse possano essere indotte dalle pareti dei capillari.

Occorre pertanto riferirsi, nello studio del problema dell'acqua anomala, alle proprietà superficiali dei capillari (quarzo o vetro Pyrex) utilizzati per la

preparazione del materiale e all'è interazioni superficiali che essi possono esercitare nella condensazione del valor acqueo adsorbito.

In una Memoria [45], riguardante i fenomeni di adsorbimento superficiale di vapori su solidi in relazione alla catalisi eterogenea, ci siamo occupati della teoria degli stati elettronici superficiali e delle interazioni elettroniche nell'interfaccia solido-gas.

È stato illustrato in quella sede come in superficie ai solidi esistano stati elettronici d'alta reattività, e come possano spesso verificarsi riarrangiamenti degli atomi in superficie con formazione di una nuova struttura.

Inoltre, i difetti superficiali comportati sia dalle interruzioni del reticolo che dalla presenza di impurezze, modificano le proprietà elettroniche superficiali dei solidi, e quindi anche la reattività superficiale. Non ultimo, deve essere anche considerato il fenomeno della «ricostruzione» dello strato superficiale, comportato dall'adsorbimento di gas o vapori. La superficie del solido subisce, nell'interfaccia solido-gas, delle modificazioni strutturali e di legame che si trasmettono anche agli strati sottostanti e che possono essere all'origine di fenomeni superficiali demolitivi.

Alla luce di queste considerazioni abbiamo intrapreso una serie di ricerche collaterali al problema dell'acqua anomala, in parte pubblicate [7] e in parte in corso di completamento [46, 47], intese a evidenziare sperimentalmente questi nuovi ed essenziali aspetti del problema. In una prima Nota [7] abbiamo considerato, per via spettroscopica u.r., i fenomeni che subisce un materiale sottoposto alla fusione direttamente a contatto della fiamma.

È stato scelto KBr data la sua grande purezza e l'alta trasparenza in tutto l'ultravioletto tradizionale.

Si è potuto mettere in evidenza la formazione di specie superficiali di particolare reattività, quali OH^- , $(\text{HO}:\text{CO}_2)^-$ labile e CO_3^{2-} , quando KBr viene fuso a contatto della fiamma metano-aria.

In quella sede abbiamo anche avanzato l'ipotesi che analoghe specie si possono formare nel tirare i capillari di quarzo o vetro Pyrex necessari per preparare l'acqua anomala e abbiamo posta l'attenzione sul fatto che la contaminazione carbonio-ossigeno, riscontrata dalla maggior parte dei ricercatori sull'acqua anomala [23, 48-53], possa essere dovuta a questa fase del processo.

Inoltre, un ruolo importante nella formazione delle specie soprascritte è probabilmente dovuto alla presenza di ioni alcalini nel materiale di partenza (quarzo [32] o vetro Pyrex). Confermerebbero questa nostra ipotesi i risultati di una review sulla struttura della fiamma [54], nella quale viene stabilito che i metalli alcalini, aggiunti alla fiamma sotto forma di sali, formano in parte idrossidi.

In analogia col meccanismo proposto nella nostra Nota sopraccitata [7], tali idrossidi, reagendo con CO_2 - prodotto di combustione della fiamma a base di idrocarburi o gas naturale - formano la specie labile $(\text{HO}:\text{CO}_2)^-$ e quindi CO_3^{2-} . Per parziale combustione si potrebbero formare ioni carbossilici RCOO^- .

Osserviamo che simili impurezze sono state indicate presenti nell'acqua anomala da vari Autori fra quelli sopra citati.

D'altra parte però queste specie, da considerarsi presenti sulla superficie dei capillari prima dell'adsorbimento del vapor acqueo, possono costituire esse stesse centri di particolare reattività e inoltre possono essere la causa di interruzioni nella struttura superficiale del materiale e della conseguente formazione di centri superficiali di aumentata reattività del solido.

Su detti centri l'acqua vapore potrebbe adsorbirsi con formazione di associazioni molecolari caratterizzate da legami a idrogeno O—H—O forti.

A questo riguardo si è già detto come lo ione OH^- possa costituire un centro promotore di tali associazioni. Gli ioni HCO_3^- , CO_3^{2-} , RCOO^- potrebbero a loro volta generare un analogo comportamento tramite l'adsorbimento e la perturbazione di una prima molecola d'acqua. Oppure, potrebbero interagire con centri superficiali Si—O—H del quarzo (o vetro Pyrex) con formazione di gruppi

di gruppi $\left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{H}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{X} \quad \text{Si} \end{array} \right]^-$ (con $\text{X}=\text{RCO}$, HCO_2 , CO_2^-) caratterizzati da legami a idrogeno forti ⁽³⁾, i quali a loro volta possono adsorbire associazioni di molecole d'acqua e promuovere su esse analoghi legami a idrogeno forti (vedasi caso afvillite).

Inoltre, anche le interruzioni comportate dalla presenza di impurezze sulla struttura superficiale del capillare (quarzo o vetro Pyrex) potrebbe favorire la formazione di gruppi O—H—O dotati di legami a idrogeno forti



(del tipo di quelli descritti nel caso della afvillite), i quali interagendo con l'acqua vapore promuovono la formazione di associazioni di molecole d'acqua caratterizzate da legami a idrogeno di analoga forza.

Osserviamo che se alle interruzioni nella struttura superficiale del capillare è associato un aumento di reattività, alle stesse deve essere anche attribuita una più facile demolizione della struttura che è conseguente all'adsorbimento del vapor acqueo. La presenza di acidi silicici, riscontrata da più Autori [21-32] nell'acqua anomala, è associabile, con ogni probabilità, a questa fase del processo.

In una successiva indagine [46], in fase di completamento, stiamo verificando per via spettroscopica Raman un altro aspetto dei capillari, e cioè l'ipotesi che lo stiramento di un materiale in prossimità del suo punto di fusione per ottenere capillari o fibre sottili, comporti una perturbazione della struttura.

In particolare stiamo esaminando gli spettri Raman di fibre sottili preparate con sale di Graham (polifosfato sodico $(\text{NaPO}_3)_x$ vetroso ⁽⁴⁾) e i primi risultati ottenuti, utilizzando una sorgente laser ad Ar^+ , mostrerebbero che lo

(3) Legami a idrogeno forti O—H—O sono stati infatti individuati da misure di raggi X in sistemi analoghi a quello proposto, e cioè in $\text{KA} \cdot \text{HA}$ (con $\text{A}^- = \text{RCOO}^-$) [55-58] e in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [59].

(4) Sul sale di Graham e sui relativi vetri oligofosfati abbiamo eseguito recentemente indagini vibrazionali Raman e u.r. [60, 61].

spettro Raman della fibra disposta con l'asse lungo la direzione del raggio laser incidente coincide con quello del materiale vetroso. Al contrario, lo spettro Raman della fibra disposta con l'asse perpendicolare sia alla direzione del raggio laser incidente sia alla direzione di raccolta della radiazione diffusa si differenzia dallo spettro Raman del materiale vetroso se la parte della fibra esaminata è birifrangente.

Questi primi risultati Raman da noi ottenuti si accordano con i risultati di precedenti misure roentgenografiche su fibre di $(\text{NaPO}_3)_x$ non orientate e orientate [62, 63].

È senz'altro questo un nuovo ed importante aspetto nella caratterizzazione della reattività superficiale dei capillari di quarzo, o vetro Pyrex, nell'adsorbimento dell'acqua vapore.

Lo stiramento del capillare alla fusione potrebbe favorire la formazione e la orientazione di gruppi superficiali di particolare reattività, che si è visto essere necessari alla formazione di analoghi legami nelle associazioni di molecole d'acqua con essi interagenti.

Inoltre, è plausibile l'ipotesi che lo stiramento del materiale alla fusione comporti assieme al passaggio dallo stato disordinato vetroso ad uno stato d'ordine lungo la direzione del capillare, anche la formazione di lacune e interruzioni nel reticolo, che sono - come si è già detto - causa di un aumento di reattività superficiale.

Concludendo, il problema dell'acqua anomala va ricondotto allo studio più generale delle interazioni dell'acqua con le superfici dei solidi. Tale studio, che deve riferirsi da un lato alle proprietà superficiali dei solidi e dall'altro alla struttura dell'acqua liquida e alle perturbazioni cui possono essere soggette le molecole d'acqua per interazione con centri superficiali, fa parte dell'indagine più vasta che considera una organizzazione, orientazione e una struttura pseudocristallina per l'acqua in prossimità delle superfici solide [64], nelle interfacce [65], nelle membrane, nei gels [66], nei sistemi biologici [67, 68], etc. Inoltre, il problema dell'acqua anomala costituisce un caso di forte perturbazione operata sulla molecole d'acqua da parte di centri superficiali di particolare reattività (siano essi tipici della struttura superficiale dei capillari in relazione anche alle modalità con cui il materiale costituente viene pretrattato, oppure siano dovuti a centri superficiali di impurezze agenti da soli o nell'edificio strutturale del capillare) e comporta, con ogni probabilità, la formazione di associazioni di molecole d'acqua caratterizzate da legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$.

Confermerebbe questa ipotesi l'indagine strutturale sulle associazioni di molecole d'acqua presenti nella afvillite, come si è già detto in questa Nota.

Occorre tuttavia osservare che altri silicati idrati, ad esempio quelli di sodio $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con $x = 5$ [69], 6 [70, 71] e 9 [72] cui compete la formula costituzionale $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot (x-1)\text{H}_2\text{O}$, non mostrano da misure di raggi X (o di diffrazione neutronica) legami a idrogeno ugualmente forti fra le molecole d'acqua.

Si deve però osservare che sussiste un diverso grado cooperativo nella

struttura di legami a idrogeno fra l'avvillite e i silicati di sodio sopra citati, e che soltanto nel primo caso si possono individuare catene indefinite (vedasi schema riportato a pag. 935) in cui dimeri di molecole d'acqua, caratterizzati da legami a idrogeno O—H—O forti, interagiscono con gruppi



pure caratterizzati da legami a idrogeno O—H—O di forza simile.

Resta pertanto confermato che condizione necessaria alla formazione di tali legami sia non solo la presenza in superficie ai solidi di centri di opportuna reattività, ma anche l'organizzazione cooperativa di detti centri con le associazioni di molecole d'acqua che con essi interagiscono.

Infine, per verificare l'ipotesi che ai legami a idrogeno forti O—H—O siano associate proprietà anomale, stiamo esaminando in una ricerca vibratoria da parte [47] il caso dell'acido metaborico HBO_2 , modificazione cubica (5).

L'acido metaborico può esistere in tre diverse modificazioni: ortorombica, monoclinica e cubica, di cui sono note le strutture da misure di raggi X [79-82].

La modificazione cubica, a differenza delle altre due, è la sola che contiene legami a idrogeno O—H—O forti, con distanza interatomica $\text{O} \cdots \text{O}$ di 2,487 Å [81].

Il suo spettro u.r. [47] non presenta, a differenza di quelli delle altre due modificazioni [47], bande di assorbimento nell'intorno dei 3000 cm^{-1} , attribuibili a legami a idrogeno $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ normali, ma è caratterizzato invece da un insieme di assorbimenti a 2425 (debole e largo), 1910 (debolissimo), 1695 (medio e largo) e a 1470 (fortissimo) cm^{-1} , tipici della oscillazione antisimmetrica di valenza di legami a idrogeno O—H—O forti [8].

Confrontata con le altre due forme allotropiche di HBO_2 la modificazione cubica presenta valori più alti di densità, di indice di rifrazione, di durezza e una minore vibrazione termica [81].

Abbiamo voluto mettere in risalto, in questa Nota, alcuni fra gli aspetti più salienti che investono il vasto problema della acqua anomala, e ci sembra di poter affermare che sia l'ipotesi di struttura che quella di impurezze costituiscono rappresentazioni limite di una situazione molto più complessa.

Il problema dell'acqua anomala (e più in generale anche quello dei materiali con proprietà anomale) resta perciò, a nostro avviso, aperto ad una definitiva e coerente interpretazione in tutti i suoi aspetti.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. Giovanni Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» e del centro di Spettroscopia Raman dell'Università di Bologna per l'ospitalità concessa e per le apparecchiature messe a disposizione.

(5) Riguardo al sistema $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ abbiamo eseguito in precedenza diverse indagini vibrazionali [73-78].

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. ALLEN (1973) - « New Scientist », 376.
[2] D. SCHULLER (1973) - « Naturwissensch. », 60, 145.
[3] M. P. GINGOLD (1973) - « Bull. Soc. Chim. France », 1629.
[4] G. SWINZOW (1972) - « Kolloid. Zh. », 34, 396.
[5] B. V. DERYAGIN e N. V. CHURAEV (1973) - « Kolloid Zh. », 35, 814.
[6] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1970) - « Rend. Acc. Naz. Lincei », 48, 427.
[7] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. MORELLI (1970) - « Rend. Acc. Naz. Lincei », 49, 24.
[8] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO (1971) - « Rend. Acc. Naz. Lincei », 50, 140.
[9] E. R. LIPPINCOTT, R. R. STROMBERG, V. H. GRANT e G. L. CESSAC (1969) - « Science », 167, 1482; Vedasi anche J. B. BATES, E. R. LIPPINCOTT, Y. MIKAWA e R. J. JOKOBSEN (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 3731.
[10] C. REID (1959) - « J. Chem. Phys. », 30, 182.
[11] J. O. LUNDGREEN e I. OLOVSSON (1968) - « J. Chem. Phys. », 49, 1068.
[12] S. C. LEE e R. KAPLOW (1970) - « Science », 169, 477.
[13] D. L. WERTZ (1972) - « J. Solution Chem. », 1, 489.
[14] M. DE PAZ, J. J. LEVENTHAL e L. FRIEDMAN (1969) - « J. Chem. Phys. », 51, 3748.
[15] M. DE PAZ, A. GUIDONI GIARDINI e L. FRIEDMAN (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 687.
[16] T. R. DYKE e J. S. MUENTER (1972) - « J. Chem. Phys. », 57, 5011.
[17] M. DE PAZ, S. E. EHRENSON e L. FRIEDMAN (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 3362.
[18] A. C. PAVIA e P. A. GIGUERE (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 3551.
[19] T. ACKERMANN (1961) - « Z. Physik. Chem. », 27, 253.
[20] J. ROZIERE e J. POTIER (1972) - « J. Mol. Structure », 13, 91.
[21] D. H. EVERETT, J. H. HAYNES e P. McELEROY (1970) - « Nature », 226, 1033.
[22] H. DE PAZ, A. POZZO e M. E. VALLAURI (1970) - « Chem. Phys. Letters », 7, 23.
[23] W. D. BASCOM, E. J. BROOKS e D. N. WORTHINGTON (1970) - « Nature », 228, 1290.
[24] V. V. MORARIU, R. MILLS e L. A. WOLF (1970) - « Nature », 227, 373.
[25] W. A. ADAMS, M. K. GABE, P. G. MANNING, S. H. WITLOW, J. D. KINGHAM e B. F. SCOTT (1971) - « Nature Physical Science », 230, 39.
[26] B. F. HOWELL e J. LANCASTER (1971) - « J. Chem. Soc. », D, 693.
[27] M. PRIGOGINE e J. J. FRIPIAT (1971) - « Chem. Phys. Letters », 12, 107.
[28] S. B. BRUMMER, G. ENTIME, J. I. BRADSPIES, H. LINGERTAT e C. LEUG (1971) - « J. Phys. Chem. », 75, 2976.
[29] J. L. ANDERSON e J. A. QUINN (1972) - « J. Chem. Soc. Far. Trans. », 68, 744.
[30] B. F. HOWELL e J. LANCASTER (1972) - « J. Coll. Interface Sci. », 38, 633.
[31] M. P. GINGOLD (1972) - « Nature Phys. Sci. », 235, 75.
[32] V. I. SPITSYN, M. P. GLAZUNOV, V. M. MULYAR, B. V. DERYAGIN, N. V. CHURAEV e Z. M. ZORIN (1972) - « Dok. Akad. Nauk. SSSR », 202, 132.
[33] H. D. MEGAW (1952) - « Acta Cryst. », 5, 477.
[34] J. L. SHERESHEFSKY (1928) - « J. Am. Chem. Soc. », 50, 2966.
[35] J. L. SHERESHEFSKY e C. P. CARTER (1950) - « J. Am. Chem. Soc. », 72, 3682.
[36] M. FOLMAN e J. L. SHERESHEFSKY (1955) - « J. Phys. Chem. », 59, 607.
[37] J. P. JONES e R. A. GORTNER (1932) - « J. Phys. Chem. », 36, 387.
[38] M. SHIMIZU e I. HIGUTI (1952) - « J. Phys. Chem. », 56, 198.
[39] L. F. GLEYSTEN e V. R. DEITZ (1935) - « J. Research Natl. Bur., Standards », 35, 283.
[40] S. KUROSAKI (1954) - « J. Phys. Chem. », 58, 320.
[41] Y. MORIOSKA, J. KOBAYASKI e I. HIGUCHI (1972) - « Nippon Kagaku Kaishi » (9), 1549; (1972) - « Chem. Abstr. », 77, 14469f.
[42] E. O. WIIG e A. J. JUHOLA (1949) - « J. Am. Chem. Soc. », 71, 561.
[43] H. L. MCDERMOT e W. G. M. TUCK (1950) - « Can. J. Res. », 28B, 292.
[44] L. H. COHAN e G. L. MEYER (1940) - « J. Am. Chem. Soc. », 62, 2715.

- [45] A. BERTOLUZZA (1969) - *L'adsorbimento chimico su cloruro di alluminio solido e anidro nei riguardi della catalisi eterogenea in reazioni di tipo Friedel-Crafts: stato di avanzamento sperimentale e teorico del problema*, « Rend. Accad. Naz. XL », ser. IV, 20, 1-71.
- [46] Risultati ancora non pubblicati.
- [47] Risultati non ancora pubblicati.
- [48] D. L. ROUSSEAU e S. P. S. PORTO (1970) - « Science », 167, 1715.
- [49] R. E. DAVIS, D. L. ROUSSEAU e R. D. BOARD (1971) - « Science », 171, 167.
- [50] W. M. MADIGOWSKI (1971) - « Science », 172, 264.
- [51] T. L. WHATELEY (1971) - « Nature Phys. Science », 231, 178.
- [52] W. D. BASCOM (1972) - « J. Phys. Chem. », 76, 456.
- [53] S. B. BRUMMER, J. I. BRADSPIES, G. ENTINE, C. LEUNG e H. LINGERATAT (1972) - « J. Phys. Chem. », 76, 457.
- [54] D. H. COTTON (1970) - « Science Progress », 58, 161.
- [55] S. W. PETERSON e H. A. LEVY (1958) - « J. Chem. Phys. », 29, 948.
- [56] R. D. ELLISON e H. A. LEVY (1965) - « Acta Cryst. », 19, 260.
- [57] G. E. BACON e N. A. CURRY (1960) - « Acta Cryst. », 13, 717.
- [58] A. SEQUEIRA, A. BERKEBILE e W. C. HAMILTON (1968) - « J. Mol. Structure », 1 (4-5), 283.
- [59] G. E. BACON e N. A. CURRY (1956) - « Acta Cryst. », 9, 82.
- [60] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e C. FAGNANO (1973) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 54, 138.
- [61] A. BERTOLUZZA, A. MARINANGELI e M. A. BATTAGLIA (1974) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 56, 372.
- [62] M. GOLDSTEIN e T. H. DAVIES (1955) - « J. Am. Ceram. Soc. », 38, 223.
- [63] M. E. MILBERG e M. C. DALY (1963) - « J. Chem. Phys. », 39, 2966.
- [64] A. N. SAVTSKII (1968) - « Colloid J. USSR », 30, 90.
- [65] W. D. BASCOM (1970) - « J. Adhesion », 2, 161.
- [66] B. M. MITSYUK, A. K. DOROSH, A. F. SKRYSHEVSKY e Z. Z. VYTOTSKYI (1971) - « Ukr. Khim. Zhur. », 37, 55.
- [67] D. R. GUSTAFSON (1970) - « Biophys. J. », 10, 316.
- [68] W. DROST-HANSEN (1973) - « Ann. of N. Y. Acad. Sci. », 204, 100.
- [69] K. H. JOST e W. HILMER (1966) - « Acta Cryst. », 21, 583.
- [70] P. B. JAMIESON e L. D. DENT GLASSER (1967) - « Acta Cryst. », 22, 507.
- [71] P. P. WILLIAMS e L. S. DENT GLASSER (1971) - « Acta Cryst. », B27, 2269.
- [72] P. B. JAMIESON e L. S. DENT GLASSER (1966) - « Acta Cryst. », 20, 688.
- [73] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI (1968) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 44, 406.
- [74] G. B. BONINO e A. BERTOLUZZA (1969) - *Infrared spectra of surface of solids. On the surface modification of polycrystalline films of orthoboric acid H₃BO₃ in the presence of vapours of different substances*. Xth European Congress of Molecular Spectroscopy, Optical Spectroscopy of Solids, Liege 29 settembre-3 Ottobre 1969, p. 70.
- [75] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. BERTOLUZZA MORELLI (1970) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 49, 215.
- [76] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e R. SIMONI (1972) - « Ann. Chimica », 62, 150.
- [77] A. BERTOLUZZA, B. RIGHETTI e S. SCHIAVINA (1972) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 53, 421.
- [78] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO e P. MONTI (1973) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 55, 506.
- [79] H. TAZAKI (1940) - « J. Sci. Hiroshima Univ., Japan, A », 10, 37, 55.
- [80] W. H. ZACHARIASEN (1952) - « Acta Cryst. », 5, 68.
- [81] W. H. ZACHARIASEN (1963) - « Acta Cryst. », 16, 380.
- [82] W. H. ZACHARIASEN (1963) - « Acta Cryst. », 16, 385.