

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA  
MORELLI BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO, MARIA  
ANGELA BATTAGLIA

**Indagine vibrazionale Raman e ultrarossa di vetri  
oligofosfati sodici di composizione  $xNa_2O \cdot P_2O_5$ , con  
x compreso fra 1 e 1,625.**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 61 (1976), n.3-4, p.  
269-273.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1976\\_8\\_61\\_3-4\\_269\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_61_3-4_269_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.** — *Indagine vibrazionale Raman e ultrarossa di vetri oligofosfati sodici di composizione  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , con  $x$  compreso fra 1 e 1,625.* Nota <sup>(1)</sup> di ALESSANDRO BERTOLUZZA <sup>(\*\*)</sup>, MARIA ANTONIETTA MORELLI BERTOLUZZA <sup>(\*\*)</sup>, CONCEZIO FAGNANO <sup>(\*\*)</sup> e MARIA ANGELA BATTAGLIA <sup>(\*\*)</sup>, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Raman and i.r. spectra of vitreous sodium oligophosphates  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , with  $x$  between 1,000 and 1,625 are reported and discussed. As  $x$  increases, gradual modifications are particularly observed in the Raman spectra by the weakening of some typical bands of the glass with  $x = 1,000$ —Graham salt—and the appearance of new bands. In the spectra of the glass with  $x = 1,625$  these bands are discussed in relation to the Raman spectra of melted polyphosphates with low molecular weight.

In una precedente ricerca [1] abbiamo discusso gli spettri Raman e u.r. del polifosfato sodico vetroso  $(\text{NaPO}_3)_x$  — sale di Graham — in confronto con gli spettri Raman e u.r. delle diverse modificazioni allotropiche di  $(\text{NaPO}_3)_x$  cristallino — sale di Maddrell, sale di Kurrol, trimetafosfato — osservando come al sale di Graham compete una struttura polimerica lineare, con un ordinamento preferenziale del tipo di quello assunto da  $(\text{RbPO}_3)_x$  (I) cristallino.

Nella stessa Nota venivano anche anticipate misure preliminari riguardanti gli spettri Raman e u.r. di alcuni vetri oligofosfati di composizione  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , con  $x$  compreso fra 1 e 1,625 <sup>(1)</sup>; in particolare veniva esaminata una serie di vetri con  $x$  compreso fra 1 e 1,250, e sembrava di poter osservare un netto cambiamento dello spettro a partire dal vetro con  $x = 1,250$ .

Ritorniamo sull'argomento, in questa Nota, considerando alcune nuove misure Raman (fig. 1) e u.r. (fig. 2) estese in particolare ai vetri con  $x$  compreso fra 1,250 e 1,625; per quanto riguarda la preparazione dei vetri e le tecniche e le apparecchiature usate si rimanda alla Nota precedente [1].

Dall'esame degli spettri restano confermati i risultati ottenuti nella Nota precedente per tutti i campioni esaminati ( $x = 1,000$ ;  $x = 1,140$ ;  $x = 1,249$ ;  $x = 1,625$ ), fatta eccezione per quello con  $x = 1,250$  <sup>(2)</sup>.

(\*) Pervenuta all'Accademia il 25 ottobre.

(\*\*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, CNR, Genova; Centro di Studio sulla Spettroscopia Raman, Bologna.

(1) La scelta di questo intervallo di composizione è motivata dalle particolarità di impiego dei vetri con  $x$  compreso fra 1 e 1,667 [2]. Abbiamo osservato qualche difficoltà nella preparazione di campioni vetrosi con valori di  $x$  più elevati.

(2) Quale causa di discordanza fra lo spettro Raman del campione con  $x = 1,250$  di questa e della Nota precedente riteniamo possa essere intervenuto nel campione della Nota precedente qualche inesplicito incidente nelle manipolazioni inerenti al trasferimento del prodotto alla cella di misura spettroscopica. Del fatto abbiamo avuto modo di accorgersi in una diligente revisione delle misure conseguente ad una estensione della ricerca ai vetri con  $x > 1,250$ , da qualche tempo progettata e solo ultimamente realizzata, causa anche la necessità di alcune riparazioni, oggi di già eseguite, allo spettrometro Raman.

La nuova serie di misure riportate in questa Nota permette anche di evidenziare come, a differenza di quanto supposto nella Nota precedente sulla base del comportamento spettroscopico del vetro con  $x = 1,250$ , non si abbia un netto cambiamento dello spettro Raman a partire dal vetro di questa composizione, ma piuttosto una graduale modificazione.

In particolare, al crescere di  $x$ , si osserva:

- un indebolimento e un graduale spostamento, verso i più bassi numeri d'onda, della banda a  $1167 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro Raman del vetro con  $x = 1,000$  e a  $1128 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro del vetro con  $x = 1,625$ ;

- l'intensificarsi di una banda, presente come flesso a  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro del vetro con  $x = 1,000$  e assai intensa a  $1108 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro del vetro con  $x = 1,625$ ;

- nell'intorno dei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  compaiono due principali bande, la prima delle quali inizia a sdoppiarsi nello spettro del vetro con  $x = 1,450$  ed è presente, sotto forma di intenso doppietto a  $1025$  e a  $1003 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro del vetro con  $x = 1,625$ , mentre la seconda è presente, sempre nello spettro di questo ultimo vetro, sotto forma di intensa e larga banda a  $972 \text{ cm}^{-1}$ ;

- per quanto riguarda la restante parte dello spettro, si nota in particolare un allargamento della banda nell'intorno dei  $700 \text{ cm}^{-1}$ , l'indebolimento delle bande  $\alpha \sim 370$  e  $\alpha \sim 320 \text{ cm}^{-1}$  e la comparsa di una banda di media intensità, presente a  $341 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro Raman del vetro con  $x = 1,625$ .

Minori modificazioni sono evidenziabili dall'esame degli spettri u.r.

La nuova serie di misure esposta in questa Nota conferma l'ipotesi strutturale esposta nella Nota precedente [1], e cioè che i vetri oligofosfati di composizione  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  possiedono una struttura polifosfatica lineare con lunghezza della catena via via decrescente al crescere della percentuale in  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Infatti, come mostra la Tabella I, in cui vengono riportati gli spettri Raman dei vetri di composizione  $x = 1,000$  (sale di Graham),  $x = 1,625$  e di polifosfati sodici fusi a basso peso molecolare, si osserva una stretta analogia fra lo spettro Raman del vetro di composizione  $x = 1,625$  e quelli dei polifosfati sodici  $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$  e  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Tale analogia trova una conferma anche nel valore della lunghezza media  $\bar{n}$  della catene polifosfatiche del suddetto vetro, che è di 3,2.

Le nostre misure Raman sul sale di Graham e sui vetri oligofosfati sodici con  $x$  compreso tra 1 e 1,625 trovano un sostanziale accordo con i risultati Raman riportati recentemente da altri Autori [3] in una comunicazione presentata alla V Conferenza Internazionale di Spettroscopia Raman di Friburgo.

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

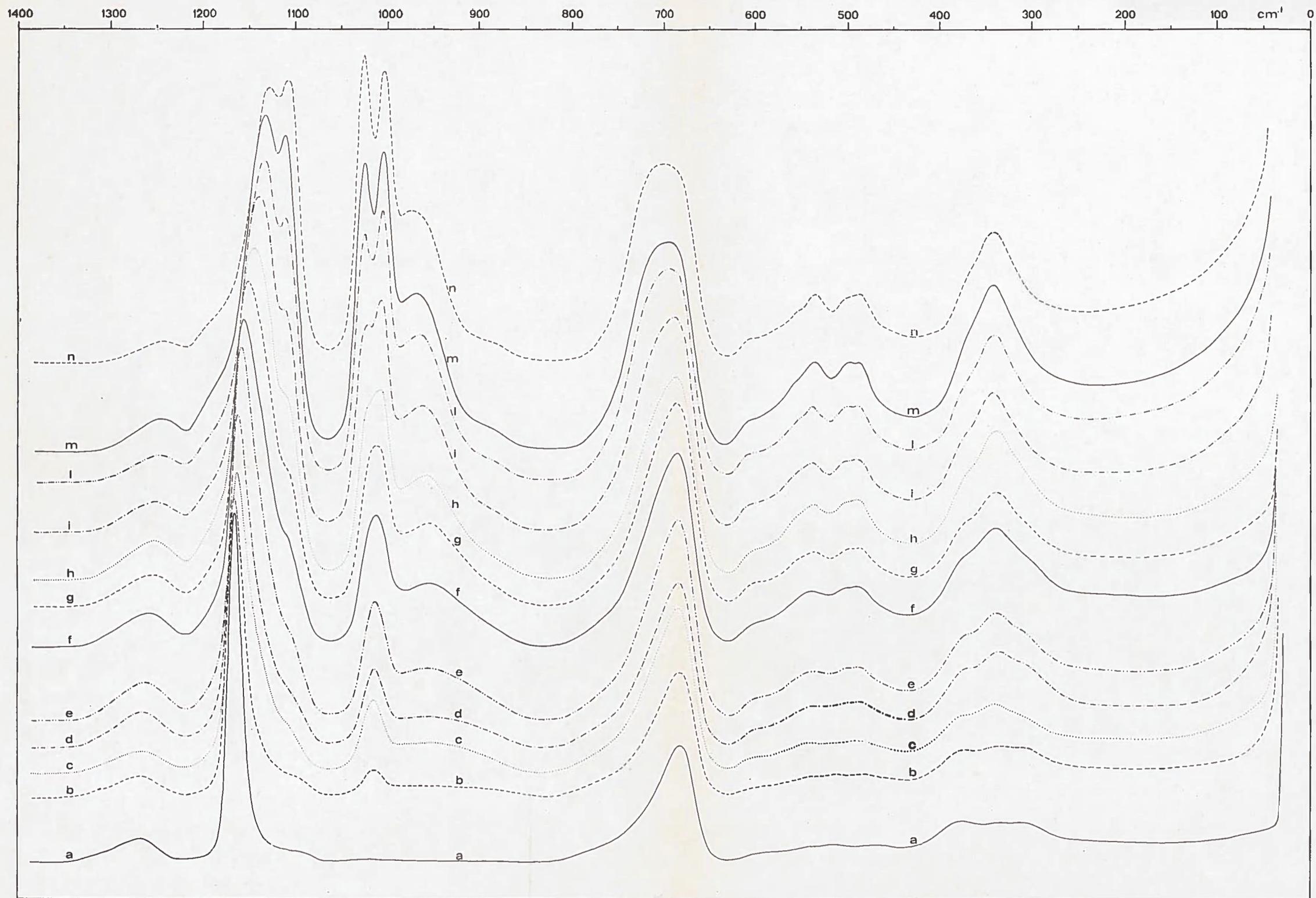


Fig. 1. - Spettri Raman di vetri oligofosfati di sodio di composizione  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  a)  $x = 1,000$ ; b)  $x = 1,140$ ; c)  $x = 1,249$ ; d)  $x = 1,250$ ; e)  $x = 1,300$ ; f)  $x = 1,350$ ; g)  $y = 1,400$ ; h)  $x = 1,450$ ; i)  $x = 1,500$ ; l)  $x = 1,550$ ; m)  $x = 1,600$ ; n)  $x = 1,625$ .

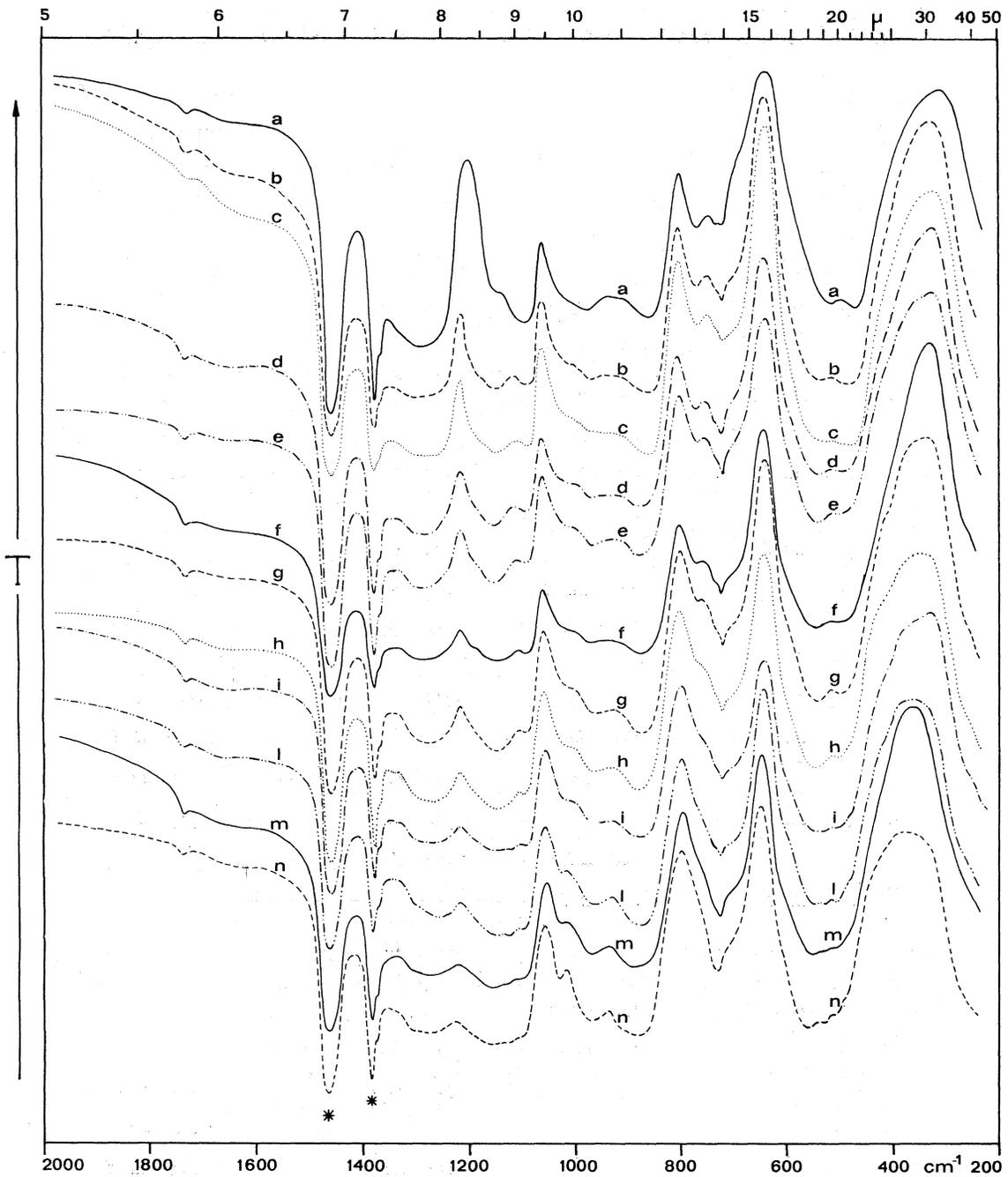


Fig. 2. - Spettri u.r. di vetri oligofosfati di sodio di composizione  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ; a)  $x = 1,000$ ; b)  $x = 1,140$ ; c)  $x = 1,249$ ; d)  $x = 1,250$ ; e)  $x = 1,300$ ; f)  $x = 1,350$ ; g)  $x = 1,400$ ; h)  $x = 1,450$ ; i)  $x = 1,500$ ; l)  $x = 1,550$ ; m)  $x = 1,600$ ; n)  $x = 1,625$ . (\*) Nujol.

TABELLA I

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

Sale di Graham ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vetro oligofosfato sodico ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,625$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ [4] ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [4] ( $\text{cm}^{-1}$ )		
1315 <i>fl</i>	} —————> 1248 <i>d, l</i>				
1272 <i>d, l</i>					
1167 <i>ff</i>	} —————> { 1198 <i>dd, fl</i> 1128 <i>ff</i> 1108 <i>ff</i>	} —————> 1120 <i>ff, l</i>	} { 1150 <i>d, fl</i> 1112 <i>f, l</i>		
1101 <i>fl</i>					
1014 <i>dd, l</i>	} —————> { 1025 <i>ff</i> 1003 <i>ff</i> 972 <i>f, l</i>	997 <i>f</i>	998 <i>ff</i>		
941 <i>dd, l</i>		951 <i>m</i>			
	880 <i>dd, fl</i>	914 <i>m</i>	886 <i>d, fl</i>		
		760 <i>dd, fl</i>			
718 <i>fl</i>	} —————> 702 <i>f, l</i>	680 <i>f, l</i>	692 <i>f, l</i>		
685 <i>f</i>					
591 <i>dd, l</i>	610 <i>dd</i>	622 <i>m</i>	620 <i>d, fl</i>		
	558 <i>dd, fl</i>	560 <i>dd</i>	573 <i>dd</i>		
516 <i>dd, l</i>	536 <i>d, l</i>	534 <i>m</i>	537 <i>d</i>		
	508 <i>dd, fl</i>	502 <i>d</i>			
471 <i>dd, l</i>	490 <i>d, l</i>		495 <i>m</i>		
		421 <i>dd</i>			
			404 <i>dd</i>		
377 <i>m, l</i>	} —————> { 374 <i>dd, fl</i> 341 <i>m, l</i>	332 <i>d, l</i>	333 <i>dd</i>		
338 <i>m</i>					
317 <i>m</i>			300 <i>m, l</i>	319 <i>m, l</i>	
			284 <i>dd, fl</i>		
		250 <i>dd, fl</i>	263 <i>dd, fl</i>		
			225 <i>dd, fl</i>		

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

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e C. FAGNANO (1973) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 54, 138.
- [2] J. R. VAN WAZER (1950) - « J.A.C.S. », 72, 644.
- [3] V. FAWCETT, D. A. LONG e L. H. TAYLOR (1976) - *Proceedings of the V<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy*, 112, Freiburg.
- [4] W. BUES e H. W. GEHRKE (1956) - « Z. Anorg. Allgem. Chem. », 288, 291.