
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO, MARIA ANTONIETTA MORELLI, RAFFAELLA TOSI

Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di gruppi atomici funzionali di interesse biologico. Nota II. Spettri Raman di acetamide in soluzione acquosa e in soluzioni acquose acide per acido cloridrico

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 60 (1976), n.2, p. 135–145.
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_60_2_135_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. — *Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di gruppi atomici funzionali di interesse biologico.* Nota II. *Spettri Raman di acetamide in soluzione acquosa e in soluzioni acquose acide per acido cloridrico.* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA^(*), CONCEZIO FAGNANO^(**), MARIA ANTONIETTA MORELLI^(**) e RAFFAELLA TOSI^(**), presentata^(***) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Raman spectra of acetamide CH_3CONH_2 in aqueous solution and in aqueous acid (HCl) solutions are given and discussed.

The spectra make evident a gradual transformation of acetamide from a free to a protonated form.

A structural hypothesis—oxonium ion—for the protonated form in aqueous acid solutions is advanced, extending the discussion to the Raman spectra of acetamide in aqueous (D_2O) acid (DCl) solution, of acetamide hydrochloride $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)\cdot\text{HCl}$, crystalline and in aqueous acid solution, of acetic acid CH_3COOH in aqueous acid (HCl) solution and of sodium acetamide CH_3CONHNa .

The hypotheses in the literature concerning the structure both of the protonated acetamide, crystalline and in aqueous solution, and of other amides are various and contrasting.

Nell'ambito di un programma di ricerca riguardante il comportamento del gruppo funzionale



Nota precedente [1], lo spettro Raman e u.r. dell'acetamide CH_3CONH_2 e del suo emicloridrato $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\cdot\text{HCl}$, mettendo in risalto la presenza di un legame di idrogeno forte e simmetrico nel secondo composto.

In questa Nota vengono ora discussi gli spettri Raman delle soluzioni acquose e acquose acide di acetamide, al fine di portare un contributo di natura spettroscopica vibrazionale alla ancora dibattuta questione del tipo di protonazione assunto dalla molecola in questi ambienti.

PARTE SPERIMENTALE

L'acetamide, prodotto Erba RP, è stata cristallizzata da etanolo assoluto per aggiunta di etere etilico anidro [2]. Le soluzioni acquose di acetamide sono state preparate sciogliendo 1,5 g di acetamide in acqua bidistillata nel volume totale di 10 ml.

(*) Cattedra di Chimica della Facoltà di Medicina e Chirurgia dell'Università di Bologna. Centro Studi di Chimica e Chimica fisica applicata alle caratteristiche di impiego di materiali.

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

(***) Nella seduta del 14 febbraio 1976.

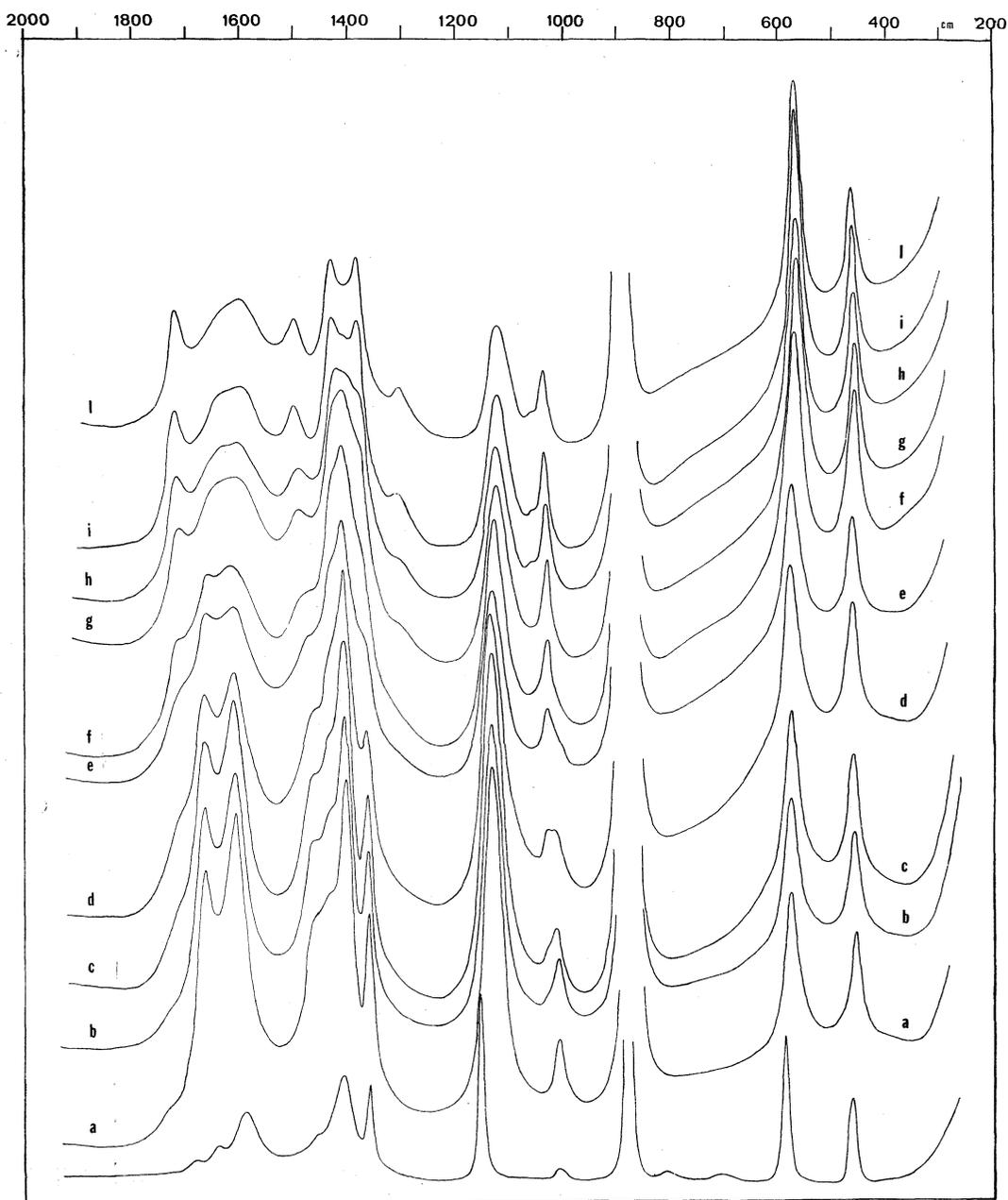


Fig. 1. - Spettri Raman di acetamide cristallina. *a*) acetamide in soluzione acquosa; *b*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 0,75 N; *c*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 1,5 N; *d*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 3,0 N; *e*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 4,5 N; *f*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 5,9 N; *g*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 7,6 N; *h*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 8,9 N; *i*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 10,5 N; *l*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 12,1 N.

Le soluzioni acquose acide sono state preparate sciogliendo la stessa quantità di acetamide in soluzioni acquose variamente concentrate in HCl (0,75 N; 1,5 N; 3,0 N; 4,5 N; 5,9 N; 7,6 N; 8,9 N; 10,5 N; 12,1 N) in un volume totale di 10 ml.

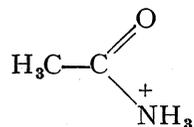
Gli spettri Raman, riportati in fig. 1 da 2000 a 200 cm^{-1} per le diverse soluzioni, sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro Cary mod. 81 dotato di una sorgente eccitatrice Laser ad Ar^+ .

DISCUSSIONE

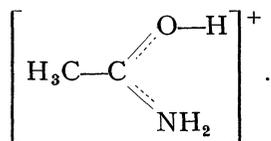
Per quanto riguarda le indagini vibrazionali di soluzioni di amidi a struttura più semplice, è riportato in letteratura lo spettro Raman e u.r. [3, 4] dell'acetamide in soluzione acquosa, mentre non risulta che sia stato studiato lo spettro Raman e u.r. delle sue soluzioni acquose acide. Si conosce, invece, uno studio Raman sulle soluzioni acquose acide – per HCl – di formamide [5], alcune ricerche u.r. su soluzioni acquose acide – per acidi carbossilici – di amidi sostituite, limitatamente alla regione della oscillazione νCO [6–9] e νNH [10] della molecola, e una recente indagine Raman e u.r. sull'idratazione e protonazione – per HCl – della N,N-dimetilacetamide [11]. In tutte queste indagini si ipotizza la formazione di uno ione (amide·H)⁺ con protonazione dell'ossigeno – ione ossonio – [6–11], o con protonazione all'azoto – ione ammonio – [5].

Nel caso dell'acetamide, poi, il problema della struttura dello ione (amide·H)⁺ investe il dibattuto e ancora aperto problema della struttura del cloridrato di questo composto.

A questo riguardo E. Spinner [4] per primo ipotizzò, sulla base dell'interpretazione degli spettri u.r., la struttura di ione ammonio



mentre successivamente W. Kutzelnigg e R. Mecke [3] avanzarono l'ipotesi, sempre sulla scorta degli spettri u.r., della struttura di ione ossonio



Successivamente, misure di NMR eseguite da M. Liler su acetamide N^{15} [12] indicherebbero che lo ione ossonio è stabile in mezzi acidi anidri (acido solforico, acido fluoro solforico), mentre lo ione ammonio diventa stabile in soluzioni acquose di acidi diluiti. Alla luce di questi risultati, il problema della protonazione dell'acetamide, sia sotto forma di cloridrato, sia in soluzioni acquose acide, è tutt'ora aperto.

TABELLA I
Spettri Raman di acetamide e di acetamide in soluzioni acquose e acquose acide

Acetamide (crist.) cm ⁻¹	SOLUZIONI DI ACETAMIDE IN									
	Acqua cm ⁻¹	HCl 0,75 N cm ⁻¹	HCl 1,5 N cm ⁻¹	HCl 3,0 N cm ⁻¹	HCl 4,5 N cm ⁻¹	HCl 5,9 N cm ⁻¹	HCl 7,6 N cm ⁻¹	HCl 8,9 N cm ⁻¹	HCl 10,5 N cm ⁻¹	HCl 12,1 N cm ⁻¹
383 <i>dd</i>										
457 <i>m</i> } 466 <i>f</i> }	455 <i>d</i>	459 <i>d</i>	461 <i>d</i>	458 <i>d</i>	461 <i>d</i>	456 <i>d</i>	458 <i>d</i>	459 <i>d</i>	455 <i>d</i>	457 <i>d</i>
584 <i>f</i>	576 <i>d</i>	575 <i>d</i>	576 <i>d</i>	571 <i>m</i>	571 <i>m</i>	566 <i>m</i>	565 <i>m</i>	564 <i>m</i>	561 <i>m</i>	564 <i>m</i>
696 <i>dd</i>										
804 <i>dd</i>										
880 <i>ff</i>	870 <i>ff</i>	875 <i>ff</i>	874 <i>ff</i> 887 <i>f</i>	872 <i>f</i> 886 <i>f</i>	882 <i>f</i>	881 <i>ff</i>	882 <i>ff</i>	883 <i>ff</i>	884 <i>ff</i>	886 <i>ff</i>
1006 <i>dd</i>	1008 <i>dd</i>	1008 <i>dd</i>	1010 <i>dd</i> 1030 <i>f</i>	1010 <i>dd</i> 1026 <i>dd</i>	1008 <i>f</i> 1027 <i>dd</i>	1008 <i>f</i> 1026 <i>dd</i>	1029 <i>dd</i> 1054 <i>f</i>	1028 <i>dd</i> 1055 <i>f</i>	1029 <i>dd</i> 1053 <i>f</i>	1032 <i>dd</i> 1058 <i>f</i>
1153 <i>f</i>	1133 <i>m</i>	1133 <i>m</i>	1133 <i>m</i>	1129 <i>m</i>	1129 <i>m</i> 1291 <i>f</i>	1123 <i>m</i> 1298 <i>f</i>	1124 <i>m</i> 1296 <i>f</i>	1123 <i>m, d</i> 1297 <i>f</i>	1116 <i>d</i> 1298 <i>dd</i>	1115 <i>d</i> 1300 <i>dd</i>
1356 <i>m</i>	1359 <i>d</i>	1362 <i>d</i>	1362 <i>d</i>	1363 <i>d</i>	1360 <i>f</i>	1366 <i>f</i>	1373 <i>f</i>	1375 <i>f</i>	1375 <i>m</i>	1378 <i>m</i>
1405 <i>m, l</i>	1402 <i>m</i>	1406 <i>m</i>	1407 <i>m</i>	1406 <i>m</i>	1406 <i>m</i>	1405 <i>m</i>	1408 <i>m</i>	1407 <i>f</i>	1407 <i>f</i>	1424 <i>m</i>
1454 <i>dd</i>	1435 <i>f</i>	1439 <i>f</i>	1435 <i>f</i>	1430 <i>f</i>	1433 <i>f</i>	1433 <i>f</i>	1425 <i>f</i>	1426 <i>m</i>	1424 <i>m</i>	1424 <i>m</i>
	1457 <i>f</i>	1461 <i>f</i>	1467 <i>f</i>	1465 <i>f</i>	1471 <i>f</i>	1487 <i>f</i>	1490 <i>d</i>	1490 <i>d</i>	1492 <i>d</i>	1495 <i>d</i>
1588 <i>m</i>	1609 <i>m</i>	1610 <i>m</i>	1610 <i>m</i>	1605 <i>m</i>	1608 <i>d, l</i>	1609 <i>d, l</i>	1599 <i>d, l</i>	1597 <i>d, l</i>	1586 <i>d, l</i>	1586 <i>d, l</i>
1641 <i>d</i> } 1679 <i>dd</i> }	1664 <i>m</i>	1666 <i>m</i>	1667 <i>m</i>	1662 <i>m</i>	1661 <i>d, l</i>	1654 <i>d, l</i>	1644 <i>f</i>	1639 <i>f</i>	1638 <i>f</i>	1638 <i>f</i>
	1739 <i>f</i>	1729 <i>f</i>	1722 <i>f</i>	1715 <i>f</i>	1715 <i>f</i>	1712 <i>f</i>	1713 <i>dd</i>	1712 <i>d</i>	1714 <i>d</i>	1717 <i>d</i>

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

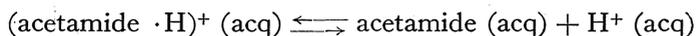
In questa indagine si intende portare un contributo spettroscopico vibrazionale Raman Laser alla risoluzione di questo problema (soluzioni acquose acide di acetamide), rimandando lo studio della struttura del cloridrato ad una successiva indagine.

In fig. 1 vengono riportati gli spettri Raman dell'acetamide cristallina, in soluzione acquosa e in soluzioni acquose acide con acidità via via crescente. Confrontando lo spettro Raman dell'acetamide cristallina con quello dell'acetamide in soluzione HCl ~ 12 N si osserva la comparsa in quest'ultimo spettro di tre bande, rispettivamente a $1717 d$ a $1495 d$, e a $1300 dd$, cm^{-1} : già nello spettro Raman della soluzione acquosa sono rilevabili a 1739 e a 1457 cm^{-1} due deboli flessi che si intensificano, all'aumentare dell'acidità della soluzione, e che corrispondono alle prime due bande sopra indicate. Contemporaneamente scompare la banda che è presente a 1405 cm^{-1} nello spettro Raman dell'acetamide cristallina e si nota una marcata modificazione nello spettro nell'intorno dei 1600 cm^{-1} , dove compaiono nel solido due principali bande a $1588 m$ e a $1641 d \text{ cm}^{-1}$ (con una componente a $1679 dd$), e nella soluzione acquosa di HCl ~ 12 N una larga banda col massimo centrato a 1586 cm^{-1} e con un flessio a 1638 cm^{-1} (1).

Minori modificazioni sono rilevabili anche per alcune delle restanti bande dello spettro e tali modificazioni sono meglio deducibili dalla Tabella I dove sono anche riportate le assegnazioni dell'acetamide cristallina, come dalla nostra precedente indagine [1].

Gli spettri di fig. 1 mostrano anche come, passando dall'acetamide cristallina a quella in soluzione acquosa, si abbia una prima modificazione dello spettro che viene via via accentuata al crescere dell'acidità della soluzione.

Al fine di stabilire la natura della specie presente nella soluzione di acetamide in HCl ~ 12 N, viene confrontato in fig. 2 lo spettro Raman di questa soluzione (fig. 2 a) con quello di una soluzione equimolare di cloridrato di acetamide (2) in HCl 12 N (fig. 2 c): la coincidenza dei due spettri permette di affermare che anche nelle soluzioni acquose di acetamide in HCl ~ 12 N è presente lo ione (acetamide H)⁺ tipico del cloridrato. Nella stessa fig. vengono anche riportati gli spettri Raman del cloridrato di acetamide cristallino (fig. 2 d) e della sua soluzione acquosa (fig. 2 b). Si osserva a questo proposito che lo spettro Raman della soluzione acquosa del cloridrato di acetamide corrisponde allo spettro Raman della soluzione acquosa di acetamide in HCl ~ 3 N (si confronti lo spettro di fig. 2 b con quello di fig. 1 d) e pertanto sussiste in queste condizioni un equilibrio del tipo:



(1) Una componente della larga banda presente nell'intorno dei 1600 cm^{-1} nello spettro Raman dell'acetamide in soluzione di HCl ~ 12 N è dovuta allo ione $\text{H}^+ (\text{H}_2\text{O})_n$ [1].

(2) Il cloridrato di acetamide è stato da noi preparato saturando con HCl gassoso una soluzione equimolare di acqua e acetonitrile. Il prodotto è stato conservato in essicatore sotto vuoto su P_2O_5 [13].

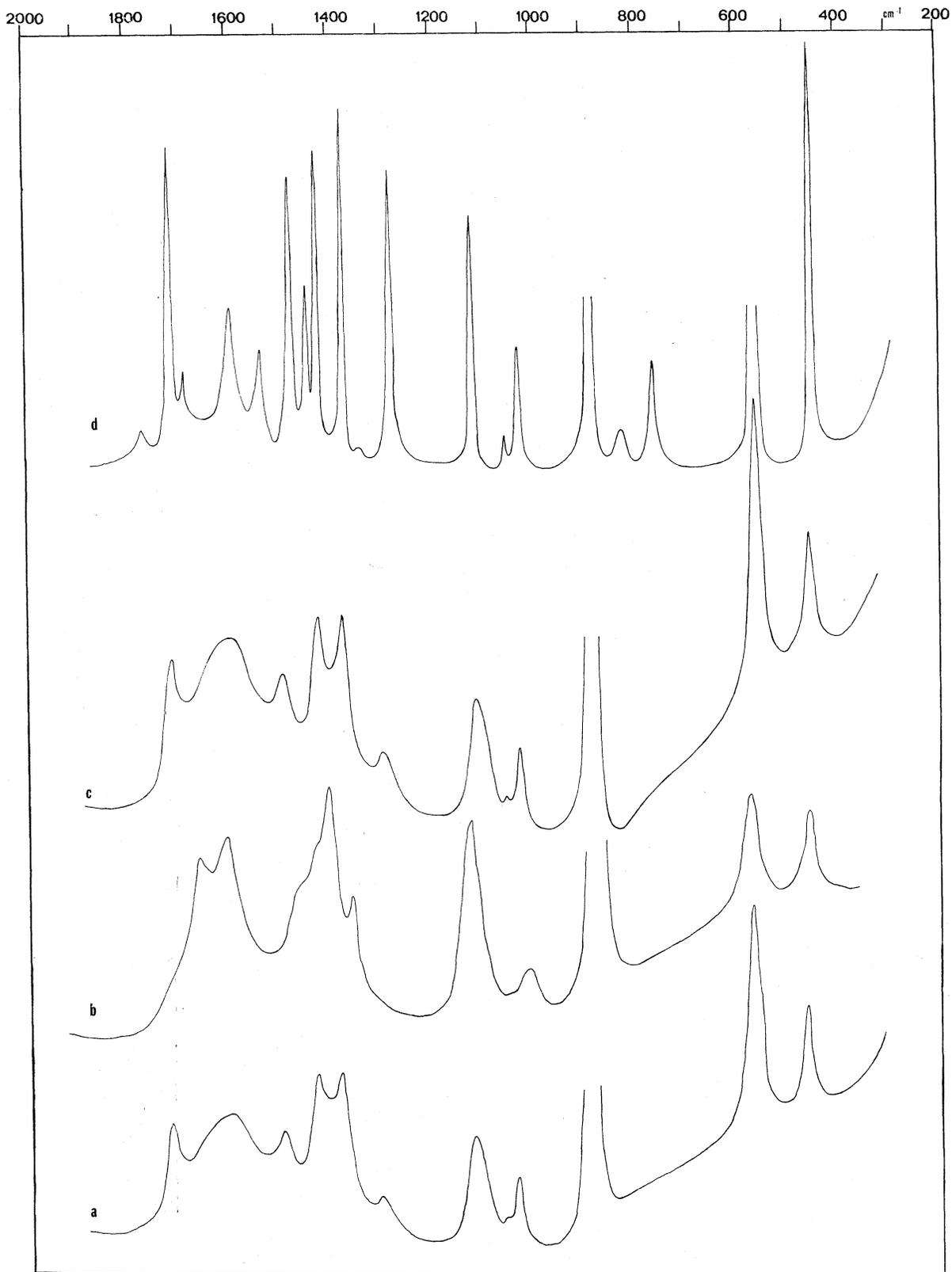
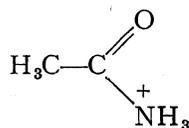


Fig. 2. - Spettri Raman di: *a*) acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 12N; *b*) Cloridrato di acetamide in soluzione acquosa acida di HCl 12 N; *c*) Cloridrato di acetamide in soluzione acquosa; *d*) cloridrato di acetamide cristallino.

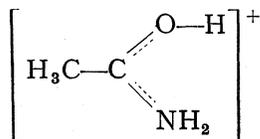
Occorre perciò porre una certa attenzione nell'assegnare lo spettro Raman dello ione (acetamide $\cdot\text{H}$)⁺ in soluzione acquosa, dal momento che la soluzione acquosa contiene entrambe le specie acetamide e (acetamide $\cdot\text{H}$)⁺, tra loro in equilibrio. D'altro canto occorre osservare come lo spettro Raman della soluzione acquosa di acetamide in HCl ~ 12 N non corrisponda — sia per il numero, sia per la frequenza delle bande — con quello del cloridrato di acetamide cristallino. Riteniamo che tale differenza non possa essere attribuita ad un semplice effetto di perturbazione dovuto al campo cristallino sulla struttura dello ione (acetamide $\cdot\text{H}$)⁺, ma piuttosto ad un diverso tipo di «impacchettamento» degli ioni (acetamide $\cdot\text{H}$)⁺ nel solido, nel senso di formare una struttura polimerica caratterizzata da legami di idrogeno.

Per quanto riguarda la struttura dello ione (acetamide $\cdot\text{H}$)⁺, che questa indagine Raman ha rivelato essere presente parzialmente già nella soluzione acquosa di acetamide e totalmente in quella acquosa di HCl ~ 12 N, indicative sono le bande a 1717, a 1495 e a 1300 cm^{-1} .

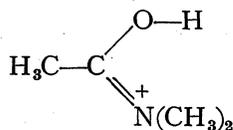
La banda Raman a 1717 cm^{-1} corrisponde ad una banda u.r. riscontrata su $\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HCl}$ a 1718 cm^{-1} sia da E. Spinner [4] che da R. Mecke *et al.* [3], e ad una banda Raman a 1693 cm^{-1} osservata da C. De Lozé, *et al.* [11] nello spettro Raman di una soluzione di N,N-dimetilacetamide in HCl 12 N. Sulla natura di questa banda gli Autori sopra citati danno tre diverse interpretazioni, attribuendola rispettivamente, Spinner alla oscillazione di valenza νCO dello ione ammonio



Mecke *et al.* alla oscillazione di valenza (fortemente accoppiata) $\nu\text{C}=\text{O}$ dello ione ossonio di struttura

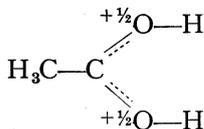


de Lozé *et al.* alla oscillazione di valenza $\nu\text{C}=\text{N}$ dello ione ossonio di struttura

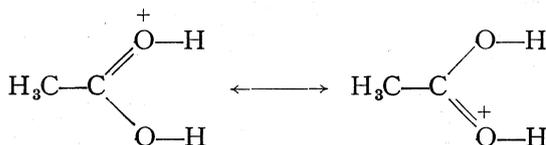


Per verificare l'origine di questa banda abbiamo esteso l'indagine Raman ad una soluzione di acido acetico in HCl 12 N (fig. 3 b) supponendo che in

queste condizioni anche l'acido acetico esista sotto forma prevalentemente protonata, di struttura



risonante fra le forme limite



Lo spettro Raman di tale soluzione mostra a 1704 cm^{-1} una intensa banda corrispondente a quella 1717 cm^{-1} nello spettro Raman dello ione ossonio dell'acetamide, banda che non è presente (salvo un debolissimo flesso) nello

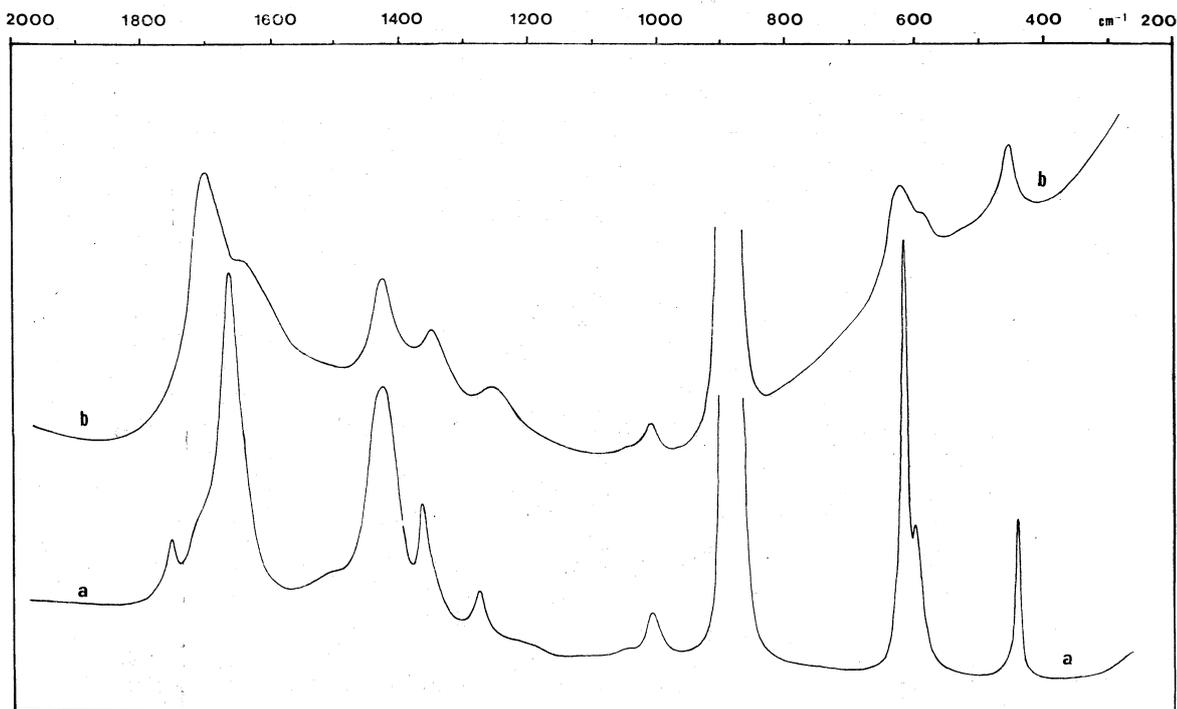
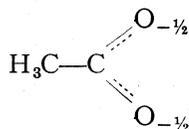


Fig. 3. - Spettro Raman di: *a*) acido acetico; *b*) acido acetico in soluzione acquosa di HCl 12 N.

spettro dell'acido acetico liquido (fig. 3 *a*), dove si osserva invece una analoga e intensa banda a minore frequenza, cioè a 1670 cm^{-1} .

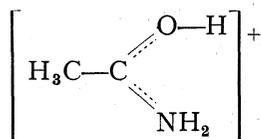
La banda a 1704 cm^{-1} è attribuibile all'oscillazione antisimmetrica di valenza $\nu \text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{O}$ della molecola protonata di acido acetico.

Poiché la stessa oscillazione nello ione acetato

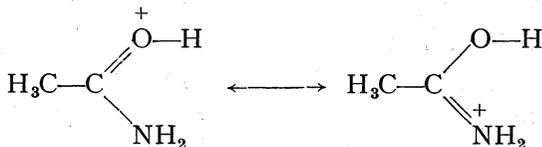


caratterizzato da legami carbonio-ossigeno di ugual ordine di legame π di quelli nello ione $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)^+$, cade a frequenze molto più basse (banda u.r. $\alpha \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ in CH_3COONa) di quella della stessa oscillazione nell'acido acetico, è da ritenere che l'innalzamento della frequenza della oscillazione antisimmetrica di valenza $\nu\text{O}=\text{C}=\text{O}$ passando da CH_3COOH allo ione $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)^+$ sia in parte dovuto ad un accoppiamento di questa vibrazione con quella di deformazione δOH .

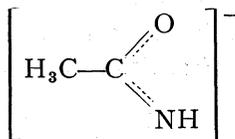
Pertanto, data la corrispondenza fra la banda Raman a 1704 dello ione $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)^+$ e quella a 1717 cm^{-1} dello ione $(\text{acetamide} \cdot \text{H})^+$ e l'analogo comportamento nell'aumento di frequenza che si osserva passando dalla specie libera alla specie protonata, si può confermare l'ipotesi avanzata per primo da R. Mecke *et al.* [3] che la banda a 1717 cm^{-1} sia dovuta alla oscillazione antisimmetrica di valenza $\nu\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (accoppiata con quella δOH) di uno ione ossonio di struttura



risonante fra le forme limite:



A conferma della necessità di un accoppiamento fra la oscillazione antisimmetrica di valenza $\nu\text{N}=\text{C}=\text{O}$ con quella di deformazione δOH perché si generi la banda Raman a 1717 cm^{-1} nello spettro dello ione $(\text{CH}_3\text{COHNH}_2)^+$, si può osservare che tale banda non è presente nello spettro Raman dello ione $(\text{CH}_3\text{CONH})^-$ ⁽³⁾ di struttura



(3) Lo ione $(\text{CH}_3\text{CONH})^-$ è presente nel sale sodico CH_3CONHNa . Questo sale è stato da noi preparato secondo le indicazioni della letteratura [14], pretrattando CH_3CONH_2 secca con diossano anidro a refluxo su sodio metallico. Al filtrato viene successivamente aggiunto

corrispondente a quella dello ione acetato. Compare infatti una banda Raman a 1561 cm^{-1} , attribuibile alla oscillazione antisimmetrica di valenza $\nu\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$, in una regione dello spettro molto prossima a quella in cui cade la frequenza della corrispondente vibrazione $\nu\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ dello ione acetato.

In accordo con R. Mecke si può poi attribuire la banda a 1495 cm^{-1} , che compare nello spettro Raman di acetamide in soluzione di $\text{HCl} \sim 12\text{ N}$, all'oscillazione simmetrica di valenza $\nu\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ dello ione ossonio dell'acetamide e la banda a 1300 cm^{-1} alla oscillazione δOH dello stesso ione.

Conferma quest'ultima ipotesi lo spettro Raman di una soluzione in D_2O di acetamide in DCl al 20 %, nella quale si può ritenere una parziale formazione dello ione ossonio deuterato $(\text{CH}_3\text{CODND}_2)^+$. Nello spettro Raman di questo ione non si nota la banda a 1300 cm^{-1} , e anche la banda a 1717 cm^{-1} risulta per deuterazione spostata verso le più basse frequenze, in accordo con l'ipotesi poco sopra avanzata sull'accoppiamento fra l'oscillazione antisimmetrica di valenza $\nu\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ e quella δOH .

Tale accoppiamento è stato da noi precedentemente osservato anche nel caso della oscillazione antisimmetrica di valenza νCO e di quella δOH presenti nello ione emicloridrato $(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2\cdot\text{H}^+$ [1].

Concludendo, la struttura della forma protonata per le amidi, in particolare per l'acetamide, in soluzioni acquose acide non era stata esaurientemente esaminata nella letteratura scientifica quando ci siamo interessati dell'argomento con finalità biologiche. Controversa e dibattuta risultava anche la struttura della forma protonata dell'acetamide allo stato solido, da alcuni ritenuta del tipo ammonio $(\text{CH}_3\text{CONH}_3)^+$ da altri del tipo ossonio $(\text{CH}_3\text{COHNH}_2)^+$.

La spettroscopia Raman Laser da noi introdotta in questi studi si è rivelata un metodo di indagine strutturale particolarmente efficiente alla risoluzione del problema in esame.

Tramite l'estensione della indagine vibrazionale a sistemi quali $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)^+\text{Cl}^-$, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)^-\text{Na}^+$, $(\text{CH}_3\text{CONH})^-\text{Na}^+$, $(\text{CH}_3\text{COND}_2)\cdot\text{DCl}$, si è cercato di mettere in evidenza la natura della struttura della forma protonata dell'acetamide in soluzioni acquose acide, interpretando gli spettri Raman in accordo con la formazione di uno ione tipo ossonio $(\text{CH}_3\text{COHNH}_2)^+$, a legami π fortemente delocalizzati.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli ed i suggerimenti dati nel corso della ricerca, e il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna, per avere favorito la stessa mettendo a disposizione le apparecchiature necessarie.

sodio metallico opportunamente trattato (e sotto forma di piccole sfere). Lasciando il tutto, in ambiente anidro a temperatura di $30\text{--}40^\circ\text{C}$ per circa tre settimane, si osserva l'accrescimento sulla superficie del sodio della sostanza. Quest'ultima viene raccolta e conservata in essiccatore sotto vuoto su acido solforico e gel di silice.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI e R. TOSI (1975) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 58 (6), 919.
- [2] J. SUZUKI (1962) - « Bull. Chem. Soc. Japan », 35, 1279.
- [3] W. KUTZELNIGG e R. MECKE (1962) - « Spectrochim. Acta », 18, 549.
- [4] E. SPINNER (1959) - « Spectrochim. Acta », 15, 95.
- [5] C. H. SMITH e J. D. ROBINSON (1957) - « J.A.C.S. », 79, 1349.
- [6] P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON e M. REY-LAFON (1969) - « J. Chim. Phys. », 66, 668.
- [7] P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON, M. REY-LAFON e B. SEBILLE (1970) - « Spectrochim. Acta », 26A, 1323.
- [8] P. COMBELAS e C. GARRIGOU-LAGRANGE (1971) - « Compt. Rend. », 272C, 153, 1537; (1972) « J. Polymer Sci. », 39C, 211.
- [9] P. COMBELAS, C. GARRIGOU-LAGRANGE e J. LASCOMBE (1973) - « Biopolymers », 12, 611.
- [10] J. W. O. TAM e I. M. KLOTZ (1973) - « Spectrochim. Acta », 29A, 633.
- [11] C. DE LOZÉ, P. COMBELAS, P. BACELON e C. GARRIGOU-LAGRANGE (1972) - « J. Chim. Phys. », 69, 397.
- [12] M. LILER (1971) - « Chem. Communications », 115.
- [13] F. KLEIN e A. PINNER (1877) - « Ber. Dtsch. Chem. Ges. », 10, 1889.
- [14] B. GRÜTTNER (1952) - « Z. anorg. Chem. », 270, 233.