
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA
BONINO, CONCEZIO FAGNANO

**Spettri ultrarossi e Raman di $HBr \cdot 4H_2O$ solido e
liquido e conseguenti considerazioni sulla ipotesi
strutturale della cosiddetta "acqua anomala"**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 50 (1971), n.6, p. 744–762.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_50_6_744_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 ultrarossi e Raman di $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solido e liquido e conseguenti considerazioni sulla ipotesi strutturale della cosiddetta « acqua anomala ».* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), GIOVANNI BATTISTA BONINO (**), e CONCEZIO FAGNANO (***), presentata (****) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared and Raman spectra of liquid and solid $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are discussed in relation to the strong hydrogen-bonds presented by this system, according to X-ray measurements of J. O. Lundgreen and I. Olovsson. This discussion is at the basis of a review on the "polywater problem", which has been considered in the light of the new results in the scientific literature and in the light of the spectroscopic results of this work.

La scoperta di B. V. Deryagin e N. N. Fedyakin [1] di una nuova forma stabile di acqua con proprietà anomale — da cui il termine di acqua anomala ⁽¹⁾ — risale al 1962. Negli Stati Uniti ed in Europa le ricerche di Deryagin *et al.* [1-16] sono state riprese però soltanto alcuni anni dopo, nel 1969, da diversi Ricercatori che attualmente sono divisi su due fronti opposti per quanto riguarda la costituzione di questo materiale.

Alcuni Autori [17-42] sostengono l'ipotesi che le proprietà dell'acqua anomala sono da attribuire ad un effetto di struttura; altri [44-62], invece, sostengono l'ipotesi diametralmente opposta secondo la quale le stesse proprietà sono riferibili a specie contaminanti l'acqua normale; fra l'« ipotesi di struttura » e l'« ipotesi di impurezze » non vi sono, per ora, punti di contatto. Secondo Deryagin [15], l'ipotesi di impurezze riesce a spiegare soltanto una parte dei dati sperimentali ottenuti dall'Autore e dai suoi Coll., ignorando l'altra parte che contraddice l'ipotesi di contaminazione: l'unica spiegazione accettabile non dovrebbe contraddire però alcuno dei fatti sperimentali.

Una serie di indagini teoriche avvalorerebbe l'ipotesi di struttura dell'acqua anomala, mentre una recente indagine termodinamica [63] non si accorderebbe con una struttura « compatta » come quella proposta da E. R. Lippincott *et al.* [18]. Inoltre una fondamentale indagine sulla stereochemica del legame a idrogeno in relazione al problema dell'acqua anomala è stata assai recentemente fornita da B. Kamb [64], il quale mostra come il problema della struttura di questo materiale sfugga alla luce delle attuali teorie e della stereochemica del legame a idrogeno.

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

(**) Istituto Policattedra di Scienze Chimiche per l'Ingegneria dell'Università di Genova.

(***) Centro Raman dell'Istituto « G. Ciamician » dell'Università di Bologna.

(****) Nella seduta del 18 giugno 1971.

(1) Altri termini usati o proposti per questo materiale sono: « acqua II » [15], « poliacqua » o « acqua polimerica » [18], « acqua ciclosimmetrica » [28], « acqua-X » [43], « acqua di silice » [33, 41].

Si è appena sopita la polemica sulla pericolosità che il maneggio dell'acqua anomala potrebbe avere dal punto di vista biologico [65-67], quando un singolare contributo alle proprietà di questo materiale viene portato da un professore di odontoiatria dell'Università del Michigan [68] sulla base dei fenomeni di capillarità che condizionano il comportamento di molti liquidi. È inoltre recentissima la notizia di produzione di colonne anomale da liquidi privi di legami a idrogeno [69]. La questione dell'acqua anomala resta pertanto tuttora aperta, discussa e combattuta e sta riscuotendo un largo interesse anche al di fuori dell'ambiente chimico-fisico-biologico.

Al fine di puntualizzare la situazione attuale del problema, vengono indicate in Tabella I, in ordine cronologico, alcune ipotesi sulla costituzione dell'acqua anomala avanzate a tutt'oggi da vari Autori in base a diverse tecniche d'indagine strutturale e di analisi chimica strumentale. Riguardo alle analisi chimiche è interessante osservare come i risultati siano spesso in contraddizione fra loro: sostanzialmente confermata risulta in alcuni metodi di analisi l'assenza di silicio (che escluderebbe pertanto l'ipotesi che l'acqua anomala sia costituita da una soluzione acquosa di acidi silicici o di silicati) e la presenza di notevoli quantità di metalli alcalini (Na⁺ o K⁺) e di composti carbonio-ossigeno.

TABELLA I.

Costituzione dell'acqua anomala.

-
-
- 1) SPETTROMETRIA U.R., N.M.R. e SPETTROMETRIA DI MASSA [44]: ugual comportamento fra acqua ed acqua anomala.
Acqua normale probabilmente contaminata da parte del vetro Pyrex dei capillari.
 - 2) SPETTROMETRIA U.R. e RAMAN [17, 18]: bande dell'acqua anomala.
SONDA A LASER [18]: tracce di cationi contaminanti.
METODO A SCINTILLA TRA ELETTRODI DI RAME [18]: nessuna impurezza.
MICROSONDA [18]: O, Si(tr), Alog (assenti), H non determinabile col metodo, C non determinabile col metodo ma tuttavia supposto il non maggior componente delle impurezze.
SPETTROMETRIA DI EMISSIONE DI FIAMMA [18]: Na (meno del 5%): misura relativa al solo Na.
Poliacqua e modello di struttura.
 - 3) R.N.M. [24]: Poliacqua.
 - 4) R.N.M. [25]: Poliacqua.
 - 5) MICROSONDA ELETTRONICA [46]: Na, Si (assente).
ATTIVAZIONE NEUTRONICA [46]: Na (20-60%).
MILLISONDA A RAGGI-X [46]: K (3%), Ca (1%), Cl (15%), SO₄⁻ (15%).
SPETTRO DI MASSA CON SORGENTE A SCINTILLA [46]: Na, K, C, O, Cl, Ca(tr), B(tr), Si(tr), N(tr), S(tr).
SPETTROMETRIA U.R. (residuo) [46]: spettro u.r. molto simile a quello assegnato dagli Autori di cui al n. 2) per la poliacqua: bande a 1600-1400 cm⁻¹ attribuite a ioni HCO₃⁻ e CO₃⁻ supposti presenti quali impurezze al 5-35%; banda a 1100 cm⁻¹ attribuita allo ione SO₄⁻.
Idrosol di impurezze.
-

Segue: TABELLA I.

-
- 6) MICROSONDA ELETTRONICA [47]: K, Cl, Na(tr), S(tr), Si (assente); elementi più leggerdel F, quali O, N, C ecc. non sono determinabili col metodo.
MICROGRAFIA A SCANSIONE ELETTRONICA (residuo) [47]: sostanziali quantità di particelle di diverso diametro.
COSTANTE DIELETRICA [47].
Idrosol di impurezze.
- 7) SPETTROMETRIA U.R. [48]: qualche analogia fra lo spettro u.r. della poliacqua riportato dagli Autori di cui al n. 2) e quello di soluzioni acquose di HNO_3 al 35%; minor analogia per quanto riguarda lo spettro Raman. Soluzione acquosa di HNO_3 .
- 8) SPETTROMETRIA U.R. [50]: qualche analogia fra lo spettro u.r. della poliacqua riportato dagli Autori di cui al n. 2) e quello di una soluzione acquosa concentrata di $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
ANALISI DEL RESIDUO [50]: Na, B ($\sim 6\%$), O.
Soluzione acquosa di tetraborato sodico.
- 9) SPETTROMETRIA U.R. [57]: ugual spettro u.r. dell'acqua anomala preparata da H_2O e D_2O ; spettro u.r. della poliacqua, riportato dagli Autori di cui al n. 2), attribuito ad impurezze.
- 10) SPETTROSCOPIA ELETTRONICA PER ANALISI CHIMICHE, metodo ESCA [58]: Na^+ , NO_3^- , K^+ , C, Cl^- (tr), borati (tr), SO_4^{--} (tr), Mg^{++} , Al^{+++} (tr), silicati (tr), e, in qualche caso, Cr^{+++} (tr), Ca^{++} (tr); larghi segnali fotoelettrici compatibili con sali degli acidi carbosilici.
Complessa miscela di sali.
- 11) SPETTROMETRIA U.R. [59]: ugual spettro u.r. dell'acqua anomala preparata da H_2O e D_2O ; spettro u.r. della poliacqua, riportato dagli Autori di cui al n. 2), attribuito a lattato di sodio (cfr. [70]).
- 12) MICROSONDA ELETTRONICA (residuo) [61, 53]: Si (10-30%), Na ($\sim 5\%$), Ca $< 0,1\%$, Al $< 0,1\%$.
Soluzione di acido silicico.
- 13) COSTANTE DIELETRICA (MICROONDE) [42].
Proprietà dell'acqua anomala dovute ad un effetto di struttura.
- 14) SPETTROMETRIA U.R. (residuo) [53]: qualche analogia fra lo spettro u.r. della poliacqua riportato dagli Autori di cui al n. 2), e quello del residuo di una miscela NaHCO_3 -Silicati.
-

Una recentissima indagine di spettroscopia elettronica per analisi chimica (metodo ESCA) porterebbe inoltre alla conclusione che l'acqua anomala non sia altro che un idrosol o gel di impurezze (cfr. Tabella I, n. 10). Questa conclusione è tuttavia confutata da una quasi contemporanea indagine di altri Ricercatori (cfr. Tabella I, n. 13), i quali in base a misure dielettriche con microonde mostrerebbero come il comportamento dielettrico dell'acqua anomala in capillari sia nettamente distinguibile da quello dell'acqua normale - sempre in capillari - in cui siano state sciolte, in un ampio intervallo di concentrazione, sostanze diverse come sali, colloidi finemente suddivisi, sostanze organiche polari, gas, ecc.

Fra le tecniche d'indagine strutturale quella spettrometrica u.r. è stata inizialmente considerata la più idonea per sostenere l'ipotesi di struttura dell'acqua anomala, data l'analogia dello spettro u.r. di questo materiale con quello della specie HF_2^- (cfr. Tabella I, n. 2); Lippincott *et al.* in base a misure spettrometriche u.r. (e Raman) proposero per primi che l'acqua anomala fosse costituita da una struttura polimerica di unità esagonali con legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ forti, dello stesso tipo di quelli riscontrati in $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^-$ [18].

La tecnica ultrarossa ha subito però notevoli critiche e discussioni dovute principalmente al fatto che alcuni Autori hanno riscontrato una più o meno grande analogia fra lo spettro u.r. dell'acqua anomala riportato da Lippincott *et al.* e quello di sostanze diverse, come HNO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, SO_4^{--} , HCO_3^- , CO_3^{--} , RCOO^- , $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$, HCO_3^- -silicati (cfr. Tabella I), giungendo così alla conclusione che tali sostanze sono i principali costituenti dell'acqua anomala, le cui proprietà sono pertanto riferibili a soluzioni acquose di tali sostanze.

Di queste sostanze, alcune (NO_3^- , SO_4^{--} , composti carbonio-ossigeno) sono state ripetutamente individuate anche con altri metodi di analisi (cfr. Tabella I) in quantità apprezzabile in campioni di acqua anomala e ciò ha avvalorato l'ipotesi che l'acqua anomala sia costituita da una soluzione acquosa di sali. A questo proposito occorre osservare che una più stretta analogia sussiste fra lo spettro dell'acqua anomala riportato da Lippincott *et al.* (Tabella I, n. 2) e lo spettro u.r. di composti carbonio-ossigeno quali HCO_3^- , CO_3^{--} (Tabella I, n. 5) e i sali ionici degli acidi carbossilici (Tabella I, n. 10) ⁽²⁾; D. L. Rousseau (Tabella I, n. 11) ha supposto inoltre, assai recentemente, che responsabile dello spettro u.r. riportato da Lippincott *et al.* fosse la specie contaminante $\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$ - lattato di sodio -, costituente fondamentale del sudore umano ⁽³⁾. A conferma di questa ipotesi l'Autore fa osservare che l'acqua anomala preparata partendo da D_2O mostra il medesimo spettro u.r. del materiale ottenuto da H_2O (cfr. Tabella I, n. 9 e 11), ritenendo di aver così portato un sostanziale e indiscusso argomento a favore della ipotesi di impurezze dell'acqua anomala.

Questa osservazione merita tuttavia approfondimenti di natura spettroscopica, sia alla luce dei risultati di una indagine vibrazionale assai recente di J. Bates *et al.* [36] che hanno indicato un diverso comportamento spettroscopico fra campioni di acqua anomala preparata da H_2O e D_2O , sia alla luce dell'anomalo comportamento isotopico nella frequenza e intensità delle bande in u.r. osservato su composti caratterizzati da legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, del tipo di quelli proposti per l'acqua anomala.

(2) Secondo Lippincott (cfr. D. L. Rousseau [59]) lo spettro u.r. riportato per la poliacqua potrebbe somigliare effettivamente a quello dei sali degli acidi carbossilici (formati e acetati) di cationi trivalenti. Tali cationi non sono stati rilevati però in alcuna delle analisi sull'acqua anomala, in quantità apprezzabile.

(3) Questa ipotesi non trova conferma in una recentissima ricerca Raman [70].

A questo riguardo è interessante osservare come per deuterazione di HCrO_2 , acido che presenta allo stato solido legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ del tipo di quelli supposti per l'acqua anomala, si abbia un anomalo spostamento e sdoppiamento della frequenza della vibrazione asimmetrica OHO da 1650 cm^{-1} , propria di HCrO_2 , a $1613-1923\text{ cm}^{-1}$ (valore medio 1768 cm^{-1}) in DCrO_2 [7]. Un analogo comportamento è stato osservato assai recentemente anche per l'acido HCoO_2 [72] il cui spettro u.r. presenta una larga banda a 1800 cm^{-1} attribuibile alla oscillazione stretching asimmetrica $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, mentre il composto deuturato DCoO_2 mostra due bande, a 1950 e 1635 cm^{-1} , con valore medio di 1792 cm^{-1} , cioè circa a lo stesso valore della analoga oscillazione nel composto non deuturato.

A conclusione di questa panoramica sulle diverse ipotesi di costituzione dell'acqua anomala, si può indicare come l'ipotesi di struttura, avvalorata dalle ricerche teoriche quanto-meccaniche, poggi sostanzialmente sulla natura dei legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, sulla analogia fra spettro u.r. dell'acqua anomala e quello dello ione $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^-$, sulle indicazioni delle esperienze di N.M.R. e, assai recentemente, sul comportamento dielettrico con microonde. L'ipotesi di impurezze trova invece conferma nei risultati di diverse - ma non sempre coincidenti - analisi chimiche (cfr. Tabella I), nella coincidenza fra lo spettro u.r. di acqua anomala preparata da H_2O e D_2O , e, assai recentemente, nei risultati della tecnica spettroscopica ESCA (cfr. Tabella I). I composti carbonio-ossigeno (quali i sali alcalini - Na^+ o K^+ - di HCO_3^- , CO_3^{--} , RCOO^- , $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$) sono ritenuti attualmente le principali impurezze presenti nel materiale.

Ci siamo interessati del problema dell'acqua anomala già in due precedenti ricerche [73-74]. Nella prima Nota è stata esaminata la formazione dell'acqua anomala - e, più in generale, dei materiali cosiddetti anomali - considerando sia la natura dei legami a idrogeno forti $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, sia il carattere cooperativo della interazione di legame a idrogeno fra molecole d'acqua, sia il probabile meccanismo di adsorbimento di molecole d'acqua sulla superficie del quarzo.

Nella Nota successiva [74] si è posto l'accento sui fenomeni cui può sottostare un materiale (in particolare si è scelto il KBr data la grande purezza e l'alta trasparenza in tutto l'ultravioletto tradizionale) sottoposto a fusione a contatto della fiamma metano-aria, riscontrando specie superficiali $((\text{HO}:\text{CO}_2)^-$ labile, $\text{CO}_3^{--})$ assai reattive. Questo aspetto del problema non ci risulta che sia stato fino ad ora adeguatamente considerato nel caso dell'acqua anomala, per la quale vengono usati capillari molto sottili di quarzo (o di vetro Pyrex) tirati per riscaldamento del materiale alla fiamma.

In genere per lavorare il quarzo si usa la fiamma ossigeno-idrogeno [75], però alcuni Autori che hanno preparato l'acqua anomala possono aver usato una fiamma diversa; ad esempio P. Hoekstra *et al.* [42] usano la fiamma gas naturale-ossigeno.

È nostra opinione che la contaminazione di specie carbonio-ossigeno, riscontrate in base alla maggior parte delle tecniche di indagine strutturale

e di analisi chimica riportata in Tabella I, siano principalmente riferibili a questa parte del processo (4). Un ruolo importante nella formazione di questi prodotti è senz'altro dovuto alla presenza di ioni alcalini (Na⁺ o K⁺) già nel materiale di partenza, come ragionevolmente si può supporre in base ai risultati di varie analisi chimiche riportate in Tabella I.

Una recentissima review [76] sulla struttura della fiamma e sulle specie che si possono formare nella fiamma, mostrerebbe che i metalli alcalini, aggiunti alla fiamma sotto forma di sali, formano in parte idrossidi. In analogia al meccanismo proposto nella nostra seconda Nota [74], tali idrossidi potrebbero reagire con CO₂ – prodotto di combustione della fiamma a base di idrocarburi o gas naturale – per formare la specie labile (HO:CO₂)⁻ e quindi CO₃⁻; per parziale combustione si potrebbero formare ioni carbossilici RCOO⁻.

A proseguimento delle nostre precedenti indagini sul problema della acqua anomala, abbiamo eseguito uno studio di natura teorico-sperimentale nel senso di portare un nuovo contributo alla struttura di questo materiale, senza voler tuttavia entrare in merito alla polemica sorta in letteratura riguardo alla sua costituzione. In particolare ci si è proposti di esaminare, anche sperimentalmente, se i legami a idrogeno O—H—O forti, del tipo di quelli supposti per l'acqua anomala, sono compatibili con il comportamento spettroscopico ultrarosso presentato da questo materiale. A questo riguardo abbiamo eseguito alcune misure u.r. e Raman relative al sistema HBr·4 H₂O, per il quale recentemente è stata osservata la presenza di legami a idrogeno forti O—H—O, molto simili a quelli supposti per l'acqua anomala, cioè con distanze O···O molto piccole [77].

PARTE SPERIMENTALE

HBr·4 H₂O è stato preparato da HBr prodotto Erba RP di titolo 48 % per ripetute cristallizzazioni frazionate a — 60° C; la composizione del composto è stata quindi verificata titolando HBr con NaOH.

Lo spettro Raman del solido è stato registrato con uno spettrometro Cary modello 81, utilizzando una cella di vetro Pyrex predisposta allo scopo e raffreddata a — 110° C (163° K) per mezzo di una corrente di azoto UPP fatto circolare entro una spirale di rame raffreddata con aria liquida. Lo spettro Raman del liquido è stato registrato invece a temperatura normale di registrazione (~ 30° C) utilizzando una cella da liquidi da 19 mm e l'ottica relativa.

Lo spettro u.r. di HBr·4 H₂O solido a — 170° C (103° K) è stato registrato da J. Rudolph e H. Zimmermann [78], mentre quello del composto liquido è stato da noi ottenuto utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer

(4) B. V. Deryagin [15] attribuisce la presenza di composti carbonio-ossigeno nella acqua anomala a contaminazione da parte di vapori di olio della pompa usata per il vuoto.

modello 225 e una cella per liquidi con dischi di CaF_2 nella zona spettrale $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, e una cella per liquidi con dischi di NaCl protetti da films di polietilene nella zona spettrale $1400\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$.

In Tabella II vengono riportati gli spettri u.r. e Raman di $\text{HBr}\cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ solido e liquido relativamente alla zona spettrale compresa tra $4000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ che risulta - come si dirà più avanti nella discussione - la più significativa per caratterizzare il comportamento vibrazionale stretching asimmetrico dei legami a idrogeno forti O--H--O ⁽⁵⁾.

TABELLA II.

Spettri u.r. e Raman di $\text{HBr}\cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ solido e liquido.

Solido		Liquido	
u.r. (103° K) [78]	Raman (163° K)	u.r. ($\sim 303^\circ\text{ K}$)	Raman ($\sim 303^\circ\text{ K}$)
	3433 cm^{-1}		3418 cm^{-1} (*)
3355 cm^{-1}	3356 cm^{-1}	3370 cm^{-1}	
3295 cm^{-1}	3301 cm^{-1}		
3120 cm^{-1}	3079 cm^{-1}		
	2998 cm^{-1}	3000 cm^{-1}	
3000 cm^{-1}	2953 cm^{-1}		
2630 cm^{-1}	2093 cm^{-1}	2500 cm^{-1}	2089 cm^{-1}
2060 cm^{-1}	1820 cm^{-1}	$\sim 2000\text{ cm}^{-1}$	
1845 cm^{-1}	1665 cm^{-1}	$\sim 1700\text{ cm}^{-1}$	
1660 cm^{-1}	1444 cm^{-1}	1625 cm^{-1}	1627 cm^{-1}
	1370 cm^{-1}		
$\sim 1313\text{ cm}^{-1}$	1332 cm^{-1}		
	1213 cm^{-1}	$\sim 1200\text{ cm}^{-1}$	1220 cm^{-1}
	1189 cm^{-1}		

(*) Banda molto larga e asimmetrica.

(5) Ci proponiamo di esaminare in una prossima Nota gli spettri u.r. e Raman al di sotto dei 1100 cm^{-1} di questo e di altri composti caratterizzati da legami a idrogeno O--H--O forti, una volta messa a punto una sorgente Laser ad Ar ora in corso di allestimento.

DISCUSSIONE

La struttura cristallina di HBr·4 H₂O è stata determinata assai recentemente da J. O. Lundgreen e I. Olovsson [77] ed essa è in accordo con la formula (H₇O₃)⁺(H₉O₄)⁺·2 Br⁻·H₂O: le unità H₇O₃⁺, H₉O₄⁺, H₂O e Br⁻ interagiscono tra loro tramite legami a idrogeno in un insieme tridimensionale (6).

Non è stata notata alcuna differenza strutturale confrontando i dati a - 70° C e - 180° C.

Gli ioni (H₇O₃)⁺ e (H₉O₄)⁺ contengono legami a idrogeno forti O--H--O, con distanze O...O rispettivamente di 2,465 e 2,498 Å (in H₇O₃⁺) e di 2,496, 2,587 e 2,588 Å (in H₉O₄⁺); tutti gli altri legami a idrogeno O—H...O sono invece del tipo normale, con una distanza di legame O...O che si aggira sul valore medio di 2,75 Å.

Sono anche presenti legami a idrogeno O—H...Br⁻ caratterizzati da una distanza media O...Br⁻ di 3,3 Å.

Sussiste pertanto in HBr·4 H₂O solido una vasta distribuzione di distanze di legame a idrogeno O...O, che vanno dal valore di 2,46 Å al valore di 2,75 Å; compare inoltre una certa distribuzione di distanze di legame a idrogeno O...Br⁻ che vanno dal valore di 3,17 Å al valore di 3,37 Å. Questa distribuzione delle distanze di legame a idrogeno O...O (e O...Br⁻) deve comportare una analoga distribuzione delle relative frequenze di oscillazione stretching asimmetrica OHO.

A questo riguardo sono stati esaminati gli spettri vibrazionali noti in letteratura di tutta una serie di composti caratterizzati da legami a idrogeno normali e forti, per ciascuna classe dei quali è nota la funzione di energia potenziale che li caratterizza.

Nel caso di legame a idrogeno O—H...O caratterizzati da una barriera di potenziale simmetrica molto alta (fig. 1 a), il legame OHO può essere rappresentato, con ugual probabilità, dall'una o dall'altra delle due strutture O₁—H...O₂ e O₁...H—O₂; come la barriera diminuisce (fig. 1 b), la velocità di interconversione fra queste due strutture aumenta e lo sdoppiamento dello stato fondamentale è comunemente preso come una misura della frequenza di passaggio del protone attraverso la barriera, cioè la frequenza di interconversione [79].

Se la barriera scompare (fig. 1 c) - o sta al di sotto dello stato fondamentale - il legame OHO diventa del tipo forte O--H--O simmetrico, in quanto l'atomo di idrogeno è situato in modo simmetrico fra i due atomi di ossigeno.

È estremamente difficile operare una distinzione fra i casi ideali di fig. 1 b e 1 c, che differiscono per l'altezza della barriera. Possono inoltre sussistere

(6) Cristalli monoclini, gruppo spaziale P₂₁, con quattro unità formula nella cella. Recentemente [J. O. LUNDGREEN, « Acta Cryst. », B 26, 1893 (1970)] è stata esaminata la struttura cristallina di tre idrati dell'acido bromidrico, HBr·n H₂O, n = 1, 2 e 3, gli ultimi due caratterizzati da legami a idrogeno O--H--O forti.

altri casi reali intermedi, dovuti a non perfetta equivalenza fra i due atomi di ossigeno, conseguente ad una diversa distribuzione atomica del resto della molecola attorno agli atomi di ossigeno.

Le transizioni spettroscopiche rappresentate in fig. 1 *b* non sempre sono identificabili negli spettri vibrazionali, in quanto la transizione o_s-o_a può esulare dal campo di misura dello spettrometro, oppure le due transizioni a più alta frequenza o_s-I_a e o_a-I_s , permesse in u.r. (o_s-I_s e o_a-I_a permesse in Raman) sono tanto vicine che originano, in genere, bande così larghe da formare una unica banda sovrapposta. Se il potenziale è leggermente asimmetrico tutte le transizioni sono permesse in u.r. e in Raman [111].

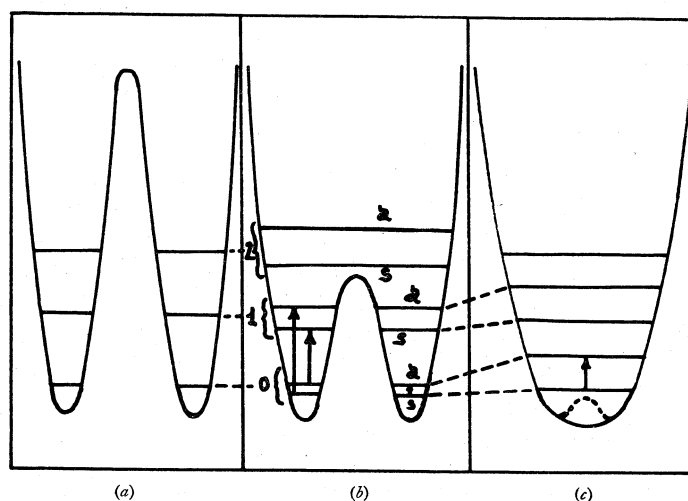


Fig. 1. - Funzioni di potenziale (ideali) e livelli di energia per il legame OHO in funzione dell'altezza della barriera [79].

R. Blinc, D. Hadzi e A. Novack [80] sulla base di indagini ultrasone e di risonanza nucleare magnetica hanno proposto per il legame OHO le stesse funzioni di potenziale di fig. 1, suddividendo però quella di doppio minimo di fig. 1 *b* in due nuove funzioni, ad alta e bassa barriera di potenziale, e caratterizzandole sia per quanto riguarda la frequenza dell'oscillazione stretching asimmetrica OHO, sia per quanto riguarda la distanza $O\cdots O$, nota in letteratura da misure diffrattometriche.

Quando la distanza $O\cdots O$ è inferiore a $2,60 \text{ \AA}$, la frequenza media della oscillazione stretching asimmetrica OHO cade a 1694 cm^{-1} se la funzione potenziale è simmetrica con minimo singolo, e fra 2193 e 2510 cm^{-1} se la funzione potenziale è a doppio minimo con bassa barriera di potenziale (7): in alcuni gruppi di sostanze quest'ultima frequenza è la media di due valori

(7) Col termine di legame a idrogeno $O-H\cdots O$ forte si può allora intendere un legame a idrogeno OHO con una funzione potenziale ad un minimo singolo o a doppio minimo con bassa barriera di potenziale; secondo C. Reid [112] il primo caso si dovrebbe verificare per un legame OHO con distanza $O\cdots O$ minore di $2,5 \text{ \AA}$.

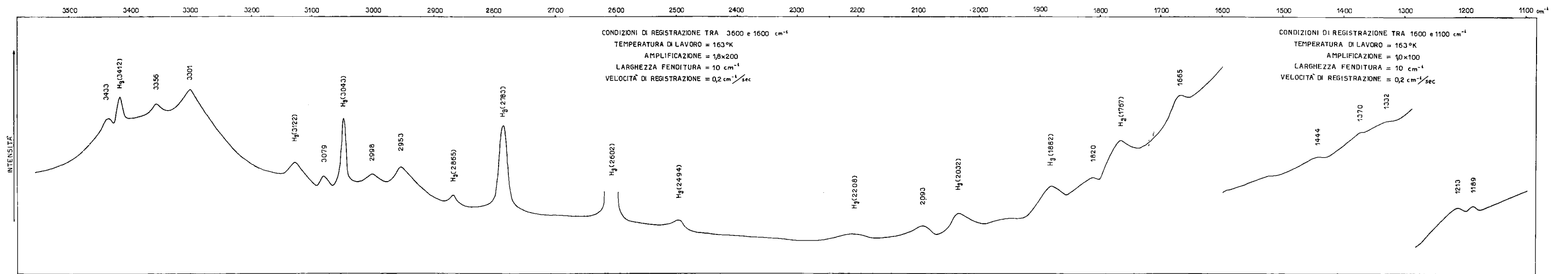


Fig. 2. - Spettro Raman di $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solido a -110°C (163°K).

corrispondenti a due bande che compaiono nello spettro in quella zona. In genere si osserva una certa variazione della distanza O...O pur rimanendo sostanzialmente costante la frequenza stretching.

Quando invece la distanza O...O è superiore a 2,60 Å, la funzione potenziale assume la forma a doppio minimo però con alta barriera di potenziale e la frequenza media stretching dell'oscillazione asimmetrica OHO cade a 2943 cm⁻¹. Infine, se la funzione potenziale è del tipo asimmetrico con alta barriera di potenziale, la frequenza media cade a circa 3200 cm⁻¹.

Un interessante risultato spettroscopico riguardo alla oscillazione stretching asimmetrica del legame a idrogeno forte OHO è stato dato recentemente da A. C. Pavia e P. A. Giguere [81]. Questi Autori hanno assegnato la frequenza a 1700 cm⁻¹ alla oscillazione stretching asimmetrica del gruppo OHO di H₅O₂⁺ in H₅O₂⁺ ClO₄⁻, che risulta caratterizzato da una distanza O...O molto piccola (2,424 Å) [82] e da una curva di energia potenziale molto appiattita intorno al minimo [83-84]. Lo spettro dello stesso ione in una serie di prodotti di addizione di acidi protonici con vari composti di coordinazione rivela due bande principali, localizzate tra 2800 e 2200 cm⁻¹, che potrebbero essere indici di una funzione potenziale con bassa barriera separante due minimi uguali [85, 86, 81].

Sulla scorta di queste considerazioni si può tentare ora una interpretazione degli spettri u.r. e Raman di HBr·4 H₂O solido (Tabella II), tenendo presente che sulla base dei risultati roentgenografici tale composto risulta caratterizzato da un insieme di legami a idrogeno OHO forti, cioè con distanze O...O inferiori al valore di 2,60 Å.

Limitando la discussione alla regione dello spettro compreso fra 4000 e 1100 cm⁻¹, lo spettro u.r. di HBr·4 H₂O solido risulta caratterizzato da assorbimenti a 3355, 3295, 3120, 3000 cm⁻¹; a 2630, 2060, 1845 cm⁻¹; a 1660 cm⁻¹ e nell'intorno dei 1313 cm⁻¹. Nello spettro Raman del solido (Tabella II, fig. 2) compaiono invece bande a 3433, 3356, 3301, 3079, 2988, 2953 cm⁻¹; a 2093, 1820 cm⁻¹; a 1665 cm⁻¹, e una serie di deboli bande a 1444 cm⁻¹, a 1370 cm⁻¹, a 1332 cm⁻¹, a 1213 cm⁻¹, a 1189 cm⁻¹. Vi è una sostanziale coincidenza tra gli spettri u.r. e gli spettri Raman di HBr·4 H₂O solido, specie per quanto riguarda le bande più intense; nello spettro Raman non compare però la banda che nello spettro u.r. cade nell'intorno dei 2600 cm⁻¹, ma essa potrebbe essere ricoperta dalla intensissima riga del Hg a 2602 cm⁻¹.

In analogia al comportamento spettroscopico vibrazionale di legami a idrogeno O—H—O forti (con distanze O...O inferiori a 2,60 Å) sopra discusso, in prima ipotesi si potrebbero attribuire le bande a ~2650 e ~2100 cm⁻¹ alla oscillazione stretching asimmetrica di legami a idrogeno forti O—H—O presenti in HBr·4 H₂O e caratterizzati da una funzione potenziale a doppio minimo con bassa barriera, non necessariamente simmetrica [87] e da una distanza O...O di 2,59 Å. La banda a circa 1800 cm⁻¹ potrebbe essere a sua volta assegnata alla oscillazione asimmetrica stretching di legami a idrogeno forti O—H—O caratterizzati da una distanza O...O

compresa fra 2,46 e 2,50 Å e probabilmente da una funzione potenziale a doppio minimo, ma con più bassa barriera di potenziale (8).

Infine le bande a 3400-3000 cm⁻¹ potrebbero essere attribuite alle oscillazioni stretching asimmetriche di legami O—H...O (O—H...Br⁻) soggetti ad interazioni di legami a idrogeno normali e di forza via via crescente, presenti in HBr·4 H₂O solido. Per quanto riguarda le altre bande, fra 4000

(8) Queste attribuzioni sulle oscillazioni asimmetriche stretching di legami a idrogeno O—H—O forti sono puramente indicative, in quanto il problema non è stato ancora definitivamente risolto in letteratura. Un fatto certo è che all'aumentare della forza dei legami a idrogeno OHO forti si ha uno spostamento della oscillazione asimmetrica stretching OHO verso le più basse frequenze e la tendenza al passaggio da una funzione potenziale a doppio minimo verso quella a un minimo singolo [88-90]; un analogo comportamento è stato anche riscontrato per gli ioni (XHX)⁻, con X = Cl, Br [91-93]. Hadzi e Coll. [88-89], esaminando il problema della forma assunta dalle bande stretching asimmetriche OHO in u.r. e quella delle componenti che si originano quando il legame OHO è del tipo forte con distanza O...O inferiore a 2,60 Å, hanno suddiviso i legami OHO forti in due gruppi, a seconda della forza relativa del legame a idrogeno, caratterizzati da ben definiti sistemi di bande. Un primo gruppo (comprendente ad esempio KH₂PO₄, KH₂AsO₄, gli acidi organofosforici, i prodotti di addizione di acidi carbossilici e di fenoli con le loro basi coniugate o con altre basi appropriate) si riferisce a legami a idrogeno OHO forti con assorbimento fra 2900 e 1600 cm⁻¹, consistente in tre principali larghe bande u.r. denominate comunemente banda A, banda B e banda C. Queste bande si mantengono circa alla stessa frequenza in un certo intervallo di distanze O...O [80, 88-89]. Un secondo gruppo (comprendente ad esempio gli anioni complessi di tipo [RCOO·H·OOCR]⁻ e [RO·H·OR]⁻, i cationi complessi di ammine ossido e ammidi, molecole neutre come *p*-diclorodifenil idrogeno fosfato, i prodotti di addizione di acidi carbossilici e di fenoli con basi appropriate) si riferisce a legami a idrogeno ancora più forti che non originano bande u.r. fra 2900 e 1600 cm⁻¹, ma mostrano invece un largo assorbimento nella regione compresa fra 1500 e 600 cm⁻¹, denominato comunemente banda D.

Fra i due gruppi di legame a idrogeno forti non vi è una separazione netta, ma si può avere tutta una serie di legami a idrogeno forti con proprietà che tendono dal primo al secondo gruppo; in particolare all'aumentare della forza del legame a idrogeno OHO del primo gruppo (corrispondente ad un accorciamento della distanza di legame O...O) le bande A e B diminuiscono in frequenza e contemporaneamente diminuiscono in intensità fin quasi a scomparire, mentre la banda C aumenta di intensità [88, 90].

Sulla interpretazione delle bande del primo e del secondo gruppo non si ha ancora in letteratura una uniformità di vedute: per spiegare la loro comparsa è stata avanzata l'ipotesi di considerare (specie per le sostanze ferroelettriche [94-95]) uno sdoppiamento dei livelli vibrazionali dovuto al passaggio del protone lungo il legame OHO [96-99]; contemporaneamente una risonanza di Fermi fra l'oscillazione stretching OH e l'oscillazione armonica $2\delta_{OH}$ o $(e) 2\gamma_{OH}$ è stata proposta da più Autori [88, 100-102] per spiegare l'origine di alcune bande del primo gruppo, specie nei composti tipo acido-base. Di non facile interpretazione sono anche i cambiamenti che la banda del primo e secondo gruppo subiscono per deuterazione del sistema OHO; tali cambiamenti sembrano associabili alla diversa forma della funzione potenziale assunta nel sistema deuturato. Tenendo presente il fatto che nel caso di legami a idrogeno OHO forti in genere è stato osservato che per una discreta variazione della distanza O...O non si riscontrano sostanziali variazioni della frequenza delle oscillazioni asimmetriche OHO stretching, si potrebbero anche identificare, più generalmente, le bande che compaiono negli spettri di HBr·4 H₂O a ~ 2650 , ~ 2100 e ~ 1800 cm⁻¹ con le bande A, B e C di legami a idrogeno forti propri del primo gruppo sopradescritto, caratterizzati probabilmente da una funzione potenziale a doppio minimo.

e 1100 cm^{-1} , esse possono essere attribuite alle oscillazioni di deformazione dei legami OHO; una loro esatta assegnazione risulta però complicata dal fatto che le oscillazioni di deformazione dei legami a idrogeno forti OHO non sono sufficientemente definite [88].

Inoltre dal fatto che per i legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ un aumento della forza del legame può comportare un aumento della frequenza dell'oscillazione di deformazione OHO, originando così una banda ricopribile con quella, fra le bande proprie delle oscillazioni asimmetriche stretching di legami a idrogeno OHO forti, che cade a più bassa frequenza. È tuttavia ragionevole attribuire la banda a 1665 cm^{-1} alla oscillazione di deformazione di gruppi OHO soggetti a legami a idrogeno normali e la banda a $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ (che nello spettro u.r. del solido compare molto larga e a più componenti) alle oscilla-

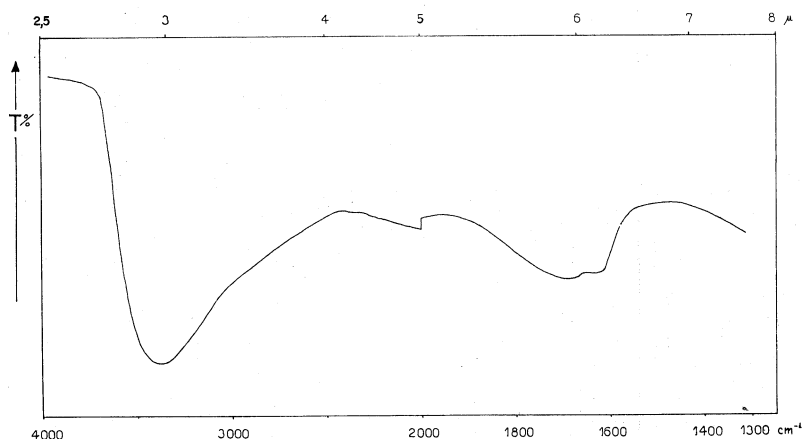
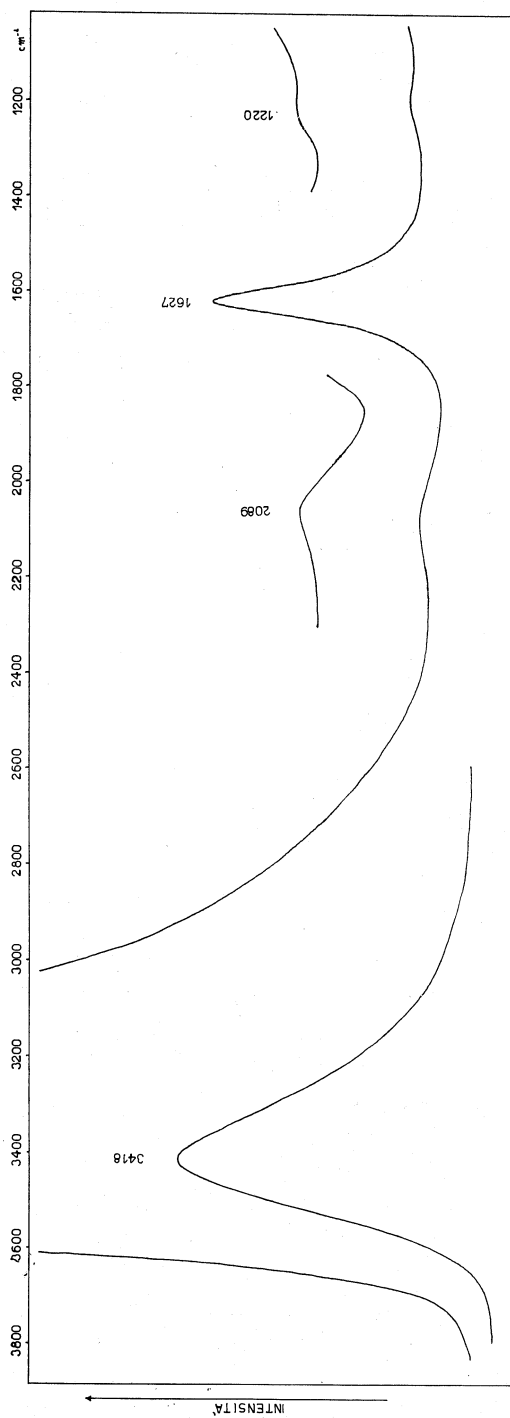


Fig. 3. - Spettro u.r. di $\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liquido.

zioni di deformazione di legami a idrogeno forti OHO [88, 36]. Questa attribuzione delle bande fra 4000 e 1100 cm^{-1} di $\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solido concorda sostanzialmente con quella fatta da J. Rudolph e H. Zimmermann [78] per lo ione $(\text{H}_9\text{O}_4)^+$ supposto costituito da uno ione centrale H_3O^+ coordinato da due gusci di tre molecole d'acqua ciascuno secondo legami a idrogeno OHO di forza via via decrescente.

Passando a considerare $\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liquido, lo spettro u.r. (Tabella II, fig. 3) si presta meglio di quello Raman (Tabella II, fig. 4) a dare qualche indicazione sulla struttura di questo sistema.

Lo spettro u.r. di $\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liquido mostra una stretta analogia con quello del solido, anche se molte bande di assorbimento presenti nello spettro u.r. del solido compaiono in quello del liquido molto allargate e assai meno intense. Lo spettro del liquido presenta un assorbimento praticamente continuo con componenti più o meno pronunciate a $\sim 3370\text{ cm}^{-1}$ (banda asimmetrica alle più basse frequenze), a $3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$,

Fig. 4. - Spettro Raman di HBr·4H₂O liquido.

a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, a 1625 cm^{-1} e a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ (9). L'analogia che sussiste fra gli spettri u.r. di HBr·4 H₂O solido e liquido (salvo l'assorbimento continuo che compare predominantemente nello spettro del liquido) condurrebbe a ipotizzare la presenza anche nel liquido di legami a idrogeno forti OHO e di legami a idrogeno normali O—H···O e O—H···Br⁻, di forza via via crescente.

L'assorbimento continuo presente nello spettro u.r. di HBr·4 H₂O liquido può essere spiegato sulla base delle forze di dispersione protonica proposte da G. Zundel [101, 103-104], che riguardano l'accoppiamento del movimento dei protoni dei legami a idrogeno forti OHO, distribuiti nel liquido in un più ampio intervallo di distanze e di orientazioni rispetto al solido (10),

È interessante osservare come lo spettro u.r. di HBr·4 H₂O mostri una notevole analogia con gli spettri u.r. di soluzioni acquose concentrate di HCl e NaOH [106] dove sono osservabili su un assorbimento continuo, bande più pronunciate a $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$, a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, oltre a quelle proprie dell'acqua. L'analogia fra gli spettri u.r. di soluzioni acquose di acidi e di basi rende problematica l'assegnazione di queste bande a ioni H₃O⁺ [105]; esse sono state riferite piuttosto ad un effetto di solvatazione determinato in ugual misura sia dagli ioni H⁺ sia dagli ioni OH⁻ nel solvente H₂O [106].

Ricollegandosi alle considerazioni fatte in una nostra precedente Nota [73], in cui si è osservato come gli ioni H⁺ e gli ioni OH⁻ possono formare legami a idrogeno forti OHO, ad esempio con l'acqua, si potrebbe fare l'ipotesi che l'uguale effetto di solvatazione presentato dagli ioni H⁺ e OH⁻ in acqua sia dovuto alla formazione di legami a idrogeno forti O—H—O (responsabili principalmente dello spettro continuo) nella prima sfera di coordinazione dello ione con le molecole d'acqua, e di legami a idrogeno O—H···O di forza via via decrescente nelle successive sfere di coordinazione. Questa ipotesi trova conferma in una recentissima indagine di raggi X [107] su soluzioni acquose di acidi (HCl), che ha messo in evidenza come all'aumentare della concentrazione del protone si vengano a formare dei legami a idrogeno forti OHO con distanze O···O via via più piccole. Inoltre altri recenti studi sperimentali sugli ioni idratati H⁺ e OH⁻ in fase gassosa [108, 109] hanno rivelato rimarchevoli somiglianze nella sezione trasversale di diffusione di ioni H₃O⁺(H₂O)_n e OH⁻(H₂O)_n e tali somiglianze sono state interpretate teoricamente (metodo CNDO/2) sulla base della formazione di legami a idrogeno OHO forti [110].

Le considerazioni espresse in questa Nota possono essere ora utilizzate ai fini della caratterizzazione dello spettro u.r. dell'acqua anomala (fra 4000 e 1200 cm^{-1}) riportato da Lippincott e coll. [18] e della probabile struttura di questo materiale.

(9) Quest'ultima banda è stata registrata su un film della sostanza racchiuso tra dischi di NaCl ricoperti di polietilene.

(10) Un assorbimento continuo è riscontrabile anche negli spettri u.r. di polielettroliti acidi e basici idratati [101].

Delle bande presenti nello spettro u.r. a 3450 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} , $1410\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$, quella a 1595 cm^{-1} può ragionevolmente essere attribuita alla oscillazione asimmetrica stretching di legami a idrogeno OHO assai forti e con distanza $\text{O}\cdots\text{O}$ molto piccola ($\lesssim 2,4\text{ \AA}$). Tale banda compare infatti negli spettri u.r. di legami a idrogeno OHO molto forti [88-90] (banda D) ed è presente, a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ nello spettro u.r. di $\text{HCl}\cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ solido [81], caratterizzato da un legame a idrogeno forte OHO con distanza $\text{O}\cdots\text{O}$ di $2,424\text{ \AA}$ [82]. Risulta localizzabile invece a più alta frequenza (banda compresa tra 2600 e 1800 cm^{-1}) nello spettro u.r. di $\text{HBr}\cdot 4\text{ H}_2\text{O}$, caratterizzato da legami a idrogeno forti, con distanze $\text{O}\cdots\text{O}$ comprese fra $2,46$ e $2,59\text{ \AA}$ [77].

Per quanto riguarda le bande a $1410\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$, esse possono ragionevolmente essere attribuite a oscillazioni di deformazione OHO di legami a idrogeno forti, in quanto bande simili compaiono negli spettri u.r. di composti contenenti legami a idrogeno forti OHO [88-89] ed anche nello spettro u.r. di $\text{HBr}\cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ (a 1080 cm^{-1} nello spettro u.r. di $\text{HCl}\cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ [81]).

Con l'aumentare della forza del legame a idrogeno ci si dovrebbe aspettare un aumento della frequenza; ciò sembra che si verifichi soltanto entro certi limiti in quanto, dopo un determinato aumento della forza del legame a idrogeno la frequenza della oscillazione di deformazione resta praticamente costante [88]. Questo probabilmente è il motivo della coincidenza fra le frequenze delle oscillazioni di deformazione dei legami a idrogeno OHO assai forti dell'acqua anomala con quelle di legami a idrogeno OHO di forza minore (ad esempio di $\text{HBr}\cdot 4\text{ H}_2\text{O}$).

Infine le bande a 3450 e 1645 cm^{-1} possono essere attribuite rispettivamente a oscillazioni stretching e di deformazione di legami a idrogeno $\text{O}\text{—}\text{H}\cdots\text{O}$ normali.

Vi è pertanto una sostanziale concordanza dello spettro u.r. riportato da Lippincott *et al.* [18] con il comportamento vibrazionale di legami a idrogeno forti OHO ⁽¹¹⁾.

Per quanto riguarda il problema della struttura dell'acqua anomala, con la presente indagine si vuol mettere in risalto come legami a idrogeno OHO forti (cioè con distanze $\text{O}\cdots\text{O}$ assai piccole) si possano realizzare per interazione di molecole d'acqua con specie elettrone-accettori (ad esempio ioni H^+) o elettrone-donatori (ad esempio OH^-). Tale criterio, che è stato assai recentemente illustrato da B. Kamb [64], è stato oggetto, già in una nostra precedente Nota [73], di alcune considerazioni che sono alla base del meccanismo di formazione dell'acqua anomala per adsorbimento di molecole d'acqua su centri superficiali della silice.

(11) Gli spettri u.r. riportati in letteratura per l'acqua anomala (cfr. Tabella I) non permettono di stabilire la presenza di un fondo continuo nella zona spettrale delle oscillazioni OH, dato un certo assorbimento in questa zona da parte del materiale usato come supporto: l'argomento merita ulteriori approfondimenti.

In quella sede [73] si è mostrato come l'effetto di interazione cooperativa fra i legami a idrogeno di molecole d'acqua – che è pur sempre presente nell'acqua liquida normale e nelle varie forme polimorfe del ghiaccio – non riesca da solo a spiegare la formazione di legami a idrogeno forti OHO, e come necessiti al riguardo una perturbazione di natura elettronica comportata sulle molecole d'acqua dalla superficie del solido; analoghe considerazioni sono state esposte recentemente da B. Kamb [64].

L'interazione fra centri superficiali e molecole d'acqua adsorbite, origina una perturbazione di natura elettronica di queste ultime (del tipo di quella comportata ad esempio dagli ioni H⁺ e OH⁻ con l'acqua nelle soluzioni acquose) le quali possono interagire direttamente fra di loro (o attraverso molecole d'acqua non adsorbite) secondo una struttura a legami a idrogeno forti in cui il carattere cooperativo del legame e idrogeno acquista la sua importanza.

Inoltre si è osservato [73] come uno studio sulla stabilità delle strutture possibili per l'acqua anomala, avulso da una sufficiente caratterizzazione delle proprietà superficiali del solido (da riferire al problema degli stati superficiali dei materiali solidi [113]) e dalla interazione adsorbente-adsorbato assunta, come ha mostrato B. Kamb [64], scarso significato.

La soluzione del dibattuto problema dell'acqua anomala deve essere quindi ricondotta allo studio dell'interfaccia solido-liquido e delle forze cui sono sottoposti i liquidi nei capillari.

In questo modo si potrà, con ogni probabilità, trovare una convergenza fra le attuali interpretazioni sull'acqua anomala, cioè la ipotesi di struttura e l'ipotesi di impurezze di cui si è detto all'inizio di questa Nota. Sull'argomento abbiamo in corso altre indagini sulle quali si riferirà quanto prima.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna, per l'ospitalità loro concessa e per l'utilizzazione delle apparecchiature relative a parte delle misure riportate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. V. DERYAGIN e N. N. FEDYAKIN, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 147, 403 (1962).
- [2] B. V. DERYAGIN, M. V. TALAËV e N. N. FEDYAKIN, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 165, 597 (1965).
- [3] N. N. FEDYAKIN, B. V. DERYAGIN, A. V. NOVIKOVA e N. V. TALAËV, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 165, 878 (1965).
- [4] B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, B. V. ZHELEZNYI e N. V. CHURAEV, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 170, 876 (1966).
- [5] B. V. DERYAGIN, N. N. FEDYAGIN e M. V. TALAËV, «J. Coll. Interf. Sci.», 24, 132 (1967).
- [6] B. I. ANISIMOVA, B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, D. S. LITSNIKOV, YA. I. RABINOVICH, V. K. SIMONOVA e N. V. CHURAEV, «Zh. Fiz. Kim.», 41, 2377 (1967).
- [7] B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, B. V. ZHELEZNYI e N. V. CHURAEV, «Dok. Akad. Nauk. SSSR», 172, 1121 (1967).

- [8] B. V. DERYAGIN, N. V. CHURAEV, N. N. FEDYAGIN, M. V. TALAEV e I. G. ERSHOVA, «Isvest. Akad. Nauk. SSSR Ser. Kim.», 10, 2178 (1967).
- [9] B. V. DERYAGIN, I. G. ERSHOVA, V. K. SIMONOVA e N. V. CHURAEV, «Teor. Eksp. Kim.», 4, 527 (1968).
- [10] B. V. DERYAGIN, E. H. ZORIN e N. V. CHURAEV, «Kolloid Zh», 30, 308 (1968).
- [11] B. V. DERYAGIN, D. S. LYCHNIKOV, K. H. PERZHANOV, YA. I. RABINOVICH e N. V. CHURAEV, «Dokl. Akad. Nauk SSSR», 181, 823 (1968).
- [12] B. V. DERYAGIN, N. V. CHURAEV e I. G. ERSHOVA, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 182, 368 (1968).
- [13] B. V. DERYAGIN, E. M. ZORIN e N. V. CHURAEV, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 182, 811 (1968).
- [14] B. V. DERYAGIN e N. N. FEDYAGIN, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 182, 1300 (1968).
- [15] Per una review delle ricerche di DERYAGIN *et al.* sull'acqua anomala ved. si anche B. V. DERYAGIN, «Scientific American», 223, 52 (1970).
- [16] B. V. DERYAGIN, N. V. CHURAEV, YA. I. RABINOVICH, O. A. KISILEVA e S. P. VNUKOV, «Dokl. Akad. Nauk. SSSR», 195, 398 (1970).
- [17] L. J. BELLAMY, A. R. OSBORN, E. R. LIPPINCOTT e A. R. BANDY, «Chem. Ind. (London)» 686 (1969).
- [18] E. R. LIPPINCOTT, R. R. STROMBERG, W. H. GRANT e G. L. CESSAC, «Science», 164, 1482 (1969).
- [19] D. H. PEEL e F. S. MARTIN, «Chem. Ind. (London)», 1046 (1969).
- [20] R. W. BOLANDER, J. L. KASSNER e J. T. ZUNG, «Nature», 221, 1233 (1969).
- [21] W. HERTEL e M. I. HAIR, «Nature», 223, 1150 (1969).
- [22] L. PEDERSEN, «Chem. Phys. Lett.», 4, 426 (1969).
- [23] J. DEL BENE e J. A. POPLI, «Chem. Phys. Lett.», 4, 426 (1969).
- [24] T. PAGE, R. J. JAKOBSEN e E. R. LIPPINCOTT, «Science», 167, 51 (1970).
- [25] G. A. PETSKO, «Science», 167, 171 (1970).
- [26] G. A. CASTELLION, D. G. GRABAR, J. HESSION e H. BURKHARD, «Science», 167, 865 (1970).
- [27] J. W. LINNETT, «Science», 167, 1719 (1970).
- [28] L. C. ALLEN e P. A. KOLLMAN, «Science», 167, 1443 (1970).
- [29] R. P. MESSMER, «Science», 168, 479 (1970).
- [30] C. T. O' KONSKI, «Science», 168, 1089 (1970).
- [31] M. T. SHAW, «Science», 169, 705 (1970).
- [32] L. C. ALLEN, «Science», 169, 718 (1970).
- [33] J. MIDDLEHURST e L. R. FISHER, «Nature», 227, 57 (1970).
- [34] L. C. ALLEN, «Nature», 227, 372 (1970).
- [35] K. S. CHUA, «Nature», 227, 634 (1970); idem 230, 379 (1971); cfr. anche I. CHERRY, P. BARNES e J. FULLMAN, «Nature», 228, 590 (1970).
- [36] J. B. BATES, E. R. LIPPINCOTT, Y. MIKAWA e R. J. JAKOBSEN, «J. Chem. Phys.», 52, 3731 (1970).
- [37] A. GOEL, A. S. N. MURTHY e C.N.R. RAO, «J. Chem. Soc.», D, 423 (1970).
- [38] A. AZMAN, J. KOLLER e D. HADZNI, «Chem. Phys. Lett.», 5, 157 (1970).
- [39] D. HANKINS, J.W. MOSKOWITZ e F. H. STILLINGER, «Chem. Phys. Lett.», 4, 527 (1970).
- [40] L. C. ALLEN e P. A. KOLLMAN, «J. Am. Chem. Soc.», 92, 4108 (1970).
- [41] J. MIDDLEHURST e L. R. FISHER, «Nature», 230, 575 (1971).
- [42] P. HOEKSTRA, G. SWINZOW, S. ACKLEY e W. T. DOYLE, «Nature Physical Science», 229, 92 (1971).
- [43] R. A. HORNE, «Science», 168, 151 (1970).
- [44] E. WILLIS, G. R. RENNIE, C. SMART e B. A. PHETICA, «Nature», 222, 1595 (1969).
- [45] A. CERKIN, «Nature», 224, 1293 (1969).
- [46] D. L. ROUSSEAU e S.P.S. PORTO, «Science», 167, 1715 (1970).
- [47] S. L. KURTIN, C. A. MEAD, W. A. MUELLER, B. C. KURTIN e E. D. WOLF, «Science», 167, 1720 (1970).

- [48] A. G. LEIGA, D. W. VANCE e A. T. WARD, « Science », 168, 114 (1970).
- [49] J. H. HILDEBRAND, « Science », 168, 1397 (1970).
- [50] S. W. RABIDEAU e A. E. FLORIN, « Science », 169, 48 (1970).
- [51] D. H. EVERETT, J. M. HAYNES e P. J. MCELROY, « Nature », 226, 1033 (1970).
- [52] V. V. MORARIU, R. MILLS e L. A. WOOLF, « Nature », 227, 373 (1970).
- [53] W. D. BASCOM, E. J. BROOKS e B. N. WORTGHINGTON III, « Nature », 228, 1290 (1970).
- [54] M. FALK, « Chem. Can. », 22, 30 (1970).
- [55] W. A. P. LUCK e W. DITTER, « Naturwissenschaften », 57, 126 (1970).
- [56] M. DE PAZ, A. POZZO e M. E. VALLAURI, « Chem. Phys. Lett. », 7, 23 (1970).
- [57] R. E. DAVIS, « Chem. Eng. News », 29 giugno 1970, pag. 8.
- [58] R. E. DAVIS, D. L. ROUSSEAU e R. D. BOARD, « Science », 171, 167 (1971).
- [59] D. L. ROUSSEAU, « Science », 171, 170 (1971).
- [60] B. A. PHETICA, W. K. THOMPSON e W. T. PIKE, « Nature Physical Science », 229, 21 (1971).
- [61] W. A. ADAMS, M. K. GABE, P. G. MANNING, S. H. WITLOW, J. D. KINGHAM e B. F. SCOTT, « Nature Physical Science », 230, 39 (1971).
- [62] P. BARNES, I. CHERRY, J. L. FINNEY e S. PETERSEN, « Nature », 230, 31 (1971).
- [63] F. MENES, « J. Chim. Phys. », 67, 2059 (1970); cfr. M. PRIGOGINE e M. G. THOMAS, « C. R. Acad. Sci. », 269 B, 999 (1969).
- [64] B. KAMB, « Science », 172, 231 (1971).
- [65] F. J. DONAHOE, « Nature », 224, 198 (1969).
- [66] J. D. BERNAL, P. BARNES, I. A. CHERRY e J. L. FINNEY, « Nature », 224, 393 (1969).
- [67] D. H. EVERETT, J. M. HAYNES e P. J. MCELROY, « Nature », 224, 394 (1969).
- [68] Chem. and Eng. News, 18 Gennaio 1971, pag. 7.
- [69] P. A. CHRISTIAN e L. H. BERKA, « Chem. Communication », 487 (1971).
- [70] H. E. HESTER e D. J. JACOBS, « Raman Newsletter », 28, 18 (1971).
- [71] R. G. SNYDER e J. A. IBERS, « J. Chem. Phys. », 36, 1356 (1962).
- [72] R. G. DELAPLANE, J. A. IBERS, J. R. FERRARO e J. J. RUSH, « J. Chem. Phys. », 50, 1920 (1969).
- [73] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 48, 427 (1970).
- [74] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. MORELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 49, 24 (1970).
- [75] J. STRONG, *Procedimenti di Fisica Sperimentale*, Ed. Scient. Sansoni (1964).
- [76] D. H. COTTON, « Science Progress », 58, 161 (1970).
- [77] J. O. LUNDGREN e I. OLOVSSON, « J. Chem. Phys. » 49, 1068 (1968).
- [78] J. RUDOLPH e H. ZIMMERMANN, « Z. physik. Chem. Neue Folge », 43, 311 (1964).
- [79] W. C. HAMILTON e J. A. IBERS, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. BENJAMIN, « Inc. », New York 1968.
- [80] R. BLINC, D. HADZI e A. NOVAK, « Z. Elektrochem. », 64, 567 (1960).
- [81] A. C. PAVIA e P. GIGUERE, « J. Chem. Phys. », 52, 3551 (1970).
- [82] I. OLOVSSON, « J. Chem. Phys. », 49, 1063 (1968); cfr. anche J. O. LUNDGREN e I. OLOVSSON, « Acta Cryst. », 23, 966 (1967); I. O. LUNDGREN, idem, B 26, 1893 (1970).
- [83] W. P. KRAEMER e G. H. F. DIERCKSEN, « Chem. Phys. Lett. », 5, 463 (1970).
- [84] P. K. KOLLMAN e L. C. ALLEN, « J. Am. Chem. Soc. », 92, 6101 (1970).
- [85] R. D. GILLARD e G. WILKINSON, « J. Chem. Soc. », 1640 (1964).
- [86] Per una review sulle possibili funzioni di potenziale presentate da legami a idrogeno OHO forti cfr. rif. bibliografico [79].
- [87] G. ZUNDEL e H. METZGER, « Spectrochim. Acta », 23 A, 759 (1967), fig. 3 c).
- [88] D. HADZI, « Pure Appl. Chem. », 11, 435 (1965).
- [89] D. HADZI e N. KOLILAROV, « J. Chem. Soc. », A 439 (1966).
- [90] M. F. CLAYDON, cfr. M. F. CLAYDON e N. SHEPPARD, « Chem. Communication », 1431 (1969).

- [91] J. C. EVANS e G. Y. S. LO, « J. Phys. Chem. », 70, 11 (1966).
[92] J. C. EVANS e G. Y. S. LO, « J. Phys. Chem. », 70, 20 (1966).
[93] W. SCHROEDER, « J. Chem. Phys. », 52, 6453 (1970).
[94] R. BLINC e D. HADZI, « J. Mol. Phys. », 1, 39 (1958).
[95] A. N. LAZAROV e A. S. ZAITSEV, « Soviet Phys. Solid State », 2, 2688 (1961).
[96] S. DETONI e D. HADZI, « J. Chim. Phys. », 53, 760 (1956).
[97] C. L. BELL e G. M. BARROW, « J. Chem. Phys. », 31, 30, 1159 (1959).
[98] A. SIMON e R. PAETZOLD, « Z. Anorg. Allgem. Chem. », 301, 246 (1959).
[99] E. WIENER e I. PELLAH, « Phys. Rev. Lett. », 13, 206 (1964).
[100] H. RATAJEZAK, « J. Mol. Structure », 3, 27 (1969).
[101] G. ZUNDEL, *Hydration and Intermolecular Interaction*, Academic Press, New York 1969.
[102] M. F. CLYDON e N. SHEPPARD, « Chem. Communication », 1431 (1969).
[103] I. KAMPSCHULTE-SCHEUING e G. ZUNDEL, « J. Phys. Chem. », 74, 2363 (1970).
[104] G. ZUNDEL e E. G. WEIDEMANN, « Trans. Faraday Soc. », 1941 (1970).
[105] M. FALK e P. A. GIGUERE, « Chem. Eng. News », 35, 59 (1957); « Can. J. Chem. », 38, 2467 (1960).
[106] T. ACKERMAN, « Z. Physik. Chem. », 41, 113 (1964); « J. Chim. Phys. », 129 (1969).
[107] S. C. LEE e R. KAPLOW, « Science », 169, 477 (1970).
[108] M. DE PAZ, J. J. LEVENTHAL e L. FRIEDMAN, « J. Chem. Phys. », 51, 3748 (1969). 49, 5543 (1968).
[109] M. DE PAZ, A. GUIDONI GIARDINI e L. FRIEDMAN, « J. Chem. Phys. », 52, 687 (1970).
[110] M. DE PAZ, S. EHRENSON e L. FRIEDMAN, « J. Chem. Phys. », 52, 3362 (1970).
[111] R. L. SOMORJAI e D. HORNIG, « J. Chem. Phys. », 36, 1980 (1962).
[112] C. REID, « J. Chem. Phys. », 30, 182 (1959).
[113] A. BERTOLUZZA, *Adsorbimento chimico e catalisi eterogenea. Stato di avanzamento teorico e sperimentale del problema.* « Rend. Accad. Naz. XL », 20, 1-71 (1969).