

## Osservazioni e considerazioni sulla struttura dell'acqua liquida e sulla idratazione degli ioni in soluzione acquosa (\*)

Riassunto: Prendendo in esame le principali teorie della struttura dell'acqua compatibili con le misure sperimentali, si deve ammettere un certo grado d'ordine nella struttura dell'acqua liquida e una certa flessibilità dei suoi legami. Si assegna quindi un modello pseudoreticolare « ordinato » e sullo stesso vengono localizzate le posizioni di maggior interazione ione-molecole d'acqua.

L'idratazione ionica avviene per zone, ed è caratterizzata dalla influenza del campo ionico centrale sull'ordinamento delle molecole d'acqua. Si fanno infine alcune considerazioni sui numeri di idratazione, riferendo gli stessi al numero di molecole d'acqua legate allo ione nella 1<sup>a</sup> zona, di maggior interazione.

Le proprietà fisiche dell'acqua, come punto di ebollizione, calore di vaporizzazione, entropia di vaporizzazione e costante dielettrica risultano sorprendentemente alte se confrontate con quello degli idruri affini  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ . Qualitativamente queste ed altre anomalie presentate dall'acqua si possono spiegare supponendo le molecole d'acqua altamente associate fra loro allo stato liquido, o sotto forma di polimeri  $(\text{H}_2\text{O})_n$  — come vuole la più vecchia rappresentazione — o secondo un certo ordine — come vuole la più nuova.

Quest'ultima prende origine dal fatto che le figure di diffrazione dei raggi X date dall'acqua liquida (1) sono strettamente simili a quelle del ghiaccio, noto per avere struttura tetraedrica aperta (2).

J. D. BERNAL e R. H. FOWLER suggeriscono che tre diversi ordinamenti intermolecolari si ottengono per l'acqua a differenti temperature:

- a) struttura pseudotridimitica,
- b) struttura pseudoquarzosa, più compatta,
- c) struttura strettamente compatta, caratteristica dei liquidi normali.

Queste forme non sono distinte e passano l'una nell'altra in modo continuo.

Questi Autori partono dalla considerazione che le molecole d'acqua nel ghiaccio costituiscono un reticolo di struttura tridimitica ed ammettono che l'acqua nel

(\*) Memoria presentata dall'Accademico Giovanni Battista Bonino.

processo di fusione mantenga parzialmente questa struttura pseudotridimittica mentre in parte si avvicina ad una struttura pseudoreticolare quarzosa. Dato che, a parità di numero di atomi, il reticolo del quarzo è più compatto di quello della tridimite, si spiega il minor volume specifico dell'acqua rispetto al ghiaccio al punto di fusione ed il massimo di densità dell'acqua a 4° C ammettendo che l'appesantimento dell'acqua liquida, dato dalla progressiva trasformazione dell'acqua dallo stato di pseudoreticolo tridimittico a quello di pseudoreticolo quarzoso, venga contrastato dal naturale aumento del volume specifico e cioè dalle ampiezze medie di oscillazione degli atomi costituenti il pseudoreticolo stesso. Perciò ad ogni temperatura può corrispondere per l'acqua liquida in equilibrio termodinamico un determinato rapporto di carattere statistico — che può essere considerato come un « coefficiente di struttura » — tra la parte di molecole d'acqua configurate quarzosamente e quelle configurate ancora tridimitticamente.

Una più esatta forma della funzione di distribuzione radiale è trovata, in seguito a misure roentgenografiche, da S. KATZOFF (3) e successivamente da J. MORGAN e B. E. WARREN (4).

Questi due ultimi Autori confermano l'ipotesi di una parziale struttura pseudoreticolare tridimittica nell'acqua e suggeriscono un meccanismo di alterazione di tale struttura, con l'aumentare della temperatura, un po' diverso da quello prospettato da J. D. BERNAL e R. H. FOWLER e cioè senza fare intervenire il tipo « quarzoso » che sembrerebbe escluso dalle loro misure. Essi suppongono che non si verifichi nell'acqua liquida, alle diverse temperature, la completa coordinazione tetraedrica del reticolo pseudotridimittico, ma che a un dato istante una molecola si leghi a soltanto due o tre vicine. Anche secondo la loro interpretazione si caratterizza quindi lo stato strutturale intermolecolare dell'acqua liquida in determinate condizioni con un certo « coefficiente di struttura » che varia con le condizioni di stato. Perciò, a parte il meccanismo specifico del pseudoreticolo quarzoso, restano operanti tutte le considerazioni generali e qualitative che si possono trarre dalla teoria di J. D. BERNAL e R. H. FOWLER.

La conclusione che nell'acqua liquida la completa coordinazione tetraedrica è solo parzialmente verificata viene pure condivisa da P. C. CROSS, J. BURNHAM e P. A. LEIGHTON (5), cui giungono dal confronto dello spettro RAMAN del ghiaccio con quello dell'acqua a 26 e 75° C. Il fatto poi che nell'acqua liquida non si abbia, in condizioni normali una completa coordinazione tetraedrica di una molecola con quelle vicine, ha aperto la via ad un riesame della vecchia idea della presenza di definite entità poliatomiche in essa, da parte di A. EUCKEN (6) il quale suppone che le molecole d'acqua allo stato liquido siano associate in forme chiuse anulari costituite da otto molecole elementari d'acqua, che involgono considerevoli lacune (« Hohlraum »).

È fatto osservare (7) che la radicale differenza fra la teoria di J. D. BERNAL e R. H. FOWLER e quella di A. EUCKEN consiste nel fatto che in una di esse l'ordine che viene postulato è essenzialmente cooperativo e che nell'altra non lo è. Inoltre che vi è la prova che aggregati molecolari discreti non hanno reale esistenza nell'acqua liquida (8) e che si può assumere (9) che i polimeri del trattamento semiempirico di EUCKEN sono soltanto da considerare convenienti parametri compu-

tazionali e ancora che non vi sarebbero dubbi circa la presenza di un certo grado d'ordine cooperativo nell'acqua liquida, influenzato dalle molecole di soluto.

Provvederebbe cioè l'insieme di misure chimico-fisiche (?) eseguite sull'acqua e il fatto che l'acqua liquida ha una struttura aperta nella quale le singole molecole sono tenute distanti per mezzo di attrazioni intermolecolari piuttosto che impacchettate insieme.

A questo riguardo una interpretazione teorica completa che ben si accorda con le misure sperimentali è quella di J. A. POPLÉ<sup>(10)</sup>; questa interpretazione si riallaccia direttamente a quella di J. D. BERNAL e R. H. FOWLER e tiene in debito conto le difficoltà prima menzionate.

Essa è basata sul carattere direzionale degli elettroni più esterni dell'ossigeno nella molecola d'acqua, che occupano quattro orbitali diretti tetraedricamente. Due di essi sono interessati nella formazione dei legami O—H, mentre gli altri due sono occupati, ciascuno, da una coppia solitaria di elettroni e possono interagire elettrostaticamente con i protoni di altre molecole d'acqua. Secondo questo Autore, come la temperatura del ghiaccio aumenta, i legami a idrogeno fra le molecole d'acqua diventano via via sempre più piegati, finché ad un certo momento ciò dà luogo ad una rottura dell'ordine a lungo raggio, corrispondente alla fusione.

Dopo la fusione i quattro legami a idrogeno che si dipartono da ogni ossigeno, si possono pensare, in buona approssimazione, capaci di piegarsi indipendentemente mentre prima lo potevano fare rispettando l'ordine cristallino. Questa, secondo l'Autore, è la sostanziale differenza tra il ghiaccio e l'acqua.

Nell'acqua poi, l'aumentata libertà dei legami individuali farà in modo che alcune molecole si possano muovere entro le «cavità» del cristallo di ghiaccio tridimitico e ciò porterebbe ad una osservata diminuzione del volume.

Il meccanismo proposto per i cambiamenti di temperatura nella struttura del ghiaccio e dell'acqua liquida prevede una distorsione piuttosto che una rottura della maggior parte di legami a idrogeno — che risulta improbabile su basi termodinamiche — e ciò costituisce la novità della teoria di J. A. POPLÉ, che è stata felicemente applicata da HARRIS e B. J. ALDER<sup>(11)</sup> per calcolare la costante dielettrica dell'acqua da 0 a 83° C.

Altre e non meno interessanti interpretazioni della struttura dell'acqua sono state date ultimamente<sup>(12)</sup>: l'ipotesi di L. PAULING prevede per l'acqua liquida una struttura formata da «complessi» di 21 molecole elementari d'acqua, con simmetria icosaedrica, o da «complessi» ancora più grandi formati forse da 41 molecole.

a) Scopo del presente lavoro vuol essere quello di collegare, in via del tutto qualitativa, il «grado» di idratazione di ioni diversi, per carica e dimensione, con la rappresentazione della struttura stessa dell'acqua e di trarre, da questo tentativo, alcune utili generalizzazioni.

Le teorie delle soluzioni di elettroliti — da P. DEBYE e HÜCKEL, a E. A. GUGGENHEIM, a N. BJERRUM — considerano in primo piano le interazioni fra gli ioni in soluzioni e considerano l'acqua come uno spettatore, come un mezzo pressoché inerte. I grandi successi della teoria dell'attrazione interionica nello spiegare le

proprietà di soluzioni di elettroliti molto diluite portano poi ad un pregiudizio in favore delle teorie « fisiche » anziché di quelle « chimiche » delle soluzioni, la solvatazione appartenendo a quest'ultime. Diventa poi sempre più chiaro che non è vantaggioso il considerare le immediate vicinanze degli ioni secondo la teoria elettrostatica (13). E poiché J. D. BERNAL e R. H. FOWLER (14) dimostrano che il « coefficiente di struttura » fra le forme pseudocristalline dell'acqua liquida a temperatura costante varia per aggiunta di elettroliti e varia in modo differente e anche opposto a seconda della natura dello ione, si rinnova l'interesse per il processo di idratazione parallelamente alla interpretazione della struttura dell'acqua liquida.

Oggi appare fuori di dubbio (?) che le molecole d'acqua disposte nelle immediate vicinanze di uno ione — idratazione primaria (14) — sono saldamente fissate allo ione, che riesce pur tuttavia a far risentire una certa azione orientatrice, per mezzo dei legami a idrogeno della struttura dell'acqua (15), anche su quelle più distanziate — idratazione secondaria. Fuori le zone di idratazione vi sarebbe infine una regione in cui prevale una situazione di massimo disordine e dove le incompatibili influenze ordinatrici del campo ionico centrale e della struttura esterna quasi cristallina dell'acqua si annullano vicendevolmente.

Una simile rappresentazione trova corrispondenza nelle misure di scambio isotopico, usando  $^{18}\text{O}$ , delle molecole d'acqua del primo guscio (16), nelle misure di risonanza magnetica dei protoni perturbati dalla presenza del campo ionico (17), negli spettri di assorbimento u.v. (18) e u.r. (19) e infine dal comportamento delle entropie di vaporizzazione delle soluzioni ioniche (20).

Risulta allora evidente che l'idea di un numero fisso di coordinazione degli ioni in soluzione ha significato fisico solo se si intende attribuirlo alle molecole d'acqua che costituiscono la idratazione primaria, ma appare pure evidente la inadeguatezza dell'idea per la comprensione di tutte le proprietà delle soluzioni.

Collegando l'idratazione degli ioni con la rappresentazione della struttura dell'acqua, si può pensare che l'introduzione di ioni, di carica positiva o negativa, in una massa d'acqua, avrà l'effetto di portare delle modificazioni sull'ordinamento di quest'ultima. Si può ammettere che uno ione tenda a rinserrare, a rendere cioè più compatto, il reticolo delle maglie del liquido, avvicinando a sé le molecole d'acqua. Il « rinserramento » delle maglie non avviene solamente per semplice azione elettrostatica dello ione sul dipolo delle molecole d'acqua, ma anche in seguito ad un assai probabile coordinazione di natura quantomeccanica, che determina il numero di molecole d'acqua sulle quali lo ione può agire e stabilire la simmetria della coordinazione.

Ciò le posizioni di « attacco » di molecole d'acqua su uno ione sono anche determinate dall'onda di coordinazione dello ione, ed uno ione tenderà a coordinare, di norma, il massimo numero di molecole d'acqua che gli è permesso dalla propria onda di coordinazione in modo da portare inizialmente il minor « scompiglio » nell'ordinamento pseudoreticolare dell'acqua.

b) Ogni rappresentazione dell'ordinamento pseudocristallino dell'acqua deve essere necessariamente riferita alla struttura del ghiaccio. Si è già osservato (2) che il ghiaccio ha una struttura cristallina molto aperta, simile a quella della wurzite,

dove ogni atomo di ossigeno è circondato tetraedricamente da altri quattro atomi disposti alla distanza di 2,76 Å. Un solo atomo di idrogeno si trova poi su ciascuna linea ossigeno-ossigeno in maniera non equidistante dai due atomi, ma più riavvicinato ad uno (0,99 Å) piuttosto che all'altro (1,77 Å). Questo significa che nel ghiaccio le singole molecole d'acqua conservano la loro identità e che il cristallo di ghiaccio può esistere sotto forma di configurazioni diverse, ciascuna corrispondente a certe orientazioni delle molecole d'acqua, che rispecchiano pur sempre le condizioni sopracitate. La dimostrazione finale di ciò viene data da L. PAULING <sup>(21)</sup> dalla interpretazione dell'entropia residua del ghiaccio a basse temperature ed è verificata da misure di diffrazione neutronica <sup>(22)</sup>.

Il valore tetraedrico dell'angolo della molecola d'acqua nel ghiaccio trova poi conferma da più accurate misurazioni <sup>(23)</sup>.

Questa disposizione delle molecole d'acqua così configurate in un cristallo tetraedrico di ghiaccio implica necessariamente una certa energia di tensione, in quanto gli idrogeni delle molecole d'acqua libere tendono ad orientarsi secondo un angolo di valenza minore, che è di 104° 30'. La diversità di questo parametro strutturale fra la molecola d'acqua nel ghiaccio e quella libera, allo stato di vapore, implica una configurazione elettronica diversa nei due casi e quindi due stati diversi di ibridizzazione degli orbitali atomici di legame dell'ossigeno.

Infatti se con  $s + \lambda p_1$  si indica l'orbitale ibrido dell'ossigeno che ha il suo massimo nella direzione dell'idrogeno 1, e con  $s + \lambda p_2$  l'altro, diretto verso l'atomo di idrogeno 2, ed equivalente al primo essendo la molecola simmetrica rispetto al piano  $yz$  (fig. 1), la condizione di ortogonalizzazione dei due orbitali ibridi vuole che <sup>(24)</sup>:

$$(1) \quad 1 + \lambda^2 \cos \vartheta_{1,2} = 0$$

dove  $\vartheta_{1,2}$  indica l'angolo fra le direzioni dei due orbitali ibridizzati, e  $\lambda$  misura la polarità dell'orbitale.

Quando l'angolo di valenza  $\vartheta_{1,2}$  è di 109° 28' — il valore tetraedrico che assume la molecola nel ghiaccio —  $\lambda$  diventa uguale a  $\sqrt{3}$ , e diventa via via più grande come l'angolo di valenza  $\vartheta_{1,2}$  diminuisce, e raggiunge il valore di  $\sqrt{4}$  per la molecola allo stato di vapore con angolo di valenza di 104° 30'.

La costante  $\lambda$ , che misura la polarità dell'orbitale ibridizzato di legame O—H dell'ossigeno, rappresenta uno dei parametri più significativi per determinare le proprietà del legame.

Così si dimostra <sup>(25)</sup> che l'integrale di sovrapposizione  $S$  tra gli orbitali atomici di legame dei due atomi, nel nostro caso ossigeno e idrogeno, dipende essenzialmente dalla percentuale di carattere  $s$  — uguale a  $100/(1 + \lambda^2)$  — dell'ibrido dell'ossigeno, e che la sovrapposizione va

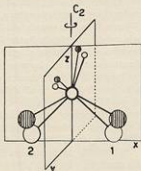


Fig. 1 - Ibridizzazione in H<sub>2</sub>O

via via aumentando al crescere della percentuale di  $s$ , cioè al diminuire di  $\lambda$ , per raggiungere un massimo nell'intorno di  $\lambda = 1$  (24).

La differenza fra gli stati di ibridizzazione dell'ossigeno della molecola d'acqua nei due diversi casi — ghiaccio e vapore — non comporta soltanto una differenziazione delle proprietà strutturali «angolo di valenza», ma si fa bensì risentire su tutta la configurazione degli elettroni dell'ossigeno, e pertanto anche su quelli che pur non essendo di legame agli idrogeni prendono parte attiva, nel solido e nel liquido, alla interazione elettrostatica con gli idrogeni di molecole vicine.

Se con  $s + \lambda p_1$  e  $s + \lambda p_2$  si sono indicati gli ibridi equivalenti di legame dell'ossigeno diretti verso gli atomi di idrogeno 1 e 2, con  $s + \mu p'$  e  $s + \mu p''$  si possono indicare gli ibridi di non legame agli idrogeni, fra loro normalizzati e ortogonali ai primi, e fra loro equivalenti essendo il piano  $xz$  piano di simmetria della molecola (fig. 1).

Gli orbitali atomici ibridizzati  $s + \lambda p_1$  e  $s + \lambda p_2$  sono in effetti, in seguito alla disposizione della molecola d'acqua di fig. (1), ibridi  $s, p_x, p_z$  e ibridi  $s, p_y, p_z$ , gli altri due,  $s + \mu p'$  e  $s + \mu p''$ .

Il valore  $\mu$  di quest'ultimi si ottiene, in funzione del loro angolo di valenza  $\vartheta''$ , dalla loro condizione di ortogonalizzazione:

$$(2) \quad 1 + \mu^2 \cos \vartheta'' = 0$$

o direttamente, per condizione di normalizzazione, in funzione di  $\lambda$ :

$$(3) \quad 2/(1 + \lambda^2) + 2/(1 + \mu^2) = 1$$

Quando  $\lambda = \sqrt{3}$ ,  $\mu = \sqrt{3}$ ; cioè quando l'angolo di valenza  $\vartheta_{1,2}$  fra i legami O—H<sub>1</sub> e O—H<sub>2</sub> è tetraedrico — caso della molecola d'acqua nel ghiaccio — anche  $\vartheta''$ , angolo di valenza fra le coppie di elettroni localizzate dell'ossigeno è tetraedrico, e perfettamente tetraedrici sono gli orbitali atomici di non legame agli idrogeni, dell'ossigeno.

Nella molecola d'acqua libera, allo stato di vapore,  $\lambda = \sqrt{4}$ ; per la (3)  $\mu = \sqrt{2,33}$  e  $\vartheta'' = 115^\circ 23'$  dalla (2). Ciò sta ad indicare che un aumento di  $\lambda$  deve portare necessariamente a una diminuzione di  $\mu$  e ad un aumento dell'angolo  $\vartheta''$  per la (2) e, per quanto si è detto poc'anzi sulla relazione fra integrale di sovrapposizione di un orbitale ibrido — nel nostro caso  $s + \mu p'$  o  $s + \mu p''$  — con la sua percentuale di carattere  $s$  uguale a  $100/(1 + \mu^2)$ , ad un orbitale ibridizzato con più spiccato carattere di ricoprimento.

Quanto si è detto mostra chiaramente come vi sia una sostanziale differenza fra le proprietà strutturali delle configurazioni della molecola d'acqua nel ghiaccio e di quella libera, allo stato di vapore. E poiché nel ghiaccio le molecole d'acqua conservano la loro individualità, esse debbono necessariamente trovarsi soggette ad una certa tensione per soddisfare la struttura del reticolo. L'energia di tensione può essere calcolata in non più di 300 cal. per mole (25).

Si potrebbe allora pensare che nel processo di fusione si verificasse un «collasso» della struttura reticolare in tensione, e che le molecole d'acqua, in virtù dell'individualità di cui godono, si disponessero, pur restando vincolate l'une all'altre, secondo



angoli di legame che tendono, via via al crescere della temperatura, verso il valore proprio della molecola libera, allo stato di vapore.

Ciò comporterebbe, per quanto si è detto, un restringimento dell'angolo di legame  $\theta_{1,2}$ , H—O—H, di ciascuna molecola e un conseguente allargamento dell'angolo  $\theta''$ , ...O..., che individua le direzioni di massima densità di carica delle due coppie di elettroni localizzate su ogni atomo di ossigeno; e anche un allungamento della distanza di legame O—H che va ad incrementare la elettropositività dell'idrogeno, e un più spiccato carattere di «ricoprimento» per gli ibridi delle coppie solitarie di elettroni degli ossigeni, che presidono alla interazione elettrostatica con gli idrogeni di molecole vicine.

La rappresentazione schematica di un simile fenomeno è raffigurata in fig. (2), dove vengono designati i due piani, superiore ed inferiore, della cella esagonale del

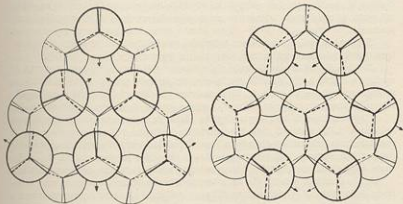


Fig. 2 - Struttura del ghiaccio, alla fusione, vista lungo l'asse esagonale; piano superiore (a sinistra) e inferiore (a destra). Le linee continue sottili indicano la struttura proposta da J. D. BERNAL e R. H. FOWLER<sup>(1)</sup>, quelle più marcate, continue e tratteggiate, indicano rispettivamente le direzioni dei legami O—H e delle interazioni O—H che si ottengono per una variazione dello stato di ibridizzazione della molecola.

ghiaccio vista lungo l'asse esagonale. Nella figura si è fissata l'orientazione di ogni molecola d'acqua in modo da ottenere per la cella elementare la configurazione assegnata da J. D. BERNAL e R. H. FOWLER<sup>(1)</sup>; essa costituisce un caso limite del reale stato fisico del ghiaccio in quanto si è già visto come siano possibili per la cella elementare, specie alla fusione, numerose altre configurazioni che si differenziano da quella scelta solo per la disposizione degli atomi di idrogeno e che hanno in comune con quella il fatto che ogni atomo di idrogeno si trovi in posizione asimmetrica fra i due atomi di ossigeno. Il considerare una sola configurazione per il ghiaccio, pur costituendo ciò una approssimazione, non pregiudica la comprensione del

fenomeno della fusione, potendosi facilmente estendere le considerazioni che di seguito si faranno a tutte le altre configurazioni possibili, che si possono pensare ottenute da quella di fig. (2) o per rotazione di qualcuna delle molecole d'acqua o per il moto di qualche atomo di idrogeno lungo la linea O—O, che passa così da una posizione più vicina ad un atomo di ossigeno alla posizione più vicina all'altro.

Il « collasso » della struttura reticolare in tensione del ghiaccio che si manifesta alla fusione comporterebbe, come si osserva chiaramente dalla fig. (2), un « rilassamento » nella interazione O—H...O di molti legami a idrogeno nei due piani, e di quelli che tengono uniti i piani medesimi, dovuto ad un minor ricoprimento degli orbitali atomici che costituiscono l'interazione. Però nel liquido, in equilibrio con il solido, l'aumentata libertà di movimenti delle molecole d'acqua e il carattere di ricoprimento più spiccato delle coppie solitarie di elettroni degli ossigeni con gli idrogeni vicini, più elettropositivi, fa sì che alcune coppie di molecole d'acqua si spostino nei due piani di fig. (2) dalle loro posizioni iniziali di equilibrio nel senso di stabilizzare, attraverso un miglior ricoprimento degli orbitali atomici interessati, la interazione O—H...O nei piani e lungo le congiungenti i piani stessi.

Si potrebbe così prevedere per il liquido, in equilibrio con il solido, una struttura pseudoreticolare tridimitica, distorta, a legami a idrogeno flessibili.

Nel liquido poi le singole molecole si trovano più lontane fra loro — 2,90 Å in confronto a 2,76 Å del ghiaccio (4), in perfetto accordo con le considerazioni fatte precedentemente — ma sono riunite in maniera più efficiente, cosicché in uno spazio minore si trova un maggior numero di esse e quindi si ha una maggiore densità.

L'appesantimento dell'acqua liquida, dato dalla progressiva trasformazione dell'acqua dallo stato di reticolo tridimitico ordinato del ghiaccio a quello di pseudoreticolo tridimitico distorto a legami flessibili, verrebbe quindi contrastato dal naturale aumento del volume specifico e cioè dalla ampiezze medie di oscillazione degli atomi costituenti il pseudoreticolo stesso, al crescere della temperatura.

A ciò si unisce il fatto che un aumento di temperatura, causando una variazione dello stato di ibridizzazione di ogni molecola che tende progressivamente verso quello della molecola libera, comporterebbe una più spiccata distorsione della configurazione di fig. (2), cui seguirebbe una assai probabile rottura, a lungo raggio, di alcuni legami a idrogeno più distorti, nell'intento di permettere la migliore interazione fra i rimanenti della configurazione.

Questa rappresentazione — che non ha alcuna pretesa teorica, ma che vuole essere soltanto una plausibile giustificazione del « modello » della struttura d'acqua liquida che si userà di seguito per un tentativo di interpretazione della idratazione ionica primaria — si accorda molto bene con la teoria della struttura dell'acqua di J. A. POPLÉ (10), per quanto riguarda la distorsione dei legami a idrogeno, piuttosto che la loro rottura, al variare della temperatura; inoltre si accorda con le distanze di legame a idrogeno riscontrate nell'acqua liquida da J. MORGAN e B. E. WARREN (4), e si presta anche alla interpretazione dello spettro RAMAN del ghiaccio e dell'acqua liquida alle diverse temperature, se si pensa che non solo i parametri  $\Delta$  e  $\delta$  assegnati da P. C. CROSS e COLL. (5) per misurare la perturbazione degli atomi circostanti sulle frequenze delle combinazioni degli oscillatori O—H della molecola devono necessariamente essere diversi nel ghiaccio e nell'acqua liquida alle diverse



temperature, venendosi a cambiare, con la distorsione dei legami a idrogeno nel liquido, il « campo » perturbante degli atomi circostanti, ma che anche le stesse frequenze di vibrazione degli oscillatori O—H devono cambiare al variare dello stato di ibridizzazione della molecola.

e) Passando ora a considerare l'idratazione ionica, si utilizzerà per la rappresentazione dell'acqua liquida in condizioni fisiche normali, un « modello » leggermente diverso da quello assegnato poc'anzi; cioè al posto di una struttura pseudoreticolare tridimitica, a legami a idrogeno flessibili, « distorta », una struttura « ordinata », in cui gli atomi di idrogeno si pongono nel punto di mezzo di ogni linea O—O.

Il considerare un pseudoreticolo tridimitico « ordinato » piuttosto che uno « distorto », costituisce una utile approssimazione in quanto permette di individuare nella struttura i principali « motivi geometrici » che vi si ripetono, e non obbliga a stabilire tutte le possibili modificazioni subite da questa configurazione ordinata in seguito alla distorsione.

La distorsione di una simile struttura comporta necessariamente un abbassamento del grado di simmetria degli edifici molecolari scelti, verso sottogruppi di più bassa simmetria, in quanto si verifica mediante spostamento di alcune molecole dalle posizioni iniziali; ma poiché la distorsione, come appare ad es. per la configurazione di fig. (2), si estende operando un leggero spostamento dell'ordine iniziale, si potrà, in via di prima approssimazione, ritenere valide per la configurazione distorta, le considerazioni fatte per la struttura più ordinata.

Il considerare poi le posizioni degli atomi di idrogeno esattamente nel punto di mezzo di ogni linea O—O è anche utile perché permette di estendere le considerazioni che si hanno per la configurazione modello in esame, a tutte le configurazioni reali dell'acqua liquida — che si potrebbero ottenere, come si è visto, dalle diverse configurazioni permesse per il ghiaccio, dove le molecole d'acqua conservano la loro individualità — in quanto il passaggio da questa configurazione scelta alle altre avviene mediante un leggero spostamento degli atomi di idrogeno dalle posizioni intermedie e simmetriche di ogni linea O—O, a posizioni asimmetriche, ma sempre nell'intorno di quelle considerate.

Il pseudoreticolo ordinato, a legami a idrogeno flessibili, che si considera come modello per questa trattazione è quello della fig. (3); in esso gli atomi di idrogeno, da una parte, e quelli di ossigeno, dall'altra, ripetono entro il reticolo alcuni — e pochi — « motivi geometrici » fondamentali, dotati ciascuno di una propria simmetria.

Sia poi  $X^+$  il catione e  $Y^-$  l'anione, ambedue monovalenti, per semplicità, del sale sciolto (\*).

Il quesito che ora si impone è quello di localizzare le posizioni preferenziali di

(\*) Poiché di seguito ci si riferisce sempre ai sali di alogenuri alcalini, si sono indicati, per comodità, catione e anione con i simboli citati. Tuttavia le considerazioni che si fanno possono essere sempre estese al caso più generale riguardante sali in cui anione e catione sono monoatomici e esprimibili con i simboli  $X^{i+}$  e  $Y^{j-}$ , (con  $i = j$ , oppure,  $i \neq j$ ) e hanno la configurazione di un gas nobile.

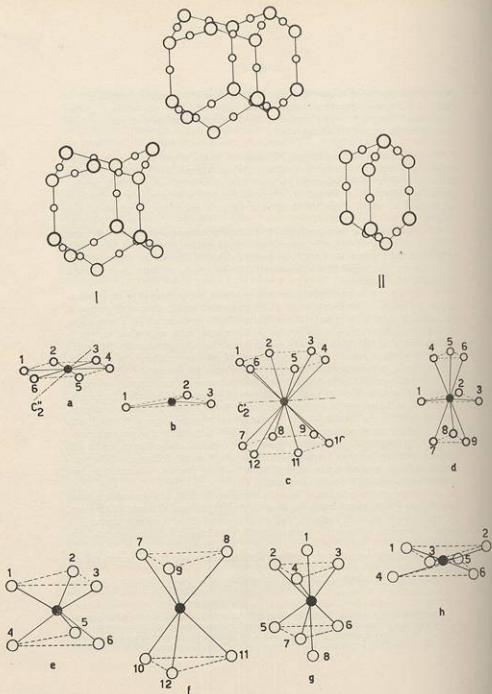


Fig. 2 - Pseudoreticolato ordinato dall'acqua liquida e strutture degli edifici atomici che lo compongono.

« attacco » dell'anione. A ragione si può considerare che l'interazione anione-idrogeni dell'acqua sia di natura elettrostatica.

L'interazione elettrostatica non implica una distinzione nel concetto di coordinazione, in quanto si può considerare come caso limite di legame coordinativo polarizzato. Cioè le posizioni di attacco degli idrogeni su un anione  $Y^-$  sono determinate non soltanto dalla carica e dimensioni dell'anione, ma prevalentemente dall'onda di coordinazione dello ione, sulla quale si distribuisce l'extra carica negativa.

Se si suppone che l'anione  $Y^-$  si localizzi nel centro della faccia superiore (o inferiore) del prisma (I) della fig. 3 e interagendo con gli idrogeni dell'acqua, si venga a trovare nel centro dell'esagono della fig. (3-a), ci si può chiedere se diventa allora permessa una interazione contemporanea di  $Y^-$  con tutti gli idrogeni delle molecole d'acqua. In questo campo di simmetria — che appartiene al gruppo  $D_{3h}$  — le funzioni d'onda elettroniche  $\psi_0$  degli orbitali atomici di valenza di  $Y^-$  che formano l'onda di coordinazione dello ione, sulla quale si distribuisce l'extra carica negativa dell'anione, si scindono, per effetto della perturbazione degli idrogeni, secondo le diverse rappresentazioni irriducibili del gruppo (Tab. I). Nello stesso campo di simmetria, le funzioni d'onda  $\psi_1$  degli atomi di idrogeno costituiscono un insieme di combinazioni lineari  $\Sigma a_i \psi_i$ , ciascuna delle quali corrisponde a una ben definita rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria (Tab. I).

Secondo questa raffigurazione — che si riallaccia direttamente all'impostazione gruppistica del concetto di coordinazione data da G. B. BONINO (17) ed al concetto della valenza diretta di G. H. KIMBALL (18) — l'interazione contemporanea degli idrogeni con l'anione  $Y^-$  potrà essere verificata solamente nel caso in cui le rappresentazioni irriducibili corrispondenti alle combinazioni lineari  $\Sigma a_i \psi_i$  delle autofunzioni degli idrogeni trovano corrispondenza in altrettante rappresentazioni degli orbitali atomici di valenza  $\psi_0$  di  $Y^-$ , che formano nel loro insieme l'onda di coordinazione dell'anione.

Solo in questo caso l'extra carica negativa che staziona sull'onda di coordinazione dell'anione  $Y^-$  potrà interagire elettrostaticamente con tutti gli idrogeni dell'edificio molecolare scelto, che conservano sempre una certa elettropositività.

Come risulta dalla tabella I, perché l'onda di coordinazione dell'anione interagisca con tutti gli idrogeni, occorre che essa sia formata da una delle tante combinazioni di orbitali atomici di valenza f, d, s, p che costituiscono nel loro insieme le

TABELLA I.

$D_{3h}$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$E_{1g}$	$E_{2g}$	$A_{1u}$	$A_{2u}$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$E_{1u}$	$E_{2u}$
s	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
d	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
f	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
1, 2, 3, 4, 5, 6	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0

rappresentazioni irriducibili  $A_{1g} + E_{2g} + B_{1g} + E_{1g}$ : infatti la rappresentazione irriducibile  $A_{1g}$  corrisponde agli orbitali atomici  $s_{A1g}$  e  $d_{A1g}$  dell'anione, quella  $E_{2g}$  agli orbitali  $d_{E2g}$ , quella  $B_{1g}$  all'orbitale atomico  $f_{B1g}$  e quella  $E_{1g}$  agli orbitali  $p_{E1g}$  e  $f_{E1g}$ . In ogni caso l'onda di coordinazione deve contenere sempre un orbitale atomico  $f$ , di rappresentazione irriducibile  $B_{1g}$ , fra quelli di valenza, perché si abbia la completa interazione con i 6 idrogeni.

Apparte il fenomeno di impedimento sterico, il solo anione che potrebbe offrire una simile onda di coordinazione è l'alogeno At, a numero atomico 85, che possiede la configurazione elettronica  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4) 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$  come ione negativo. Tutti gli altri alogeni non sono in grado di permettere questa interazione.

La simmetria del gruppo  $D_{6h}$  per la disposizione degli atomi di idrogeno della fig. (3-a) riguarda tuttavia un caso puramente ideale; in effetti la distorsione della struttura che si presenta nell'acqua liquida, più il carattere di individualità di cui godono le molecole d'acqua nel pseudoreticolo, comportano sempre un abbassamento della simmetria molecolare verso sottogruppi di più bassa simmetria, per i quali sono valide solo alcune operazioni di simmetria del gruppo iniziale, ma sono quasi sempre valide l'insieme di considerazioni «simmetriche» del gruppo di più alta simmetria.

Così, nel caso della configurazione reticolare dell'acqua liquida assegnata da J. D. BERNAL e R. H. FOWLER (fig. 2), la simmetria dell'edificio molecolare distorto corrispondente a quello ordinato di fig. (3-a) si abbassa a quella del gruppo  $D_{3h}$  (fig. 4-a), dove vengono permesse solo alcune ( $E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_6, 3\sigma_v$ ) operazioni di simmetria del gruppo  $D_{6h}$ . Anche in questo caso però, come risulta in tab. II, la coordinazione di tutti e 6 gli atomi di idrogeno potrebbe verificarsi solamente con il concorso di un orbitale atomico  $f$  di valenza dello ione centrale.

Se l'anione  $Y^-$  venisse a trovarsi nel centro del prisma (I) di fig. (3), si troverebbe allora soggetto a due diverse onde di coordinazione che rispecchiano le simmetrie del gruppo  $D_{3h}$ , per l'edificio atomico (b), e  $D_{6h}$ , per quello (c) della stessa figura.

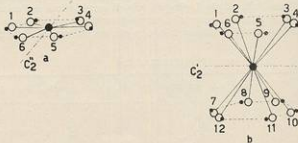


Fig. 4 - Sottogruppi della fig. 3: La struttura 4a, corrisponde a quella 3a, nella simmetria del gruppo  $D_{3h}$ ; la 4b, alla 3c, nella simmetria del Gruppo  $D_{6h}$ .

TABELLA II.

D <sub>2h</sub>	A <sub>1</sub> '	A <sub>1</sub> '	A <sub>2</sub> '	A <sub>2</sub> '	E'	E''
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1	0
d	1	0	0	0	1	1
f	1	0	1	1	1	1
1, 2, 3, 4, 5, 6	1	0	1	0	2	0

Qualora la configurazione elettronica delle ione comprende solamente orbitali atomici di valenza s, p — caso di F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> — la miglior onda coordinatrice offerta dallo ione è, in questo caso, di tipo s<sub>A1</sub> p<sub>E'</sub> (s p<sup>2</sup>) ed è diretta verso gli atomi di idrogeno della figura (3-b). Tab. III.

TABELLA III.

D <sub>2h</sub>	A <sub>1</sub> '	A <sub>1</sub> '	A <sub>2</sub> '	A <sub>2</sub> '	E'	E''
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1	0
d	1	0	0	0	1	1
1, 2, 3	1	0	0	0	1	0

Se, invece, la sua configurazione elettronica comprende anche orbitali atomici di valenza d — ed è il caso di Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> — sono possibili allora diverse onde coordinatrici, esprimibili, nei casi limiti, come: s<sub>A1</sub> p<sub>E'</sub> (s p<sup>2</sup>); s<sub>A1</sub> d<sub>E'</sub> (s d<sup>2</sup>); d<sub>A1</sub> p<sub>E'</sub> (d p<sup>2</sup>); d<sub>A1</sub> d<sub>E'</sub> (d<sup>3</sup>). Tab. III.

La coordinazione di tutti e dodici gli atomi di idrogeno della fig. (3-c) richiederebbe invece la presenza, sull'anione, di un'onda formata e dagli orbitali atomici di valenza s, p, d dell'anione, e da quelli f, di rappresentazione irriducibile B<sub>1a</sub> e E<sub>2g</sub>, e da un orbitale atomico con numero quantico l > 3, di rappresentazione irriducibile B<sub>2g</sub>. Tab. IV.

TABELLA IV.

D <sub>2h</sub>	A <sub>1g</sub>	A <sub>2g</sub>	B <sub>1g</sub>	B <sub>2g</sub>	E <sub>1g</sub>	E <sub>2g</sub>	A <sub>1u</sub>	A <sub>2u</sub>	B <sub>1u</sub>	B <sub>2u</sub>	E <sub>1u</sub>	E <sub>2u</sub>
s	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
d	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
f	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 8, 9, 10, 11, 12	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	1

In analogia con quanto si è detto per la struttura di fig. (3-a), anche l'edificio molecolare (c) della stessa figura si riferisce al caso ideale di una struttura ordinata. In effetti la distorsione della struttura, che appare nel liquido, unita alla individualità permessa alle molecole d'acqua, comporta sempre un abbassamento della simmetria molecolare verso sottogruppi di simmetria per i quali sono quasi sempre valide le considerazioni « simmetriche » ricavate per il gruppo di più alta simmetria.

Nel caso della configurazione reticolare dell'acqua liquida assegnata da J. D. BERNAL e R. H. FOWLER (fig. 2), la simmetria dell'edificio molecolare distorto corrispondente a quello (c) di fig. (3), si abbassa a quella del gruppo di simmetria  $D_{2d}$  (fig. 4-b), essendovi permesse solo alcune ( $E$ ,  $2 C_2$ ,  $3 C_2'$ ,  $i$ ,  $2 S_6$ ,  $3\sigma_2$ ) operazioni di simmetria del gruppo  $D_{2d}$ , e per essa valgono le stesse considerazioni ricavabili per il gruppo di più alta simmetria.

TABELLA V.

$D_{2d}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_g$	$E_u$
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	0	1
d	1	0	0	0	2	0
f	0	1	0	2	0	2
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 8, 9, 10, 11, 12	1	1	1	1	2	2

Se l'anione dispone di un'onda di coordinazione formata dai soli orbitali atomici s, p, d, si può pensare allora che esso interagisca bene con gli atomi di idrogeno della fig. (3-b) secondo la migliore onda di coordinazione  $A'_1 + E'$  di tab. III, ma non sia in grado di interagire convenientemente con quelli della fig. (3-c). Tab. IV, V.

La loro interazione con l'anione si potrebbe verificare solamente in seguito ad un abbassamento della simmetria molecolare della struttura verso gruppi di più bassa simmetria, che riescano a scindere i dodici atomi di idrogeno in raggruppamenti atomici equivalenti e fra loro non ricopribili durante le operazioni di simmetria del gruppo e coordinabili con adatte onde di coordinazione degli orbitali atomici di valenza s, p, d dell'anione. Solo in questo caso si avrebbe risonanza fra le strutture dei diversi raggruppamenti che darebbero, nel loro insieme, la struttura di fig. (3-c).

In genere l'abbassamento della simmetria della struttura dovuto al carattere di individualità delle molecole d'acqua che distingue nettamente i due legami O—H di una linea O—H—O, assieme alla distorsione dei legami stessi che si può verificare nel liquido, non comporta una scissione dei dodici atomi di idrogeno di fig. (3-c) in raggruppamenti atomici equivalenti, fra loro non ricopribili durante le operazioni di simmetria, e coordinabili, ciascuno, mediante un'onda spd di coordinazione dell'anione. In questi casi la scissione si potrebbe verificare soltanto in seguito ad una marcata modificazione della disposizione delle molecole d'acqua della struttura



di fig. (3-c), che risulterebbe poco probabile in quanto si dovrebbe estendere, se si accetta l'ipotesi di un modello dell'acqua liquida a legami a idrogeno flessibili, anche a quelle circostanti la struttura stessa, e non si potrebbe verificare senza la rottura di alcuni legami a idrogeno.

Quale ultima posizione di coordinazione dell'anione si può considerare quella di fig. (3-d), in cui l'anione è localizzato al centro del prisma II. Tab. VI.

TABELLA VI.

$D_{3h}$	$A'_1$	$A'_2$	$A'_1$	$A'_2$	$E'$	$E'$
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1	0
d	1	0	0	0	1	1
1, 2, 3	1	0	0	0	1	0
4, 5, 6, 7, 8, 9	1	0	0	1	1	1

Se l'anione dispone di un'onda di coordinazione formata da orbitali atomici di valenza s, p, d, potrà allora interagire con tutti gli atomi di idrogeno della figura (3-d): mediante un'onda di coordinazione che si sciinde nelle rappresentazioni irriducibili  $A'_1 + E'$  del gruppo di simmetria  $D_{3h}$  (Tab. VI) interagisce con agli atomi 1, 2, 3 e mediante un'altra, che si comporta secondo le rappresentazioni irriducibili  $A'_2 + A'_2 + E' + E'$  dello stesso gruppo, ed è diretta verso i vertici di un prisma trigonale, può interagire con i rimanenti atomi di idrogeno.

Nel caso più generale gli orbitali atomici ibridi che formano le due onde di coordinazione dell'anione, sui quali si distribuisce l'extra carica negativa, sono di tipo s p d come risulta dalla tab. VI. La migliore interazione anione-idrogeni che si può ottenere per un'onda di coordinazione dell'anione comprendente gli orbitali atomici di valenza s, p, d risulta allora essere quella della fig. (3-d); quando invece gli orbitali atomici di valenza dell'anione sono di tipo s, p, la miglior onda di coordinazione dell'anione assume la forma trigonale ed è diretta verso i tre atomi di idrogeno della fig. (3-b) o verso quelli giacenti sul piano di mezzo della fig. (3-d).

L'interazione anione-idrogeni comporta in ogni caso una perturbazione dei legami a idrogeno O...H fra gli atomi di ossigeno e gli idrogeni coordinati, cui segue una «dislocazione» degli ossigeni perturbati dalle posizioni iniziali di equilibrio e la comparsa sugli stessi di coppie solitarie di elettroni che sono richieste per la coordinazione del catione.

In altre parole l'interazione  $Y^- \dots H_3$ , fra l'anione e gli atomi di idrogeno, distingue nettamente i quattro legami di coordinazione O...H degli ossigeni dell'acqua in coppie di legami veri, che si riferiscono ai due legami O-H della struttura elementare della molecola d'acqua e che risultano sempre più forti di quelle  $Y^- \dots H$ , e quindi in coppie solitarie di elettroni che possono interagire, coordinandosi, con i cationi  $X^+$ . Non si deve pensare che questa distinzione sia operata dai

soli anioni: essa avviene contemporaneamente per la presenza di entrambe le specie dissociate del sale.

Per quanto riguarda la interazione catione-ossigeni, essa si può pensare formata, in analogia con l'interazione anione-idrogeni, da un'onda di coordinazione del catione, ottenuta per ibridizzazione dei suoi orbitali atomici di valenza, sulla quale si distribuisce l'extra carica positiva del catione che interagisce elettrostaticamente con i dipoli atomici degli ossigeni, che si originano dallo stato di ibridizzazione delle molecole d'acqua.

Questo modello di interazione, che vale per i cationi a configurazione elettronica del tipo di un gas nobile, si può così riallacciare alla interpretazione gruppistica del concetto di coordinazione (27), in quanto si può sempre pensare che l'interazione elettrostatica fra il catione e i dipoli atomici della coppia solitaria di elettroni degli ossigeni sia il caso limite del legame coordinativo polarizzato, e si verifichi soltanto nel caso in cui le rappresentazioni irriducibili delle combinazioni lineari  $\sum a_i \psi_i$  in cui si scindono gli orbitali atomici polarizzati, a coppia solitaria di elettroni, degli ossigeni, trovano corrispondenza, nel campo di simmetria dell'edificio molecolare, in altrettante rappresentazioni degli orbitali atomici di valenza  $\psi_a$  di  $X^+$ , che formano nel loro insieme l'onda di coordinazione del catione.

In questo caso si dovrà allora parlare di orbitali « molecolari » polarizzati, che si costruiscono associando ad ogni orbitale di valenza dello ione coordinante  $X^+$  (privo di elettroni) una combinazione lineare degli orbitali atomici, a coppia solitaria e polarizzata di elettroni, degli ossigeni coordinati. Il criterio che regola l'associazione è che essa può avvenire soltanto fra funzioni  $\psi_a$  ed una  $\sum a_i \psi_i$  che appartengano alla medesima rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria. Ogni orbitale « molecolare » polarizzato, di approssimazione zero, assume così la forma:

$$(4) \quad \psi_n = (\psi_a)_n + \lambda_n (\sum a_i \psi_i)_n$$

dove  $\lambda_n$  sta ad indicare la polarità dell'orbitale e  $\Gamma_n$  indica una rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria dell'edificio molecolare considerato.

Secondo una rappresentazione semplice, ma non rigorosa, si può anche dire che  $1/(1 + \lambda_n^2)$  indica la frazione di carica elettronica di legame associata al catione e  $\lambda_n^2/(1 + \lambda_n^2)$  quella associata agli ossigeni, per ogni orbitale molecolare  $\psi_n$  considerato.

Nel caso presente, in cui la carica elettronica di legame è, di preferenza, concentrata sugli ossigeni,  $\lambda_n$  risulta  $> 1$  (\*).

Definiti il numero e la specie degli orbitali di legame polarizzati costruiti in siffatta maniera, il principio di esclusione di PAULI associa a ciascuno di essi due elettroni, se si tratta di orbitali non degeneri, ovvero, in caso di orbitali degeneri, un numero  $2n$  di elettroni se  $n$  indica il relativo grado di degenerazione.

(\*) Il calcolo a priori di  $\lambda$  presenta notevolissime difficoltà, alle volte insuperabili: per lo più lo si determina dal momento dipolare, o dalla elettronegatività degli atomi, o da altre proprietà molecolari.

Le possibili posizioni di coordinazione del catione  $X^+$  nel pseudoreticolo tridimitico dell'acqua liquida di fig. (3), si possono localizzare nel centro delle figure (3-e), (3-f), (3-g), (3-h).

Se si pensa il catione  $X^+$  nel centro del prisma (I) di fig. (3), esso potrà interagire con i 6 più vicini atomi di ossigeno (1, 2, 3, 4, 5, 6), secondo un prisma trigonale (<sup>24</sup>) (fig. 3-e), oppure con gli altri 6 (7, 8, 9, 10, 11, 12), più distanti, sempre secondo un prisma trigonale di simmetria  $D_{3h}$ . Tab. VII.

In ogni caso si considera, per quanto detto più addietro, su ciascun atomo di ossigeno una coppia polarizzata di elettroni proiettata nella direzione del catione, entro un orbitale atomico ibridizzato  $sp$ .

TABELLA VII.

$D_{3h}$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$E'$	$E''$
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1	0
d	1	0	0	0	1	1
1, 2, 3, 4, 5, 6	1	0	0	1	1	1
7, 8, 9, 10, 11, 12	1	0	0	1	1	1

Sia nell'uno, sia nell'altro caso, una adatta onda di coordinazione del catione verso i 6 atomi di ossigeno si può pensare formata dall'insieme dei suoi orbitali atomici di valenza  $s, p, d$ , che sono di legame in (4) e potrà essere pertanto offerta dai cationi più pesanti — fra gli alcalini:  $K^+, Rb^+$  e  $Cs^+$  — che comprendono questi orbitali fra quelli di valenza. L'onda di coordinazione del catione, su cui si distribuisce l'extra carica positiva, si può allora pensare formata, secondo una rappresentazione apparentemente diversa da quella degli orbitali «molecolari» polarizzati, ma sostanzialmente simile, da 6 orbitali atomici ibridizzati e equivalenti, diretti lungo i vertici dei prismi trigonali in questione.

Nel caso più generale, ciascun orbitale ibridizzato può essere rappresentato nella forma:

$$(5) \quad \varphi_0 = \sqrt{1/6} \cos \alpha s_{A1} + \sqrt{1/6} \sin \alpha d_{A1} + \sqrt{1/6} p_{A1} + \sqrt{1/3} \cos \beta p_{E'} + \sqrt{1/3} \sin \beta d_{E'} + \sqrt{1/3} d_{E''}$$

G. H. DUFFEY (<sup>25</sup>), che ha studiato la «forza» di legame di una struttura simile, in generale, ha riscontrato che il legame più forte è ottenuto dall'orbitale ibridizzato (5) quando  $\cos^2 \alpha = 0,8464$  e  $\cos^2 \beta = 0,5972$ . In corrispondenza di questi valori si ottiene un orbitale ibridizzato con forza di PAULING-PAULING definita la «forza» di un orbitale la sua parte angolare — uguale a 2,989. Tab. VIII.

La miglior onda è fornita pertanto da 6 orbitali ibridi equivalenti, di forza uguale a 2,989, ad angolo di  $47^\circ 16'$  con la direzione dell'asse ternario del prisma.

TABELLA VIII.

$\cos \beta$	$\cos \alpha$	«forza» di legame dell'orbitale ibrido (5)	angolo fra l'asse di simmetria ternaria e l'ibrido (5)
1,0000	0,5070	2,825	37° 37'
0,9000	0,6565	2,937	42° 11'
0,8000	0,7327	2,968	44° 14'
0,7000	0,7941	2,984	45° 51'
0,5972	0,8464	2,989	47° 16'
0,4000	0,9124	2,971	49° 16'
0,3000	0,9272	2,947	49° 47'
0,2000	0,9258	2,908	49° 44'
0,1000	0,8954	2,843	48° 43'
0,0400	0,8417	2,776	47° 9'
0,0000	0,7094	2,645	43° 37'

Poiché l'angolo fra l'asse di simmetria ternaria e la direzione di un legame  $X^+—O$  è di  $62^{\circ} 03'$  per il prisma trigonale di fig. (3-e) e di  $48^{\circ} 32'$  per quello di fig. (3-f) — calcolati dalla struttura reticolare di fig. (3), tenendo le distanze di legame  $O—H$  tutte eguali fra loro, e pertanto con significato ben preciso solamente per la struttura di massimo ordine — si può pensare che la miglior coordinazione del catione si abbia con gli ossigeni del prisma trigonale di fig. (3-f).

Se si pensa poi il catione  $X^+$  al centro della struttura (g) di fig. (3), la simmetria molecolare diventa quella del gruppo  $D_{3h}$  e la migliore onda di coordinazione del catione può legare otto atomi di ossigeno.

La tab. IX elenca le rappresentazioni irriducibili secondo le quali si comportano gli orbitali atomici  $s, p, d, f$  di  $X^+$  e quelle delle otto coppie solitarie di elettroni (una per ciascun atomo di ossigeno) dirette verso lo ione coordinante. Gli atomi di ossigeno sono stati divisi in due gruppi: ciascun gruppo comprende atomi che si ricoprono sotto le operazioni di simmetria del gruppo  $D_{3h}$ .

TABELLA IX

$D_{3h}$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$E'$	$E''$
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1	0
d	1	0	0	0	1	1
f	1	0	1	1	1	1
2, 3, 4, 5, 6, 7	1	0	0	1	1	1
1, 8	1	0	0	1	0	0

La otto-coordinazione presentata dalla configurazione della tabella IX è possibile, come mostra la stessa tabella, per un catione  $X^+$  che disponga di orbitali liberi  $f$  di valenza nell'onda di coordinazione diretta verso gli atomi di ossigeno.

Fra gli alcalini, solamente il  $Cs^+$  potrà presentare una simile onda di coordinazione. Al contrario, uno ione che possiede un'onda di coordinazione comprendente gli orbitali atomici  $s, p, d$  fra quelli di valenza, tenderà a coordinare di preferenza gli ossigeni 2, 3, 4, 5, 6, 7 della figura (3-g), che sono localizzati ai vertici di un prisma trigonale.

In questo caso la migliore onda di coordinazione acquista la forma vista poco fa, e risulta composta da 6 funzioni di tipo (5), con forze di PAULING espresse in Tabella VIII. In questo caso l'angolo calcolato fra l'asse di simmetria ternaria e la direzione di un orbitale ibridizzato è di  $62^\circ 03'$ .

Infine se lo ione possiede, quali orbitali atomici di valenza, gli orbitali  $s$  e  $p$ , e posizioni di coordinazione sono quelle 1 e 8 della fig. (3-g). La miglior onda di coordinazione diventa in questo caso del tipo  $s_{A1} p_{A2}$  e risulta formata da due funzioni d'onda così esprimibili:

$$(6) \quad \varphi_0 = \sqrt{1/2} s_{A1} + \sqrt{1/2} p_{A2}$$

Oppure si può pensare che avvenga — solo nel caso in cui gli orbitali di valenza di  $X^+$  siano quelli  $s$  e  $p$  — un abbassamento della simmetria molecolare della struttura (g) della figura (3), dal gruppo  $D_{3h}$  a quello  $C_{2v}$ , che riesce a scindere le 6 posizioni coordinate 2, 3, 4, 5, 6, 7 fra loro equivalenti in tab. IX, in due raggruppamenti atomici distinti, che non si ricoprono durante le operazioni del gruppo di più bassa simmetria, Tab. X.

Il catione  $X^+$  si può allora coordinare contemporaneamente, come mostra la tabella X, con almeno 4 atomi di ossigeno, che sono localizzati ai vertici di una piramide a base triangolare.

L'onda di coordinazione acquista così la forma  $s_{A1} p_{A1} p_E$  ( $s p^3$ ), e può coordinare, in risonanza, ciascun raggruppamento di fig. 5.

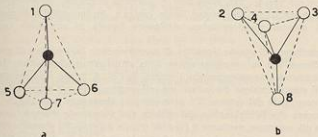


Fig. 5 - Sottostutture in risonanza del prisma trigonale di fig. 3g, nella simmetria del gruppo  $C_{2v}$ .

TABELLA X

$C_{3v}$	$A_1$	$A_2$	E
s	1	0	0
p	1	0	1
2, 3, 4, 5, 6, 7	2	0	2
1, 8	2	0	0

Risulta poi essere formata dalle quattro funzioni normalizzate:

$$(7) \quad \begin{aligned} \psi_0^1 &= \sin \alpha s_{A1} + \cos \alpha p_{A1} \\ \psi_0^{2,3,4,5,6,7} &= \sqrt{1/3} \cos \alpha s_{A1} + \sqrt{1/3} \sin \alpha p_{A1} + \sqrt{2/3} p_E \end{aligned}$$

Infine la configurazione (h) di fig. (3), che è un antiprisma trigonale assai schiacciato, potrebbe essere coordinata da un catione  $X^+$  con orbitali atomici di valenza di tipo s, p, d (28).

Questa configurazione risulta però assai meno probabile delle altre viste in precedenza con lo stesso numero 6 di coordinazione, in quanto gli atomi di ossigeno sono disposti ad angoli (dall'asse ternario) assai lontani dai migliori che danno luogo a ibridi con buona « forza » di PAULING (29).

L'insieme di queste considerazioni porta ad un modello di solvatazione assai simile a quello considerato in b): infatti si può pensare che nelle soluzioni acquose diluite, per le quali non si riempiono con cationi e anioni tutte le possibili strutture di coordinazione presentate dall'acqua, l'idratazione ionica sia rappresentata da una « sfera » di idratazione primaria, con numeri fissi di idratazione, cui rimangono « agganciate », per mezzo di legami a idrogeno e con un certo ordine, raggruppamenti di molecole d'acqua, che ripetono alcuni « motivi » che possedevano nell'acqua liquida. Al di fuori di quest'ultima zona è assai probabile che esista una regione in cui prevale una situazione di massimo disordine, dovuto al fatto che le influenze ordinatrici del campo ionico centrale, incompatibili con quelle della struttura esterna pseudoreticolare dell'acqua liquida, si annullano vicendevolmente.

A conclusione di questo tentativo di interpretazione del « grado » di idratazione di ioni diversi con la rappresentazione della struttura pseudoreticolare dell'acqua liquida, è interessante osservare che i numeri fissi (6, 4, 2) che sono presentati dall'acqua di cristallizzazione dei cationi nei sali, corrispondono al numero di molecole d'acqua coordinate dal catione  $X^+$  nella sfera di idratazione primaria.

E ancora che la idratazione del catione con 6 molecole d'acqua, esprimibile, come si è già osservato, mediante 6 funzioni d'onda del tipo (5), permette il formarsi della assai stabile configurazione ottaedrica quando  $\sin^2 \alpha = 0$  e  $\cos^2 \alpha = 1$ .

Così la coordinazione catione-4 molecole d'acqua, esprimibile mediante la (7) può produrre la configurazione tetraedrica quando  $\sin^2 \alpha = 1/4$  e  $\cos^2 \alpha = 3/4$ .



Ringrazio vivamente il Prof. G. B. BOSINO, Direttore del Centro Studi di Chimica applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche e Direttore dell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Bologna, per avermi suggerito questa ricerca e per le discussioni con Lui avute nel corso del lavoro.

Genova - Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R. presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università.

Bologna - Istituto di Chimica fisica dell'Università.

Gugno 1960.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) J. D. BERNAL e R. H. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).  
(2) D. M. DENNISON, *Phys. Rev.*, **17**, 20 (1921); W. H. BRAGG, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **34**, 98 (1922); W. H. BRAGG, *Proc. Royal Soc., A* **125**, 670 (1929).  
(3) *J. Chem. Phys.*, **2**, 841 (1934).  
(4) *J. Chem. Phys.*, **6**, 666 (1938).  
(5) *J.A.C.S.*, **59**, 1134 (1937).  
(6) *Z. Elektrochem.*, **52**, 255 (1948).  
(7) F. S. FEATES e D. J. G. IVES, *J. Chem. Soc.*, 2798 (1956).  
(8) J. H. WANG, *J.A.C.S.*, **73**, 4181 (1951); C. H. COLLIE, J. B. HASTED e D. M. RITSON, *Proc. Roy. Soc., B66*, 145 (1954).  
(9) J. H. WANG, *J. Phys. Chem.*, **58**, 686 (1954).  
(10) *Proc. Roy. Soc., A* **265**, 163 (1951).  
(11) *J. Chem. Phys.*, **21**, 1031 (1953).  
(12) C. L. VAN PANTHALON VAN ECK, H. MENDEL e W. BOOG, *Discussion Faraday Soc.*, **24**, 200 (1957); C. L. VAN PANTHALON VAN ECK, H. MENDEL e J. FARRINGTON, *Nature*, **181**, 380 (1958).  
(13) L. PAULING, «Hydrogen bonding», Pergamon Press 1959, pag. 1.  
(14) P. BELL, *Endavour*, XVII, **65**, 31 (1958).  
(15) J. O. M. BOCKRIS, *Quart. Rev.*, **3**, 179 (1949).  
(16) E. J. W. WHEWY, *Rec. Trav. chim.*, **61**, 127 (1942).  
(17) H. TAUBE, *J. phys. Chem.*, **58**, 523 (1954).  
(18) J. N. SMOLETT e E. J. ALDER, *J. Chem. Phys.*, **23**, 804 (1955).  
(19) E. V. SAYRE, D. G. MILLER e S. FREED, *J. Chem. Phys.*, **25**, 169 (1957).  
(20) G. FERRI e S. ROFFIA, *Annali di Chimica*, **50**, 3 (1960). Vedasi anche la bibliografia ivi riportata.  
(21) H. S. FRANK e M. W. EVANS, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).  
(22) *J.A.C.S.*, **57**, 2680 (1935).  
(23) E. D. WOLLAN, W. H. DAVIDSON e C. G. SHULL, *Phys. Rev.*, **75**, 1348 (1949).  
(24) S. W. PETERSON e H. A. LEVY, *Acta Cryst.*, **10**, 70 (1957).  
(25) C. COCCIONI, «La valenza», Ed. Zanichelli, Bologna 1955, pag. 194.  
(26) A. MACCINI, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 369 (1950).  
(27) A. D. WALSH, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 60 (1947).  
(28) *Ber.*, **71**, 129 (1938); *Gazz. chim. ital.*, **69**, 736 (1939); **70**, 217 (1940).  
(29) *J. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940).  
(30) *J. Chem. Phys.*, **18**, 128 (1950).  
(31) *idem*, **18**, 510 (1950).