

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, CARLO CASTELLARI, MARIA  
ANTONIA BERTOLUZZA MORELLI

**Spettri ultrarossi di strati sottili policristallini di  
acido ortoborico  $H_3BO_3$  a diverse temperature  
nell'intervallo fra  $30^\circ C$  e  $230^\circ C$ . Nota II**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.4, p. 554–559.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1968\\_8\\_44\\_4\\_554\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_4_554_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 di strati sottili policristallini di acido ortoborico  $H_3BO_3$  a diverse temperature nell'intervallo fra  $30^\circ C$  e  $230^\circ C$ . Nota II (\*) di ALESSANDRO BERTOLUZZA, CARLO CASTELLARI e MARIA ANTONIA BERTOLUZZA MORELLI, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.*

SUMMARY. — The formation of orthorhombic metaboric acid  $HBO_2$  III ( $\sim 110^\circ C$ ) and boric oxide glass  $B_2O_3$  ( $\sim 180^\circ C$ ) has been determined by i.r. spectra during the slow and continuous heating of a polycrystalline thin film of orthoboric acid  $H_3BO_3$  in the interval between  $30^\circ C$  and  $230^\circ C$ .

Two different H-bond structures, one for orthoboric acid  $H_3BO_3$  another for orthorhombic metaboric acid  $HBO_2$  III, are pointed out in relation with the adsorption processes on solid catalyts.

In una precedente indagine vibrazionale ultrarossa [1] sulle modificazioni superficiali di strati policristallini di acido ortoborico in presenza di vapori di sostanze diverse, abbiamo osservato una parziale disidratazione dell'acido ortoborico con vapori di piridina e trietilamina e la formazione di specie superficiali praticamente coincidenti nei due casi e non riferibili a specie adsorbite.

Abbiamo ora esteso i nostri studi alla indagine vibrazionale dei prodotti di disidratazione dell'acido ortoborico, sotto forma di strato sottile policristallino, riscaldato nell'intervallo di temperatura fra  $30^\circ C$  e  $230^\circ C$ .

#### PARTE SPERIMENTALE.

Per la preparazione degli strati sottili policristallini direttamente su disco di salgemma si è utilizzata la tecnica descritta nella precedente Nota [1]. Lo strato campione, protetto da un secondo disco di salgemma, viene posto nel corpo centrale di una cella in vetro Pyrex, appositamente costruita, dentro una cavità circondata da una intercapedine in cui viene fatto circolare un fluido siliconico (710 della Sogesil) riscaldato elettricamente.

La temperatura del campione è misurata con una termocoppia Chromel-Alumel con una giunzione posta direttamente a contatto con lo strato.

In fig. 1 vengono diagrammati i numeri d'onda e le intensità relative desunti da alcuni degli spettri u.r. registrati fra 2 e  $15 \mu$  su uno strato poli-

(\*) Lavoro eseguito nel programma di ricerche del Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(\*\*) Nella seduta del 20 aprile 1968.

cristallino di acido ortoborico, a piccoli intervalli di temperatura durante il riscaldamento continuo nel campo  $30^{\circ}\text{C}$ – $230^{\circ}\text{C}$  (velocità di riscaldamento  $\sim 30^{\circ}\text{C/h}$ ).

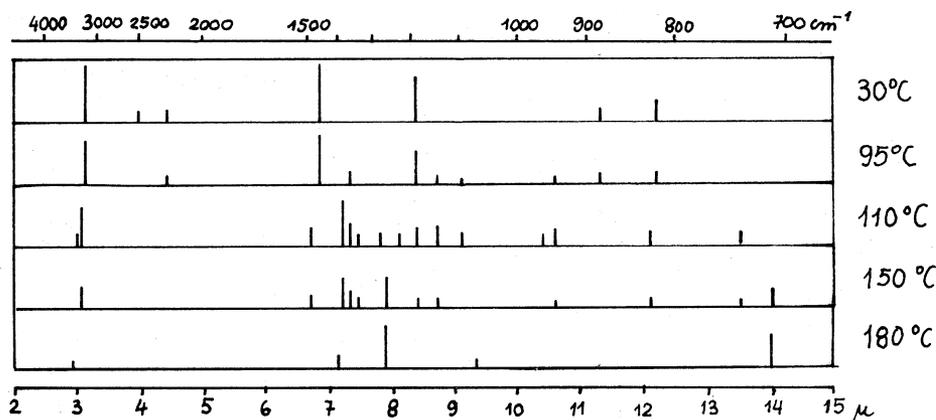


Fig. 1. – Spettri u.r. di uno strato sottile policristallino di acido ortoborico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a diverse temperature.

Dagli spettri di fig. 1 si può dedurre la formazione di due diverse specie chimiche durante il riscaldamento dell'acido ortoborico, rispettivamente a  $\sim 110^{\circ}\text{C}$  e a  $\sim 180^{\circ}\text{C}$ ; gli spettri u.r. di tali specie sono riportati in fig. 2 assieme a quello dell'acido ortoborico campione registrato a  $30^{\circ}\text{C}$ .

#### DISCUSSIONE.

È noto dalla letteratura [2, 3] che per disidratazione dell'acido ortoborico sotto i  $130^{\circ}\text{C}$  si ottiene l'acido metaborico ortorombico  $\text{HBO}_2$  III; riscaldando quest'ultimo fra  $130^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$  si ottiene la modificazione polimorfa monoclina  $\text{HBO}_2$  II, che per lenta conversione sopra i  $150^{\circ}\text{C}$  si trasforma in una terza modificazione dell'acido metaborico,  $\text{HBO}_2$  I cubica. L'anidride borica  $\text{B}_2\text{O}_3$  si forma a temperatura superiore ( $450^{\circ}\text{C}$ ), ma, procedendo per equilibri successivi, tale temperatura può essere notevolmente abbassata (verso i  $200^{\circ}\text{C}$ ) [4].

La struttura dell'acido ortoborico è caratterizzata da unità molecolari  $\text{H}_3\text{BO}_3$  fra loro interagenti tramite ponti a idrogeno in una struttura a piani [5–10]; quella della modificazione ortorombica dell'acido metaborico invece da unità di  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$  anch'esse legate insieme da ponti a idrogeno secondo una struttura a piani [11]. Le strutture cristalline delle modificazioni monoclina e cubica dell'acido metaborico sono state recentemente riesaminate da W. H. Zachariasen [12, 13]: la prima è costituita da catene infinite  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{OH}_2)]_{\infty}$  legate fra loro con ponti a idrogeno e contenenti un atomo di boro tetraedrico, la seconda è costituita da una maglia tridimensionale infinita  $[\text{BO}(\text{OH})]_3_{\infty}$  in cui gli atomi di boro sono a struttura tetraedrica.

TABELLA I.

*Spettri u.r. del sistema H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cm<sup>-1</sup>).*

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [14] (a)	HBO <sub>3</sub> III [15] (b)	HBO <sub>2</sub> I [16] (c)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vetroso [15] (d)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> riscaldato a		
				30° C (e)	~ 110° C (f)	~ 180° C (g)
			3580 <i>dd</i>			~3500 <i>dd</i>
3200 <i>f, l</i>	3356 <i>f</i> 3257 <i>f</i>  3185 <i>f</i>		3226 <i>d</i>	3200 <i>ff, l</i>	~3350 <i>fl</i> ~3250 <i>f, l</i>	
2505 <i>m</i>			2747 <i>dd</i> 2545 <i>dd</i>	2501 <i>dd</i>		
2280 <i>m</i>		~2400 <i>f, l</i>		2257 <i>d</i>		
2105 <i>d</i>			2227 <i>dd</i>			
2042 <i>d</i> 2008 <i>d</i>			2066 <i>dd</i>			
		~1950 <i>d, l</i> ~1700 <i>m, l</i>				
1450 <i>f, l</i>		~1450 <i>ff</i>		~1455 <i>ff, l</i>	~1490 <i>f</i> (*)	
	1397 <i>f</i> 1366 <i>f</i> 1347 <i>f</i> 1289 <i>d</i>		~1400 <i>f, l</i>		1405 <i>ff</i> 1362 <i>f</i> 1341 <i>fl</i> 1285 <i>d</i>	~1400 <i>m, l</i>
1197 <i>f</i>	1239 <i>d</i>  1196 <i>m</i> 1147 <i>m</i> 1099 <i>m</i>		1266 <i>ff</i>	1195 <i>f</i>	1236 <i>d</i>  1193 <i>m</i> 1147 <i>m</i> 1099 <i>d</i>	1263 <i>ff</i>
	956 <i>d</i>		1094 <i>dd</i> 1035 <i>dd</i>			~1070 <i>d, l</i>
882 <i>dd</i>	939 <i>m</i>		947 <i>dd</i>		960 <i>d</i>	
824 <i>f, l</i>	833 <i>m</i>			884 <i>d</i>	943 <i>m</i>	
	745 <i>m, l</i>		808 <i>dd</i>	~ 820 <i>m, l</i>	~ 828 <i>m, l</i>	
			717-727 <i>f, l</i>		~ 741 <i>d, l</i>	~ 720 <i>f, l</i>

(\*) Una banda a 1473 cm<sup>-1</sup> è stata riscontrata da J. L. PARSONS nello spettro di HBO<sub>3</sub> III [17].*ff* = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *l* = larga.

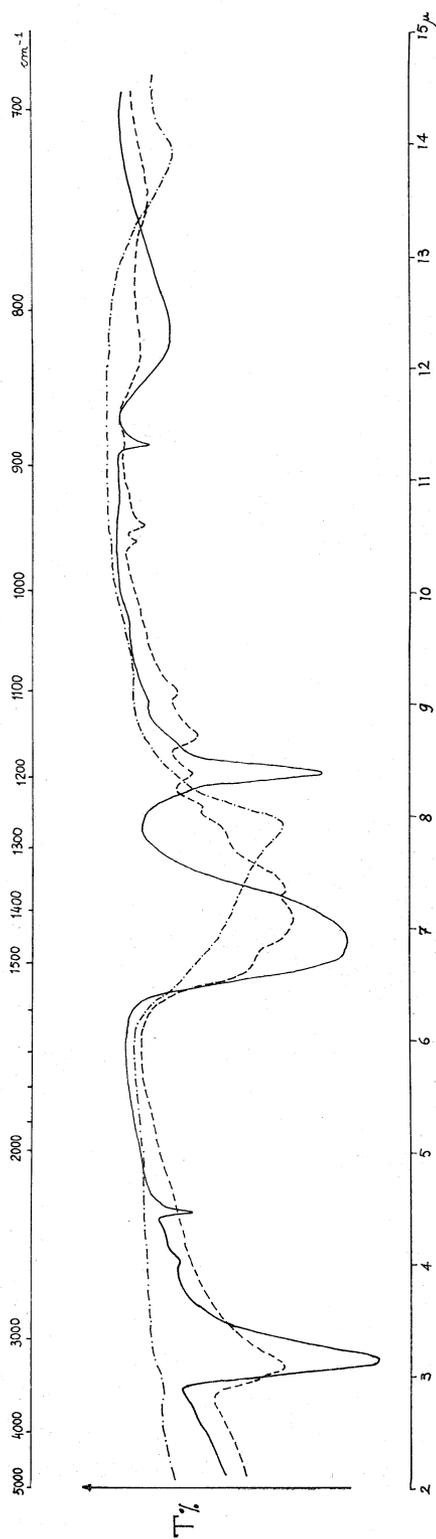


Fig. 2. - Spettri u.r. di uno strato sottile policristallino di acido ortoborico  $H_3BO_3$  a diverse temperature:

—————  $30^\circ C$       - - - - -  $110^\circ C$       - · - · -  $180^\circ C$

Meno conclusive risultano dalla letteratura le indagini strutturali sull'anidride borica, che esiste sotto forma cristallina e vetrosa [3]; in particolare l'anidride borica vetrosa sembra costituita da unità triangolari  $\text{BO}_3$ .

Per quanto riguarda poi le indagini vibrazionali, in Tabella I vengono riportati gli spettri u.r. delle specie che caratterizzano il sistema  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ , ad eccezione di quello della modificazione monoclinica dell'acido metaborico che non ci risulta in letteratura (1). Nella stessa tabella vengono anche riportati i risultati desunti dagli spettri u.r. di fig. 2, da noi ottenuti su uno strato sottile policristallino di acido ortoborico a  $30^\circ\text{C}$  (Tabella I e), a  $\sim 110^\circ\text{C}$  (Tabella I f) e a  $\sim 180^\circ\text{C}$  (Tabella I g).

Si può osservare che lo spettro u.r. da noi ottenuto a  $\sim 110^\circ\text{C}$  corrisponde a quello della modificazione ortorombica  $\text{HBO}_2$  III dell'acido metaborico (Tabella I b); a conferma di questa considerazione abbiamo preparato l'acido metaborico ortorombico secondo il metodo di H. Tazaki [11] ottenendone uno spettro u.r. esattamente coincidente con quello di Tabella I f.

Lo spettro u.r. ottenuto a  $\sim 180^\circ\text{C}$  corrisponde invece alla forma vetrosa dell'anidride borica risultando caratterizzato dalle più intense bande di assorbimento del suo spettro u.r.

La disidratazione per lento riscaldamento di strati sottili di acido ortoborico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  procede pertanto attraverso la formazione di acido metaborico ortorombico  $\text{HBO}_2$  III e anidride borica vetrosa  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

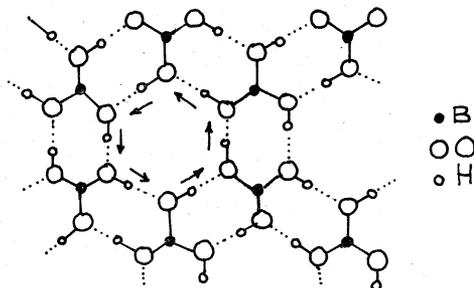


Fig. 3. – Struttura di un piano di  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Nelle nostre condizioni sperimentali non si ha evidenza spettroscopica della formazione delle altre due modificazioni polimorfe dell'acido metaborico. Inoltre, per raffreddamento all'aria del campione riscaldato a  $230^\circ\text{C}$  si riottiene acido ortoborico  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ben evidenziabile dallo spettro u.r.

A conclusione di questa ricerca osserviamo che l'aver isolato le specie  $\text{HBO}_2$  III e  $\text{B}_2\text{O}_3$  vetrosa per lento riscaldamento – in condizioni sperimentali riproducibili e controllate – di strati sottili policristallini di acido ortoborico, comporta non solo un contributo all'indagine vibrazionale del sistema  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ , ma anche un certo interesse nel campo dell'adsorbimento su catalizzatori solidi. L'acido ortoborico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  è infatti caratterizzato, come mostra la fig. 3, da una struttura piana, ad anelli esagonali, di ponti a idrogeno

(1) Abbiamo in corso sull'argomento alcune indagini sperimentali.

O—H...O; nell'acido metaborico ortorombico si osserva invece una struttura piana a catene di legami a idrogeno (fig. 4). Questa diversa distribuzione dei legami a idrogeno nei due acidi dovrebbe assumere notevole importanza

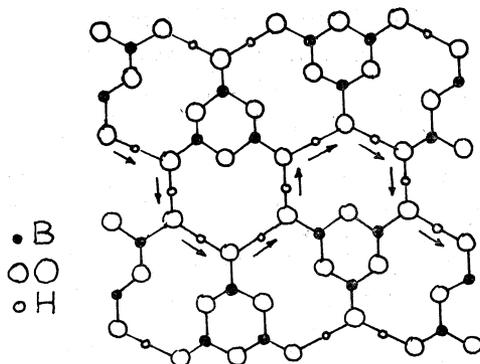


Fig. 4. — Struttura di un piano di HBO<sub>2</sub> III. (Non è indicata in figura l'esatta posizione degli atomi di idrogeno).

in quei processi catalitici che sono promossi da strutture di legami a idrogeno. Non ci risulta che dal punto di vista catalitico sia stata fatta prima d'ora una simile caratterizzazione fra acido ortoborico e acido metaborico ortorombico.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli e per il costante interessamento a questa ricerca.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano e il prof. P. Favero per l'ospitalità concessa nell'Istituto Chimico « G. Ciamician » di Bologna per la esecuzione di una parte delle misure.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] In c. s., su questi Rendiconti.
- [2] F. S. KRACEK, G. W. MOREY e H. E. MERWIN, « Am. J. Sci. », 35a, 143 (1938).
- [3] V. F. ROSS e J. O. EDWARDS, in *The Chemistry of Boron and its Compounds*, E. L. Muetterties, J. Wiley, N. Y. 1966, 155-207.
- [4] S. PANCHOUT, « C. R. Acad. Sc. Paris », 264 B, 235 (1967).
- [5] W. H. ZACHARIASEN, « Z. Krist. », 88, 150 (1934); « Acta Cryst. », 7, 305 (1954).
- [6] J. M. COWLEY, « Acta Cryst. », 6, 522 (1953).
- [7] D. F. HORRIG e R. C. PLUMB, « J. Chem. Phys. », 26, 637 (1957).
- [8] A. H. SILVER, « J. Chem. Phys. », 32, 959 (1960).
- [9] K. KUME e Y. KARUCHI, « J. Phys. Soc. Japan », 15, 1277 (1960).
- [10] J. A. IBERS e C. H. HOLM, « J. Phys. Soc. Japan », 16, 839 (1961).
- [11] H. TAZAKI, « J. Sci. Hiroshima Univ. », A 10, 55 (1940), ved. si rif. 3).
- [12] W. H. ZACHARIASEN, « Acta Cryst. » 16, 385 (1963).
- [13] W. H. ZACHARIASEN, « Acta Cryst. », 16, 380 (1963).
- [14] D. E. BETHEL e N. SHEPPARD, « Trans. Faraday Soc. », 51, 9 (1955).
- [15] J. L. PARSONS e M. E. MILBERG, « J. Am. Ceram. Soc. », 43, 326 (1960).
- [16] J. L. PARSONS, A. H. SILVER e M. E. MILBERG, « J. Chem. Phys. », 34, 2192 (1961).
- [17] J. L. PARSONS, « J. Chem. Phys. », 33, 1860 (1960).