
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

CARLO CASTELLARI

**Indagine spettrofotometrica u.r. di strati sottili
poli-cristallini. Spettri u.r. di acido ortoborico a
30°C e -196°C**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.6, p. 533-539.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_533_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. — *Indagine spettrofotometrica u.r. di strati sottili policristallini. Spettri u.r. di acido ortoborico a 30° C e -196° C.* Nota (*) di CARLO CASTELLARI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — A new preparing technique of polycrystalline thin films of orthoboric acid is introduced. It is possible to obtain better i.r. spectra of crystalline H_3BO_3 if boric acid is converted into B_2O_3 by dehydration in vacuum and then subjected to slow rehydration. The various stages of preparation are verified by i.r. spectra. The i.r. spectra of H_3BO_3 are recorded at 30° C and at -196° C. The spectral changes are examined starting by i.r. and neutron diffraction searches of low temperature hydrogen bonding solids and are interpreted in basis of the changes of the hydrogen bond O—H...O strength that occur at low temperature.

Lo studio di strati sottili policristallini ha assunto una notevole importanza nel campo della Chimica Applicata — ad esempio nella catalisi eterogenea solido-gas — e già in precedenti lavori di questo Centro Studi di Chimica Applicata è stato detto sulle proprietà di strati sottili di As_4O_6 [1], Sb_4O_6 [2], H_3BO_3 [3, 4].

Per la realizzazione di questi studi in ultrarosso si rende però necessaria la messa a punto di una adeguata tecnica sperimentale di preparazione dei campioni ed una interpretazione delle modificazioni spettroscopiche che si ottengono, qualora si causi una perturbazione di struttura negli strati sottili (adsorbimento chimico su di essi di gas o di vapori, presenza di gas inerti durante la sublimazione del materiale, effetto di temperatura).

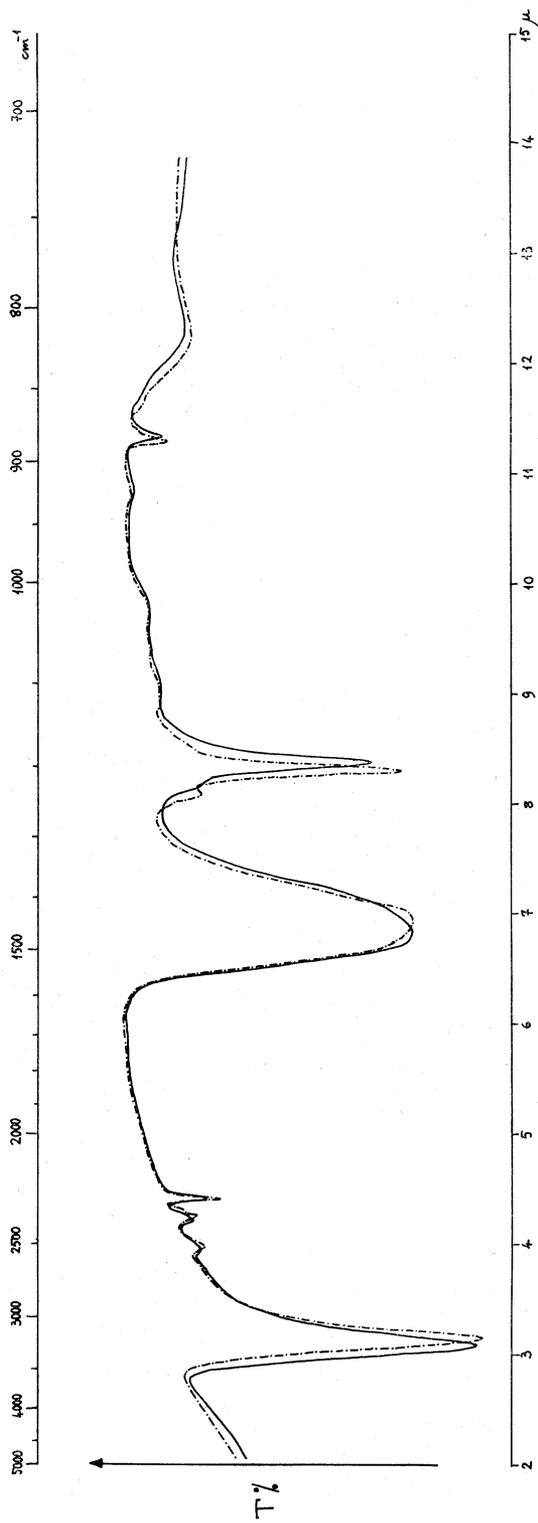
In questa Nota verranno considerate le tecniche sperimentali relative alla preparazione di strati sottili policristallini di acido ortoborico e verranno studiate le modificazioni che i loro spettri u.r. presentano, qualora lo strato venga sottoposto ad una variazione di temperatura (da 30° C a -196° C).

Sotto tale aspetto questo lavoro è di completamento alla ricerca precedentemente pubblicata in cui si esaminavano le modificazioni spettroscopiche dello strato a temperatura superiore a quella ambiente [4].

PARTE SPERIMENTALE. — Per la preparazione dello strato sottile di acido ortoborico viene perfezionata la tecnica sperimentale precedentemente descritta [3]. Strati sottili policristallini venivano ottenuti per deposizione su disco di salgemma, da sospensione in *n*-esano, di polveri policristalline di acido ortoborico. Per la preparazione di uno strato, il cui spettro u.r. fosse caratterizzato da una buona trasparenza alle più alte frequenze e da un tra-

(*) 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 14 dicembre 1968.

Fig. 1. - Spettro u.r. di H_3BO_3 :

I, a — strato sottile policristallino a $30^\circ C$;
I, b - - - - - strato sottile policristallino a $-196^\circ C$.

scurabile effetto Christiansen, si rendeva però necessario, non solo sottoporre il campione di partenza ad una prolungata macinazione meccanica, ma specialmente una certa cura nella deposizione dello strato stesso.

Si era notato che quest'ultima operazione diviene meno essenziale, al fine dell'ottenimento di un buon strato, qualora si sottoponga il campione, preparato per deposizione da *n*-esano, a riscaldamento sotto vuoto, sino ad ottenere lo spettro u.r. dell'anidride borica vetrosa, e lo si lasci successivamente reidratate all'aria lentamente.

In fig. 1,*a* viene riportato lo spettro u.r., tra 2 e 14 μ , di uno strato sottile policristallino di acido ortoborico, ottenuto secondo questa nuova tecnica e registrato a circa 30° C.

In fig. 1,*b* viene invece riportato lo spettro u.r., tra 2 e 14 μ , dello stesso campione mantenuto alla temperatura di -196° C.

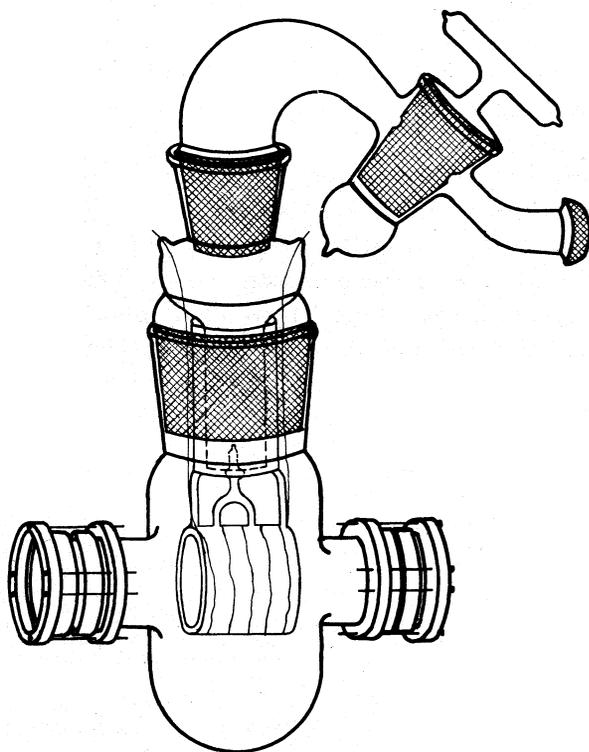


Fig. 2.

In fig. 2 viene riportata la cella di misura usata per le operazioni di disidratazione e successiva idratazione del campione. La cella è costruita in vetro Pyrex e contiene all'interno un fornello elettrico; è quindi possibile seguire direttamente, dall'andamento degli spettri u.r., il processo di disidratazione sotto vuoto sino a B_2O_3 e la successiva fase di idratazione all'aria.

La cella usata per la registrazione degli spettri del campione mantenuto a bassa temperatura è stata descritta in una precedente Nota [2].

Gli spettri u.r. sono stati registrati con uno spettrografo a doppio raggio Leitz, con ottica in salgemma ⁽¹⁾.

DISCUSSIONE. - Gli spettri u.r. dell'acido borico cristallino, che sono stati riportati in letteratura [5, 6, 7, 8, 9], sono stati quasi tutti ottenuti da campioni policristallini e le tecniche di preparazione usate sono quelle tradizionali della spettroscopia u.r. dei solidi (emulsioni in Nujol ed in esaclorobutadiene, disco di KBr).

In questo caso però, volendosi esaminare le modificazioni strutturali dello strato sottile causate da una variazione della temperatura, la presenza del mezzo disperdente (nujol, esaclorobutadiene, KBr, ecc.) può perturbare notevolmente il sistema e comportare delle modificazioni non attribuibili al solo effetto di temperatura.

D'altronde non è utilizzabile per l'acido ortoborico la tecnica di sublimazione, che ha permesso di ottenere strati sottili ed omogenei nel caso di As_4O_6 [1] e Sb_4O_6 [2], in quanto, come è noto, l'acido ortoborico si disidrata facilmente se riscaldato.

Hornig e Plumb [10] hanno preparato strati sottili di acido ortoborico spruzzando una soluzione (90 % di alcool etilico e 10 % di acqua) dell'acido stesso su un disco di CaF_2 o $AgCl$ scaldato a $180^\circ C$ e sottoponendo il campione così ottenuto ad evaporazione sotto vuoto. Questa originale tecnica ha dato buoni risultati, ma, come hanno fatto osservare gli stessi Autori, gli spettri u.r. degli strati così ottenuti non coincidono perfettamente con quelli ottenuti da emulsioni in Nujol o da dischi di KBr di acido ortoborico e tali differenze sono state attribuite alla probabile presenza nello strato di specie parzialmente disidratate originatesi durante il processo di riscaldamento del campione.

Con la tecnica di preparazione, che viene proposta in questa Nota, si è cercato di ovviare a questi inconvenienti; essa permette di ottenere con una certa facilità, seguendo, direttamente dagli spettri u.r., l'andamento delle varie fasi di preparazione del campione, strati sottili di acido ortoborico policristallino di buona trasparenza, permettendo quindi di svincolarsi dall'uso di mezzi disperdenti (nujol, KBr ecc.).

Per quanto riguarda i risultati spettroscopici u.r., confrontando gli spettri di acido borico policristallino, ottenuti a $30^\circ C$ (fig. 1,a), con quelli che si ottengono per raffreddamento del campione a $-196^\circ C$ (fig. 1,b), si osserva un aumento della intensità delle bande ed, in generale, un profilo più netto delle stesse. Per alcune poi si registra un apprezzabile spostamento nella frequenza-numero d'onda - del massimo di assorbimento.

(1) Limitatamente alla zona dello spettro compresa fra 2 e 5μ gli spettri u.r. sono stati anche registrati con uno spettrografo Infrascan della Hilger e Watts.

In particolare le modificazioni spettrali delle bande di assorbimento, riferibili a frequenze di gruppo [11, 12], sono riportate in Tabella I.

TABELLA I.

Principali assorbimenti u.r. di H₃BO₃ a 30° C e — 196° C (cm⁻¹).

30°		— 196°
3200 <i>ff, l</i>	ν OH (E')	3170 <i>ff</i>
1455 <i>ff, l</i>	ν BO (E')	1434 <i>ff, l</i>
1195 <i>f</i>	δ BOH (E')	1206 <i>f</i>
884 <i>d</i>	δ BOH (A')	886 <i>m</i>
820 <i>m, l</i>	γ BOH (A'')	825 <i>m, l</i>

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *l* = larga.

Più precisamente, il massimo della banda riferibile alla oscillazione di allungamento del legame O—H si sposta da 3200 cm⁻¹ a 3170 cm⁻¹ e quello della banda dovuta alla oscillazione di deformazione angolare B—O—H da 1195 cm⁻¹ a 1206 cm⁻¹. Il massimo della banda di assorbimento propria delle oscillazioni di allungamento dei legami B—O si sposta, per effetto della temperatura, verso più bassi numeri d'onda; tale spostamento però, data l'intensità dell'assorbimento e l'allargamento che il profilo della banda presenta, non è calcolabile con precisione, ma è comunque possibile fissare il Δν in ~ 20 cm⁻¹. Per le bande riferibili alla oscillazione di deformazione angolare totalsimmetrica B—O—H ed a quella di torsione del legame O—H si hanno infine minimi spostamenti (rispettivamente di 2 e 5 numeri d'onda).

L'interpretazione di queste modificazioni spettrali non è, a prima vista facile, ma in generale i mutamenti che si osservano negli spettri u.r. di materiali solidi sottoposti ad un abbassamento di temperatura — mutamenti che non sono da ricollegare con quelli, più noti, che si possono osservare negli spettri u.r. di una sostanza nei suoi diversi stati di aggregazione — si possono suddividere in due classi: cambiamenti nell'intensità e nell'ampiezza delle bande e cambiamenti nell'intensità e posizione delle stesse.

Nel primo caso, in cui si considerano variazioni di intensità ed ampiezza delle bande u.r., ma non variazioni di posizione, sono state sperimentalmente osservate [13] relazioni semiempiriche fra ampiezza delle bande e temperatura assoluta, ma il significato teorico di tali relazioni non è ancora sufficientemente noto.

Del secondo caso, che concerne le variazioni delle posizioni delle bande con la temperatura, sono noti [13] alcuni casi (ad esempio *o*-cianfenolo,

vanilina, alcool cetilico), che sono spiegati o sulla base di equilibri fra configurazioni cis-trans (caso dei fenoli) o di polimorfismo (caso dell'alcool).

Sono note in letteratura [14] anche considerevoli variazioni nella intensità e posizione delle bande u.r. per innalzamento della temperatura di sistemi caratterizzati da legami a idrogeno (alcool benzilico) e tali cambiamenti sono stati interpretati come dovuti a spostamenti di equilibri tra forme monomere e polimere del sistema al variare della temperatura.

Nel caso dell'acido ortoborico le modificazioni di intensità e posizione delle bande, osservate sperimentalmente, non sono interpretabili sulla base degli esempi sopra riportati e quindi occorre ricercare una più adeguata spiegazione del fenomeno.

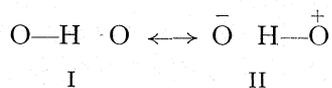
Misure di diffrazione neutronica [15] hanno messo in evidenza la possibilità di inversione della polarizzazione dei legami a idrogeno.



in sostanze ferroelettriche a bassa temperatura, attraverso il movimento dell'atomo di idrogeno fra i due di ossigeno.

Inoltre, nel caso della glicina [16], gli spettri u.r. hanno messo in evidenza un netto spostamento della frequenza torsionale del gruppo NH_3 , passando da temperatura ambiente a quella dell'azoto liquido, e tale spostamento è stato spiegato sulla base di un aumento della forza del legame a idrogeno $\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Pertanto se si avanza l'ipotesi che, anche nel caso dell'acido ortoborico, la diminuzione della temperatura comporti delle perturbazioni del legame a idrogeno nel senso sopra detto, si possono visualizzare tali perturbazioni per mezzo della risonanza fra due principali forme di legame a idrogeno - di non legame I e di trasferimento di carica II - ,



ammettendo che al diminuire della temperatura aumenti il contributo della struttura II. Ciò potrebbe qualitativamente spiegare la diminuzione della frequenza di oscillazione di allungamento del legame $\text{O}-\text{H}$ - che risulta indebolito - e l'aumento delle frequenze di oscillazione di deformazione $\text{B}-\text{O}-\text{H}$ nel piano e fuori del piano (fig. 1), a causa di una maggiore interazione dell'idrogeno con entrambi gli ossigeni.

Meno evidente risulta la spiegazione della diminuzione della frequenza dell'oscillazione dei legami $\text{B}-\text{O}$ in quanto in questo caso agiscono sul cambiamento della frequenza due ordini di effetti: quello elettronico e quello dovuto all'accoppiamento meccanico.

Concludendo le differenze negli spettri u.r. di uno strato sottile di acido ortoborico policristallino a diversa temperatura mostrerebbero che, a bassa temperatura, viene perturbata la forza del legame a idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Tale indicazione può acquistare valore applicativo qualora si prendano in esame anche le eventuali modificazioni di quelle proprietà – quali ad esempio l'attività catalitica –, che sono in un certo modo riferibili alla particolare struttura di legame a idrogeno, e che possono originarsi sottoponendo il materiale studiato a cambiamenti di temperatura.

Si ringrazia vivamente il prof. G. B. Bonino, Direttore del Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R., per i preziosi consigli, suggerimenti e discussioni relativi a questa ricerca.

Si ringrazia il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna, dove è stata eseguita una parte delle ricerche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *44*, 397 (1968).
- [2] C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *45*, 000 (1968).
- [3] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA-MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *44*, 98 (1968).
- [4] A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI e M. A. BERTOLUZZA-MORELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *44*, 140 (1968).
- [5] F. A. MILLER e C. H. WILKINS, « Anal. Chem. », *24*, 1253 (1952).
- [6] D. E. BETHEL e N. SHEPPARD, « Trans. Faraday Soc. », *51*, 9 (1955).
- [7] R. R. SERVOSS e H. M. CLARK, « J. Chem. Phys. », *26*, 1176 (1957).
- [8] J. GOUBEAU e D. HUMMEL, « Zt. f. Phys. Chem. », *20*, 5, 15-33 (1959).
- [9] J. L. PARSONS e M. E. MILBERG, « J. Am. Ceram. Soc. », *43*, 326 (1960).
- [10] D. F. HORNIG e R. C. PLUMB, « J. Chem. Phys. », *26*, 637 (1957).
- [11] PISTORIUS C. W. F. T., « J. Chem. Phys. », *31*, 1452 (1959).
- [12] L. A. KRISTIANSEN, R. W. MOONEY, S. J. CYVIN e J. BRUNUOL, « Acta Chem. Scand. », *19*, 1749 (1965).
- [13] M. S. C. FLETT, VIII Europ. Cong. Molec. Spectroscopy, Bologna 1958, pag. 703 vol. 1962.
- [14] N. D. COGGESHALL e E. L. SAIER, « J. Am. Chem. Soc. », *73*, 5414 (1951).
- [15] W. C. HAMILTON, J. A. IBERS, « Hydrogen Bonding in Solids », W. A. Benjamin, Inc. N.Y. 1968.
- [16] R. K. KHANNA, M. HORAK e E. R. LIPPINCOTT, « Spect. Acta », *22*, 1759 (1966).