
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, BENITO RIGHETTI, STEFANO
SCHIAVINA

Ricerche sui vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 53 (1972), n.5, p. 421–432.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_53_5_421_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Ricerche sui vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), BENITO RIGHETTI (**), e STEFANO SCHIAVINA (***), presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — U.r. and Raman spectra of glasses of composition $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 3, 4, 5, 6$ e 9) are reported.

By comparison with known crystalline structure of borate and polyborate u.r. spectra, it is possible to reveal a gradual boron transformation from trigonal to tetrahedral coordination, when the Na_2O percentage in glass composition rises. The Raman spectra too support this behaviour, moreover we may characterize the presence of $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$ rings in the glass structure by a typical band near 800 cm^{-1} .

Heating the materials above 300°C we obtain the gradual transformation from glass to analogous crystalline compound: this is shown by u.r. spectra.

In un programma di ricerche vibrazionali riguardanti lo stato vetroso, e a proseguimento di una precedente indagine sui vetri di composizione $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ [1], vengono esaminati in questo lavoro, per via spettroscopica Raman Laser e u.r., i vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, a temperatura ambiente e dopo riscaldamento in un ampio intervallo di temperatura (fino a 600°C).

La struttura di questi vetri non era ancora ben definita in letteratura, dove si riscontrano risultati diversi, e spesso contraddittori, a seconda del metodo di indagine strutturale usato (raggi X, NMR, ecc.); in particolare non risultano descritti gli spettri Raman Laser e scarse e frammentarie sono anche le misure di spettrometria ultrarossa, tutte riguardanti i vetri alla temperatura ambiente. Inoltre, l'aspetto più caratteristico della struttura dei vetri in esame, da cui derivano le proprietà chimico-fisiche-applicative, riguarda il numero di coordinazione (3 o 4) e il tipo di coordinazione (trigonale o tetraedrico) presentata dal boro con l'ossigeno. Infatti, contrariamente a quanto succede per i vetri dell'analogo sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ in cui l'ossigeno introdotto dall'ossido Na_2O apre i legami a ponte $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ tra gli atomi

(*) Ricercatore Capo del Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, CNR, Genova.

(**) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia, CNR, Bologna.

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

(****) Nella seduta dell'11 novembre 1972.

di silicio senza modificare il numero di coordinazione, nei vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ l'ossigeno dell'ossido si può coordinare con gli atomi di boro, modificandone così della coordinazione il numero e il tipo.

PARTE SPERIMENTALE

Vetri di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$ con $x = 2, 3, 4, 5, 6$ e 9 sono stati ottenuti secondo le indicazioni della letteratura [2], cioè mescolando piccole quantità ben macinate di NaHCO_3 e H_3BO_3 nei rapporti richiesti di volta in volta, fondendo le miscele in crogiuolo di platino alla temperatura di circa 1000°C e raffreddando velocemente la massa fusa.

Sui vetri, conservati non macinati in essicatore, è stata eseguita l'analisi chimica, seguendo un metodo descritto in letteratura [3]: l'analisi chimica confermava la composizione assegnata.

Per quanto riguarda gli spettri u.r., essi sono stati ottenuti con uno spettrometro Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma tra 2 e 15μ , utilizzando una tecnica già messa a punto nella rilevazione degli spettri u.r. di vetri di composizione $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [1]. Essa consiste nel comprimere uno strato sottile del vetro finemente suddiviso fra due dischi di KBr in modo da poter registrare, dopo riscaldamento a temperature poco superiori a quella ambiente, gli spettri dei vetri anidri. Infatti alcuni vetri fra quelli più ricchi in B_2O_3 si idratano durante la macinazione del campione anche se si ha cura di evitare un prolungato contatto con l'umidità atmosferica. Inoltre, questa tecnica evita che il campione sottoposto a trattamento termico nell'intervallo di temperatura fra quella ambiente e i 600°C si idrati all'aria durante la registrazione dello spettro.

Gli spettri Raman sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro Cary modello 81 con sorgente Laser ad ione Ar^+ ; particolarmente difficoltoso è stato ottenere buoni spettri Raman e ciò ha richiesto una paziente ricerca delle condizioni più opportune. In genere, buoni spettri Raman sono stati ottenuti utilizzando la riga eccitatrice 5145 \AA , una potenza e amplificazione media, e, per quanto riguarda le dimensioni del campione, usando pezzi di vetro di forma allungata ($\sim 1 \text{ cm}$) e di piccolo spessore ($\sim 0,2 \text{ cm}$).

DISCUSSIONE

L'indagine vibrazionale dei vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ è stata estesa ai vetri che vanno dalla composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ alla composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, in quanto precedenti indagini roentgenografiche [4] hanno dimostrato come soltanto in questo intervallo di composizione si ottengono specie vetrose.

Di alcuni di questi vetri sono note, in letteratura, l'indagine roentgenografica [4], l'indagine vibrazionale u.r. per assorbimento e riflessione [5-7]

(entrambe a temperatura ambiente) e quella di risonanza nucleare magnetica [2, 8]. Poichè i risultati di tali indagini sono diversi e, in alcuni casi contraddittori, acquista un particolare significato la indagine vibrazionale Raman Laser, che viene qui eseguita per la prima volta, e lo studio spettrometrico u.r. completo comprendente anche le misure eseguite sui vetri dopo trattamento termico.

Sulla base dei raggi X, J. Biscoe e B. E. Warren [4] proposero un cambiamento del numero di coordinazione (da 3 a 4) di alcuni atomi di boro all'aumentare della percentuale dell'ossido alcalino nella composizione del vetro e in tal modo cercarono di spiegare l'anomalia [9] presentata dal coefficiente di espansione termica di questi vetri. Essi supposero che fino ad una certa percentuale ($\sim 16\%$ in moli) la quantità di Na₂O va a modificare la coordinazione del boro, e solo oltre questa percentuale l'ossigeno portato dall'ossido viene regolarmente utilizzato nella apertura dei ponti a ossigeno B—O—B. Rimaneva inspiegabile la ragione per cui il cambiamento del numero di coordinazione dovesse cessare in corrispondenza di un determinato valore della percentuale di Na₂O, ma indipendentemente da ciò il modello di J. Biscoe e B. E. Warren fu universalmente accettato pur subendo qualche critica [10, 11].

Le più forti obiezioni al modello furono però portate in tempi più recenti e per opera di K. Grjotheim, J. Krogh-Moe e O. Borgen [12], i quali criticarono l'inadeguatezza del metodo usato nella elaborazione dei dati diffrattometrici intesa a stabilire il numero di coordinazione del boro. Secondo questi ultimi Autori la struttura di B₂O₃ vetrosa consiste di due tipi di tetraedri BO₄ distorti e, l'aggiunta di Na₂O comporta la eliminazione di uno dei due (il più distorto) con trasformazione del numero di coordinazione da 4 a 3.

Anche questa ipotesi risulta attualmente insoddisfacente in quanto basata su un modello di struttura di B₂O₃ che è in disaccordo con le recenti conoscenze [13].

Il modello strutturale dei vetri del sistema Na₂O—B₂O₃ che trova a tutto oggi la maggiore attendibilità è quello basato su studi di risonanza nucleare magnetica, permettendo questo metodo di indagine strutturale di poter distinguere il boro coordinato trigonalmente da quello coordinato tetraedricamente. Sulla scorta dei risultati di risonanza nucleare magnetica relativi a borati e poliborati di struttura nota, P. J. Bray e I. O'Keefe [8] riuscirono a stabilire — come mostra la fig. 1 — una relazione fra la frazione N₄ di atomi di boro tetracoordinati e la percentuale x di moli dell'ossido alcalino (1). Contrariamente al modello precedente di J. Biscoe e B. E. Warren, il modello dedotto dalla risonanza nucleare magnetica prevede un continuo incremento della frazione di atomi di boro tetracoordinati al crescere della percentuale dell'ossido alcalino.

(1) Un'analoga relazione è stata dedotta, sempre in base a misure di risonanza nucleare magnetica, anche per i vetri del sistema K₂O—B₂O₃.

Per quanto riguarda infine le misure di spettrometria u.r. si conosce in letteratura una indagine sui vetri di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [6], i cui risultati si accordano sostanzialmente con i nostri, e una più estesa indagine di S. Anderson *et al.* che si differenzia dalla nostra specie per i vetri più ricchi in B_2O_3 ⁽²⁾ [5]. Una buona corrispondenza sussiste invece tra gli spettri da noi ottenuti e quelli riportati per riflessione da P. E. Jellyman e J. P. Procter [7], i quali però attribuiscono l'assorbimento fra 1350 e 1400 cm^{-1} a vibrazioni del gruppo $\left[\text{B}-\text{O}-\text{B} \right]$, contenente un atomo di boro tetraedrico, e ciò con l'intento di appoggiare il modello

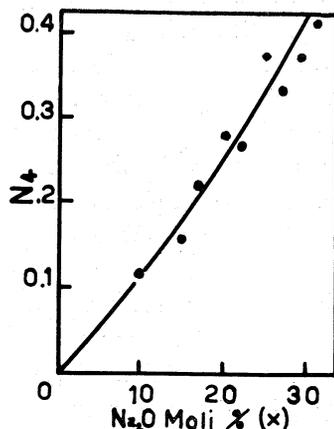


Fig. 1. - Frazione di atomi di boro tetraordinato (N_4) in funzione della percentuale in moli di Na_2O (\times).

strutturale di J. Biscoe e B. E. Warren. Questa attribuzione non si accorda però con le attuali conoscenze spettroscopiche vibrazionali sui borati e poliborati cristallini a struttura nota [18, 22, 1], da cui deve procedere la discussione degli spettri u.r. dei vetri in esame. Pur essendo il problema vibrazionale di una sostanza vetrosa molto più complesso di quello di una sostanza cristallina, in molti casi sussiste una stretta somiglianza fra gli spettri u.r. delle fasi cristallina e vetrosa, tanto che è possibile assegnare alcuni dei parametri strutturali del vetro, come ad esempio la simmetria e la coordinazione nell'immediato intorno di certi atomi.

In un materiale cristallino formato da N celle unitarie, ciascuna delle quali contenente n atomi, $3nN$ sono le vibrazioni normali che possono essere scritte nei termini di N $3n \times 3n$ matrici, i cui autovalori e autovettori sono calcolabili. Queste N matrici sono identiche salvo per il valore del vettore d'onda. Al contrario, in un materiale vetroso avente lo stesso numero di atomi

(2) Riteniamo che queste differenze siano attribuibili principalmente al fatto che i vetri più ricchi di B_2O_3 si idratano facilmente all'aria durante la preparazione del campione per la determinazione spettrometrica, se non vengono adottate delle particolari precauzioni: gli spettri u.r. dei campioni con più alta percentuale di B_2O_3 riportati dagli Autori sopracitati contengono infatti le bande di assorbimento dei corrispondenti borati (o poliborati) cristallini idratati.

occorre risolvere tutte le $3nN \times 3nN$ matrici; fino ad ora non sono stati affrontati metodi teorici validi a risolvere il problema, a meno che non si consideri N un numero piccolo.

Se il materiale risulta però costituito da unità poliatomiche, caratterizzate da legami intramolecolari più forti e da legami intermolecolari più deboli (come è il caso dei cristalli molecolari o dei cristalli ionici costituiti da ioni poliatomici) si possono allora suddividere le $3nN$ vibrazioni normali previste nel caso cristallino in vibrazioni reticolari e vibrazioni interne, essendo le prime distribuite sull'intero reticolo e le seconde sulle entità poliatomiche.

Le maggiori differenze fra le vibrazioni di un materiale cristallino e quelle di un materiale vetroso sono prevedibili nelle vibrazioni reticolari, data la diversa struttura dei due sistemi, periodica e ordinata la prima, aperiodica e disordinata la seconda. Per quanto riguarda le vibrazioni interne, quelle riferibili ad oscillazioni localizzate su gruppi costituiti dalla prima sfera di coordinazione di determinati atomi possono risultare sostanzialmente coincidenti per il materiale vetroso e cristallino, mentre le altre, che possiedono un minor carattere di gruppo, oppure sono riferibili a gruppi caratterizzati da una certa distribuzione dei parametri strutturali tipica nei materiali vetrosi, possono risultare alquanto diverse passando dallo stato cristallino a quello vetroso.

Questa supposizione ha trovato recentemente una conferma in un lavoro di P. H. Gaskell [14] riguardante alcuni calcoli di coordinate normali su modelli rappresentanti la silice vetroso e alcuni silicati vetrosi a catena lineare.

Procedendo da queste considerazioni si cercherà di operare ora una classificazione sulla struttura dei vetri in esame discutendo i loro spettri vibrazionali (u.r. e Raman) in confronto con gli spettri di borati e poliborati a struttura nota, cioè considerando quelle oscillazioni di gruppo che mantengono una certa individualità nello stato cristallino e in quello vetroso.

Fra queste oscillazioni vi sono quelle riferibili all'allungamento dei legami B—O in borati e poliborati caratterizzati da atomi di boro con coordinazione tetraedrica, trigonale e mista. Sotto questo riguardo vengono riportati in Tabella I gli spettri u.r. di una serie di borati e poliborati a struttura nota, caratterizzati da una diversa coordinazione boro-ossigeno, assieme alle assegnazioni vibrazionali note in letteratura.

Si può allora osservare che bande molto intense, attribuibili ad oscillazioni di valenza, sono presenti negli spettri u.r. fra 800 e 1100 cm^{-1} delle specie contenenti soltanto atomi di boro con coordinazione tetraedrica. Viceversa, bande molto intense fra 1100 e $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ compaiono negli spettri delle specie contenenti soltanto atomi di boro con coordinazione trigonale. Entrambi i due insiemi di bande si riscontrano infine negli spettri delle specie caratterizzate dai due tipi di coordinazione. Inoltre, le vibrazioni di valenza di un generico gruppo BO_n cadono generalmente a numeri d'onda più alti (ma sempre entro l'intervallo previsto) se il gruppo partecipa ad una struttura condensata, mentre la larghezza delle bande aumenta considerevolmente.

Nel caso dello stato vetroso, poi, deve essere considerato anche l'effetto di un ulteriore allargamento delle bande, dovuto alla distribuzione dei parametri strutturali nell'intorno di un gruppo prefissato, e la comparsa di nuovi assorbimenti dovuti a vibrazioni che sono rese attive in seguito all'asimmetria dell'involuppo attorno ai gruppi strutturali (ad esempio BO₃ o BO₄).

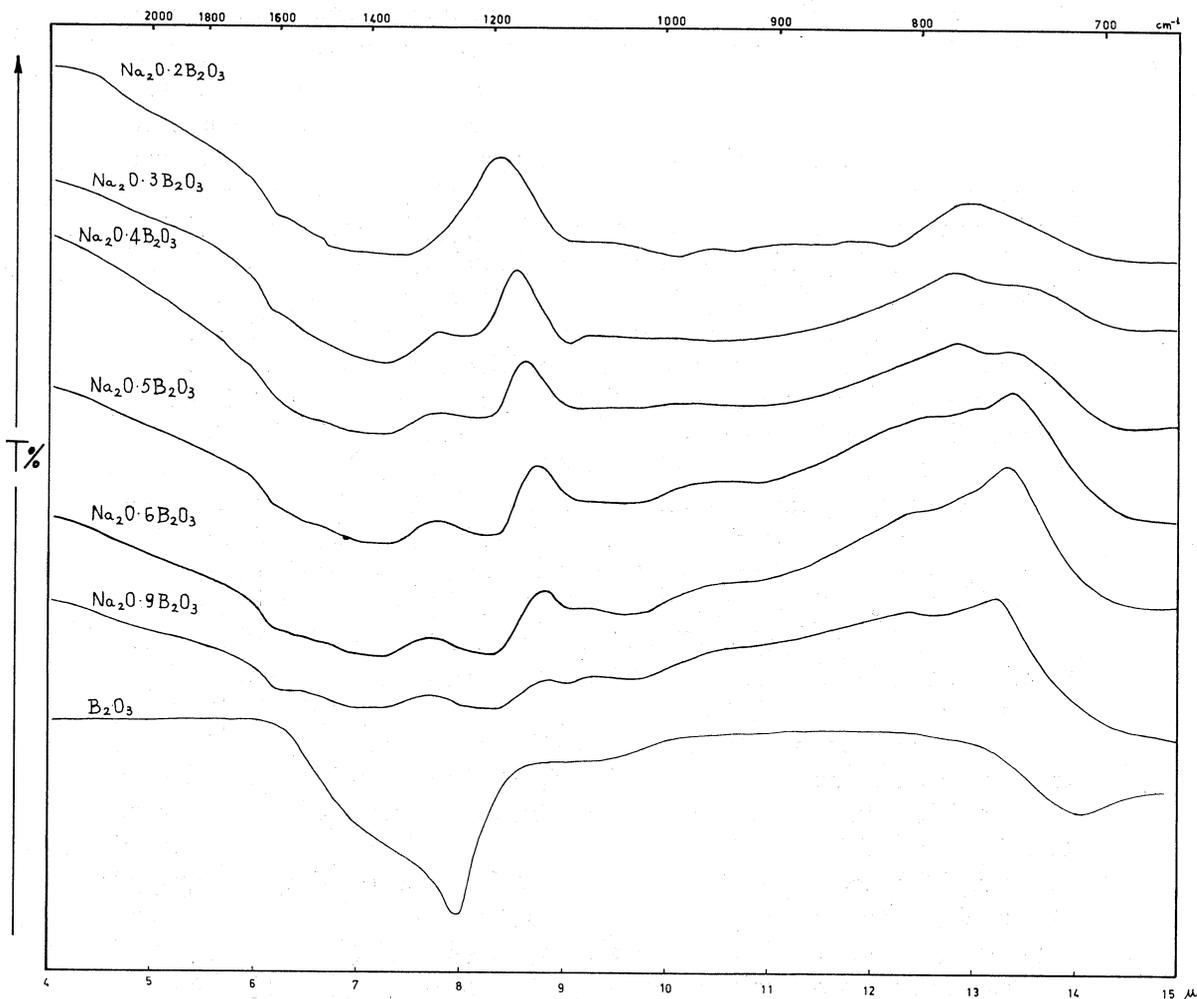


Fig. 2. - Spettri u.r. di vetri di composizione Na₂O · x B₂O₃.

Prendendo ora in esame gli spettri u.r. dei vetri di composizione Na₂O · x B₂O₃ (con $x = 2, 3, 4, 5, 6, 9$) (fig. 2), si può osservare come al crescere della percentuale in Na₂O aumenti progressivamente l'assorbimento fra 800 e 1100 cm⁻¹, mentre diminuisce progressivamente quella fra 1100 e ~1500 cm⁻¹: interessante è, a questo riguardo, il comportamento spettroscopico di B₂O₃ vetroso, materiale supposto formato da atomi di boro coordinati trigonalmente. Ciò sta a significare, in accordo con i risultati di risonanza

nucleare magnetica, un progressivo aumento del numero di atomi di boro con coordinazione tetraedrica (assorbimento fra 800 e 1100 cm^{-1}) e una contemporanea diminuzione del numero di quelli coordinati trigonalmente (assorbimento fra 1100 e $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) al crescere della percentuale dell'ossido nella composizione chimica del vetro.

Gli spettri u.r. dei vetri in esame evidenziano inoltre un altro interessante comportamento consistente nel fatto che al diminuire della percentuale in Na_2O (cioè procedendo dal vetro di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ verso B_2O_3 puro) si osserva l'intensificarsi di due larghi assorbimenti, rispettivamente fra 1250-1200 cm^{-1} e a circa 700 cm^{-1} . Il primo di essi è tipico delle vibrazioni antisimmetriche di valenza di gruppi in cui il boro è coordinato trigonalmente con l'ossigeno, mentre il secondo è attribuibile ad una vibrazione (probabilmente la deformazione fuori del piano) degli stessi gruppi. Il fatto poi che entrambi questi assorbimenti siano tipici dello spettro u.r. di B_2O_3 vetroso, fa avanzare l'ipotesi che gruppi strutturali analoghi a quelli presenti in B_2O_3 vetroso siano anche presenti nei vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ in frazione via via decrescente all'aumentare della percentuale di Na_2O .

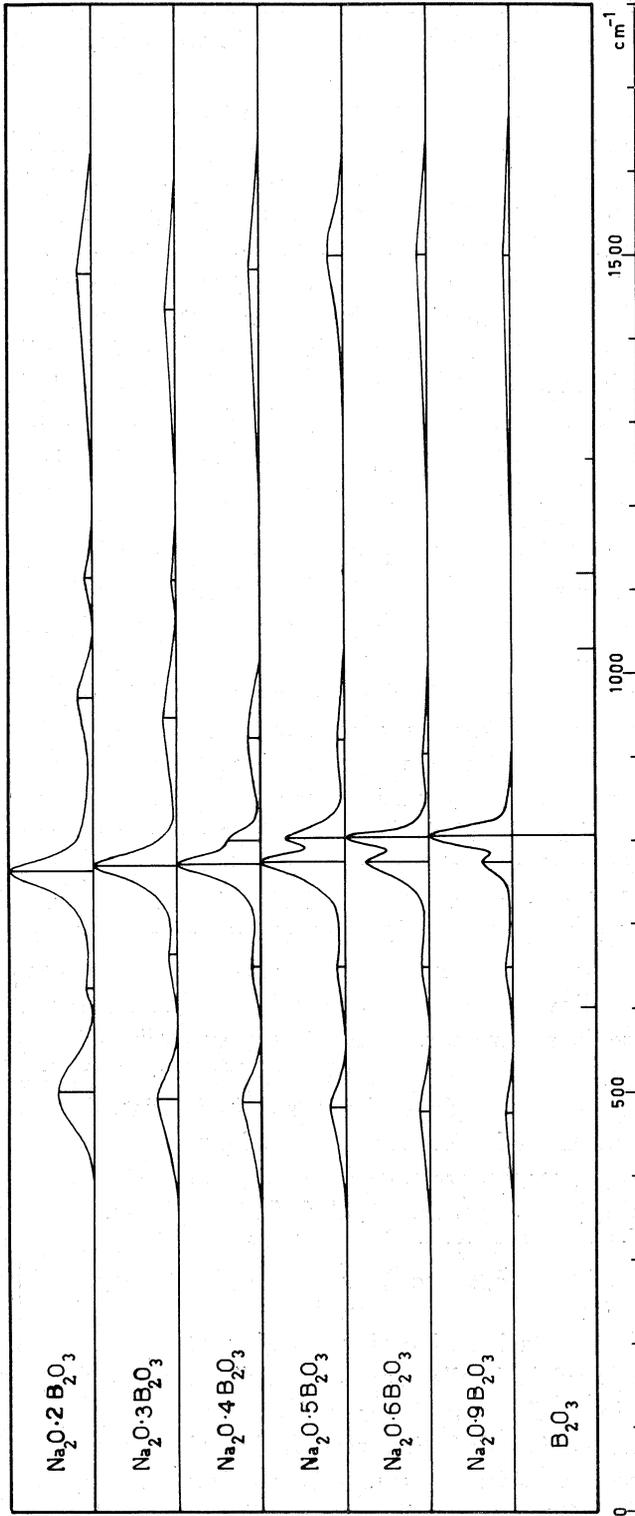
Confermerebbe questa ipotesi il comportamento degli spettri Raman dei vetri in esame fra 700 e 800 cm^{-1} , dove compaiono una o due bande, rispettivamente a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, e fra 774-765 cm^{-1} (fig. 3).

In letteratura è noto uno studio Raman su alcuni dei vetri in esame [15]; sono anche stati studiati gli spettri Raman di B_2O_3 cristallino [16] e vetroso [16], e quelli dei metaborati alcalini cristallini $\text{X}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ che contengono l'anello $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$ [17], gli spettri Raman di $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ cristallino e vetroso [16] e gli spettri Raman di alcuni « borati » di litio ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $5\text{Li}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) sotto forma di sali fusi fra 700 e 900°C [18].

La banda Raman che compare a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ in alcuni spettri di fig. 3 trova riscontro in una banda che cade agli stessi numeri d'onda negli spettri Raman di B_2O_3 vetroso e di $\text{X}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, e che è stata attribuita alla vibrazione totalsimmetrica dei legami B—O interni all'anello $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$. Alcune indagini strutturali forniscono una forte evidenza sulla presenza di questo gruppo strutturale anche in B_2O_3 vetroso, che sembra essere costituito da una struttura contenente un'alta percentuale di anelli $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$ condensati in un insieme tridimensionale e ordinato solo a corto raggio [13].

L'altra banda, invece, che compare in alcuni spettri Raman di fig. 3 fra 774 e 765 cm^{-1} trova riscontro nell'intensa banda presente a 760 cm^{-1} nello spettro Raman del composto $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ cristallino e vetroso. Poichè questo composto presenta una struttura polimerica costituita da anelli condensati contenenti atomi di boro coordinati sia trigonalmente, sia tetraedricamente [19], la comparsa di un'unica banda a 764 cm^{-1} nello spettro Raman del vetro di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (fig. 3) non permette di operare una distinzione per via spettrometrica Raman fra i due tipi di coordinazione del boro.

A conferma di ciò si può osservare come il vetro di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ presenti un'unica banda a 771 cm^{-1} , mentre il composto cristallino

Fig. 3. — Spettri Raman di vetri di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$.

analogo $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ possiede una struttura polimerica costituita da anelli condensati contenenti sia atomi di boro coordinati trigonalmente, sia atomi di boro coordinati tetraedricamente [20].

L'andamento degli spettri Raman di fig. 3 fra 700 e 800 cm^{-1} porterebbe quindi a prospettare una graduale scomparsa, al crescere della percentuale di Na_2O , degli anelli $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$ caratteristici della struttura di B_2O_3 vetroso, contenenti soltanto atomi di boro coordinato trigonalmente, e la contemporanea formazione di strutture ad anelli condensati, contenenti atomi di boro coordinati sia trigonalmente, sia tetraedricamente. Questa ipotesi trova una conferma in una recente indagine sulla struttura del composto $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ [21], che risulta costituita prevalentemente da anelli $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$.

L'indagine Raman dei vetri in esame conferma, e nello stesso tempo completa, i risultati di quella ultrarossa. Inoltre fornisce una spiegazione semplice al comportamento che alcuni di questi vetri presentano in R.N.M., dove compaiono tre picchi di non facile attribuzione [8]. Essi potrebbero essere attribuiti rispettivamente al boro (^{11}B) coordinato trigonalmente entro gli anelli $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$, e al boro in anelli analoghi contenenti però anche atomi di boro coordinati tetraedricamente; l'andamento in intensità di questi picchi di risonanza nucleare magnetica si accorderebbe con l'andamento delle intensità delle bande Raman.

Infine, per quanto riguarda il comportamento dei vetri dopo riscaldamento a diverse temperature fra quella ambiente e i 600°C, si accennerà in particolare al caso del vetro di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Non si osserva alcuna variazione fra gli spettri u.r. dei campioni a temperatura ambiente e quelli riscaldati fino a 300°C per un tempo di 18 ore. Qualche variazione si incomincia a notare invece negli spettri u.r. dei campioni riscaldati a temperature superiori, ed essa diventa più marcata all'aumentare sia della temperatura di riscaldamento, sia del tempo di riscaldamento. Le modificazioni che si osservano tendono verso lo spettro della forma cristallina di composizione analoga a quella del vetro in esame: più in particolare lo spettro u.r. della forma cristallina è quello del vetro dopo riscaldamento per 18 ore a 600°C coincidono sostanzialmente fra loro.

Si conferma così una graduale devetrificazioni (cristallizzazione) del vetro in esame, dipendente dalla temperatura e dal tempo di riscaldamento. Ma ciò che è più importante far osservare è come questo comportamento confermi l'ipotesi, in precedenza avanzata da altri Autori [6], che il vetro possieda una struttura ordinata a corto raggio caratterizzata però dagli stessi motivi strutturali (gruppi BO_3 , BO_4 , ecc.) presenti nella struttura del cristallo.

Concludendo, questa indagine vibrazionale u.r. e Raman Laser porta un contributo nuovo e originale alla conoscenza della struttura dei vetri in esame, venendo a chiarire, nello stesso tempo, alcune contraddizioni che emergono dallo studio comparativo delle indagini di Autori precedenti. L'interpretazione degli spettri u.r. evidenzia come B_2O_3 possieda una struttura contenente atomi di boro coordinati trigonalmente con l'ossigeno. L'aggiunta di Na_2O

al vetro comporta la formazione di atomi di boro coordinati tetraedricamente e il loro numero aumenta progressivamente al crescere della percentuale dell'ossido nella composizione chimica dei vetri.

L'interpretazione degli spettri Raman suggerisce l'ipotesi che B₂O₃ vetroso contenga un'alta percentuale di anelli B₃O₃(O⁻)₃, che sono presenti anche nei vetri a minor contenuto di Na₂O e che scompaiono gradualmente al crescere della percentuale di Na₂O nei vetri.

Queste conclusioni, che si accordano con i risultati di recenti indagini di RNM sui vetri in esame, portano una chiarificazione sul problema della loro struttura, risultando diversi e contraddittori in letteratura non solo i risultati ottenuti con metodi diversi d'indagine strutturale, ma anche con lo stesso metodo.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per gli utili consigli e suggerimenti e il prof. G. Semerano per l'interesse mostrato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e R. SIMONI, «Annali Chimica», 62, 150 (1972).
- [2] A. H. SILVER e P. J. SILVER, «J. Chem. Phys.», 29, 984 (1958).
- [3] T. MILMAN e R. BOUAZIZ, «Ann. Chim.», 311 (1968).
- [4] J. BISCOE e B. E. WARREN, «J. Am. Ceram. Soc.», 21, 287 (1938).
- [5] S. ANDERSON, R. L. BOHN e D. KIMPTON, «J. Am. Ceram. Soc.», 38, 370 (1955).
- [6] J. KROGH-MOE, «Arkiv för Kemi», 12, 475 (1958).
- [7] P. E. JELLYMAN e J. P. PROCTER, «Trans. Soc. Glass. Tech», 39 (7) 173 (1955).
- [8] P. J. BRAY e J. G. O'KEEFE, «Physics and Chemistry of Glasses», 4, 37 (1963).
- [9] E. J. GOODING e V. E. S. TURNER, «J. Soc. Glass Techn.», 18, 32 T (1934).
- [10] M. L. HUGGINS e T. ABE, «J. Am. Ceram. Soc.», 40, 287 (1957).
- [11] F. C. EVERSTEIJN, J. M. STEVELS e H. I. WATERMAN, «Physics Chem. Glasses», 1, 123 (1960).
- [12] O. BORGEN, K. GRJOTHEIM e J. KROGH-MOE, «K. norske Vidensk. Selsk Forh.», 27 (17) (1954).
- [13] J. KROGH-MOE, «J. of non crystalline solids», 1, 285 (1969).
- [14] P. H. GASKELL, Discussion Faraday Society, 1971, pag. 82.
- [15] YA. S. BOBOVICH, «Opt. i Spektroskopiya», 13, 759 (1963).
- [16] J. H. HIBBEN, *The Raman Effect and its Chemical Applications*, Reinhold Publ. Corp. New York 1939.
- [17] L. A. KRISTIANSEN e J. KROGH-MOE, «Phys. and Chem. of Glasses», 9, 96 (1968) e bibliografia ivi riportata.
- [18] W. BUES, G. FÖRSTER e R. SCHITT, «Zeit. für anorg. und allg. Chemie», 344, 148 (1966).
- [19] V. F. ROSS e J. O. EDWARDS, *The Chemistry of boron and its compounds*, Ed. Muetterthies, pag. 154 (1968), J. Wiley, New York.
- [20] J. KROGH-MOE, «Acta Cryst.», 13, 889 (1960).
- [21] J. KROGH-MOE e M. IHARA, «Acta Cryst.», 23, 427 (1967).
- [22] C. E. WEIR e R. A. SCHROEDER, «J. Res. Nat. Bureau Standard», 68A, 465 (1964).
- [23] W. H. ZACHARIASEN, «Proc. Nat. Acad. Sci.», 17, 617 (1931).
- [24] J. KROGH-MOE, «Acta Chem. Scand.», 18, 2055 (1964).
- [25] A. PERLOFF e S. BLOCK, «Acta Cryst.», 20, 274 (1966).

- [26] P. SMITH, S. GARCIA-BIANCO e L. RIVOIR, « Ann. Fisica Quim. », 57 A, 263 (1961).
- [27] P. SMITH, S. GARCIA-BLANCO e L. RIVOIR, « Z. Krist. », 115, 460 (1961).
- [28] V. M. GOLDSMIDT e H. HAUPMANN, « Narch. Ges. Wiss. », 53 (1932).
- [29] E. M. LEVIN, R. S. ROTH e J. B. MARTIN, « Am. Min. », 46, 1030 (1961).
- [30] Y. TAKEKUCHI, « Acta Cryst. », 5, 574 (1952).
- [31] W. H. ZACHARIASEN e C. E. ZIEGLER, « Z. Krist. », 83, 354 (1932).
- [32] M. MAREZIO, H. A. PLETTINGER e W. H. ZACHARIASEN, « Acta Cryst. », 16, 390 (1963).
- [33] W. H. ZACHARIASEN, « J. Chem. Phys. », 5, 919 (1937).
- [34] S. M. FANG, « Z. Krist. », 99, 1 (1938).
- [35] J. KROGH-MOE, « Acta Cryst. », 13, 889 (1960).
- [36] S. BLOCH, A. PERLOFF e C. WEIR, « Acta Cryst. », 17, 314 (1964).
- [37] J. KROGH-MOE, « Arkiv Kemi », 14, 439 (1959).
- [38] J. KROGH-MOE, « Acta Cryst. », 13, 889 (1960).
- [39] J. KROGH-MOE, « Acta Cryst. », 15, 190 (1962).