
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO,
PATRIZIA MONTI

Spettri Raman di materiali vetrosi del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.5, p. 506–514.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_5_506_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 Raman di materiali vetrosi del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$* . Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), CONCEZIO FAGNANO (**), e PATRIZIA MONTI (***), presentata (****) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Raman spectra of materials of binary molar composition $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ variable between 9 and 1 in the glassy system $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ are discussed relatively to the "boric anomaly" phenomenon presented by these glasses and relatively to the measures of diamagnetic anisotropy and nuclear magnetic resonance made by other Authors.

In analogy to these latest measures the presence of structural centers consisting of boroxol groups $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O})_3$ is made evident in the glasses richest in B_2O_3 up to the composition $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$. Moreover it is possible to reveal the diminution of boroxol groups number in this interval of compositions when the Li_2O percentage rises. The presence of these centers is deduced from Raman spectra, particularly from the typical band at 808 cm^{-1} .

The addition of Li_2O to B_2O_3 up to the glass of composition $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 3$ allows the gradual boron transformation from a trigonal to a tetrahedral coordination, according to the measures of diamagnetic anisotropy and nuclear magnetic resonance.

Only by successive addition of Li_2O , is a demolition of the σ -bonds structure in the glassy material and the reformation of boron trigonal centers also possible.

The probable mechanism of this reformation is assigned.

Particularly, the Raman spectrum of the glass of composition $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 1$ agrees with that of melted $\text{LiKO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ made by other Authors and is analogously interpretable on the basis of the presence, in the material, of boron trigonal atoms.

In precedenti indagini sono stati esaminati gli spettri u.r. di B_2O_3 vetroso [1], dei materiali vetrosi di composizione $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ e $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$ [2] e quelli Raman e u.r. dei materiali vetrosi del sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [3].

In particolare, nel caso dei materiali vetrosi del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, la indagine spettroscopica Raman si è rivelata particolarmente indicata nello studio delle strutture di questi vetri in relazione alle proprietà anomale (anomalie borica) da essi presentate [3].

A proseguimento e ampliamento di queste ricerche, vengono discussi, in questa Nota, gli spettri Raman di materiali vetrosi del sistema $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$.

PARTE SPERIMENTALE

I materiali vetrosi di composizione molare $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ variante da ~ 9 a $1,0$ sono stati preparati secondo le indicazioni della letteratura [4], cioè mescolando piccoli quantitativi ben macinati di H_3BO_3 e Li_2CO_3 nel rapporto

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

(**) Centro Studio per la Spettroscopia Raman di Bologna.

(***) Borsa di perfezionamento post-universitario della Fondazione Donegani (Accademia Nazionale dei Lincei) presso l'Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna.

(****) Nella seduta del 26 novembre 1973.

TABELLA I
Spettri Raman di materiali vetrosi di composizione $B_2O_3/Li_2O = x$.

$x = 1,0$ (cm^{-1})	$x = 1,7$ (cm^{-1})	$x = 3,0$ (cm^{-1})	$x = 3,5$ (cm^{-1})	$x = 3,8$ (cm^{-1})	$x = 4,1$ (cm^{-1})	$x = 5,1$ (cm^{-1})	$x = 6,2$ (cm^{-1})	$x = 8,3$ (cm^{-1})	$x = 9,2$ (cm^{-1})	B_2O_3 (cm^{-1}) [7a]
69 <i>f</i>	79 <i>m, f</i>	73 <i>d, f</i>	69 <i>f</i>	65 <i>f</i>	65 <i>f</i>	501 <i>d, l</i>	497 <i>d, l</i>	491 <i>d, l</i>	490 <i>d, l</i>	225 <i>dd</i> 280 <i>dd</i> 365-410 <i>d</i> 470 <i>m</i> 508 <i>m</i> 605 <i>d</i> 670 <i>m</i> 725 <i>m</i> 808 <i>ff</i>
554 <i>m, l</i>	516 <i>m, l</i>	506 <i>m, l</i>	505 <i>m, l</i>	503 <i>m, l</i>	503 <i>m, l</i>	654 <i>dd, l</i>	653 <i>dd, l</i>	653 <i>dd, l</i>	660 <i>dd, l</i>	915 <i>dd, l</i> 1125 <i>dd</i>
764 <i>ff</i>	666 <i>f</i>	658 <i>d</i>	656 <i>d</i>	654 <i>d, l</i>	654 <i>d, l</i>	780 <i>f</i> 808 <i>ff</i>	779 <i>m, f</i> 808 <i>ff</i>	778 <i>m, l</i> 808 <i>ff</i>	778 <i>m, l</i> 808 <i>ff</i>	1258 <i>f</i>
847 <i>dd</i> 953 <i>f</i> 1090 <i>d, l</i>	771 <i>ff</i>	779 <i>ff</i>	783 <i>ff</i> 808 <i>f</i>	783 <i>ff</i> 808 <i>f, f</i>	783 <i>ff</i> 808 <i>f</i>	921 <i>dd, l</i>	931 <i>dd, l</i>	931 <i>dd, l</i>	1540 <i>d, l</i>	1330 <i>m, l</i> 1380 <i>d</i> 1430 \updownarrow <i>m, l</i> 1560
1271 <i>d, l</i>	967 <i>m, l</i>	949 <i>m, l</i>	941 <i>m, l</i>	936 <i>m, l</i>	927 <i>d, l</i>	1150	1150	1150	1257 <i>d, l</i>	1730 <i>d</i> 1860 3590 <i>m, l</i> 4530 <i>d</i>
1481 <i>f, l</i>	1123 <i>dd</i>	1123 <i>dd</i>	1123 <i>dd</i>	1121 <i>dd</i>	1121 <i>dd</i>	1200	1200	1150	1332 <i>d, l</i>	
	1250	1200	1200	1200	1200	1650	1650	1650	1540 <i>d, l</i>	
	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	1650	1650	1650		
	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	1650	1650	1650		
	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	1650	1650	1650		
	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	<i>m, l</i>	1650	1650	1650		

ff = fortissima, *f* = forte, *m* = media, *d* = debole, *dd* = debole, *dd* = debole, *ff* = flessa, *f* = flessa, *l* = larga.

richiesto, fondendo le miscele in crogiuolo di Pt a 1000°C e raffreddando velocemente la massa fusa.

La composizione dei vetri è stata quindi controllata per via chimica, sciogliendo i vetri in acqua, titolando la base per via acidimetrica (indicatore metilarancio) e H_3BO_3 per via alcalimetrica (indicatore fenoltaleina), dopo aggiunta di mannite [5].

Gli spettri Raman sono stati quindi registrati utilizzando uno spettrometro Cary modello 81 con sorgente Laser ad Ar^+ , mentre quelli u.r. sono stati rilevati sia su emulsioni in Nujol, sia utilizzando la tecnica descritta nella Nota precedente [3].

DISCUSSIONE

In Tabella I sono riportati i dati relativi agli spettri Raman di una serie di vetri di rapporto molare $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ variante da 1,0 a ~ 9 .

In fig. 1 vengono poi raffigurati gli stessi spettri Raman nell'intorno degli 800 cm^{-1} .

Il comportamento spettroscopico ultrarosso dei materiali vetrosi di questo sistema è analogo a quello dei materiali vetrosi del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, e quindi valgono le stesse considerazioni spettroscopiche dedotte nella Nota precedente [3].

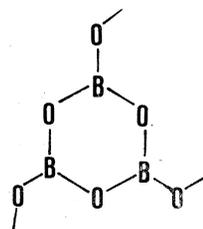
In questa Nota si discuterà in particolare l'origine delle bande Raman nell'intorno degli 800 cm^{-1} .

Come mostra la fig. 1, nello spettro Raman del vetro più ricco in B_2O_3 è presente una intensa banda a 808 cm^{-1} ; essa diminuisce gradualmente di intensità al crescere del contenuto in Li_2O nei vetri, e risulta praticamente irrilevabile nello spettro del vetro di rapporto molare $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 3,0$.

Contemporaneamente compare negli spettri Raman una componente a più bassi numeri d'onda, a 779 cm^{-1} , assente nello spettro Raman di B_2O_3 vetroso. Essa si intensifica, spostandosi leggermente verso i più bassi numeri d'onda, al crescere del contenuto in Li_2O nei vetri, ed è l'unica banda presente nello spettro nell'intorno dei $780-765\text{ cm}^{-1}$ nei vetri di rapporto molare $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} \leq 3$.

La banda a 808 cm^{-1} è stata attribuita [6, 7a, 7b] alla oscillazione di valenza totalsimmetrica dei legami B—O dell'anello esatomico (vedasi struttura a lato), la cui presenza nella struttura di B_2O_3 vetroso è stata supposta anche da misure di anisotropia diamagnetica [8] e recentemente confermata da accurate misure di diffrazione a raggi X [9].

Tale banda risulta essere scarsamente influenzabile dalle masse cui si legano gli ossigeni dei legami B—O esterni all'anello, risultando localizzata a 823 cm^{-1} nello ione $\text{B}_3^{11}\text{O}_3(\text{O})_3$, a 817 cm^{-1} nell'acido metaborico ortorombico $\text{B}_3^{11}\text{O}_3(\text{OH})_3$ e a 808 cm^{-1} in B_2O_3 vetroso [7b].



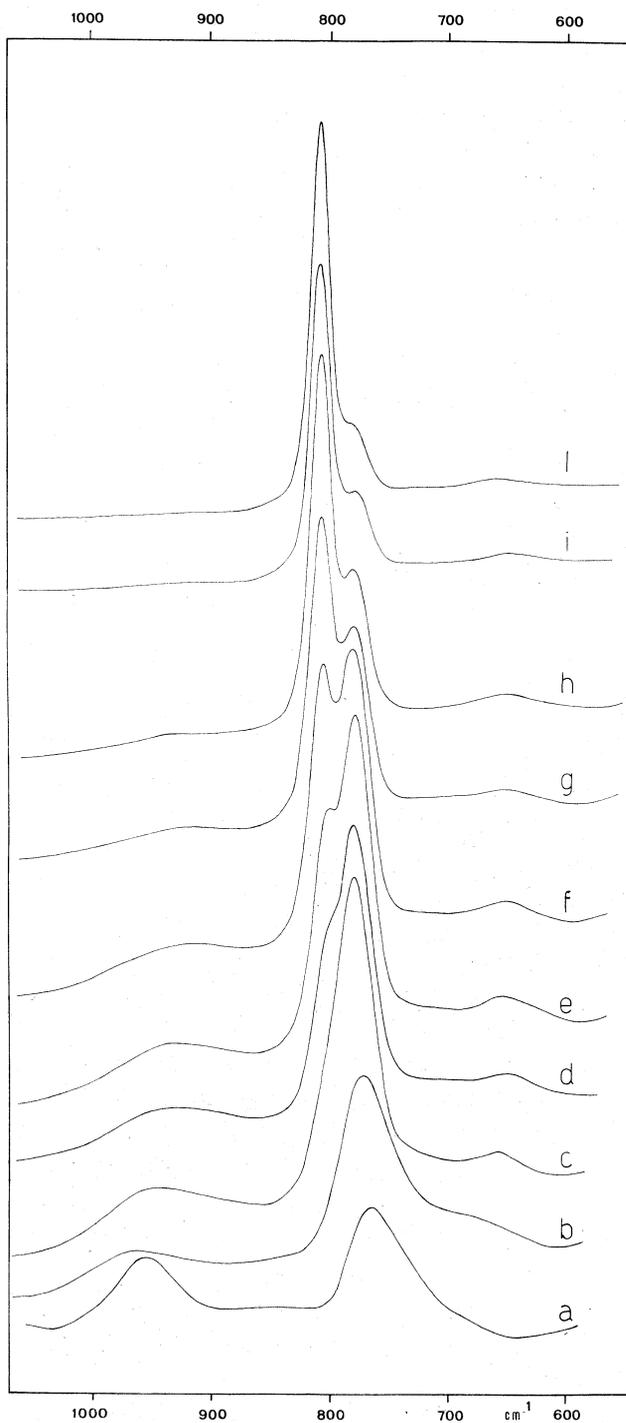
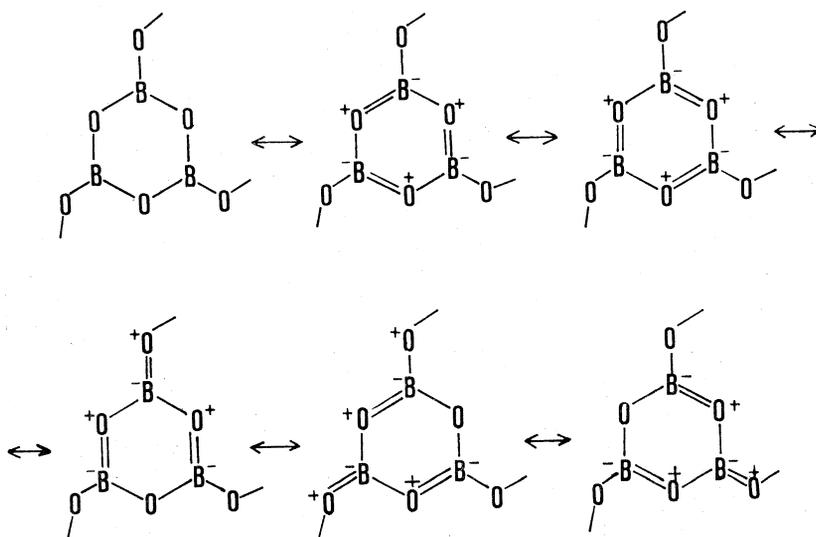


Fig. 1. - Spettri Raman di materiali vetrosi di composizione $B_2O_3/Li_2O = x$.
a) $x = 1,0$; b) $x = 1,7$; c) $x = 3,0$; d) $x = 3,5$; e) $x = 3,8$; f) $x = 4,1$;
g) $x = 5,1$; h) $x = 6,2$; i) $x = 8,3$; l) $x = 9,2$.

Questo comportamento permette di considerare l'oscillazione che origina la banda a 808 cm^{-1} in B_2O_3 vetroso una oscillazione di gruppo dell'anello esatomico sopra scritto, tipica a rivelare la presenza di tali unità cicliche indipendentemente dalla distribuzione che esse assumono nella struttura disordinata del vetro.

Inoltre, ai legami B—O dell'anello è stata assegnata [7b] una costante di forza di $6,5\text{ mdyn/\AA}$ (in $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$), più alta del valore di $4,9\text{ mdyn/\AA}$ indicato per la costante di forza dei legami B—O esterni all'anello.

Questi diversi valori sono giustificabili se si considerano semplicemente gli effetti comportati sul rafforzamento dei legami B—O dalle possibili strutture di risonanza, con legami dativi di tipo π , che comportano un maggior ordine di legame per i legami boro-ossigeno interni all'anello rispetto a quelli esterni.



Il valore tipico della frequenza della oscillazione totalsimmetrica di valenza dei legami boro-ossigeno interni all'anello esatomico è dovuto però non solo a questo particolare ordine di legame ma anche agli effetti di accoppiamento meccanico fra le oscillazioni totalsimmetriche di valenza dei legami boro-ossigeno sia interni che esterni all'anello, e alla oscillazione totalsimmetrica di deformazione.

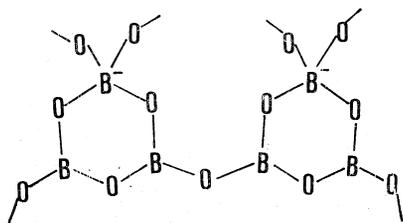
Anche l'anisotropia diamagnetica riscontrata in B_2O_3 vetroso [8] è spiegabile in base alla delocalizzazione dei legami π raffigurata dalle formule di risonanza sopra scritte.

Pertanto la graduale diminuzione in intensità della banda a 808 cm^{-1} che si osserva negli spettri Raman dei vetri che si arricchiscono in Li_2O (come pure la diminuzione del valore di anisotropia diamagnetica analogamente osservato nei vetri del sistema $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$ al crescere del contenuto in ossido

alcalino [8]) può essere attribuita ad una perturbazione dell'anello esatomico operata dall'ossido alcalino. Questa perturbazione deve agire nel senso di diminuire l'ordine di legame come pure la delocalizzazione degli elettroni π .

Ciò si può realizzare tramite l'attacco dell'ossigeno dell'ossido alcalino su un atomo di boro dell'anello, il quale cambia la propria coordinazione dal tipo trigonale al tipo pseudotetraedrico. In questo modo viene interrotta la risonanza fra le strutture soprascritte e ciò comporta una perdita dell'ordine di legame boro-ossigeno e anche della delocalizzazione dei legami π .

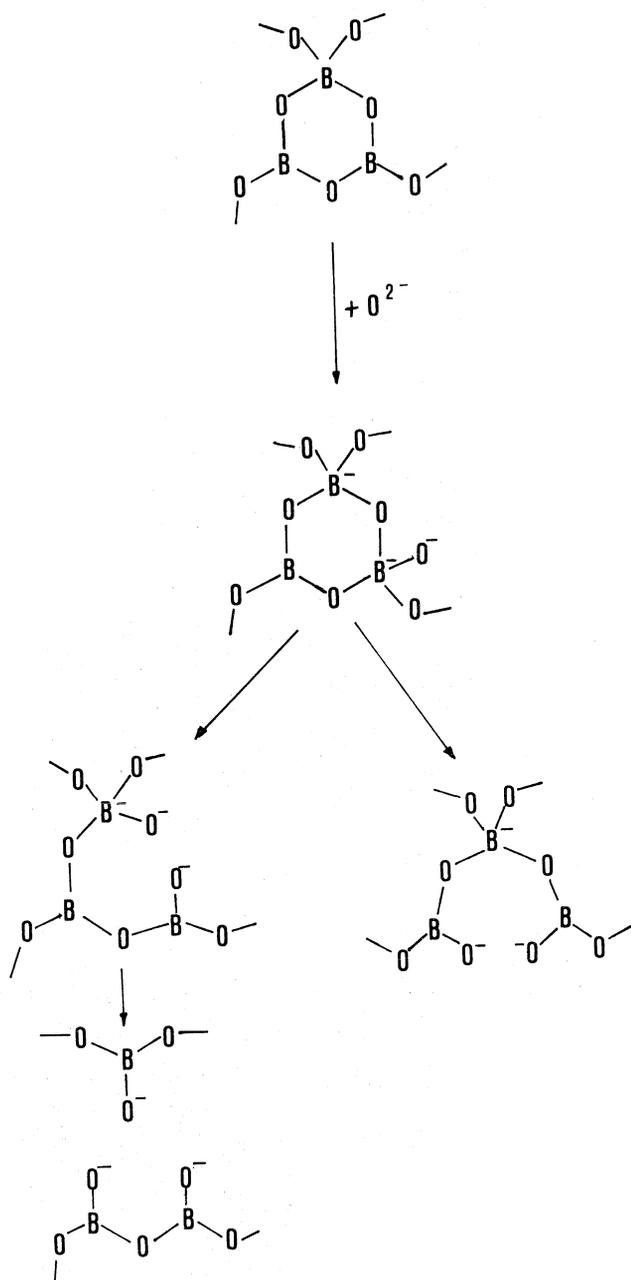
La banda che negli spettri Raman compare a più bassi numeri d'onda ($780-765\text{ cm}^{-1}$) non è attribuibile con altrettanta certezza, risultando essere comune alla oscillazione totalsimmetrica di valenza di gruppi BO_4^- tetraedrici (banda a 769 cm^{-1} in $\text{K}[\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a 773 cm^{-1} in $\text{Na}[\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10]) e a quella dei legami BOB di catene di poliborati (banda tra 700 e 800 cm^{-1} nello spettro Raman di $\text{LiKO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ fuso e a 770 cm^{-1} nello spettro u.r. di CaB_2O_4 [11]). Queste entità strutturali possono infatti formarsi entrambe per parziale attacco dell'ossigeno dell'ossido alcalino su atomi di boro degli anelli esatomici $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O})_3$ di B_2O_3 , come mostra la fig. seguente.



Il fatto che la banda a 808 cm^{-1} , tipica degli anelli esatomici contenenti atomi di boro con coordinazione soltanto di tipo trigonale, non sia più evidenziabile passando dallo spettro Raman del vetro di composizione molare $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 3,5$ a quello di composizione molare circa $3,0$, sta a significare l'assenza in quest'ultimo dei centri strutturali tipici di B_2O_3 vetroso, cioè degli anelli esatomici con coordinazione trigonale dei bori.

Ciò è anche confermato dalla struttura del composto cristallino $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [12] (di composizione analoga al vetro $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ esaminato), che risulta costituita da polimeri di anelli esatomici contenenti ciascuno un atomo di boro tetraedrico e due atomi di boro trigonali, e costituisce inoltre una conferma di quanto osservato da V.V. Tarasov e L. V. Semenov [8] da misure di anisotropia diamagnetica sui vetri del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Analogamente alle nostre misure, anche questi Autori osservano una graduale diminuzione della anisotropia diamagnetica al crescere del contenuto di Na_2O nei vetri a base di B_2O_3 e la scomparsa di tale proprietà per il vetro di composizione molare $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} \sim 3$.

Per questo vetro gli Autori sopra citati hanno supposto una struttura a strati di anelli esatomici in doppia catena, con un unico ponte ad ossigeno fra



due anelli adiacenti. Data la distribuzione disordinata degli strati, le irregolarità entro le doppie catene degli anelli e l'apertura dell'angolo di legame a ponte O—B—O, è ragionevole supporre un certo impedimento alla formazione di ulteriori ponti ad ossigeno fra gli anelli. In conseguenza di ciò, gli atomi di ossigeno dovuti all'aggiunta di una ulteriore quantità di ossido alcalino al vetro di composizione $3B_2O_3 \cdot X_2O$, che non riuscissero a legarsi a ponte

fra due atomi di boro, potrebbero agire sulla demolizione degli anelli passando attraverso una situazione instabile in cui l'ossigeno dell'ossido (ione O^{2-}) si lega soltanto ad un atomo di boro di coordinazione trigonale di un anello.

In questo modo si verrebbero a creare cariche di uguale segno, negative, sia sull'atomo di boro (elettron-accettore) sia sullo ione ossigeno (elettron-donatore) e questa situazione instabile può essere rimossa soltanto con l'apertura di uno, o più, legami boro-ossigeno all'interno dell'anello, secondo lo schema precedente, ipotizzato per il caso ideale che riguarda l'aggiunta di un atomo di ossigeno (O^{2-}) al vetro di composizione $3B_2O_3 \cdot X_2O$ (1). Si avrebbe, così, una demolizione della struttura ciclica con formazione di una struttura polimerica a catena e con un ristabilimento della coordinazione trigonale del boro.

Un simile meccanismo potrebbe allora spiegare i risultati ottenuti da altri Autori [14-16] da misure di risonanza nucleare magnetica relative ai vetri in esame e ai vetri borati alcalini (che mostrano come l'aggiunta di ossigeno da parte di un ossido alcalino a B_2O_3 nell'intervallo 0-33% in moli - corrispondente alla composizione dei vetri compresi fra B_2O_3 e $X_2O \cdot 2B_2O_3$ - comporti soltanto la formazione di gruppi BO_4^- e quindi di legami di ossigeno a ponte fra atomi di boro, mentre l'ulteriore aggiunta di ossigeno provoca la graduale scomparsa dei gruppi BO_4^-) e non sarebbe in disaccordo con l'ipotesi strutturale assegnata da W. Bues e Coll. [11] per il sale fuso di composizione $LiKO \cdot B_2O_3$, il cui spettro Raman presenta analogie con quello da noi ottenuto per il vetro di composizione $Li_2O \cdot B_2O_3$.

Nello spettro Raman del vetro $Li_2O \cdot B_2O_3$ compare tuttavia una intensa banda nell'intorno dei 950 cm^{-1} , che è assente nello spettro di $Li_2KO \cdot B_2O_3$ fuso.

Questa banda potrebbe essere attribuita [11] alla oscillazione totalsimmetrica di valenza di gruppi BO_3^3- , che si possono formare per il vetro in esame sulla base del meccanismo sopra esposto e che sono stati evidenziati da recenti misure di diffrazione di raggi-X sul corrispondente composto cristallino $\alpha-Li_3 BO_3$ [17].

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per gli utili consigli e suggerimenti, e il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» di Bologna, per l'interessamento mostrato a questa ricerca e per le apparecchiature messe a disposizione.

(1) Un simile meccanismo non è in contraddizione con la formazione di ioni poliborati (ad esempio pentaborati, diborati ecc.) per interazione di B_2O_3 e Li_2O nel rapporto voluto, qualora si consideri un attacco sulla struttura polimerica di B_2O_3 di ossigeni non a ponte e una successiva riorganizzazione, all'interno della catena di polianelli, con formazione di legami dativi fra atomi di ossigeno (O^-) elettron donatori e atomi di boro elettron accettori.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 44, 554 (1968).
- [2] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e R. SIMONI, « Ann. Chim. », 62, 150 (1972).
- [3] A. BERTOLUZZA, B. RIGHETTI e S. SCHIAVINA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 53, 421 (1972).
- [4] D. L. GRISCOM e R. E. GRISCOM, « J. Chem. Phys. », 47, 2711 (1967).
- [5] T. MILMAN e R. BOUAZIZ, « Ann. Chim. », 311 (1968).
- [6] J. GOUBEAU e KELLER, « Z. Anorg. Allg. Chem. », 272, 303 (1953).
- [7 a] I. KROGH-MOE, « Phys. Chem. Glasses », 6 (2), 46 (1965).
- [7 b] L. A. KRISTINASEN e J. KROGH-MOE, « Phys. Chem. Glasses », 9 (3), 96 (1968).
- [8] V. TARASOV e L. V. SEMENOV, « Optical-Mechanical Industry », 10, 42 (1962).
- [9] R. L. MOZZI e B. E. WARREN, « J. Applied Cryst. », 3, 251 (1970).
- [10] K. FREY e E. FUNCK, « Zeit. fur Naturforsch. », 27B, 101 (1972).
- [11] W. BUES, G. FORSTER e R. SCHMITT, « Z. Anorg. Allg. Chem. », 344, 148 (1966).
- [12] J. KROGH-MOE, « Acta Cryst. », 13, 889 (1960).
- [13] G. M. BARTENEV, *The structure and Mechanical Properties of Inorganic Glasses*, Walters-Noordhoff Publ., Groninghen, (1970).
- [14] P. J. BRAY e J. G. O'KNEEFE, « Physics Chem. Glasses », 4, 37-46 (1963).
- [15] S. E. SVANSON, E. FORSLIND e J. KROGH-MOE, « J. Phys. Chem. », 66, 174-175 (1962).
- [16] J. KROGH-MOE, « Physics Chem. Glasses », 3, 1-6 (1962).
- [17] F. STEWNER, « Acta Cryst. », 27B, 904 (1971).