
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA
BONINO, CARLO CASTELLARI

**Struttura superficiale e proprietà catalitiche dei
solidi. I. Indagine spettrometrica ultrarossa su alcune
modificazioni strutturali del triossido di arsenico**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.3, p. 397-405.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_3_397_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. — *Struttura superficiale e proprietà catalitiche dei solidi.*
 I. *Indagine spettrometrica ultrarossa su alcune modificazioni strutturali del triossido di arsenico*^(*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA BONINO e CARLO CASTELLARI, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — I.r. spectra of polycrystalline thin films of arsenic trioxide obtained by sublimation of cubic arsenolite in presence of an inert gas (He) at 1 mmHg, 10 mmHg, 100 mmHg and 760 mmHg are reported. The spectra exhibit modifications if we compare with those obtained by sublimation of arsenolite in vacuum (10^{-3} mmHg). These differences have been interpreted in accordance with a molecular structure As_4O_6 of the films and with modifications in themselves produced by the presence of the inert gas in the process of sublimation-condensation.

These structural modifications are connected according to surface state of solids in relation with the adsorption processes in the heterogeneous catalysis.

Abbiamo potuto osservare [1-20] — in un programma di ricerche sull'adsorbimento chimico di vapori su catalizzatori solidi in corso presso questo Centro Studi di Chimica Applicata — che strati sottili di cloruro di alluminio anidro presentano spiccate proprietà catalitiche con formazione di specie adsorbite d'alta reattività chimica, che non trovano sempre riscontro nello studio dei corrispondenti composti di addizione del cloruro di alluminio [21].

Tali proprietà catalitiche possono essere riferite a centri alluminici superficiali vacanti di elettroni (centri acidi di Lewis) dello strato del catalizzatore, che sono distribuiti secondo la struttura superficiale assunta dallo stesso.

Sotto questo aspetto si può parlare anche di stati elettronici localizzati sulla superficie del catalizzatore che dipendono dalla insaturazione della valenza di atomi superficiali di alluminio e dalla struttura superficiale del catalizzatore, ove si comprendano le imperfezioni e i difetti reticolari⁽¹⁾.

Pertanto le modificazioni strutturali che possono essere indotte sulla superficie del catalizzatore devono comportare anche modificazioni nelle sue proprietà catalitiche; in tal senso abbiamo in corso una serie di ricerche spettrometriche ultrarosse riguardanti il cloruro di alluminio anidro.

(*) 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 9 marzo 1968.

(1) Il concetto di stato superficiale fu proposto, nel caso dei metalli, da I. Tamm nel 1932 [22] e da W. Shockley nel 1939 [23]; tale concetto ha trovato però evidenza sperimentale solo nel 1948 in seguito alle indagini di W. Shockley e G. L. Pearson [24]. Numerosi sono inoltre in letteratura gli studi quanto-meccanici sugli stati superficiali di metalli, semiconduttori e isolanti [25].

In questa Nota si riferirà brevemente su un primo ciclo di misure spettrometriche ultrarosse eseguite su strati sottili di triossido di arsenico As_2O_3 , ottenuti per sublimazione della sostanza sotto vuoto e a pressioni crescenti di un gas inerte (He). Tali misure sono intese ad illustrare le modificazioni strutturali assunte dal campione ottenuto in diverse condizioni sperimentali.

La scelta del triossido di arsenico ci è stata suggerita - a parte le sue proprietà catalitiche [26-32] - da una certa analogia di struttura fra questa sostanza e il cloruro di alluminio: entrambi sono stabili in forma dimera allo stato di vapore e sublimano ad una temperatura non troppo elevata. Il triossido di arsenico può poi assumere più di una modificazione polimorfa di struttura ben nota dalla letteratura [33]; inoltre l'indagine spettrometrica u.r. fra 2 e 33μ (zona dello spettro da noi esplorata) permette lo studio completo dei modi normali di vibrazione attivi in u.r. del triossido di arsenico [34].

PARTE SPERIMENTALE.

Il triossido di arsenico usato è un prodotto Erba RP (titolo $\geq 99,9\%$); la modificazione cubica pura-arsenolite- è stata preparata secondo il metodo di E. Anderson e L. Story [35] partendo dal prodotto commerciale. I campioni su cui si sono registrati gli spettri u.r. sono stati ottenuti sotto forma di strati sottili per sublimazione della modificazione cubica di As_2O_3 da filamento di nichel-cromo, riscaldato elettricamente, su disco di CsBr, sotto il vuoto di 10^{-3} mmHg e alle pressioni di He di 1 mmHg, 10 mmHg, 100 mmHg e 760 mmHg. Gli spettri u.r. dei campioni preparati in presenza di He non mostrano alcuna modificazione sia che vengano registrati in presenza del gas inerte, sia sotto il vuoto di 10^{-3} mmHg. L'elio usato è un prodotto purissimo della Canadian Helium Limited.

Gli spettri u.r. sono stati registrati con un spettrografo Leitz a doppio raggio con ottica in NaCl e CsBr; una cella di misura in vetro Pyrex a tenuta di vuoto è stata appositamente costruita allo scopo.

In fig. 1 vengono riportati gli spettri u.r. degli strati di As_2O_3 ottenuti sotto il vuoto di 10^{-3} mmHg (fig. 1 *a*) e alla pressione di He di 760 mmHg (fig. 1 *b*); in fig. 2 vengono in particolare diagrammate (intensità relative - numeri d'onda) le bande di assorbimento relative alle oscillazioni di valenza dei legami —As—O— in tutte le condizioni sperimentali sopra citate.

DISCUSSIONE.

Il triossido di arsenico esiste allo stato solido in due principali modificazioni polimorfe, arsenolite cubica e claudetite monoclina, e allo stato vetroso [33]. Un'altra modificazione cristallina di As_2O_3 è stata descritta da K. A. Becker e Coll. [36] e denominata claudetite II data la grande somiglianza con la forma monoclina.

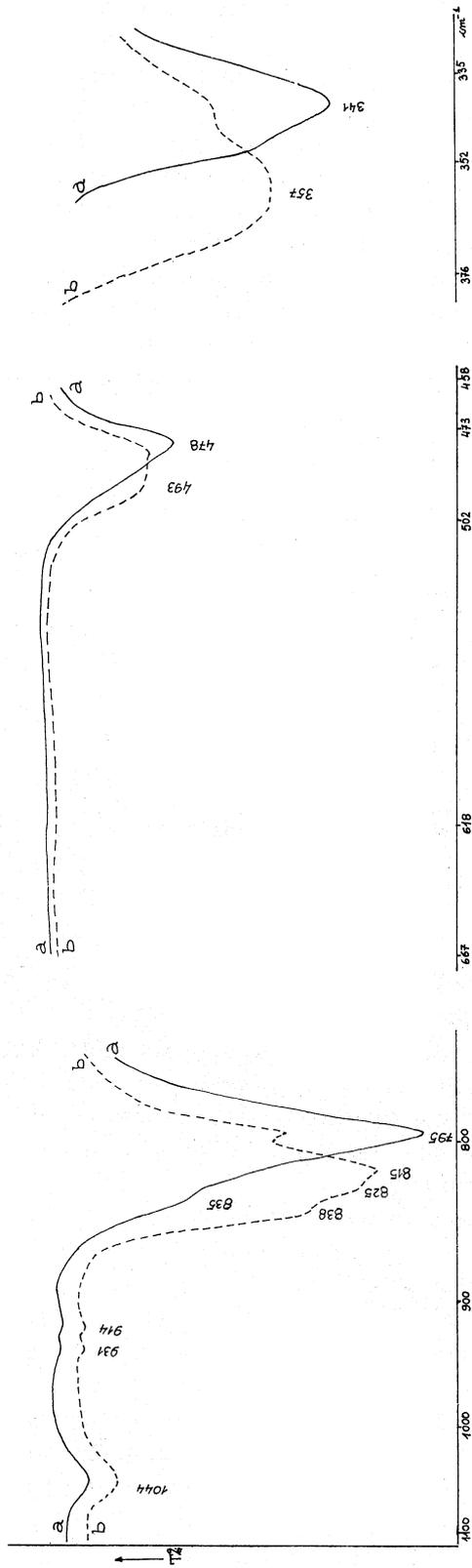


Fig. 1. - Spettri u. r. di As₂O₃: a) 10⁻³ mm Hg; b) 760 mm Hg di He.

La temperatura di transizione fra le due principali modificazioni è localizzabile, sulla base dei risultati di vari metodi di determinazione, al di sotto dei 30°C [33]: l'arsenolite è la modificazione termodinamicamente più stabile alle temperature inferiori a quella di transizione, mentre la claudetite è la modificazione più stabile alle temperature superiori. L'arsenolite inoltre presenta la particolarità di poter essere riscaldata – senza subire modificazioni strutturali – nell'intervallo di temperatura di stabilità della claudetite e perfino oltre i punti di fusione delle due modificazioni polimorfe [33]. Altra particolarità dell'arsenolite è che cristalli di questa modificazione si formano sempre per condensazione di vapori di triossido di arsenico – i vapori sono costituiti da dimeri As_4O_6 [37] – e di solito per cristallizzazione dalle soluzioni; cristalli di claudetite invece si possono formare soltanto per condensazione attivata [33]

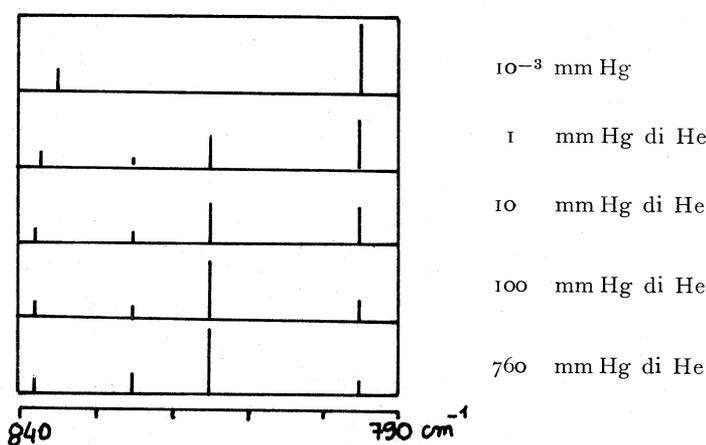


Fig. 2.

o per riscaldamento dell'arsenolite a 250°C per 48 ore in tubo chiuso in presenza di vapor acqueo saturo [38].

L'arsenolite è caratterizzata da un reticolo molecolare cubico a facce centrate formato da molecole As_4O_6 (gruppo spaziale $O_h^7 - F d 3 m$) [39, 40]; la struttura di As_4O_6 , a sua volta, consiste in un ottaedro di atomi di ossigeno, quattro facce del quale sono occupate da atomi di arsenico disposti secondo i vertici di un tetraedro (fig. 3).

La claudetite invece possiede un reticolo monoclino (gruppo spaziale $C_{2h}^5 - P_{21/m}$) [41, 42] caratterizzato da doppie catene a zig-zag di unità As_2O_3 nelle quali si alternano atomi di arsenico e di ossigeno; pertanto, a differenza dell'arsenolite, non sono presenti nel reticolo le molecole As_4O_6 come tali. Meno ben definita risulta invece, in base ai raggi X, la struttura dello stato vetroso [33].

Anche l'indagine vibrazionale delle diverse modificazioni polimorfe del triossido d'arsenico [43-55] conferma i risultati delle determinazioni roentgenografiche: alla forma cubica infatti, di più alta simmetria, corrisponde

uno spettro u.r. (Tabella I) meno ricco di bande di quello della forma monoclina di più bassa simmetria (Tabella I), ed esso è stato interpretato in accordo con la struttura molecolare As_4O_6 [52]. Allo stato vetroso invece compete uno spettro u.r. praticamente coincidente con quello dell'arsenolite, ma con le bande più allargate [48, 52] (Tabella I).

Sulla base delle considerazioni strutturali e spettroscopiche sopra esposte, si possono ora prendere in esame i nostri risultati riportati in fig. 1 e in fig. 2. Dal confronto di questi con quelli di Tabella I, osserviamo che soltanto lo strato da noi ottenuto per sublimazione della modificazione cubica sotto il vuoto di 10^{-3} mmHg possiede la struttura propria dell'arsenolite: infatti il suo spettro, riportato in fig. 1 *a*, coincide con quello della modificazione cubica di Tabella I.

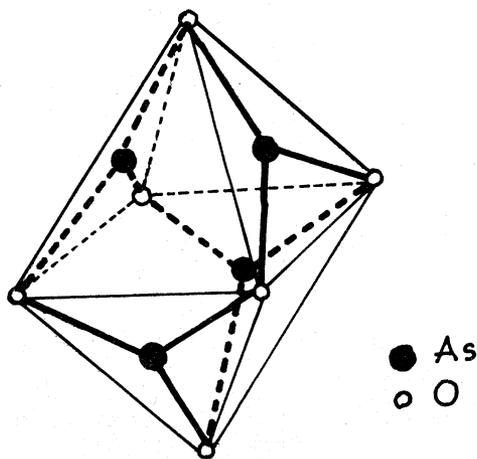


Fig. 3.

Al contrario lo spettro di fig. 1 *b*, che si riferisce ad uno strato ottenuto per sublimazione della modificazione cubica alla pressione di 760 mmHg di He, non coincide con alcuno degli spettri u.r. di Tabella I. In particolare l'assenza nello spettro u.r. di fig. 1 *b* delle bande a 641 e a 533 cm^{-1} , caratteristiche della claudetite, esclude la presenza di questa modificazione. Inoltre lo spettro di fig. 1 *b* presenta un sistema di bande più complesso di quello proprio delle strutture molecolari cubica e vetrosa: in esso infatti compaiono tutte le bande proprie della modificazione cubica, con il profilo caratteristico di questa modificazione, ma ciascuna assieme ad un nuovo assorbimento a più alta frequenza.

Prendendo in esame, in particolare, l'assorbimento nell'intorno degli 800 cm^{-1} (riferibile alle oscillazioni di valenza dei legami —As—O—) che nello spettro di fig. 1 *b* risulta meglio risolto nelle sue componenti, si osserva che esso è costituito da una banda a 795 cm^{-1} (838 cm^{-1} flesso) propria della struttura molecolare cubica del triossido d'arsenico, e da una più intensa banda a 815 cm^{-1} (825 cm^{-1} flesso): quest'ultima va via via intensificandosi

con l'aumentare della pressione di He utilizzata nella preparazione dello strato, mentre contemporaneamente la prima banda diminuisce di intensità (fig. 2).

Da questi risultati ci sembra di poter dedurre che negli strati di triossido di arsenico preparati in presenza di He sia presente, oltre alla tipica struttura molecolare cubica dell'arsenolite anche una diversa struttura molecolare di dimeri As_4O_6 che diventa preponderante alle più alte pressioni di He e che è caratterizzata dallo stesso numero di bande dell'arsenolite cubica, ma localizzate a più alte frequenze.

TABELLA I.

Spettri u.r. delle diverse modificazioni di triossido di arsenico (cm⁻¹).

As ₂ O ₃ cubico [45] (nujol)	As ₂ O ₃ cubico [52] (nujol)	As ₂ O ₃ cubico [46] (KBr)	As ₂ O ₃ cubico [48] (~ 1 μ)	As ₂ O ₃ vetroso [48] (~ 1 μ)	As ₂ O ₃ monoclino [46] (KBr)	As ₂ O ₃ monoclino [44] (KBr)
340 <i>f</i> 355 <i>fl</i>	340 <i>f</i>					465 <i>f</i>
475 <i>f</i> 500 <i>fl</i>	479 <i>f</i>					553 <i>f</i> 641 <i>fl</i>
	802 <i>ff</i>	802 <i>ff</i>	796 <i>ff</i> 814 <i>fl</i>	798 <i>ff, l</i> 823 <i>fl, l</i>		
	842 <i>f</i>	842 <i>m, fl</i>	842 <i>f</i> 916 <i>d</i> 933 <i>d</i> 983 <i>d</i>	839 <i>f, l</i>	830 <i>f</i>	837 <i>f</i>
	1041 <i>d</i>	1040 <i>m</i>	1042 <i>m</i>	1047 <i>m, l</i>		

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *fl* = flessio; *l* = larga.

La spiegazione del fenomeno deve essere ricercata negli effetti comportati dalla presenza del gas inerte sul processo di sublimazione-condensazione del triossido di arsenico.

Non ci risulta dalla letteratura che tali effetti siano stati oggetto di estese indagini. In analogia con alcune considerazioni di C. A. Neugebauer [56] sulla formazione di strati sottili a maggiore area superficiale per evaporazione di metalli in atmosfera di gas inerte, si può ragionevolmente pensare che in presenza di He le molecole As_4O_6 del vapore di triossido di arsenico, venendo a possedere un minor cammino libero medio, possano collidere più frequentemente col gas residuo, perdendo parte della loro energia cinetica e deviando

dal loro cammino rettilineo. Successivamente possono interagire l'un l'altra e formare piccole «gabbie» (clusters) contenenti più molecole.

Per condensazione di tali «gabbie» sulla superficie del substrato si viene a liberare una minore energia di condensazione rispetto al processo di condensazione della forma molecolare cubica sotto vuoto, e risultano anche meno favoriti i processi di diffusione e di riarrangiamento superficiale delle molecole dimere. Si crea così uno strato disordinato e poroso in cui le molecole dimere As_4O_6 sono per la maggior parte soggette ad un campo di forze intermolecolari diverso e minore di quello che caratterizza la struttura cubica ordinata ad alta simmetria: ciò potrebbe qualitativamente spiegare i valori più alti delle frequenze delle oscillazioni nella struttura meno ordinata rispetto a quella più ordinata, ed anche la struttura a più componenti delle bande.

Anche per quanto riguarda la reattività superficiale è prevedibile, sulla base delle nostre osservazioni spettroscopiche, un diverso comportamento fra la superficie dello strato ordinato e quella dello strato disordinato e poroso; tali superfici sono infatti caratterizzabili da diversi stati elettronici superficiali nel senso detto all'inizio di questa Nota.

Convalidano questa nostra supposizione alcune recenti osservazioni sperimentali di C. W. Garland e Coll. [57] sul diverso comportamento spettroscopico u.r. di ossido di carbonio adsorbito su strati sottili di metalli evaporati sotto vuoto spinto o in presenza di gas inerte o dello stesso ossido di carbonio.

Abbiamo in corso sull'argomento altre ricerche intorno alle quali pensiamo di riferire fra breve.

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] G. B. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, «Ann. Chim.», 52, 828 (1962).
- [2] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 35, 278 (1963).
- [3] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, «Rend. Accad. Naz. Lincei», VIII, 36, 178 (1964).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 36, 481 (1964).
- [5] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 36, 424 (1964).
- [6] A. BERTOLUZZA e G. FABBRI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 37, 432 (1964).
- [7] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 38, 145 (1965).
- [8] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 39, 232 (1965).
- [9] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA-MORELLI e C. CASTELLARI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 38, 686 (1965).
- [10] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI e V. LORENZELLI, «J. Chim. Phys.», n. 3, 395 (1966).
- [11] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA-MORELLI e C. CASTELLARI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 39, 306 (1965).

- [12] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 179 (1966).
- [13] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA-MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 435 (1966).
- [14] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 495 (1966).
- [15] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA-MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 41, 79 (1966).
- [16] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 1045 (1966).
- [17] A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI e M. A. BERTOLUZZA-MORELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 505 (1966).
- [18] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 41, 447 (1966).
- [19] A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI e M. A. BERTOLUZZA-MORELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 42, 668 (1967).
- [20] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA-MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 43, 72 (1967).
- [21] G. A. OLAH, in *Friedel-Crafts and related reactions*, vol. I, « Interscience Publis. », New York 1963.
- [22] « Phys. Z. Sowjet. », 1, 733 (1932).
- [23] « Phys. Rev. », 56, 317 (1939).
- [24] « Phys. Rev. », 74, 232 (1948).
- [25] Ved. ad esempio P. HANDLER in *The Surface chemistry of Metals and Semiconductors*, Edit. H. C. Gatos, J. Wiley, NY. 1960, 54-68; *The Solid-Gas Interface*, Vol. 1 e Vol. 2, Edit. E. Alison Flood, M. Dekker N. Y. 1967; e la recente rassegna di J. KOUTECKY, « Ad. Chem. Phys. », 9, 85 (1965).
- [26] E. J. DU PONT DE NEMOURS e Co., Patent Neth, Appl., 6.507.004; C. A., 64, 12568 h (1966).
- [27] EASTMANN KODAK Co., Patent Ger., 1.154.082; C. A., 61, 1758 h (1964).
- [28] S. D. BRUCK, « Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. », 2, 119 (1963); C. A., 58, 14174 f (1963).
- [29] UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co., Patent, U. S., 2.924.561; C. A., 54, 11571 a (1960).
- [30] DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE, « Ann. », 612, 131 (1957).
- [31] RYUZABURO NODZU, SANGO KUNICHIKA, SHINZABURO OKA e KUNIO KUSUNOSE, « J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. », 57, 914 (1954).
- [32] S. H. PINNER in *The Chemistry of Cationic Polymerization*, Edit. P. H. Plesch, Pergamon Press Oxford 1963, 653.
- [33] K. A. BECKER, K. PLIETH e I. N. STRANSKI, *Progress in Inorganic Chemistry*, Editore F. A. Cotton, Vol. V, 1-72, « Interscience », New York 1962.
- [34] V. P. CHEREMISINOV, « Optics and Spectroscopy », 7, 294 (1959).
- [35] « J. Am. Chem. Soc. », 45, 1102 (1923).
- [36] K. A. BECKER, K. PLIETH e I. N. STRANSKI, « Z. anorg. allg. Chem. », 275, 297 (1954).
- [37] L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS e L. S. DEMPING, « J. Chem. Soc. », 5, 626 (1937).
- [38] J. H. SCHULMAN e W. C. SCHUMB, « J. Am. Chem. Soc. », 65, 878 (1943).
- [39] R. M. BOZORTH, « J. Am. Chem. Soc. », 45, 1621 (1923).
- [40] K. E. ALMIN e A. WESTGREN, « Ark. Kem. Mineral. Geol. », B. 15, 1 (1942).
- [41] A. J. FRUEH, « Am. Mineralogist. », 36, 833 (1951).
- [42] K. A. BECKER, K. PLIETH e I. N. STRANSKI, « Z. anorg. allg. Chem. », 266, 293 (1951).
- [43] V. P. CHEREMISINOV, « Tr. Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR », 25, 153 (1964); C. A., 60, 15316 f (1964).
- [44] W. B. WHITE e R. ROY, « Am. Mineral. », 49, 1670 (1964).
- [45] N. T. MCDEVITT e W. L. BAUN, « Spectrochim. Acta », 20, 799 (1964).
- [46] E. HAYEK, P. INAMA e B. SCHATZ, « Mh Chem. », 94, 366 (1963).
- [47] D. GRANDJEAN e A. HADNI, « Colloq. Spectros. Intern. », 9th, Lyons, 3, 44 (1961); C. A., 59, 139 f (1963).
- [48] R. V. ADAMS, « Physics and Chemistry of Glasses », 2, 101 (1961).

- [49] F. VRATNY, M. DILLING, F. GUGLIOTTA e C. N. R. RAO, « J. Sci. Ind. Research. », 20 B, 590 (1961); C. A. 56, 8181 g (1962).
- [50] T. A. SIDOROV, TRUDY FIZ. INST. im. P. N. LEBEDEVA, « Akad. Nauk. SSSR. », 12, 225 (1960).
- [51] F. A. MILLER, G. L. CARLSON, F. F. BENTLEY e W. H. JONES, « Spectr. Acta », 16, 135 (1960).
- [52] V. P. CHEREMISINOV, « Optics and Spectroscopy », 7, 294 (1959).
- [53] E. P. MARKIN, V. V. OBUKHOV-DENISOV, T. A. SIDOROV, N. N. SOBOLEV e V. P. CHEREMISINOV, « Structure of Glass, Proc. All-Union Conf. Glassy State », 3rd, Leningrad 1959, 180; C. A., 55, 8797 i (1961).
- [54] O. BORGEN e J. KROGH-MOE, « Acta Chem. Scand. », 10, 265 (1956).
- [55] F. A. MILLER e C. H. WILKINS, « Anal. Chem. », 24, 1253 (1952).
- [56] « Physic of thin. films », 2, 51 (1964), Accad. Press. 1964.
- [57] C. W. GARLAND, R. C. LORD e P. F. TROIANO, « J. phys. Chem. », 69, 1188, 1195 (1965).