
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

CARLO CASTELLARI

**Indagine spettrofotometrica u. r. su alcune
modificazioni strutturali di strati sottili di triossido
di antimonio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.5, p. 378–383.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_5_378_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. su alcune modificazioni strutturali di strati sottili di triossido di antimonio (*)*. Nota di CARLO CASTELLARI, presentata (**), dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of thin films prepared by sublimation of antimony trioxide (Sb_2O_3) at 10^{-3} mm Hg. and at different and increasing pressures of He (as far as 500 mm Hg.) are recorded.

The thin films of Sb_2O_3 prepared by sublimation at 10^{-3} mm Hg. showed an i.r. absorption at 725 cm^{-1} relatable to the stretching vibrations of —Sb—O— bonds in Sb_2O_3 ; in presence of He, the i.r. absorption is displaced to 750 cm^{-1} .

This different behaviour is referred, in analogy with a preceding research on As_2O_3 , to structural properties of thin films of antimony trioxide prepared by sublimation at 10^{-3} mm Hg. (ordinate structure) and in presence of the gas (disordered and porous structure).

Facendo seguito ad una serie di ricerche di questo Centro Studi di Chimica Applicata sulla struttura superficiale e proprietà catalitiche di materiali solidi (As_2O_3 [1], H_3BO_3 [2], $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [3]) è stato preso in esame in questa Nota il caso del triossido di antimonio (Sb_2O_3), materiale che trova estese applicazioni in diversi campi della Chimica Applicata. Infatti, oltre alle proprietà catalitiche — reazioni di polimerizzazione, di ossidazione, ecc. — ed alla sua utilizzazione nella tecnologia di smalti e vernici ed in quella dei vetri, il triossido di antimonio ha trovato recentemente nuove ed estese applicazioni nel campo dei polimeri per la sua azione « flame retardant » [4].

PARTE SPERIMENTALE.

Gli strati sottili su cui sono stati eseguiti gli spettri u.r. sono stati ottenuti per sublimazione di triossido di antimonio (prodotto Erba RP) da filamento di Ni—Cr

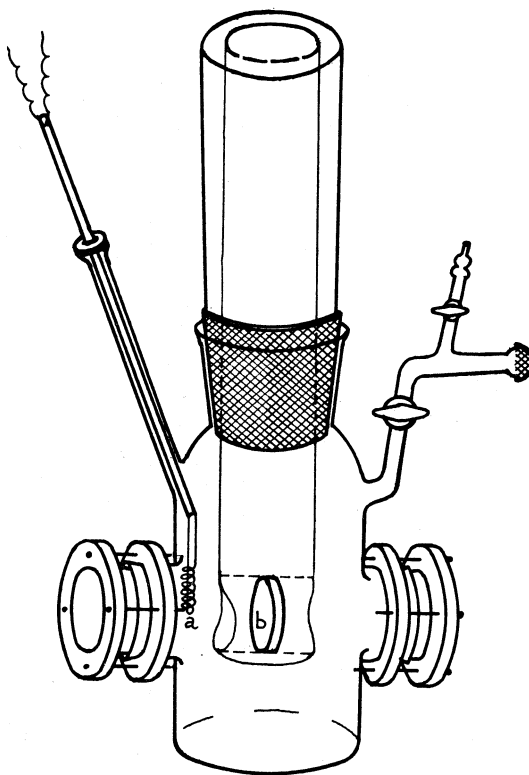


Fig. 1.

(*) 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 19 novembre 1968.

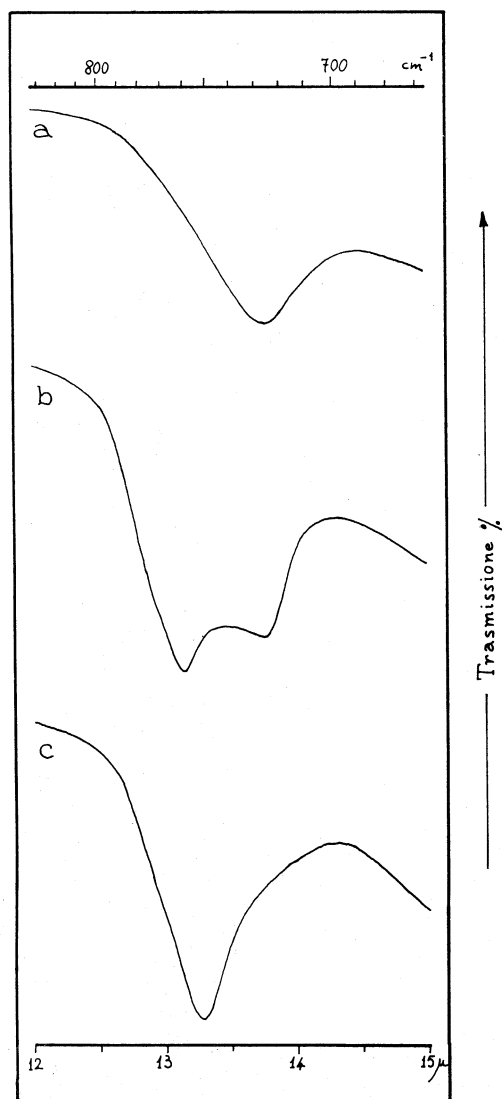


Fig. 2. — Spettri u.r. Sb_4O_6 : a) 10^{-3} mm Hg.; b) 5 mm Hg.; c) 500 mm Hg.

sotto vuoto di 10^{-3} mm Hg. e a diverse e crescenti pressioni di He. L'elio usato è un prodotto purissimo della Canadian Helium Limited.

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

La preparazione degli strati sottili è stata eseguita utilizzando una cella di misura (fig. 1) in cui il campione di triossido di antimonio, ottenuto in forma compatta per compressione, è posto fra le spire (fig. 1 a) di un filamento di Ni—Cr riscaldato elettricamente e la cui posizione può essere regolata dall'esterno. Il disco di NaCl (fig. 1 b) è collocato in una cavità attorno alla quale può essere fatto scorrere un fluido siliconico riscaldato elettricamente o una miscela refrigerante, qualora si vogliano eseguire esperienze a temperature diverse da quella ambiente.

In fig. 2 vengono riportate le bande di assorbimento, riferibili alle oscillazioni di valenza dei legami —Sb—O—, rilevate dagli spettri u.r. di strati sottili di triossido di antimonio, ottenuti sotto vuoto di 10^{-3} mm Hg. (fig. 2 a) ed alle pressioni di elio di 5 mm Hg. (fig. 2 b) e 500 mm Hg. (fig. 2 c).

DISCUSSIONE.

Il triossido di antimonio solidifica in due forme polimorfe: la forma cubica-senarmontite-, stabile al di sotto di 570°C e la forma ortorombica-valentinite-, stabile al di sopra di questa temperatura. La forma cubica è costituita [5] da un reticolo molecolare di unità Sb_4O_6 (fig. 3) analogo alla struttura di P_4O_6 e As_4O_6 , mentre la forma ortorombica è costituita da una struttura polimerica formata da doppie catene molecolari [6, 7] fig. 4).

La transizione da una forma all'altra comporta un riarrangiamento molecolare che richiede una considerevole energia di attivazione [6]; ciò giustifica

la bassa velocità di transizione e la persistenza, a temperatura ambiente, della forma ortorombica come fase metastabile.

Le due modificazioni presentano diversa reattività e tale comportamento è stato attribuito alle differenti strutture cristalline delle due forme polimorfe del triossido di antimonio [8].

Si può osservare che sussiste una stretta analogia tra le modificazioni polimorfe del triossido di antimonio e quelle del triossido di arsenico, non solo per quanto riguarda una certa corrispondenza di struttura fra le diverse modificazioni (Arsenolite cubica-Senarmontite cubica, Claudetite monoclina-Valentinite ortorombica), ma anche per quanto riguarda la stabilità alle varie temperature.

Sussiste anche una certa analogia tra gli spettri u.r. delle corrispondenti modificazioni polimorfe dei triossidi di arsenico e antimonio. Tale analogia appare chiaramente dalla Tabella I, da cui risulta che spettri u.r. di modificazioni corrispondenti dei triossidi di arsenico e antimonio presentano egual numero di bande e ciò si accorda con le indagini strutturali che indicano, come si è detto, la presenza di strutture cristalline praticamente coincidenti per modificazioni corrispondenti.

Anche la posizione delle bande u.r., che nel triossido di antimonio cadono a più basse frequenze rispetto alle corrispondenti bande del triossido di arsenico, è giustificata, se si tiene conto della massa maggiore dell'antimonio, e della minore costante di forza del legame Sb—O, dovuta ad un più spiccato carattere ionico del legame, conseguente alla minore elettronegatività dell'antimonio [13].

Dalla Tabella I si può dedurre, che al triossido di antimonio usato, il cui spettro è riportato in fig. 5, compete, prevalentemente, la struttura cubica della modificazione senarmontite.

D'altra parte, G. Cohn e C. F. Goodeve [14] hanno mostrato, che la forma cubica pura si può ottenere facilmente per sublimazione sotto vuoto (10^{-2} mm Hg.) del triossido di antimonio commerciale.

Pertanto lo spettro u.r. del triossido di antimonio di fig. 2 a, è da riferire alla forma cubica pura; esso è caratterizzato, tra 670 e 800 cm^{-1} , da una banda principale con massimo a 725 cm^{-1} , attribuibile alle oscillazioni di valenza dei legami —Sb—O— nella molecola Sb_4O_6 .

Lo spettro u.r. del triossido di antimonio, ottenuto per sublimazione in presenza di 500 mm Hg, di elio, presenta anch'esso una unica banda, ma con massimo a 750 cm^{-1} (fig. 2 c).

Gli spettri u.r. dei campioni, ottenuti per sublimazione del triossido in presenza di elio a pressioni minori di 500 mm Hg., presentano entrambi gli assorbimenti a 725 e 750 cm^{-1} e si può osservare che l'assorbimento posto

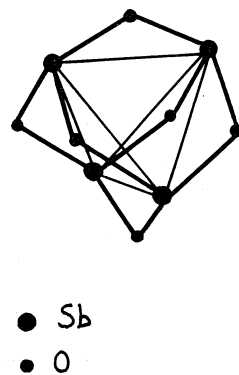


Fig. 3.

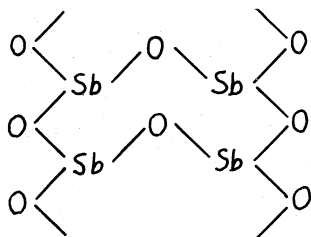
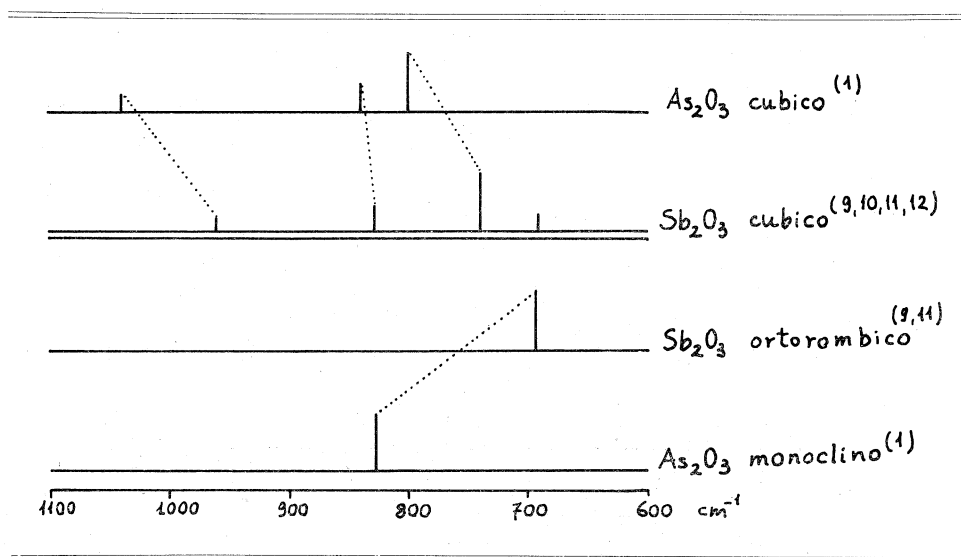


Fig. 4.

a più bassa frequenza diminuisce di intensità con l'aumentare della pressione di elio, mentre quello posto a più alta frequenza aumenta. In particolare il campione ottenuto per sublimazione di triossido di antimonio alla pressione di 5 mm Hg presenta lo spettro di fig. 2 b.

Da ciò si deduce una stretta analogia di comportamento spettroscopico u.r. tra i triossidi di antimonio e di arsenico, qualora si prendano in considerazione strati sottili ottenuti in analoghe condizioni di pressioni di elio.

TABELLA I.



Per quanto riguarda l'interpretazione del fenomeno sono da richiamare le considerazioni e le ipotesi fatte nella Nota precedente [1], alla quale si rimanda per ogni dettaglio. Cioè, in presenza del gas inerte ⁽¹⁾, le molecole di Sb₄O₆ vapore vengono a collidere più frequentemente col gas residuo, perdendo parte della loro energia cinetica. Interagendo poi l'un l'altra – sempre mantenendo la individuabilità molecolare Sb₄O₆ – le molecole possono formare delle gabbie (clusters) e condensarsi assumendo una struttura cristallina porosa, meno ordinata di quella cubica, che si ottiene per sublimazione del triossido sotto vuoto. Si possono allora prevedere, in analogia col caso di As₄O₆, delle modificazioni anche per quanto riguarda le proprietà chimico-fisiche del triossido ottenuto sotto forma di strato sottile; in particolare, le

(1) La scelta del gas inerte elio è stata fatta nel senso di poter escludere ogni possibilità di reazione chimica fra i vapori dell'ossido e del gas. Si ottengono però analoghi risultati utilizzando altri gas, ad esempio azoto, ed anche in presenza degli stessi vapori di Sb₄O₆, sublimando cioè il triossido di antimonio in cella chiusa in cui sia stato fatto in precedenza il vuoto.

proprietà catalitiche in reazioni di ossidazione, che sono direttamente legate alla « situazione » in cui si trova la coppia di elettroni $5s$ dell'antimonio di Sb_4O_6 nel cristallo, devono risultare modificate in quanto tale coppia appare « stereochimicamente » più attiva nello stato a struttura disordinata e porosa.

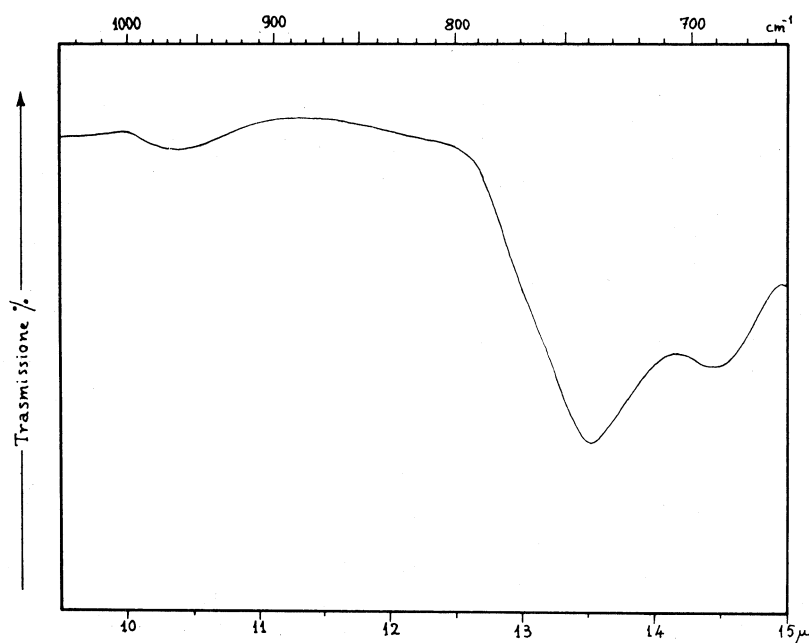


Fig. 5. - Spettro u.r. di Sb_2O_3 (emulsione in nujol).

Da ciò nasce la possibilità di un migliore impiego del materiale nel campo della Chimica Applicata qualora si ricolleghino le caratteristiche d'impiego con la struttura cristallina assunta dal materiale.

Si ringrazia vivamente il prof. G. B. Bonino, Direttore del Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R., per i proficui 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] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **44**, 406 (1968).
- [3] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **44**, 554 (1968).

- [4] SIGEHISA ISHIARA e TAKAMARO MAKU, «Mokuzai Kenkyu», 37, 16-31 (1966), cfr. «C.A.», 68, 41213 u (1968).
- [5] R. M. BOZORTH, «J.A.C.S.», 45, 1621 (1923).
- [6] S. B. HENDRICKS, «J. Chem. Physic.», 5, 600 (1937).
- [7] M. J. BUEGER e S. B. HENDRICKS, «Z. f. Krist.», 98, 1 (1938).
- [8] V. CAGLIOTTI e G. MILAZZO, «Ric. Sci.», 9, 11, 358 (1938).
- [9] O. BORGES e J. KROGH-MOE, «Acta Chem. Scand.», 10, 265 (1956).
- [10] F. A. MILLER, G. L. CARLSON, F. F. BENTLEY e W. H. JONES, «Spect. Acta», 16, 135 (1960).
- [11] E. HAYEK, P. INAMA e B. SCHATZ, «Mn. Chem.», 94, 366 (1963).
- [12] N. T. MCDEVITT e W. L. BAUN, «Spect. Acta», 20, 799 (1964).
- [13] C. S. G. PHILLIPS, «Inorganic Chemistry», 1, 112 (1965), Clarendon Press Oxford.
- [14] «Trans. Faraday Soc.», 33, 433 (1940).