
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA
MORELLI BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO

Spettri ultrarossi e Raman di triossido di arsenico in presenza di alogenuri alcalini

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 52 (1972), n.5, p. 738–754.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_52_5_738_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 ultrarossi e Raman di triossido di arsenico in presenza di alogenuri alcalini.* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), MARIA ANTONIETTA MORELLI BERTOLUZZA (**) e CONCEZIO FAGNANO (**), presentata (***) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — A thin film of arsenic trioxide was compressed between two alkali halide discs and heated up to 150°C for 12 hours.

Several modifications, which are stronger going from KCl to KBr to KI and depend on the activation of alkali halide and on water vapour absorbed, are observed in the i.r. spectra of the thin film. They are attributed to surface interaction between the film and the alkali halide discs and emphasize the change of the film structure from « arsenolite » towards a « claudetite » type structure in which arsenic atoms interact with halogen atoms. Raman Laser spectra on the arsenic trioxide-alkali halide-water mixtures confirm the phenomenon, showing the importance of water presence.

An interpretation of the reaction proceeding from the theory of electronic surface states is given at the end.

A proseguimento di precedenti indagini pubblicate su questi Rendiconti circa le modificazioni strutturali subite da strati sottili di materiali solidi caratterizzati da legami intermolecolari deboli [1-6], e nell'ambito di un programma più vasto di ricerca relativo alle correlazioni che intercorrono fra struttura e caratteristiche tecnologiche dei materiali solidi, si è cercato di approfondire lo studio, iniziato in una Nota precedente [1], delle modificazioni strutturali del triossido di arsenico. Quest'ossido si presta particolarmente allo scopo in quanto la modificazione stabile in condizioni normali - arsenolite cubica - è costituita da un solido molecolare di unità As_4O_6 , con legami forti intramolecolari e deboli interazioni intermolecolari. Per apertura di legami nelle unità As_4O_6 e saturazione degli stessi fra unità diverse si ha la formazione della modificazione polimorfa « claudetite ». La trasformazione arsenolite → claudetite è un processo attivato e avviene soltanto, come si dirà, in opportune condizioni sperimentali e in presenza di catalizzatori.

In questa Nota si riporta uno studio vibrazionale u.r. e Raman Laser sulle modificazioni strutturali subite per riscaldamento dall'arsenolite in presenza di alogenuri alcalini diversi.

(*) Ricercatore Capo del CNR presso il Centro Studio di Chimica e Chimica fisica applicata alle caratteristiche d'impiego dei materiali, Genova.

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

(***) Nella seduta del 13 maggio 1972.

PARTE SPERIMENTALE

Gli spettri u.r. di strati sottili (films) di As_4O_6 compressi fra due dischi di alogenuro alcalino (KCl, KBr e KI, prodotti Kahlbaum) sono stati registrati con uno spettrometro Leitz a doppio raggio con ottica in NaCl e CsBr fra 2 e 33μ e con uno spettrometro Perkin-Elmer 225 fra 33 e 50μ .

I films erano ottenuti per sublimazione sotto vuoto (10^{-3} mmHg) di piccoli campioni pressati del materiale (As_2O_3 prodotto Erba RP) posti entro le spire di una resistenza elettrica di Ni—Cr e per successiva condensazione dei vapori su una delle facce di un disco pressato (a 10.000 Kg/cm^2 per 5 minuti) di alogenuro alcalino. L'alogenuro alcalino veniva dapprima opportunamente trattato o per fusione in crogiuolo chiuso, rapido raffreddamento e successiva macinazione meccanica all'aria (trattamento A), oppure per riscaldamento a 500°C per un'ora del materiale già macinato e successivo raffreddamento all'aria (trattamento B), oppure per riscaldamento a 500°C per un'ora del materiale già macinato e successivo raffreddamento in essiccatore (trattamento C).

In Tabella I vengono riportati i numeri d'onda e le intensità relative delle bande comprese fra 1100 e 200 cm^{-1} degli spettri u.r. di strati sottili di triossido di arsenico compressi fra dischi di alogenuri alcalini, precedentemente sottoposti ai trattamenti A, B, C, registrati a temperatura ambiente e dopo riscaldamento per 24 ore a 150°C , previa ricompressione del disco per aumentarne la trasparenza.

Gli spettri Raman sono stati registrati con uno spettrometro Cary 81 con sorgente Laser ad Argon su triossido di arsenico condensato dai vapori (arsenolite) e su campioni ottenuti per macinazione di miscugli di triossido di arsenico e alogenuro alcalino (KCl o KBr ⁽¹⁾) imbevuti di acqua (Tabella II): il rapporto in moli fra triossido di arsenico e alogenuro alcalino è 2 : 1. Registrando spettri Raman a intervalli regolari di tempo si osservavano in essi delle modificazioni (di cui si dirà più avanti), come si può notare sia nella Tabella II, sia nella fig. 1 che si riferisce in particolare al caso di miscuglio con KBr. Contemporaneamente si osservava una completa evaporazione dell'acqua dal miscuglio, facilitata anche dall'effetto termico del raggio Laser.

DISCUSSIONE

Le modificazioni polimorfe del triossido di arsenico sono state sufficientemente studiate in letteratura, come si è detto nella Nota precedente [1]. In particolare l'arsenolite cubica si forma normalmente per cristallizzazione, o per sublimazione e condensazione sotto vuoto di vapori del materiale — costituiti da molecole dimere As_4O_6 — mentre l'altra modificazione, claudetite

(1) Nel caso di KI la miscela assume una debole colorazione gialla che impedisce la rilevazione di buoni spettri Raman.

TABELLA I.

Spettri u.r. di films di arsenolite in matrice di alogenuri alcalini.

Film di arsenolite sublimato su disco KCl cm ⁻¹	Films compressi fra due dischi di KCl (sottoposto ai trattamenti A, B, C) e riscaldati a 150°C per 24 h		
	trattamento A cm ⁻¹	trattamento B cm ⁻¹	trattamento C cm ⁻¹
1045 <i>d</i> 930 <i>dd</i> 915 <i>dd</i> 835 <i>fl</i> 795 <i>ff</i> 770 <i>fl</i> 488 <i>fl</i> 478 <i>m</i> 340 <i>ff</i>	795 <i>dd</i> ~665 <i>fl</i> 625 <i>f,l</i> 595 <i>ff,l</i>	1045 <i>d</i> 930 <i>dd</i> 915 <i>dd</i> 835 <i>fl</i> 795 <i>ff</i> 770 <i>fl</i> 488 <i>fl</i> 478 <i>m</i> 340 <i>ff</i>	1045 <i>d</i> 930 <i>dd</i> 915 <i>dd</i> 835 <i>fl</i> 795 <i>ff</i> 770 <i>fl</i> 488 <i>fl</i> 478 <i>m</i> 340 <i>ff</i>
Totale assorbimento da parte dell'alogenuro alcalino			
Film di arsenolite sublimato su disco KBr	Films compressi fra due dischi di KBr (sottoposto ai trattamenti A, B, C) e riscaldati a 150°C per 24 h		
	trattamento A	trattamento B	trattamento C
1045 <i>d</i> 930 <i>dd</i> 915 <i>dd</i> 835 <i>fl</i> 795 <i>ff</i> 770 <i>fl</i> 488 <i>fl</i> 478 <i>m</i> 340 <i>ff</i> 252 <i>m</i>	1045 <i>dd</i> ~665 <i>fl</i> 620 <i>f,l</i> 585 <i>ff,l</i> 310 <i>f</i>	620 <i>fl</i> 585 <i>f</i> 310 <i>m</i>	1045 <i>dd</i> 835 <i>fl</i> 795 <i>f</i> 770 <i>fl</i> 488 <i>fl</i> 478 <i>m</i> 340 <i>f</i> 252 <i>m</i>
Film di arsenolite sublimato su disco KI	Films compressi fra due dischi di KI (sottoposto ai trattamenti A, B, C) e riscaldati a 150°C per 24 h		
	trattamento A	trattamento B	trattamento C
1045 <i>d</i> 930 <i>dd</i> 915 <i>dd</i> 835 <i>fl</i> 795 <i>ff</i> 488 <i>fl</i> 478 <i>m</i> 340 <i>ff</i> 252 <i>m</i>	~1045 <i>dd</i> ~665 <i>fl</i> 615 <i>fl,l</i> 572 <i>ff,l</i> 305 <i>f</i>	795 <i>d</i> 615 <i>fl,l</i> 572 <i>f,l</i> 478 <i>dd</i> 340 <i>dd</i> 305 <i>m</i>	795 <i>d</i> 615 <i>fl,l</i> 572 <i>f</i> 478 <i>dd</i> 340 <i>dd</i> 305 <i>m</i>

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *l* = larga; *fl* = flesso.

TABELLA II.

Spettri Raman di As₂O₃ (arsenolite) e di miscugli di As₂O₃ e alogenuri alcalini (KCl, KBr) imbevuti d'acqua, dopo tempi diversi dal mescolamento (As₂O₃ : MX = 2 : 1).

As ₂ O ₃ cm ⁻¹	2As ₂ O ₃ · KBr · xH ₂ O						
	5'	30'	1 h	2 h	3 h	18 h	64 h
	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>f</i>	85 <i>f</i>
183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>m</i>	183 <i>m</i>	183 <i>m</i>	183 <i>m</i>
					237 <i>dd</i>	237 <i>dd</i>	237 <i>dd</i>
268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>m</i>	268 <i>m</i>
	317 <i>dd</i>	317 <i>dd</i>	317 <i>dd</i>	317 <i>d</i>	317 <i>d</i>	311 <i>m</i>	311 <i>m</i>
369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>f</i>	369 <i>f</i>
414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>
471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>
533 <i>dd</i>	533 <i>dd</i>	533 <i>dd</i>	533 <i>d</i>	533 <i>m</i>	533 <i>m</i>	542 <i>f</i>	542 <i>f</i>
560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>
				584 <i>dd</i>	584 <i>dd</i>	582 <i>d</i>	582 <i>d</i>
	678 <i>d</i>	678 <i>d</i>	678 <i>m</i>	678 <i>f</i>	678 <i>f</i>	678 <i>ff</i>	678 <i>ff</i>
782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>

As ₂ O ₃ cm ⁻¹	2As ₂ O ₃ · KCl · xH ₂ O						
	5'	1 h	1 h 30'	2 h	2 h 30'	3 h 30'	120 h
	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>	85 <i>ff</i>
		101 <i>fl</i>	103 <i>fl</i>	103 <i>fl</i>	103 <i>fl</i>	105 <i>fl</i>	105 <i>fl</i>
183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>	183 <i>d</i>
		193 <i>fl</i>					
268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>	268 <i>f</i>
	332 <i>dd</i>	332 <i>dd</i>	332 <i>dd</i>	332 <i>dd</i>	332 <i>dd</i>	332 <i>dd</i>	332 <i>dd</i>
369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>
414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	414 <i>da</i>
471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>	471 <i>d</i>
533 <i>dd</i>	533 <i>dd</i>	533 <i>d</i>	533 <i>d</i>	533 <i>m</i>	533 <i>m</i>	533 <i>m</i>	533 <i>m</i>
560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	560 <i>m</i>
	678 <i>dd</i>	678 <i>m</i>	678 <i>m</i>	678 <i>f</i>	680 <i>f</i>	683 <i>f</i>	683 <i>f</i>
782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	782 <i>d</i>

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *fl* = flesso.

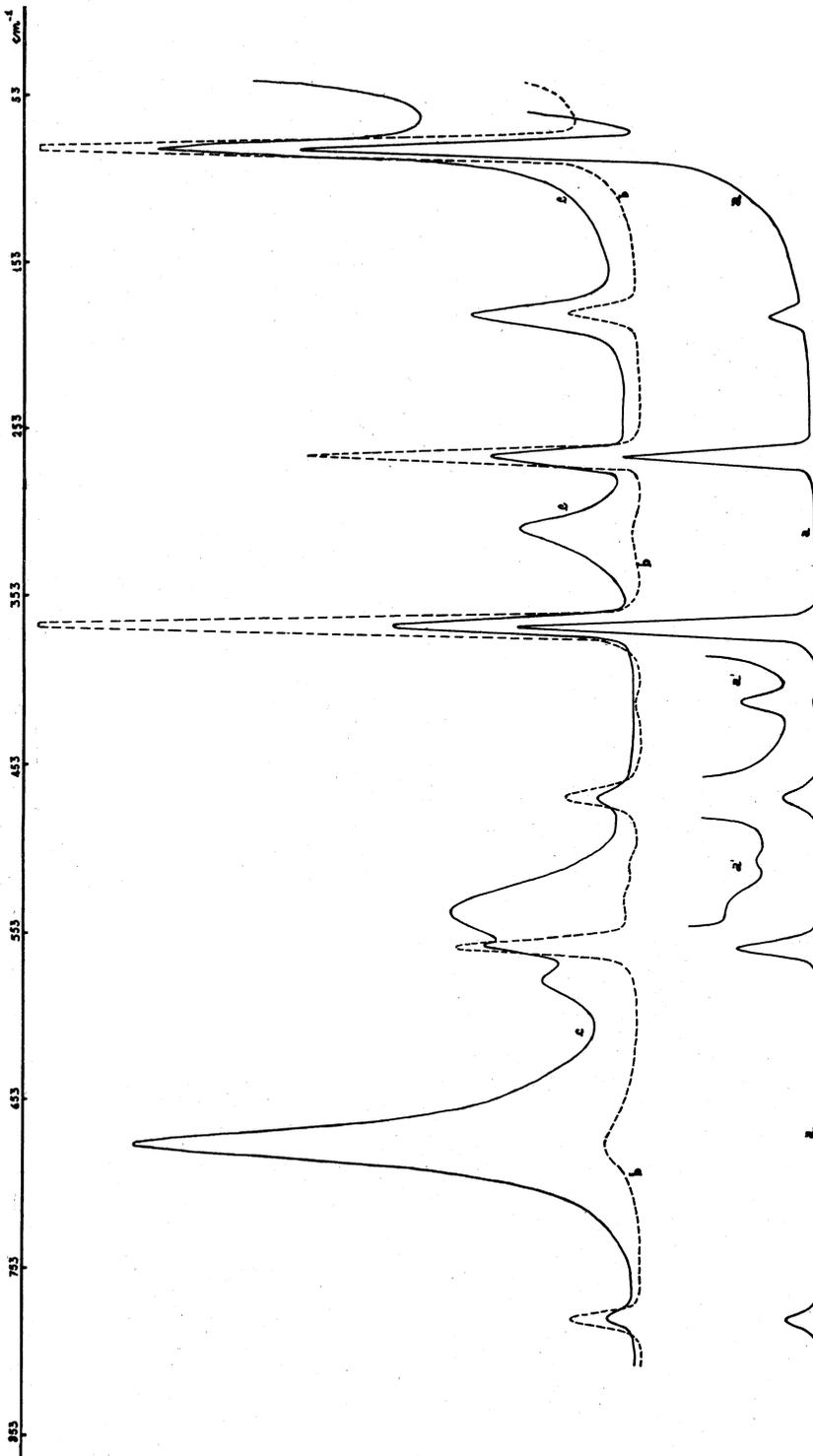


Fig. 1. - Spettri Raman di:

a) triossido di arsenico (arsenolite); b) miscuglio $2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{KBr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dopo 5 minuti dal mescolamento; c) dopo 64 ore.

monoclina, si ottiene per condensazione attivata o per riscaldamento dell'arsenolite a 250°C per 48 ore in tubo chiuso in presenza di vapor acqueo saturo.

L'arsenolite è la modificazione termodinamicamente più stabile a temperatura inferiore a quella di transizione (supposta inferiore ai 30°C [7]) ed è caratterizzata da un reticolo molecolare cubico a facce centrate formato da molecole dimere As_4O_6 (fig. 2). Può essere tuttavia riscaldata, senza subire modificazioni strutturali, nel campo di temperatura di stabilità della claudetite e perfino oltre i punti di fusione delle due modificazioni polimorfe [7].

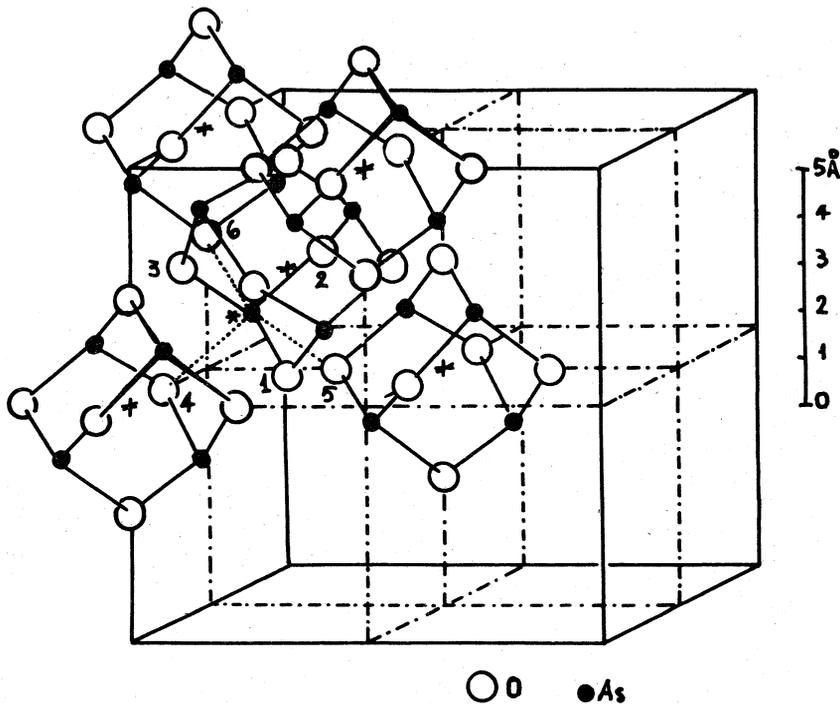


Fig. 2. - Struttura cristallina della modificazione cubica (arsenolite) del triossido di arsenico.

La claudetite risulta invece costituita da un reticolo monoclinico, caratterizzato da catene infinite a zig-zag, che si estendono nella direzione dell'asse c e che si legano insieme - tramite legami addizionali $As-O-As$ - in strati irregolari perpendicolari all'asse b . In questo modo ciascun atomo di arsenico è coordinato con tre atomi di ossigeno e ciascun ossigeno con due atomi di arsenico, come mostra la fig. 3 che si riferisce alla struttura schematica della superficie limite (010) del cristallo.

La trasformazione arsenolite \rightarrow claudetite è stata studiata da I.N. Stranski e G. Wolff [8] che hanno supposto per la frequenza I di germinazione la

seguente espressione:

$$(1) \quad I = B e^{-\frac{A_k + \psi}{kT}}$$

dove B è il fattore di frequenza, A_k l'energia di germinazione e ψ un'energia di attivazione. Questa espressione corrisponde a quella

$$(2) \quad I = B e^{-\frac{A_k}{kT}}$$

assegnata da M. Volmer [9] alla frequenza normale di germinazione, ma contiene in più il fattore $e^{-\psi/kT}$, in cui ψ rappresenta l'energia di attivazione necessaria per aprire una molecola dimera As_4O_6 nel passaggio arsenolite \rightarrow claudetite. L'energia di attivazione ψ può essere fornita esternamente per

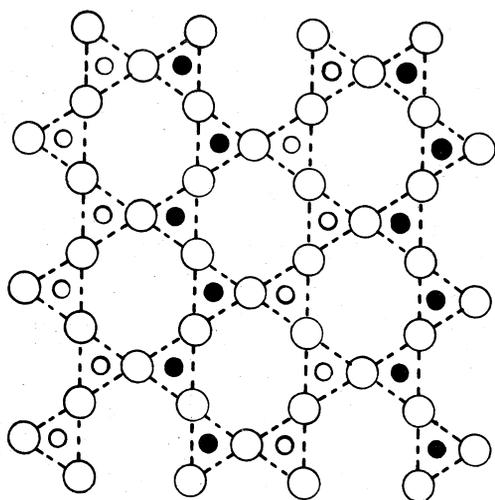


Fig. 3. - Struttura schematica della superficie limite (010) della claudetite (proiezione in un piano di visione in elevazione simmetrica) [7].

○ ossigeno;

● arsenico sotto il piano del foglio;

○ arsenico sopra il piano del foglio.

eccitazione termica (di qui prende origine il processo di condensazione attivata accennato prima per la preparazione della claudetite [7]), per impatto elettronico o per irradiazione, oppure può essere abbassata per opera di un catalizzatore: un catalizzatore molto efficace nella transizione arsenolite \rightarrow claudetite è l'acqua vapore (cfr. processo Schulman e Schumb [10] di preparazione della claudetite).

Partendo da queste considerazioni si è voluto esaminare in questa Nota le modificazioni subite dall'arsenolite per riscaldamento in presenza di alogenuri alcalini diversi (KCl, KBr, KI).

Gli spettri u.r. dei films depositati su dischi pressati di alogenuri alcalini sono fra loro praticamente coincidenti e caratterizzati da bande di assorbimento a 1045 *d*, 930 *dd*, 915 *dd*, 835 *f*, 795 *ff*, 770 *f*, 488 *f*, 478 *m*, 340 *ff*

e $252 m \text{ cm}^{-1}$ tipiche della modificazione cubica arsenolite del triossido di arsenico.

Per compressione dei films fra dischi di alogenuri alcalini lo spettro u.r. rimane generalmente invariato, salvo il caso di KI (sottoposto al trattamento A) in cui già a temperatura ambiente iniziano a comparire le bande tipiche dello spettro u.r. registrato dopo riscaldamento del campione.

Per riscaldamento dei campioni a 150°C per 24 ore si osserva un comportamento diverso negli spettri u.r. a seconda dell'alogenuro alcalino usato e del modo con cui esso è stato pretrattato (Tab. I). Nel caso di films di arsenolite compressi fra due dischi di KI, sottoposto ai trattamenti A (fusione in crogiuolo chiuso, rapido raffreddamento e successiva macinazione all'aria), B (riscaldamento a 500°C per un'ora del materiale già macinato e successivo raffreddamento all'aria) e C (riscaldamento a 500°C per un'ora del materiale già macinato e successivo raffreddamento in essiccatore), si osserva negli spettri u.r. la scomparsa delle bande di assorbimento tipiche dell'arsenolite e la comparsa di nuove bande a $\sim 665 f$, $615 f$, $572 f$ e $305 f \text{ cm}^{-1}$, la cui intensità diminuisce progressivamente a seconda del tipo di trattamento subito dall'alogenuro alcalino, cioè passando dal trattamento A, al trattamento B, a quello C.

Nel caso invece di films di arsenolite compressi fra dischi di KBr, soltanto se l'alogenuro è stato sottoposto ai trattamenti A e B si osserva negli spettri la scomparsa delle bande tipiche dell'arsenolite e la comparsa di nuove bande a $\sim 665 f$, $620 f$, $585 f$ e $310 f \text{ cm}^{-1}$ (la cui intensità è minore nel caso del trattamento B); se l'alogenuro invece è stato sottoposto al trattamento C non si hanno modificazioni nello spettro, a parte una diminuzione di intensità delle bande tipiche dell'arsenolite.

Infine quando l'alogenuro alcalino utilizzato è il KCl si osserva negli spettri la scomparsa delle bande dell'arsenolite e la comparsa di nuove bande a $\sim 665 f$, $625 f$ e $595 f \text{ cm}^{-1}$ solo nel caso che il KCl sia stato sottoposto al trattamento A, mentre nel caso dei trattamenti B e C si osserva soltanto una certa diminuzione di intensità delle bande tipiche dell'arsenolite, più accentuata nel caso C.

Gli spettri u.r. evidenziano pertanto la trasformazione per riscaldamento del film di arsenolite (As_4O_6) compresso fra due dischi di KI (trattamenti A, B, C), di KBr (trattamenti A, B) e KCl (trattamento A) di una nuova « forma » stabile a 150°C (2). Questa nuova forma non corrisponde né alla claudetite, né al triossido di arsenico vetroso, come si può dedurre dalla Tabella III che si riferisce agli spettri u.r. di questa nuova forma e delle varie modificazioni polimorfe del triossido di arsenico.

(2) Conducendo le esperienze nelle stesse condizioni, ma controllando gli spettri a intervalli regolari di tempo, si osserva un progressivo aumento della intensità delle bande proprie della nuova forma. Gli spettri u.r. evidenziano inoltre che la trasformazione — quando avviene — si completa nello intervallo di poche ore, mentre la parte di arsenolite non trasformata sublima progressivamente alla temperatura di riscaldamento.

TABELLA III.

Spettri u.r.

As ₂ O ₃ film pressato e riscaldato in matrice di KCl cm ⁻¹	As ₂ O ₃ film pressato e riscaldato in matrice di KBr cm ⁻¹	As ₂ O ₃ film pressato e riscaldato in matrice di KI cm ⁻¹	As ₂ O ₃ cubico [21] cm ⁻¹	As ₂ O ₃ monoclinio [22] cm ⁻¹	As ₂ O ₃ vetroso [11] cm ⁻¹	KA ₅ O ₆ Br cm ⁻¹
			1041 <i>d</i>		970 <i>dd</i>	960 <i>dd</i>
			842 <i>f</i>	837 <i>f</i>		
			802 <i>ff</i>		807 <i>f</i>	
~665 <i>fl</i>	~665 <i>fl</i>	~665 <i>fl</i>		641 <i>ff</i>		650 <i>fl</i>
					632 <i>ff</i>	
625 <i>f, l</i>	620 <i>f, l</i>	615 <i>f, l</i>				~610 <i>fl</i>
595 <i>ff, l</i>	585 <i>ff, l</i>	572 <i>ff, l</i>		553 <i>f</i>		585 <i>ff</i>
			479 <i>f</i>		~480 <i>d, l</i>	
				465 <i>f</i>		
			340 <i>f</i>		~340 <i>m</i>	
	310 <i>f</i>				~310 <i>fl</i>	305 <i>f</i>
		305 <i>f</i>			~280 <i>d</i>	

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *fl* = flesso; *l* = larga.

Lo spettro u.r. di questa nuova forma è caratterizzato dall'assenza dell'assorbimento nell'intorno degli 800 cm⁻¹, tipico degli spettri u.r. di tutte le modificazioni polimorfe note del triossido di arsenico, attribuibile ad oscillazioni di valenza dei legami As—O in cui l'arsenico ha la coordinazione trigonale piramidale. Compare invece una prima, assai intensa banda, nell'intorno dei 600 cm⁻¹, che non è propria delle matrici di alogenuri alcalini, ne è attribuibile a prodotti di reazione del solo As₂O₃, per altro stabile al riscaldamento all'aria in più vasto intervallo di temperatura ⁽³⁾.

(3) Un parziale assorbimento agli stessi numeri d'onda è stato da noi osservato - e recentemente anche da altri Autori [11] - nello spettro u.r. dell'arsenolite quando si usi la tecnica normale della pasticca di alogenuro alcalino (cioè si mescoli l'alogenuro alcalino e il materiale e quindi si comprima la miscela): il fenomeno dipende dal tipo di trattamento subito dall'alogenuro alcalino, dal grado di macinazione, dall'acqua adsorbita superficialmente, in accordo con quanto si dirà più avanti in questa Nota.

Il fatto poi che le bande di assorbimento di questa nuova forma non coincidano in numero d'onda nei casi dei vari alogenuri, e il fatto che esse compaiano quando l'alogenuro alcalino abbia subito un determinato trattamento, esclude l'ipotesi che la suddetta trasformazione sia dovuta ad un semplice fatto meccanico di pressione (che si è potuto evidenziare comprimendo il film fra dischi di polietilene, materiale inerte) e suggerisce l'ipotesi che causa della trasformazione sia l'interazione fra il film e le superfici dei dischi di alogenuri alcalini.

A sostegno di questa ipotesi si può osservare come il triossido di arsenico formi con gli alogenuri alcalini una serie di composti, cristallizzabili dalle

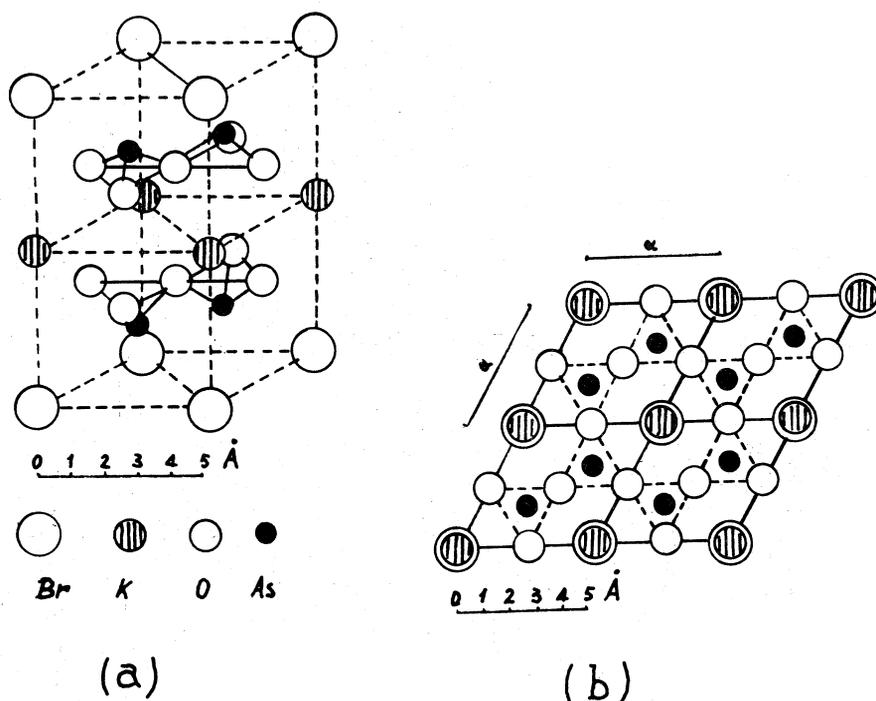


Fig. 4. - *a*) Struttura cristallina di $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$; *b*) Struttura cristallina di $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$ proiettata sul piano (001).

soluzioni, ai quali sono state attribuite le formule $\text{MX} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ e $\text{MX} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ o $\text{MAs}_4\text{O}_6\text{X}$ [12]. Il primo di questi composti di cui è stata esaminata la struttura cristallina è $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [13]; successivamente sono stati esaminati altri composti analoghi, quali $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{I}$, $\text{NH}_4\text{As}_4\text{O}_6\text{I}$, $\text{NaAs}_4\text{O}_6\text{I}$ e $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$ [12].

La loro struttura è molto simile e, nel caso particolare di $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$, consiste di strati di As_2O_3 disposti perpendicolarmente all'asse c , alternativamente separati da strati di bromo e potassio (fig. 4 *a*). Gli atomi di bromo vengono a trovarsi - come mostra la fig. 4 *b* - racchiusi fra due strati di arse-

nico a struttura esagonale e occupano le cavità esagonali risultando un atomo di bromo circondato da 12 atomi di arsenico, e un atomo di arsenico da 3 atomi di bromo. La distanza As—3Br (Br—12 As) è intermedia al valore della somma dei raggi covalenti e della somma dei raggi intermolecolari: ciò sta ad indicare l'esistenza di una interazione arsenico-bromo caratterizzata da un certo carattere covalente (4). Gli atomi di potassio vengono a trovarsi invece fra due strati di atomi di ossigeno a struttura esagonale, occupando le cavità esagonali in modo che un atomo di potassio è circondato da 12 atomi di ossigeno, e un atomo di ossigeno da 2 atomi di potassio. La distanza O—2K (K—12 O) è maggiore della somma dei raggi ionici. Gli atomi di arsenico risultano, poi, coordinati con 3 atomi di ossigeno secondo una piramide trigonale; distanze e angoli di legame sono sostanzialmente in accordo con quello riscontrato per le modificazioni polimorfe note del triossido. A differenza di queste modificazioni, però, l'arsenico può interagire ulteriormente con 3 atomi di bromo dell'alogenuro alcalino, probabilmente attraverso una promozione della coordinazione che viene a coinvolgere orbitali di tipo *d* esterni al guscio di valenza. Ciò può essere all'origine della comparsa nello spettro u.r. di $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$ - da noi ottenuto sul composto preparato secondo le indicazioni della letteratura [12] e riportato in Tabella III - di una prima intensa banda (attribuibile ad oscillazioni di valenza As—O) a 585 cm^{-1} , cioè a numeri d'onda più bassi di quelli dell'intenso assorbimento nell'intorno degli 800 cm^{-1} presente negli spettri u.r. delle modificazioni polimorfe note (5).

(4) La coordinazione contemporanea di tutti e 12 gli atomi di arsenico (secondo la simmetria del gruppo D_{6h}) richiederebbe la presenza sul bromo di una « onda di coordinazione » formata dagli orbitali *s*, *p*, *d*, *f* e da un orbitale atomico con numero quantico $l > 3$, in analogia con quanto da noi discusso riguardo ai possibili modelli di interazione fra un anione e l'acqua [14]. Il bromo può tuttavia usare un'onda con numero di coordinazione più basso (ad esempio 6), che per risonanza coordina tutti e 12 gli atomi di arsenico, secondo un meccanismo molto simile a quello proposto nel caso dei metalli [15].

(5) Un calcolo vibrazionale da noi eseguito su $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$ secondo la teoria di S. Bhagavantam e T. Venkatarayudu [16], tenendo conto della simmetria della cella elementare e del numero di unità formula contenutevi, prevede i seguenti risultati:

D_{6h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_{1g}	E_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	E_{2u}
Modi totali di vibrazione	2	0	1	2	3	2	0	4	2	1	5	2
Modi interni As_2O_3	1	0	1	2	2	2	0	1	2	1	2	2
Modi esterni reticolari	1	0	0	0	1	0	0	2	0	0	2	0
Traslazioni cella unitaria	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0
Attività	R	—	—	—	R	R	—	u.r.	—	—	u.r.	—

Il numero delle bande osservate nello spettro u.r. esteso fino a 50μ è 3 (cfr. Tab. III) ed esso corrisponde al numero di bande attive in u.r. dei modi interni As_2O_3 ; il numero di bande osservato nello spettro Raman (cfr. Tab. IV) è 7 ed esso corrisponde al numero di bande attive in Raman dei modi interni As_2O_3 più quelle delle bande proprie dei modi esterni reticolari.

La stretta analogia che sussiste poi fra spettro u.r. di $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$ e quello di un film di As_4O_6 compresso fra due dischi di KBr e riscaldato (cfr. Tabella III) suggerisce una stretta analogia fra la struttura dei due sistemi: tale analogia è anche prevedibile nel caso degli altri alogenuri alcalini ⁽⁶⁾. Inoltre, analogamente ai composti $\text{MAS}_4\text{O}_6\text{X}$ in cui la stabilità termica e la facilità di formazione aumenta all'aumentare del numero atomico dell'alogeno e del metallo alcalino [12], anche nel caso dell'interazione superficiale fra films di As_2O_3 e dischi di alogenuri alcalini si osserva – come si è già detto – un corrispondente comportamento. In più le nostre misure suggeriscono che la facilità di interazione superficiale fra film di As_2O_3 e matrice di alogenuro alcalino dipende dal tipo (A, B, C) di attivazione cui l'alogenuro alcalino è stato sottoposto. Un parametro di differenziazione – che abbiamo potuto osservare sperimentalmente tramite gli spettri u.r. eseguendo misure su quantità pesate di alogenuro alcalino in condizioni operative riproducibili – è la quantità d'acqua adsorbita: essa diminuisce progressivamente passando dal trattamento A, al trattamento B, a quello C, risultando molto maggiore nel primo caso (A) rispetto agli altri due (B, C).

L'interpretazione di tutti questi fenomeni deve essere inquadrata alla luce dei processi elettronici superficiali di cui ci siamo già occupati in altre ricerche [7] e deve essere ricondotta allo studio delle interazioni fra strati elettronici di superfici di solidi.

In primo luogo occorre tener presente che l'analogia sopradetta fra gli spettri u.r. di $\text{MAS}_4\text{O}_6\text{X}$ e quelli di un film di As_2O_3 compresso fra due dischi di MX e riscaldato, fa prevedere una struttura a strati anche per il film compresso fra le matrici e riscaldato, in cui gli atomi di arsenico interagiscono con la matrice supporto.

Poiché questa struttura a strati richiama quella della claudetite (si cfr. al proposito la struttura dello strato (001) di As_2O_3 in $\text{KAs}_4\text{O}_6\text{Br}$ di fig. 4 a con quella dello strato superficiale (010) della claudetite di fig. 3), si può pensare che pure la trasformazione del film avvenga tramite un processo attivato del tipo di quello di cui si è detto all'inizio riguardo alla trasformazione arsenolite \rightarrow claudetite. Un catalizzatore tipico di questa trasformazione è – come si è già visto – l'acqua; pertanto l'acqua adsorbita sulla superficie dei dischi di alogenuro alcalino agisce, probabilmente tramite ponti a idrogeno, nel senso di abbassare l'energia di attivazione per aprire le molecole dimere As_4O_6 .

L'acqua adsorbita possiede però una seconda funzione, che è quella di indebolire i legami ionici dello strato superficiale dell'alogenuro alcalino.

Recentemente alcuni Autori [18] hanno osservato una più facile deformazione e rottura nei cristalli ionici di cloruri alcalini per adsorbimento di acqua e di altri liquidi polari e hanno suggerito un indebolimento delle forze di coe-

(6) Merita far osservare come i composti di formula $\text{MAS}_4\text{O}_6\text{X}$ si ottengono [12] facendo reagire in soluzione, a caldo, MASO_2 (e As_2O_3) con CO_2 e MX , mentre nel nostro caso si fa avvenire, a caldo, direttamente una interazione fra strati superficiali di MX e As_2O_3 .

sione superficiali - e degli strati sottostanti - del solido dovuto ad una diminuzione dell'attrazione elettrostatica fra gli ioni in seguito alla penetrazione del liquido nel reticolo (7).

Procedendo da queste premesse, e rifacendosi alla teoria degli stati elettronici superficiali proposta da J. D. Levine e P. Mark [19, 20] (di cui ci siamo interessati recentemente riguardo al cloruro di alluminio [17]) si può caratterizzare energeticamente le superfici di un cristallo di alogenuro alcalino (che abbiano, ad esempio, lo stesso numero di cationi e anioni) tramite un livello E_{sX} a più bassa energia, proprio dell'anione X, e un livello E_{sM} a più alta energia, proprio del catione M.

I livelli E_{sX} e E_{sM} sono dati dalle relazioni:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{sX} = -V_{sX} - A \\ E_{sM} = V_{sM} - I \end{array} \right.$$

dove V_{sX} e V_{sM} sono i potenziali di Madelung dell'anione e del catione della superficie, uguali fra loro nel caso che la superficie contenga lo stesso numero di anioni e cationi, e pertanto indicabili con V_s . A e I sono grandezze atomiche, e cioè l'affinità elettronica di X e il potenziale di ionizzazione di M.

Poiché l'interazione superficiale fra il film di arsenolite e lo strato superficiale di alogenuro alcalino avviene - come si è già detto - prevalentemente fra l'anione e l'atomo di arsenico tramite un legame la cui distanza suggerisce un certo trasferimento di carica, occorre definire con particolare riguardo il livello superficiale E_{sX} , e cioè il potenziale di Madelung V_{sX} . Supponendo che la distanza fra l'anione e il catione superficiali resti immutata rispetto a quella misurata per il cristallo, considerando gli ioni come cariche puntiformi e riferendosi in particolare al caso di superfici con ugual numero di anioni e cationi, il potenziale di Madelung V_s di una ipotetica superficie del cristallo è

$$(4) \quad V_s = \frac{c_s Z e}{r}$$

dove c_s è la costante superficiale di Madelung, Z la valenza, e il valore assoluto della carica elettronica e r la distanza anione-catione. Nel caso degli alogenuri alcalini, Z si può prendere, con buona approssimazione, uguale all'unità; c_s viene invece definito rispetto a c_b (costante di Madelung all'interno del cristallo, che nel caso degli alogenuri alcalini a struttura del tipo di NaCl risulta uguale a 1,748 [19]) dalla relazione

$$(5) \quad c_s = \gamma c_b$$

dove γ è un parametro geometrico, dipendendo soltanto dalla geometria della superficie scelta. L'anione viene ad essere caratterizzato, pertanto, da un

(7) La diminuzione delle forze di coesione è in accordo con la diminuzione della permeabilità dell'acqua nello strato adsorbito rispetto a quella di un sottile film di acqua.

diverso valore ϵ_s (e quindi da una diversa reattività) a seconda della geometria della superficie cui esso partecipa, cioè a seconda di γ . Una serie di valori di γ per le superfici (100), (110), (211), (210) di alogenuri alcalini con struttura tipo NaCl è stata tabulata da J. D. Levine e P. Mark [19]: γ diminuisce in genere come aumenta la somma degli indici delle facce.

Sulla base di questi concetti, e riferendosi in particolare al caso degli alogenuri alcalini oggetto di questa Nota, si può osservare che a parità di superficie (quindi a parità di γ) il livello superficiale $E_{s,x}$ diminuisce in valore assoluto (e quindi diventa meno negativo, cioè con un maggior carattere elettron-donatore) passando da KCl a KBr a KI, in quanto il valore assoluto dell'affinità elettronica dell'anione diminuisce nell'ordine, come pure il valore assoluto del potenziale superficiale V_s di Madelung, che è inversamente proporzionale alla distanza interionica r . Risulta così giustificata – a parità di superficie – la maggior interazione fra lo ione iodio e l'arsenico del film di triossido, se si suppone che essa avvenga con un certo trasferimento di carica iodio \rightarrow arsenico.

Questa interpretazione del fenomeno si riferisce, però, al caso di superfici ideali dell'alogenuro alcalino. In realtà la superficie non è mai ideale, data la presenza di difetti, vacanze, impurezze, ecc., che comportano una variazione della costante superficiale ϵ_s di Madelung nella relazione (4); fra le impurezze un ruolo importante, gioca, l'acqua adsorbita, la cui quantità dipende – come si è visto – dal tipo di trattamento cui è stato sottoposto l'alogenuro alcalino.

Nel caso del trattamento A (fusione in crogiuolo chiuso, rapido raffreddamento e successiva macinazione all'aria), ad esempio, è ragionevole pensare a tutta una serie di difetti e di tensioni reticolari del materiale fuso e subito dopo raffreddato. La macinazione meccanica comporta, a sua volta, una esaltazione di queste irregolarità che favoriscono l'adsorbimento superficiale del vapor acqueo.

Se poi l'acqua adsorbita diffonde, come è probabile, dallo strato superficiale (cioè quello a contatto col film di As_2O_3) agli strati sottostanti, favorita dall'effetto termico e dalla presenza di difetti reticolari, si viene ad avere, allora, una vera alterazione della struttura superficiale (e di quella degli strati sottostanti) e quindi una variazione del potenziale superficiale V_s , che diminuisce in valore assoluto venendo ad essere diminuita la costante superficiale di Madelung ϵ_s . Ciò comporta un aumento della reattività superficiale, in accordo con quanto osservato sperimentalmente.

A ulteriore conferma di quanto sopra, abbiamo registrato, a intervalli regolari di tempo, spettri Raman di miscugli, finemente macinati insieme, di arsenolite (prodotto commerciale) e alogenuri alcalini (KBr e KCl) e spettri di miscugli di arsenolite e di alogenuri alcalini imbevuti d'acqua. Gli spettri Raman dei miscugli sono stati confrontati con quelli dell'arsenolite ottenuta per sublimazione.

In assenza d'acqua gli spettri Raman dei miscugli corrispondono a quelli tipici dell'arsenolite e non si nota alcuna modificazione nel tempo. Gli spettri

Raman dei miscugli imbevuti d'acqua mostrano invece (Tab. II e fig. 1) alcune nuove, deboli bande iniziali, che si intensificano fino ad un certo valore nel tempo, mentre quelle tipiche dell'arsenolite diminuiscono. Contemporaneamente si ha l'evaporazione dell'acqua dal miscuglio, facilitata anche dall'effetto termico del raggio Laser. La parziale trasformazione dell'arsenolite è, inoltre, più pronunciata nei miscugli con l'alogenuro KBr rispetto a KCl.

Le nuove bande che compaiono negli spettri Raman corrispondono poi alle bande tipiche dei composti MAs_4O_6X , come si può osservare in Tabella IV confrontando lo spettro Raman del miscuglio $2As_4O_6 \cdot KBr \cdot xH_2O$ con quello - da noi ottenuto - per il composto KAs_4O_6Br , preparato secondo le indicazioni della bibliografia.

TABELLA IV.
Spettri Raman.

As_2O_3 arsenolite cm ⁻¹	$2As_2O_3 \cdot KBr \cdot xH_2O$ dopo 64 ore cm ⁻¹	KAs_4O_6Br cm ⁻¹
85 <i>ff</i>	85 <i>f</i>	85 <i>m</i>
183 <i>d</i>	183 <i>m</i>	183 <i>m</i>
	237 <i>dd</i>	
268 <i>f</i>	268 <i>m</i>	
	311 <i>m</i>	309 <i>m</i>
369 <i>ff</i>	369 <i>f</i>	
414 <i>dd</i>	414 <i>dd</i>	
471 <i>dd</i>	471 <i>d</i>	
533 <i>dd</i>	542 <i>f</i>	549 <i>f</i>
560 <i>m</i>	560 <i>m</i>	
	582 <i>d</i>	580 <i>d</i>
	678 <i>ff</i>	678 <i>ff</i>
782 <i>d</i>	782 <i>d</i>	

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole;
dd = debolissima; *fl* = flesso; *l* = larga.

In accordo con quanto sopra supposto, l'effetto dell'acqua è quello di produrre una marcata alterazione degli strati superficiali e sottostanti dei cristalli di alogenuro alcalino, alterazione che è facilitata dalla macinazione meccanica. Risulta allora che l'anione di una interfaccia alogenuro alcalino-arsenolite viene ad essere sottoposto ad un potenziale di Madelung diverso

e minore; inoltre la sua reattività con l'atomo di arsenico aumenta come l'acqua diffonde dal miscuglio, evaporando. La maggior reattività di KBr rispetto a KCl è infine da riferire alla minor affinità elettronica – in valore assoluto – del bromo rispetto al cloro.

A conclusione di questa Nota si può stabilire che il triossido di arsenico si trasforma, per interazione con alogenuri alcalini, da una struttura arsenolitica ad una di tipo claudetico. La trasformazione dipende dal tipo di alogenuro alcalino e dal pre-trattamento subito dallo stesso, come si può spiegare in base alla teoria degli stati elettronici superficiali di solidi ionici. Un particolare significato acquista l'acqua adsorbita superficialmente al solido e, a questo riguardo, pensiamo che molti fenomeni di interesse pratico che coinvolgono una interazione acqua-solido (ad esempio i cementi in campo tecnologico-applicativo, le proteine in campo chimico-biologico) debbano trovare una adeguata spiegazione nel campo dell'adsorbimento chimico superficiale (primo stadio dell'interazione) e quindi degli stati elettronici superficiali dei solidi. Secondo questo indirizzo stanno procedendo alcune ricerche che abbiamo in corso.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli e i suggerimenti in merito a questa ricerca, e il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician», per l'ospitalità loro concessa nella esecuzione delle misure.

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] G. B. BONINO e A. BERTOLUZZA, *Infrared spectra of surface of solids. On the surface modifications of polycrystalline films of orthoboric acid H_3BO_3 in the presence of vapours of different substances*, Xth European Congress of Molecular Spectroscopy, Optical Spectroscopy of Solid, Liege 29 settembre–3 ottobre 1969, pag. 70.
- [4] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. MORELLI BERTOLUZZA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *49*, 217 (1970).
- [5] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. MORELLI BERTOLUZZA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *50*, 173 (1971).
- [6] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *50*, 325 (1971).
- [7] K. A. BECKER, K. PLIETH e I. N. STRANSKI, *Progress in Inorganic Chemistry*, Ed. F. A. Cotton, Vol. IV, 1–72, Interscience, New York 1962.
- [8] I. N. STRANSKI e K. WOLFF, « Research », *4*, 15 (1951).
- [9] M. VOLMER, *Kinetik der Phesenbildung*, Dresden and Liepzig, 1939.
- [10] J. H. SCHULMAN e W. C. SCHUMB, « J. Am. Chem. Soc. », *65*, 878 (1943).
- [11] D. LEZAL e I. SRB, « Chem. zvesti », *25*, 32 (1971).
- [12] Z. GALDECKI e E. JOZEFOWICZ, Lodzkie Towarzystwo Naukowe, Societatis Scientiarum Lodzianis, « Acta Chimica », *9*, 5 (1964).

- [13] M. EDSTRAND e G. BLOMQUIST, « Arkiv Kemi », 8, 245 (1955).
- [14] A. BERTOLUZZA, *Osservazioni e considerazioni sulla struttura dell'acqua liquida e sulla idratazione degli ioni in soluzione acquosa*, « Rend. Acc. Naz. XL », IV, XII (1961).
- [15] S. L. ALTMANN, C. A. COULSON e W. HUME-ROTHERY, « Proc. Royal Soc. », 240, 145 (1957).
- [16] S. BHAGAVANTAM e T. VENKATARAYUDU, *Theory of Groups and its application to Physical Problems*, Andhra University, Waltair (1951).
- [17] A. BERTOLUZZA, « Rend. Accad. Naz. IX », serie IV, 20, 1-71 (1969).
- [18] V. YU. TRASKIN, N. V. PERTSOV, Z. N. SKVORTSOVA, E. D. SHCHUKIN e ACADEMICIAN P. A. REBINDER, « Doklady Akademii Nauk SSSR », 191, 976 (1970).
- [19] J. D. LEVINE e P. MARK, « Phys. Rev. », 144, 751 (1966).
- [20] S. G. DAVISON e J. D. LEVINE, « J. Quantum Phys. » (1971).
- [21] V. P. CHEREMISINOV, « Optics and Spectroscopy », 7, 294 (1959).
- [22] W. B. WHITE e R. ROY, « Am. Mineral. », 49, 1670 (1964).