

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, ROSA SIMONI, PATRIZIA  
MONTI

**Ricerche su vetri semiconduttori. - I. Indagine  
vibrazionale Raman e ultrarossa su materiali vetrosi  
semiconduttori del sistema  $As_2O_3 - V_2O_5 - PbO$**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.5, p. 477-490.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1973\\_8\\_55\\_5\\_477\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_5_477_0)

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

---

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

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



## SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Ricerche su vetri semiconduttori.* — I. *Indagine vibrazionale Raman e ultrarossa su materiali vetrosi semiconduttori del sistema  $As_2O_3-V_2O_5-PbO$ .* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (\*), ROSA SIMONI (\*\*), e PATRIZIA MONTI (\*\*\*), presentata (\*\*\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Vibrational spectra of binary glassy materials  $As_2O_3-PbO$  (Raman and u.r.),  $V_2O_5-PbO$  (u.r.) and  $As_2O_3-V_2O_5$  (u.r.) are reported and discussed.

In the case of  $As_2O_3-PbO$  systems, spectra interpretation suggests a modification of  $As_2O_3$  and  $V_2O_5$  structures and the formation of structural centers typical, respectively, of metaarsenites and metavanadates.

For these demolitions, the probable mechanisms are proposed.

In the case of  $As_2O_3-V_2O_5$  system (64-30% of  $As_2O_3$ ), the spectra agree with the ortho-, pyro-, metavanadates formation hypothesis together with a  $V_2O_5$  little modification, while for the same system (30-10% of  $As_2O_3$ ) the spectra are not in disagreement with the supposed presence of  $V^{+4}$  species.

Le proprietà di semiconduttori presentate da alcuni materiali del sistema  $As_2O_3-V_2O_5-PbO$  sono state recentemente riscontrate in letteratura [1]. Non è noto, però, il meccanismo di semiconducibilità di questi materiali, come non è ancora definito il ruolo che gioca il vanadio - sotto forma di  $V_2O_5$  - sulle proprietà di semiconduttori dei sistemi vetrosi cui esso partecipa.

Inoltre, nel caso del sistema  $As_2O_3-V_2O_5-PbO$ ,  $As_2O_3$  può subire delle trasformazioni sia in relazione al polimorfismo presentato da questo triossido, sia in relazione alle reazioni che esso può dare, ad esempio con  $PbO$ .

Precedenti ricerche Raman e u.r. eseguite presso questo laboratorio hanno infatti messo in evidenza la struttura assunta da  $As_2O_3$  vetroso in relazione alle due modificazioni polimorfe cristalline - arsenolite e claudetite - di  $As_2O_3$  [2] e i cambiamenti di struttura che subisce il vetro quando lo si faccia reagire con un ossido alcalino [3].

Pertanto, per poter esaminare adeguatamente dal punto di vista vibrazionale i materiali vetrosi del sistema ternario  $As_2O_3-V_2O_5-PbO$ , è utile poter discutere separatamente i materiali vetrosi dei tre sistemi binari  $As_2O_3-PbO$ ,  $V_2O_5-PbO$  e  $As_2O_3-V_2O_5$ , al fine di studiare la struttura delle specie chimiche che caratterizzano questi sistemi.

(\*) 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.

## PARTE SPERIMENTALE

Per la preparazione dei campioni vetrosi dei tre sistemi binari è stato utilizzato un metodo indicato in letteratura [4, 5], consistente nel fondere alla fiamma, in crogiuoli di quarzo, le miscele degli ossidi puri (prodotti ERBA RP) nei rapporti voluti: il fuso veniva poi raffreddato rovesciandolo velocemente entro stampi di rame di forma opportuna per la registrazione degli spettri Raman.

Nella preparazione dei campioni si è tenuto conto dei campi di stabilità dei vari sistemi vetrosi riportati in Tabella I.

TABELLA I

*Campi di stabilità dei vetri contenenti  $As_2O_3$ ,  $V_2O_5$  e  $PbO$ .*

Sistema	Limite inferiore (rapporto molare)	Limite superiore (rapporto molare)
$As_2O_3/PbO$ [5] . . . . .	1/2	(*)
$As_2O_3/V_2O_5$ [5] . . . . .	1/9	4 (**)
$V_2O_5/PbO$ [4] . . . . .	1	2

(\*) Il limite superiore dipende unicamente dalla volatilità di  $As_2O_3$ , che sublima durante la fusione del vetro.

(\*\*) Il limite superiore dipende dalla volatilità di  $As_2O_3$  e teoricamente vale 4.

Il fatto che, durante la fusione dei vetri,  $As_2O_3$  sublimi, ha reso necessaria l'analisi chimica dei campioni nei sistemi contenenti tale ossido per determinarne l'esatta composizione. In particolare la composizione dei materiali del sistema  $As_2O_3-PbO$  è stata determinata per via volumetrica [6], mentre quella dei materiali del sistema  $As_2O_3-V_2O_5$  è stata determinata tramite raggi X di fluorescenza.

Partendo da miscele molto ricche in  $As_2O_3$ , la volatilità di tale ossido è tanto elevata che, in pratica, con il metodo di preparazione sopra descritto, il rapporto  $As_2O_3/PbO$  più alto raggiunto è  $\sim 1$ . Per ottenere vetri più ricchi in  $As_2O_3$  si sono fuse le miscele in tubi di quarzo chiusi sotto vuoto: in questo modo è stato raggiunto un rapporto  $As_2O_3/PbO = 4,3$ .

Gli spettri Raman dei vetri del sistema  $As_2O_3-PbO$  sono stati registrati mediante uno spettrometro Cary 81 con sorgente di eccitazione Laser ad  $Ar^+$ . Per i vetri dei sistemi  $As_2O_3-V_2O_5$  e  $V_2O_5-PbO$  non è stato possibile registrare gli spettri Raman data la forte colorazione assunta dai vetri (1).

(1) È in programma uno studio vibrazionale Raman di tali materiali una volta messa a punto una sorgente Laser a  $Kr^+$ , ora in fase di allestimento.

Per quanto riguarda gli spettri u.r., indagini precedentemente condotte presso questo laboratorio hanno dimostrato che  $\text{As}_2\text{O}_3$  interagisce con gli alogenuri alcalini usati come supporto in spettroscopia u.r. sia nella tecnica dell'emulsione in Nujol su finestre di alogenuro alcalino, sia nella tecnica del disco pressato di KBr [7]. Pertanto, per poter registrare gli spettri di materiali vetrosi contenenti  $\text{As}_2\text{O}_3$ , le finestre supporto per l'emulsione in Nujol sono state protette con sottili films di polietilene. Gli spettri u.r. sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro Leitz a doppio raggio e uno spettrometro Perkin-Elmer modello 225.

### DISCUSSIONE

*Sistema binario  $\text{As}_2\text{P}_3$ —PbO.* Le vibrazioni fondamentali dei componenti il sistema,  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso e PbO tetragonale (litargirio) cadono nello spettro vibrazionale al di sotto dei  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

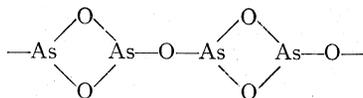
In particolare nella regione dello spettro compresa fra  $1000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  (regione studiata in questa Nota)  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso presenta in u.r. bande a  $840f$ ,  $800f$ ,  $615ff$ ,  $460d,l \text{ cm}^{-1}$  e in Raman a  $815d,l$ ,  $610d$ ,  $558f$ ,  $525f$ ,  $480ff \text{ cm}^{-1}$  [2].

PbO cristallino assorbe in u.r. a  $500(m) \text{ cm}^{-1}$ , mentre non è stato possibile registrare lo spettro Raman — utilizzando una sorgente Laser ad  $\text{Ar}^+$  — data la colorazione del materiale.

Precedenti indagini svolte presso questo laboratorio di spettroscopia Raman e u.r. hanno mostrato come gli spettri Raman e u.r. di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso siano compatibili con una struttura di tipo claudetitico per questo materiale [2].

A tali conclusioni, che confermano i risultati di precedenti ricerche röntgenografiche di altri Autori [8, 9, 10], si è giunti tramite una indagine di confronto dello spettro vibrazionale Raman e u.r. di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso con quelli di entrambe le modificazioni polimorfe del triossido — arsenolite e claudetite — e soprattutto dopo essere riusciti ad ottenere la modificazione polimorfa cristallina claudetite e averne studiato lo spettro Raman che ancora non era conosciuto in letteratura.

I motivi che caratterizzano la struttura della claudetite possono essere sintetizzati nella formula



e tali motivi si devono ritrovare pertanto, con ordine a corto raggio tipico delle sostanze vetrose e secondo una larga distribuzione di distanze ed angoli di legame, anche nel materiale vetroso.

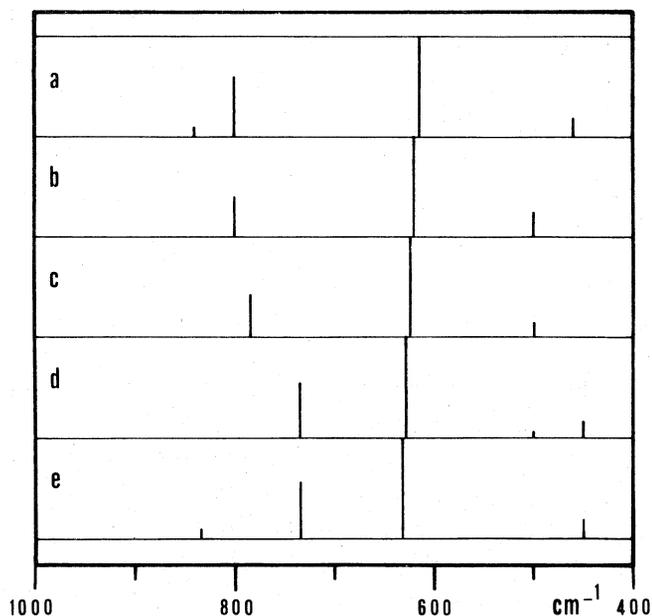
Gli spettri u.r. e Raman dei vetri del sistema binario  $\text{As}_2\text{O}_3$ —PbO, riportati rispettivamente nelle Tabelle II e III mostrano al crescere della percentuale in PbO dal rapporto molare  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{PbO} = 4,3$  al rapporto 1, delle

progressive modificazioni che tendono verso lo spettro del meta-arsenito di piombo  $Pb(AsO_2)_2$ .

Tali modificazioni sono evidenziabili nello spettro u.r. dalla progressiva diminuzione di intensità (fino quasi a scomparsa) della banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , tipica di  $As_2O_3$  vetroso, e dalla comparsa di una intensa banda localizzabile a  $735\text{ cm}^{-1}$  nel vetro di composizione  $As_2O_3/PbO = 1$ , tipica di  $Pb(AsO_2)_2$  cristallino. Si intensifica inoltre nello spettro, al tendere della composizione del vetro verso il rapporto molare  $As_2O_3/PbO = 1$ , una banda localizzabile a  $450\text{ cm}^{-1}$ . L'intenso assorbimento nell'intorno dei  $600\text{ cm}^{-1}$  si sposta poi leggermente passando da  $620\text{ cm}^{-1}$ , nello spettro u.r. del vetro più ricco in  $As_2O_3$ , a  $630\text{ cm}^{-1}$ , nello spettro u.r. del vetro di composizione  $As_2O_3/PbO = 1$ .

TABELLA II

Spettri u.r. di: a)  $As_2O_3$  vetroso; b)  $As_2O_3/PbO = 4,3$  (rapporto molare); c)  $As_2O_3/PbO = 3,0$  (rapporto molare); d)  $As_2O_3/PbO = 1,0$  (rapporto molare); e)  $Pb(AsO_2)_2$  cristallino.



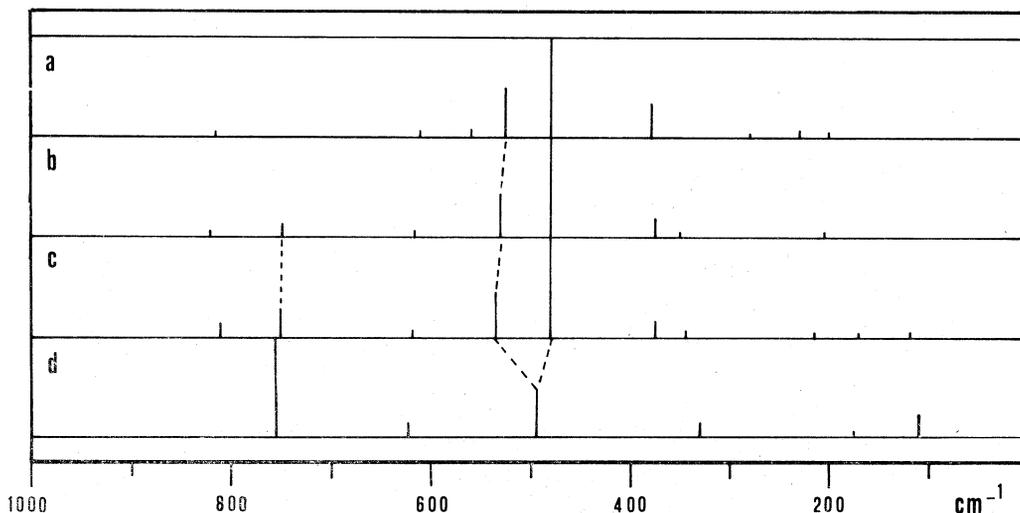
Le bande a  $735$ ,  $630$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  costituiscono i tipici assorbimenti che appaiono nello spettro u.r. di  $Pb(AsO_2)_2$  cristallino (preparato appositamente [11]) e ciò giustifica l'ipotesi - qui avanzata - che al crescere della concentrazione di  $PbO$  nel vetro passando dal rapporto molare  $As_2O_3/PbO = 4,3$  a 1 si abbia una modificazione dei centri strutturali claudetitici di  $As_2O_3$  vetroso con formazione di centri strutturali tipici di  $Pb(AsO_2)_2$  cristallino.

Questo risultato è confermato anche dagli spettri Raman dei medesimi campioni vetrosi, in cui si nota, all'aumentare della concentrazione di  $PbO$  nel vetro, una progressiva modificazione delle bande tipiche di  $As_2O_3$  vetroso. Infatti nello spettro Raman del vetro a più alto contenuto in  $As_2O_3$  sono pre-

senti tutte le bande tipiche di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso e nello stesso rapporto di intensità. In più appare una debole componente nell'intorno dei  $750\text{ cm}^{-1}$  non attribuibile a tale specie. All'aumentare della concentrazione di  $\text{PbO}$  nel vetro, le più intense bande di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso a  $480$  e  $525\text{ cm}^{-1}$  si attenuano fondendosi in una unica e larga banda con massimo centrato a  $495\text{ cm}^{-1}$ , mentre si intensifica la nuova componente a  $750\text{ cm}^{-1}$ , che risulta essere la più intensa nel vetro di rapporto molare  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{PbO} = 1$ .

TABELLA III

*Spettri Raman di:* a)  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso; b)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{PbO} = 4,3$  (rapporto molare);  
c)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{PbO} = 3,0$  (rapporto molare); d)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{PbO} = 1,0$  (rapporto molare).

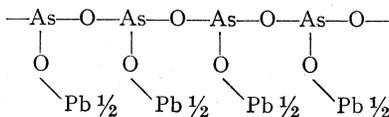


In particolare lo spettro Raman del vetro di composizione  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{PbO} = 1$  presenta bande localizzate a  $110$  ( $m, l$ ),  $175$  ( $dd, l$ ),  $330$  ( $d, l$ ),  $495$  ( $f, l$ ),  $623$  ( $d, l$ ) e  $755$  ( $ff, l$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

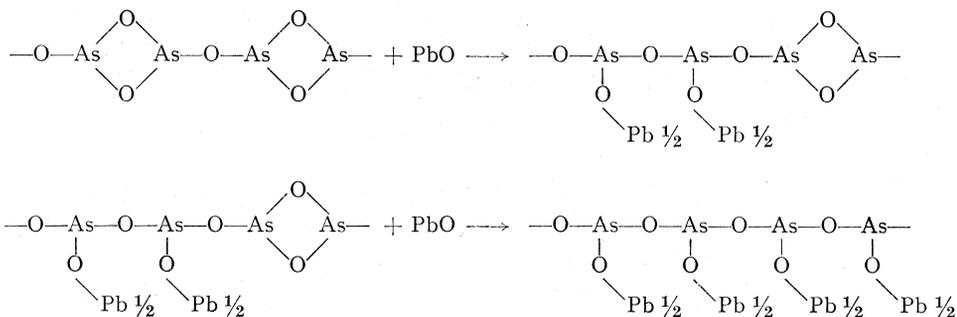
Non è possibile confrontare lo spettro Raman di questo materiale vetroso con quello del materiale cristallino di analoga composizione in quanto quest'ultimo si altera sotto l'azione del raggio Laser, modificando di volta in volta il proprio spettro.

Sulla base dei risultati u.r. e Raman del sistema binario  $\text{As}_2\text{O}_3\text{—PbO}$  e in analogia con una precedente indagine sul sistema vetroso  $\text{As}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$  [3], si può ora avanzare il probabile meccanismo di azione dell'ossido di piombo su  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso.

Ammettendo che il meta-arsenito di piombo cristallino  $\text{Pb}(\text{AsO}_2)_2$  — di cui non sono note in letteratura indagini strutturali — possieda una struttura polimerica a catene indefinite



in analogia con la struttura proposta da misure röntgenografiche per il corrispondente metaarsenito alcalino [12] <sup>(2)</sup>, si può avanzare il seguente meccanismo di azione di PbO su As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vetroso



Cioè PbO agisce sulla demolizione dei centri di struttura claudetetica di As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con apertura dei legami As—O a doppio ponte fra due atomi di arsenico, lasciando però inalterato lo scheletro della catena lineare indefinita.

La ulteriore demolizione di questo scheletro, con formazione di più corte catene lineari, può essere realizzabile per aggiunta di una ulteriore quantità di PbO al vetro di composizione PbO/As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1. In questo caso il meccanismo di azione dell'ossido è analogo a quello comunemente descritto per i materiali vetrosi.

*Sistema binario V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—PbO.* Di questo sistema, e del successivo, sono stati esaminati solo gli spettri u.r. tra 1100 e 400 cm<sup>-1</sup>, ma non quelli Raman data la forte colorazione dei materiali.

Lo spettro u.r. di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (prodotto commerciale) presenta, nella regione dello spettro esaminata, quattro principali e intensi assorbimenti localizzati a 1020 *f*, 820 *ff*, 595 *ff* e 480 *m* cm<sup>-1</sup>, di cui i primi tre sono attribuibili ad oscillazioni di valenza dei legami V—O nel reticolo cristallino, mentre l'ultimo è attribuibile ad oscillazione di deformazione [13, 14].

PbO assorbe, come si è già detto nella precedente discussione, a 500 cm<sup>-1</sup>.

Per aggiunta di PbO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> si ottengono materiali vetrosi solo in un ristretto intervallo di composizione molare che va da 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·PbO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·PbO (Tabella I).

Gli spettri u.r. dei tre materiali vetrosi esaminati in questo intervallo di composizione (2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·PbO, 1,5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·PbO e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·PbO, fig. 1-1, 1-2, 1-3) mostrano tutti una marcata modificazione rispetto allo spettro di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, consistente nella scomparsa delle bande a più alti (1020 cm<sup>-1</sup>) e più bassi (480 cm<sup>-1</sup>) numeri d'onda e nella formazione di una intensa e larga banda che si estende dai 1000 ai 600 cm<sup>-1</sup> e che presenta più componenti intense.

(2) Avvalorerebbe questa ipotesi anche l'analogia fra l'andamento degli spettri u.r. di Pb(AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e NaAsO<sub>2</sub> cristallini.

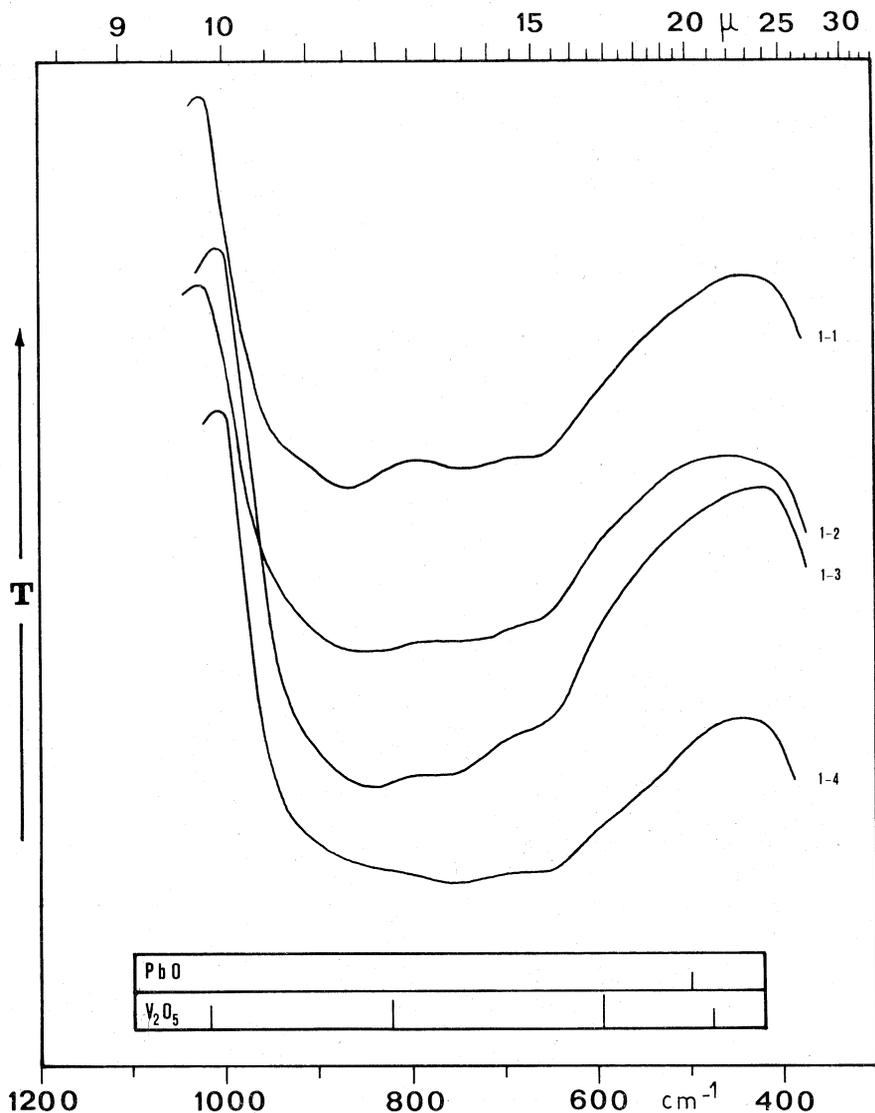


Fig. 1. - Spettri u.r. di: 1-1)  $V_2O_5/PbO = 2$  (rapporto molare); 1-2)  $V_2O_5/PbO = 1,5$  (rapporto molare); 1-3)  $V_2O_5/PbO = 1$  (rapporto molare); 1-4)  $Pb(VO_3)_2$  cristallino.

Queste componenti si possono localizzare rispettivamente fra 1000 e 900  $cm^{-1}$  (flesso), 900 e 800  $cm^{-1}$ , 800 e 700  $cm^{-1}$ , 700 e 600  $cm^{-1}$ .

Al crescere della percentuale di PbO nei vetri si osserva, in particolare, un graduale spostamento della prima componente (fra 1000 e 900  $cm^{-1}$ ) verso i più bassi numeri d'onda, passando dal valore di 950  $cm^{-1}$  nel vetro di composizione  $2V_2O_5 \cdot PbO$  a circa 910  $cm^{-1}$  nel vetro 1:1. Contemporaneamente la seconda componente sposta il suo massimo da 870 a 845  $cm^{-1}$ . La terza componente invece si modifica in senso opposto cioè presenta un massimo che cresce in numeri d'onda all'aumentare della percentuale di PbO nei vetri,

passando da  $740\text{ cm}^{-1}$  nel vetro di composizione  $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbO}$  a  $760\text{ cm}^{-1}$  nel vetro 1 : 1. La quarta componente, infine, resta praticamente immutata nell'intervallo di stabilità dei vetri in esame.

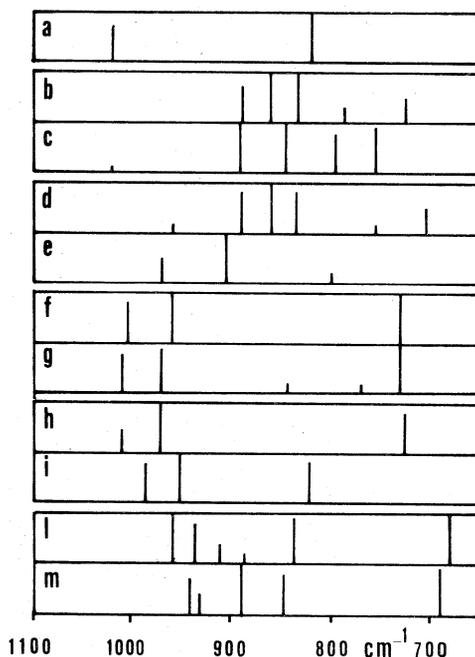
È significativo osservare inoltre come lo spettro u.r. del metavanadato di piombo  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  cristallino (appositamente preparato [15]) (fig. 1-4), presenti un andamento molto simile a quello del materiale vetroso di composizione  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbO}$  (fig. 1-3), e cioè assorbimenti che cadono circa agli stessi numeri d'onda e con intensità sostanzialmente paragonabili.

Purtroppo non è nota in letteratura la struttura di  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  cristallino, e pertanto non è possibile avere una indicazione diretta sui tipi di centri strutturali che l'indagine ultrarossa suggerisce comuni sia a  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  cristallino che a  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbO}$  vetroso.

TABELLA IV

Spettri u.r. di:

- a)  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;
- b)  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  [16];
- c)  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [16];
- d)  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [16];
- e)  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [17];
- f)  $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  [18];
- g)  $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [16];
- h)  $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [17];
- i)  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (pascoite) [17];
- l)  $\text{KVO}_3$  [16];
- m)  $\text{Hg}(\text{VO}_3)_2$  [16].



Tuttavia si può osservare come lo spettro u.r. di  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  cristallino presenti una più stretta analogia (Tabella IV) con quello dei metavanadati, piuttosto che con quelli di altre strutture dei composti ossigenati del vanadio a numero di ossidazione +5 (ortovanadati, pirovanadati, esavanadati e decavanadati).

La struttura cristallina dei metavanadati non è stata molto studiata, però ricerche röntgenografiche eseguite su  $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{KVO}_3$  [19, 20] suggeriscono per questi composti una struttura a doppie catene indefinite in cui il vanadio mantiene numero di coordinazione 5, secondo le direzioni di una biparamide trigonale distorta in cui le distanze di legame oscillano dal valore 1,63 al valore 1,99 Å (fig. 2 b).

Si può, pertanto, indirettamente avanzare l'ipotesi che tale coordinazione sussista anche nel vetro di composizione  $V_2O_5 \cdot PbO$ , corrispondente a  $Pb(VO_3)_2$  cristallino.

Se si considera ora che anche in  $V_2O_5$ , come mostra la fig. 2 a, il vanadio mantiene la coordinazione secondo una pseudobipiramide trigonale con una struttura a strati [21] e se si considera che tale coordinazione rimane immutata anche in  $KVO_3$  cristallino (e quindi in prima ipotesi anche nel vetro  $V_2O_5 \cdot PbO$ ),

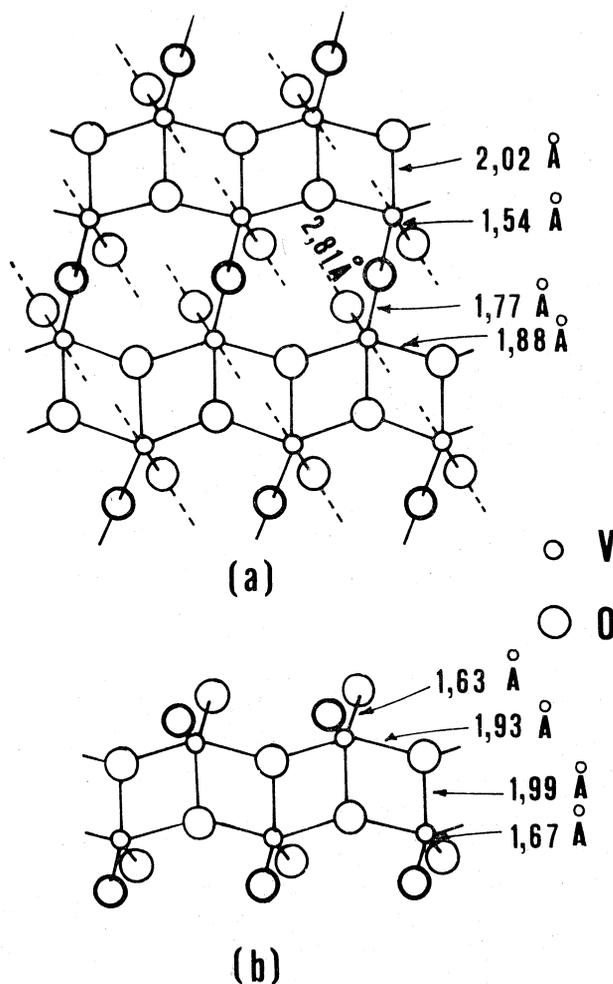


Fig. 2. - Struttura cristallina di:

a)  $V_2O_5$ ; b)  $KVO_3$ .

secondo però una struttura a doppie catene indefinite (fig. 2 b), è possibile avanzare il probabile meccanismo riguardo alla demolizione della struttura di  $V_2O_5$  per opera di  $PbO$  nei vetri in esame.

L'aggiunta di  $PbO$  potrebbe comportare infatti una demolizione della struttura a strati di  $V_2O_5$  con apertura dei legami V—O all'interno dello strato e con formazione di catene: queste ultime potrebbero possedere un impacchettamento che tende progressivamente verso quello tipico a doppia catena

di  $KVO_3$  corrispondente anche a  $Pb(VO_3)_2$ , come il rapporto molare del vetro tende a 1.

Confermerebbe questo meccanismo il fatto che, passando dalla struttura di  $V_2O_5$  a quella di  $KVO_3$ , la più piccola distanza V—O aumenta dal valore 1,54 al valore 1,63 Å (fig. 2 a, 2 b). Poiché l'oscillazione di valenza V—O che compare negli spettri a più alti numeri d'onda è, per quanto si è detto, attribuibile alla oscillazione di questo legame V—O più corto, è plausibile la scomparsa della banda in  $V_2O_5$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$  e il progressivo spostarsi a più bassi numeri d'onda del primo intenso assorbimento al crescere del contenuto in PbO nei vetri. Ciò è compatibile con il passaggio da una struttura a strati tipica di  $V_2O_5$  a una struttura a policateene condensate tipica dei vetri in esame, secondo il meccanismo proposto.

Non ci risulta che sia stato assegnato prima d'ora un probabile meccanismo di demolizione strutturale subito da  $V_2O_5$  per opera di ossidi basici, anche se risultano parzialmente descritti gli spettri u.r. di vetri costituiti da questi componenti, ad esempio  $V_2O_5$  e PbO [22].

*Sistema binario  $As_2O_3$ — $V_2O_5$ .* Per quanto riguarda questo sistema, gli assorbimenti tipici dei componenti sono stati descritti nei casi precedenti e vengono qui di seguito riportati ai fini della discussione:

$$As_2O_3 : 840\text{ ff}, 800\text{ f}, 615\text{ ff}, 460\text{ d}, l\text{ cm}^{-1};$$

$$V_2O_5 : 1020\text{ f}, 820\text{ ff}, 595\text{ ff}, 480\text{ m}.$$

Per aggiunta di  $V_2O_5$  ad  $As_2O_3$  sono descritti materiali vetrosi stabili in un vasto intervallo di composizione come riportato in Tabella I (3).

È noto [23] come per alcuni di questi materiali vetrosi più ricchi in  $As_2O_3$  (la cui composizione va dal 60 al 30% in moli in  $As_2O_3$ ) non si abbia perdita di ossigeno alla fusione, cioè non si abbia formazione di centri di vanadio a numero di ossidazione +4; per gli altri materiali, invece, meno ricchi in  $As_2O_3$  (da 30 a 10% in moli in  $As_2O_3$ ) è stata notata una perdita di ossigeno alla fusione, e quindi la formazione di centri di vanadio a numero di ossidazione +4, la cui concentrazione aumenta al diminuire del contenuto in  $As_2O_3$  nel vetro.

Questo diverso comportamento presentato dai materiali vetrosi del sistema, a seconda del contenuto in  $As_2O_3$  suggerisce di operare separatamente la discussione, riferendosi in un caso agli spettri u.r. di composti ossigenati del vanadio stechiometrici e a numero di ossidazione +5 (Tabella IV) e nell'altro anche a composti ossigenati non stechiometrici rispetto al vanadio +5 in quanto contenenti anche vanadio +4 (Tabella V).

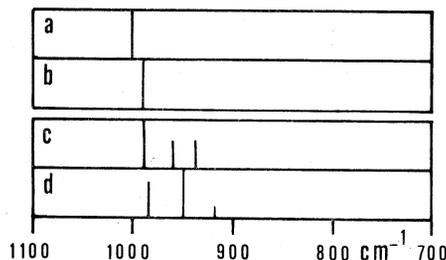
Prendendo in esame gli spettri dei vetri più ricchi in  $As_2O_3$  di composizione stechiometrica rispetto a  $V^{5+}$  (fig. 3) si osserva nello spettro u.r. (fig. 3-1) del

(3) Misure röntgenografiche da noi effettuate sui materiali di questo sistema di composizione limite  $As_2O_3/V_2O_5 = 2$  e  $1/9$  confermano lo stato vetroso dei materiali, anche se il carattere amorfo risulta meno accentuato per il vetro più ricco in  $V_2O_5$ .

vetro più ricco in  $\text{As}_2\text{O}_3$  (64%) la presenza di una netta banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , di un largo assorbimento nell'intorno degli  $800\text{ cm}^{-1}$ , di una intensa e larga banda nell'intorno dei  $630\text{ cm}^{-1}$  e un debole e largo assorbimento che si estende nell'intorno dei  $520\text{ cm}^{-1}$ .

TABELLA V

Spettri u.r. di: a)  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [24] (banda ione  $\text{VO}^{++}$ );  
b)  $\text{VOCl}_2$  [24]; c) « Bronzo I » [25]; d) « Bronzo II » [25].



All'aumentare del contenuto in  $\text{V}_2\text{O}_5$  nei vetri (spettri 3-2, 50%  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 3-3, 30%  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), si intensifica negli spettri l'assorbimento nell'intorno degli  $800\text{ cm}^{-1}$ , che ora si estende da  $1000$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  e che presenta un massimo pronunciato a  $860\text{ cm}^{-1}$  (fig. 3-3).

La banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  nello spettro 3-1 del vetro più ricco in  $\text{As}_2\text{O}_3$  è attribuibile al componente  $\text{V}_2\text{O}_5$  (o a specie ossigenate del vanadio +5) in quanto, come si può osservare dalla fig. 3,  $\text{As}_2\text{O}_3$  non assorbe in questo intorno.

Un assorbimento nell'intorno dei  $1000\text{ cm}^{-1}$  è comune sia a  $\text{V}_2\text{O}_5$  che a composti polivanadati di formula  $\text{M}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  o  $\text{M}^{\text{II}}\text{V}_6\text{O}_{16}$  e  $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (cfr. Tabella IV); per questi ultimi però si dovrebbe osservare una più intensa banda tra  $950$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , che non compare invece nello spettro 3-1.

Questo fatto induce ad attribuire la banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ , in accordo con una analoga attribuzione di G. W. Anderson a W. D. Compton [26] su materiali vetrosi, di circa la stessa composizione, riguardanti il sistema  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—V}_2\text{O}_5$ .

In analogia con le assegnazioni vibrazionali di  $\text{V}_2\text{O}_5$  [13, 14] la banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  può essere ragionevolmente attribuita all'oscillazione di allungamento del legame vanadio-ossigeno più corto. Inoltre, nel vetro di composizione  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \sim 2$ , lo slittamento della banda da  $1020$  in  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , suggerisce l'ipotesi di una modesta modificazione della struttura di  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

È significativo osservare come negli spettri u.r. dei vetri di questo sistema più ricchi in vanadio (fig. 3-2, 3-3) la banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  tende progressivamente ad indebolirsi, risultando parzialmente ricoperta dal forte assorbimento centrato a  $830\text{ cm}^{-1}$ . Questo andamento non si accorda con quello indicato recentemente da L. Stanescu *et al.* [23], però si accorda con quanto osservato da G. W. Anderson a W. D. Compton sui materiali vetrosi del sistema  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—V}_2\text{O}_5$  [26]. Anche in questo caso all'aumentare della concentrazione

di  $V_2O_5$  nei vetri la banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  - tipica di  $V_2O_5$  leggermente modificata - si indebolisce notevolmente mentre aumenta l'assorbimento nell'intorno degli  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Per quanto riguarda l'origine degli assorbimenti nell'intorno degli  $800$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ , si può osservare come essi presentino, a differenza della banda

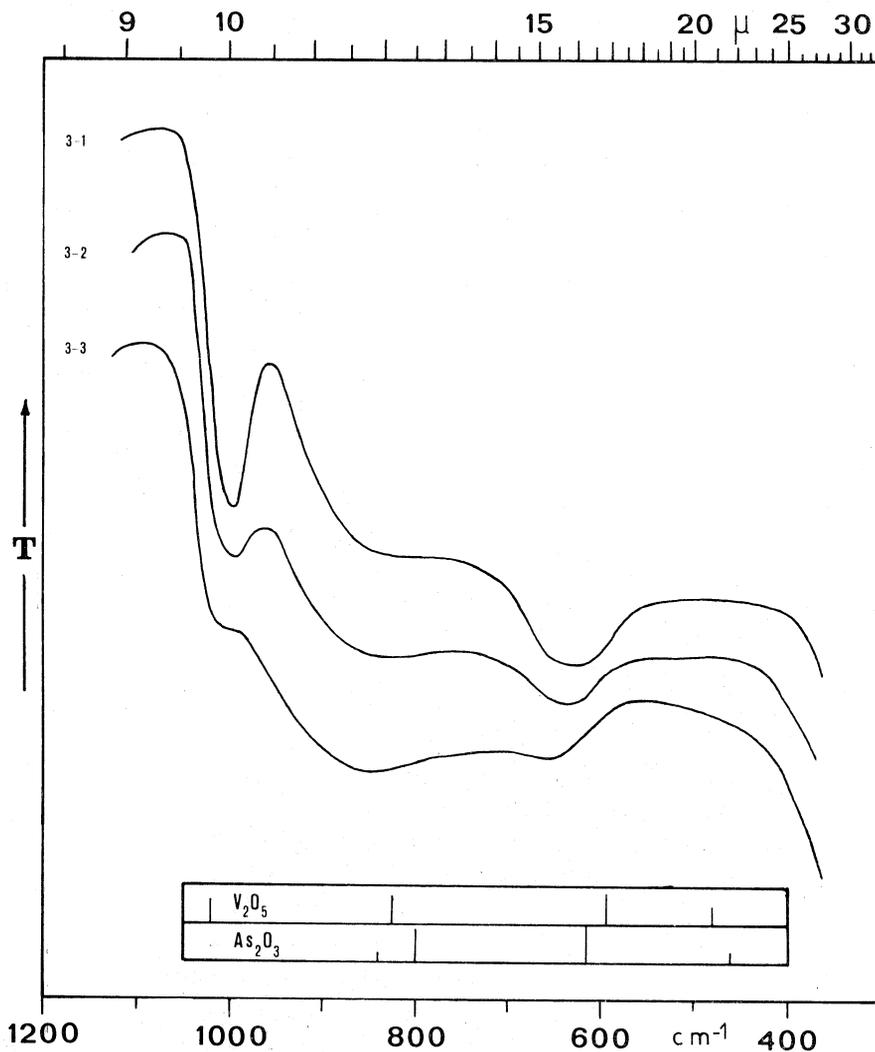


Fig. 3. - Spettri u.r. di: 3-1)  $As_2O_3$  64%,  $V_2O_5$  36% (in moli); 3-2)  $As_2O_3$  50%,  $V_2O_5$  50% (in moli); 3-3)  $As_2O_3$  30%,  $V_2O_5$  70% (in moli).

a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , anche una componente dovuta ad  $As_2O_3$  e pertanto diventa più complessa l'interpretazione del loro comportamento al variare della composizione dei vetri. Si può tuttavia ragionevolmente attribuire l'aumento dell'assorbimento nell'intorno degli  $800\text{ cm}^{-1}$  che si osserva al crescere del contenuto di  $V_2O_5$  nei vetri (fenomeno osservato anche nei vetri del sistema

$P_2O_5-V_2O_5$  [26]) alla formazione di orto, piro o metavanadati (cfr. Tabella IV), cioè a specie ossigenate del vanadio a numero di ossidazione +5, che assorbono in quell'intorno di numeri d'onda.

Per quanto riguarda poi i vetri di questo sistema non stechiometrici rispetto a  $V^{5+}$ , gli spettri u.r. riportati in fig. 4 mostrano un'andamento simile allo spettro più ricco in vanadio dei vetri del caso precedente (spettro 3-3

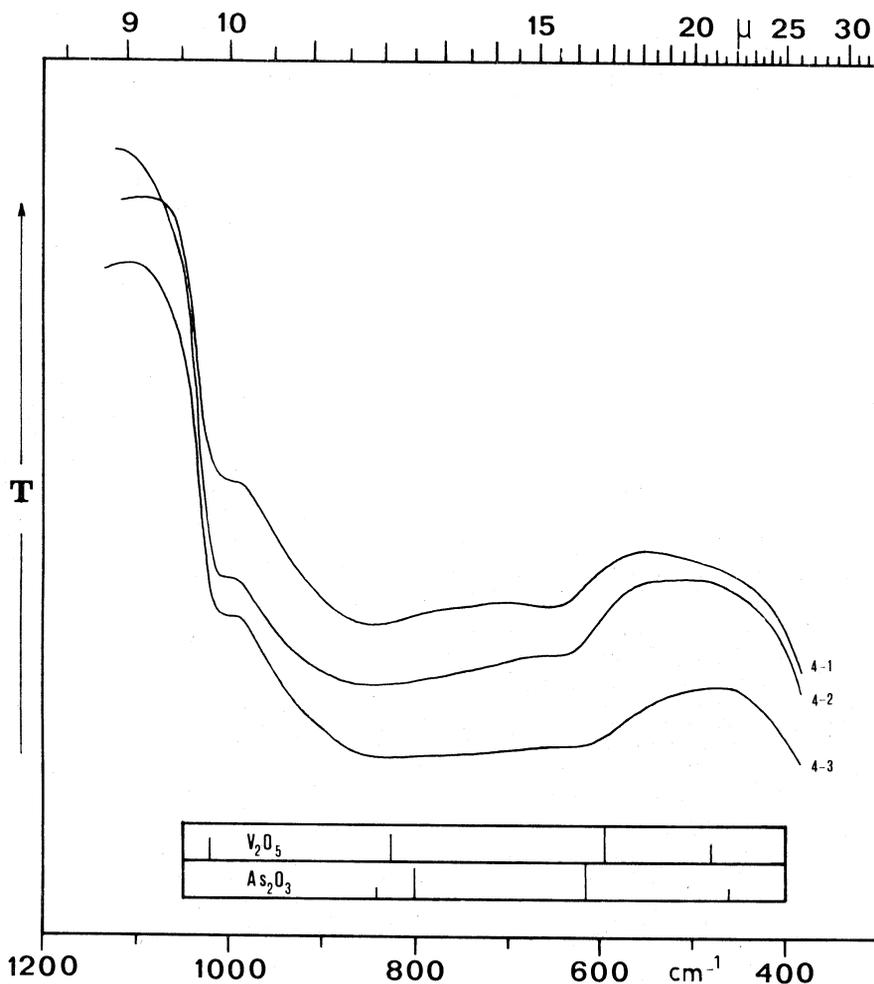


Fig. 4. - Spettri u.r. di: 4-1)  $As_2O_3$  30%,  $V_2O_5$  70% (in moli); 4-2)  $As_2O_3$  20%,  $V_2O_5$  80% (in moli); 4-3)  $As_2O_3$  10%,  $V_2O_5$  90% (in moli).

riportato in fig. 4-1). Si nota tuttavia un ulteriore allargamento dell'assorbimento tra 1000 e 600  $cm^{-1}$ , e tale allargamento progredisce all'aumentare del contenuto di  $V_2O_5$  nei vetri (fig. 4-1, 4-2, 4-3).

Dai soli spettri u.r. non è possibile però evidenziare la supposta presenza [23] di composti ossigenati del vanadio +4 nei vetri in esame, in quanto tali specie, che si riscontrano in composti tipici ossigenati del vanadio come

lo ione vanadile  $\text{VO}^{++}$ , « bronzi », ecc. [24, 25], hanno un assorbimento caratteristico tra 950 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  (cfr. Tabella V), cioè in una regione dello spettro dove assorbono e la  $\text{V}_2\text{O}_5$  di struttura modificata e alcune specie di composti ossigenati del vanadio a numero di ossidazione +5 (Tabella IV: meta, esa, decavanadati). Tuttavia l'allargamento dell'assorbimento verso i più alti numeri d'onda che si osserva negli spettri di fig. 4 per i vetri con composizioni crescenti in  $\text{V}_2\text{O}_5$  è in accordo con la supposta presenza [23] in questi vetri di composti ossigenati del vanadio a numero di ossidazione +4.

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.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] S. GOCAN, L. STANESCU, I. ARDELEAN e St. MAN, « Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Phys. », 16 (1), 3 (1971).
- [2] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e C. FAGNANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 52, 923 (1972).
- [3] A. BERTOLUZZA, A. M. MARINANGELI e R. SIMONI, in corso di stampa su « Rend. Accad. Naz. Lincei ».
- [4] E. P. DENTON, H. RAWSON e J. E. STANWORTH, « Nature », 173, 1030 (1954).
- [5] H. M. HEATON e H. MOORE, « J. Soc. Glass Technol. », 41, 3-27T (1957).
- [6] A. I. VOGEL, « Quantitat. Inorg. Anal. », III ed., Longmans, pp. 355, 362 (1961).
- [7] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e C. FAGNANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 52, 728 (1972).
- [8] H. BOTTICKER, K. PLIETH, E. REUBER-KURBS e I. N. STRANSKI, « Z. Anorg. allg. Chem. », 266, 303 (1951).
- [9] K. PLIETH, E. REUBER e I. N. STRÄNSKI, « Z. Anorg. allg. Chem. », 280, 205 (1955).
- [10] K. PLIETH e K. ZCCHORPER, « Glastechn. Ber. », 42, 359 (1969).
- [11] A. STAVENHANGEN, « J. Prakt. Chem. », 2, 51 (1895).
- [12] J. W. MENARY, « Acta Cryst. », 11, 742 (1958).
- [13] H. SIEBERT, « Z. Anorg. allg. Chem. », 274, 24 (1953).
- [14] T. R. GILSON, O. F. BIZRI e N. CHEETHMAN, « J. Chem. Soc., Dalton Trans. », 3, 291 (1973).
- [15] BERZELIUS, « Ann. Chim. Phys. », 47, 401 (1831).
- [16] L. D. FREDERICKSON e D. M. HANSE, « Analyt. Chem. », 35, 818 (1963).
- [17] W. P. GRIFFITH e P. J. B. LESNIAK, « J. Chem. Soc. », A 1066, (1969).
- [18] A. A. FOTIEV e L. K. TOLSTOV, « Russian J. Inorg. Chem. », 15 (4), 514 (1970).
- [19] C. L. CHRIST, C. L. CLARK e H. T. EVANS, « Acta Cryst. », 7, 801 (1954).
- [20] H. T. EVANS e S. BLOCK, « Bull. Geol. Soc. Am. », 64, 1419 (1953).
- [21] A. BYSTRÖM *et al.*, « Acta Chem. Scand. », 4, 1119 (1950).
- [22] S. GOCAN, L. STANESCU, I. ARDELEAN e St. MAN, « Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem. », 15 (1), 43 (1970).
- [23] L. STANESCU, S. GOCAN, I. ARDELEAN e St. MAN, « Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Math-Phys », 14 (2), 81 (1969).
- [24] J. SELBIN, « Chem. Rev. », 65, 153 (1965).
- [25] I. LUKACS, C. STRUSIEVICI e C. LITEANU, « Z. Anorg. allg. Chem. », 326, 331 (1964).
- [26] G. W. ANDERSON e W. D. COMPTON, « J. Chem. Phys. », 52, 6166 (1970).