

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, ANNAMARIA MARINANGELI,  
ROSA SIMONI

**Ricerche sui vetri a base di  $\text{As}_2\text{O}_3$  :  $x\text{As}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  e  
 $x\text{As}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.1, p. 101–106.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1973\\_8\\_54\\_1\\_101\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_1_101_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 sui vetri a base di  $\text{As}_2\text{O}_3 : x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  e  $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ .* Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (\*), ANNAMARIA MARI-NANGELI (\*\*) e ROSA SIMONI (\*\*), presentata (\*\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Glasses of composition  $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  and  $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  have been prepared and Raman and i.r. spectra studied in relation to the vitreous  $\text{As}_2\text{O}_3$  spectra, previously examined. In glasses richer in  $\text{As}_2\text{O}_3$ , structural centers of vitreous  $\text{As}_2\text{O}_3$ —namely of the claudetitic type—are present together with centers, typical of alkaline metaarsenite structure, which increase as the alkaline oxide percentage increases.

Differently from vitreous  $\text{As}_2\text{O}_3$ , which, in time, modifies its structure passing from a claudetitic type to an arsenolitic one, Raman spectra show stability in examined glasses.

In una precedente Nota [1] è stata studiata per via spettroscopica ultrarossa e Raman la struttura di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso in relazione a entrambe le modificazioni polimorfe cristalline del triossido, cioè l'arsenolite e la claudetite. Contrariamente a studi vibrazionali di altri Autori, che, esaminando  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso in confronto soltanto all'arsenolite (la più nota delle due modificazioni polimorfe cristalline), assegnavano al vetro una struttura di tipo arsenolitico, nella Nota precedente è stata indicata per  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso una struttura prevalentemente di tipo claudetitico.

A questo risultato si è giunti dopo essere riusciti a preparare in laboratorio la claudetite, cioè l'altra modificazione polimorfa cristallina assai poco studiata, ed esaminarne lo spettro Raman — non ancora descritto — e quello u.r. esteso fino a  $50 \mu$ . La regione dello spettro fra  $15$  e  $50 \mu$  si è rivelata infatti la più idonea a caratterizzare spettroscopicamente le due modificazioni cristalline di  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

A proseguimento di questa indagine vengono estese in questa Nota le ricerche sulla struttura assunta da  $\text{As}_2\text{O}_3$  in alcuni vetri dato il grande interesse che va acquistando  $\text{As}_2\text{O}_3$  in campo applicativo tecnologico quale componente di vetri di proprietà specifiche (vetri semiconduttori [2], vetri fotocromici [3], vetri condensatori [4], ecc.): in particolare i vetri del sistema  $\text{As}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{As}_2\text{O}_3$ — $\text{K}_2\text{O}$  non risultano sufficientemente descritti per quanto riguarda la loro struttura, essendo una precedente indagine vibrazionale u.r. [5] estesa soltanto fino a  $15 \mu$ , cioè nella regione dello spettro u.r. che è la meno indicata allo studio di problemi strutturali di  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

(\*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, CNR, Genova.

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

(\*\*\*) Nella seduta del 13 gennaio 1973.

## PARTE SPERIMENTALE

Vetri di composizione  $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  (con  $x$  variante da 1,5 a 3,5) e  $x\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  (con  $x$  variante da 1 a 4,2) sono stati preparati fondendo alla fiamma miscugli di  $\text{As}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Il fuso veniva colato e immediatamente raffreddato in uno stampo di rame di forma opportunamente studiata per la registrazione di spettri Raman.

Il campione veniva quindi chiuso alla fiamma sotto vuoto in fiala di vetro, in modo da impedirne l'idratazione superficiale per contatto con l'umidità atmosferica e venivano registrati gli spettri Raman sui campioni così protetti.

Per quanto riguarda gli spettri u.r., i campioni appena preparati venivano subito emulsionati in Nujol e la registrazione veniva effettuata sulle emulsioni utilizzando dischi di KBr protetti con film di polietilene. Ciò per evitare che  $\text{As}_2\text{O}_3$  interagisse superficialmente con l'alogenuro alcalino dei dischi supporto, come è già stato detto nella Nota precedente [1].

Durante la preparazione dei vetri parte del triossido sublimava rendendosi così necessaria l'analisi chimica del campione. Essa veniva eseguita determinando l'arsenico e i metalli alcalini secondo i metodi descritti in letteratura [6].

Uno spettrofotometro Raman Cary 81 con sorgente eccitatrice Laser  $\text{Ar}^+$  e uno spettrofotometro ultrarosso Leitz a doppio raggio sono stati usati per il rilevamento degli spettri.

## DISCUSSIONE

L'indagine vibrazionale u.r. e Raman mostra come gli spettri dei vetri del sistema  $\text{As}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$  abbiano un comportamento analogo a quelli dei vetri del sistema  $\text{As}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$  della stessa composizione. Infatti l'aumento graduale della percentuale dell'ossido alcalino nella composizione di entrambi i due tipi di vetri comporta modificazioni nell'andamento degli spettri u.r. e Raman dello stesso tipo (Tabella I). Tale identità di comportamento spettroscopico e il fatto che il sistema vetroso  $\text{As}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$  abbia un più ampio campo di esistenza induce a condurre la discussione dei dati spettroscopici su questo sistema vetroso in particolare.

In fig. 1 vengono riportati gli spettri Raman di una serie di vetri del sistema  $\text{As}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ , con rapporto molare  $x = \text{As}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  uguale a 4,2, a 2,2 e a 1,0. Nella stessa figura vengono anche riportati gli spettri di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso e dell'arsenito di potassio cristallino  $\text{KAsO}_2$ , di composizione analoga a quella del vetro con rapporto molare  $x = 1$ .

Si può osservare come lo spettro Raman del vetro di rapporto molare  $x = 1$  contenga praticamente tutte le bande tipiche del metaarsenito di potassio cristallino, pur essendo le bande dello spettro Raman del materiale vetroso più allargate e meno risolte e ciò per una caratteristica che è tipica degli spettri Raman dei materiali vetrosi. All'aumentare del rapporto molare  $x$ , cioè al crescere della percentuale di  $\text{As}_2\text{O}_3$  nel vetro, gli spettri Raman ten-

TABELLA I  
*Spettri Raman di vetri di composizione  $As_2O_3/Na_2O = x$  e  $As_2O_3/K_2O = x'$ .*

| $x = 1,5$   | 1,7   | 2,3   | 2,5   | 2,8   | 3,2   | 3,5   |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ |
| ~490 <i>f</i>   | ~490 <i>f</i>   | 490 <i>f</i>  | 490 <i>f</i>  | 490 <i>f</i>  | 490 <i>f</i>  | 490 <i>f</i>  |
| 550 <i>f</i>  | 550 <i>f</i>  | ~550 <i>f</i>   | ~550 <i>f</i>   | ~550 <i>f</i>   | ~550 <i>f</i>   | ~550 <i>f</i>   |
| 675 <i>dd</i>   | 670 <i>dd</i>   | 670 <i>dd</i>   | 670 <i>dd</i>   | 685 <i>dd</i>   | 680 <i>dd</i>   | 675 <i>dd</i>   |
| 755 <i>d</i>  | 755 <i>m</i>  | 750 <i>m</i>  | 745 <i>m</i>  | 745 <i>m</i>  | 740 <i>m</i>  | 740 <i>m</i>  |
| 860 <i>f</i>  | 870 <i>f</i>  |
| $x' = 1,0$  | 2,0   | 2,2   | 2,8   | 3,0   | 3,2   | 3,5   |
| $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ | $\left. \begin{array}{c} 200 \\   \\ 400 \end{array} \right\} d, l$ |
| ~505 <i>f</i>   | ~505 <i>f</i>   | ~505 <i>f</i>   | 525 <i>f, l</i>   | 520 <i>f, l</i>   | 520 <i>f, l</i>   | 505 <i>f</i>  |
| 545 <i>f</i>  | 545 <i>f</i>  | 545 <i>f</i>  | 665 <i>dd</i>   | 660 <i>dd</i>   | 660 <i>dd</i>   | ~545 <i>f</i>   |
| 675 <i>d, l</i>   | 670 <i>dd, l</i>  | 670 <i>dd, l</i>  | 735 <i>m</i>  | 735 <i>m</i>  | 730 <i>m</i>  | 700 <i>m, l</i>   |
| 755 <i>d, l</i>   | 750 <i>m</i>  | 745 <i>m</i>  | 870 <i>f</i>  | 870 <i>f</i>  | 870 <i>f</i>  | 870 <i>m</i>  |
| 845 <i>f</i>  | 865 <i>f</i>  | 870 <i>f</i>  |   |   |   |   |

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

dono progressivamente verso lo spettro di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso, e significative sono a questo riguardo le bande localizzate nell'intorno di  $850\text{ cm}^{-1}$  e nell'intorno dei  $500\text{ cm}^{-1}$ .

La prima di queste bande appare nello spettro Raman del vetro di composizione  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  a  $845\text{ cm}^{-1}$ , cioè a circa gli stessi numeri d'onda di un'analogha intensa banda presente nello spettro Raman del metaarsenito di potassio  $\text{KAsO}_2$ . Negli spettri Raman dei vetri più ricchi in  $\text{As}_2\text{O}_3$  questa banda diminuisce via via di intensità spostandosi anche a numeri d'onda leggermente più alti; contemporaneamente compare una componente a più bassi numeri d'onda, in corrispondenza circa di una debole e larga banda presente nello spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso.

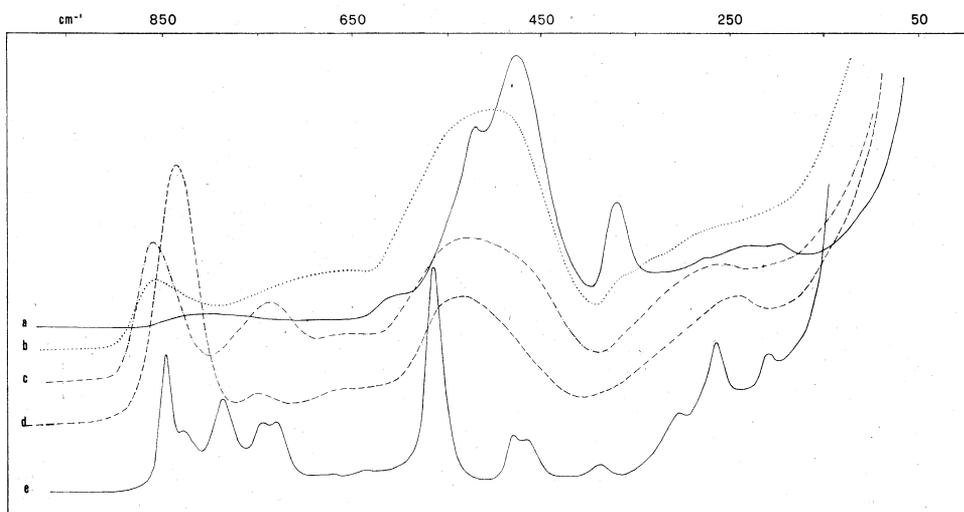


Fig. 1. - Spettri Raman di: *a*)  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso; *b*)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}=4,2$  (rapporto molare); *c*)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 2,2$  (rapporto molare); *d*)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1,0$  (rapporto molare); *e*)  $\text{KAsO}_2$  cristallino.

La seconda banda è presente nello spettro Raman del vetro di composizione  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  intensa larga e asimmetrica con massimo a  $545\text{ cm}^{-1}$ , e corrisponde alla intensa banda presente a  $572\text{ cm}^{-1}$  nello spettro Raman di  $\text{KAsO}_2$  cristallino. Al crescere della percentuale di  $\text{As}_2\text{O}_3$  nella composizione del vetro questa banda si intensifica e contemporaneamente si allarga, spostando il suo massimo a circa  $505\text{ cm}^{-1}$ , cioè a circa gli stessi numeri d'onda ai quali si osserva nello spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso una assai intensa banda a più componenti.

Un analogo comportamento è deducibile anche dallo studio degli spettri u.r. dei vetri del sistema  $\text{As}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$  (fig. 2). All'aumentare della percentuale dell'ossido alcalino nella composizione del vetro, lo spettro u.r. passa gradualmente dalla forma propria di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso verso quella propria di  $\text{KAsO}_2$  cristallino. In particolare si osserva una diminuzione progressiva dell'intensità della banda presente a  $620\text{ cm}^{-1}$  nello spettro u.r. di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso ed

un allargamento dell'assorbimento verso i più bassi numeri d'onda, tendendo cioè verso le bande (a 540 e 440  $\text{cm}^{-1}$ ) tipiche di  $\text{KAsO}_2$  cristallino. Lo stesso fenomeno si osserva per quanto riguarda la banda nell'intorno di 800  $\text{cm}^{-1}$  tipica dello spettro u.r. di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso. Anche questo assorbimento, aumentando la percentuale di  $\text{K}_2\text{O}$  nel vetro, si modifica tendendo progressivamente verso le bande (a 850, 810, 755  $\text{cm}^{-1}$ ) tipiche di  $\text{KAsO}_2$  cristallino.

Le indagini spettroscopiche Raman e ultrasuoni concordano nell'indicare per i vetri più ricchi in  $\text{As}_2\text{O}_3$  in esame la presenza di centri strutturali propri di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso, che, come si è detto nella Nota precedente [1], possiede

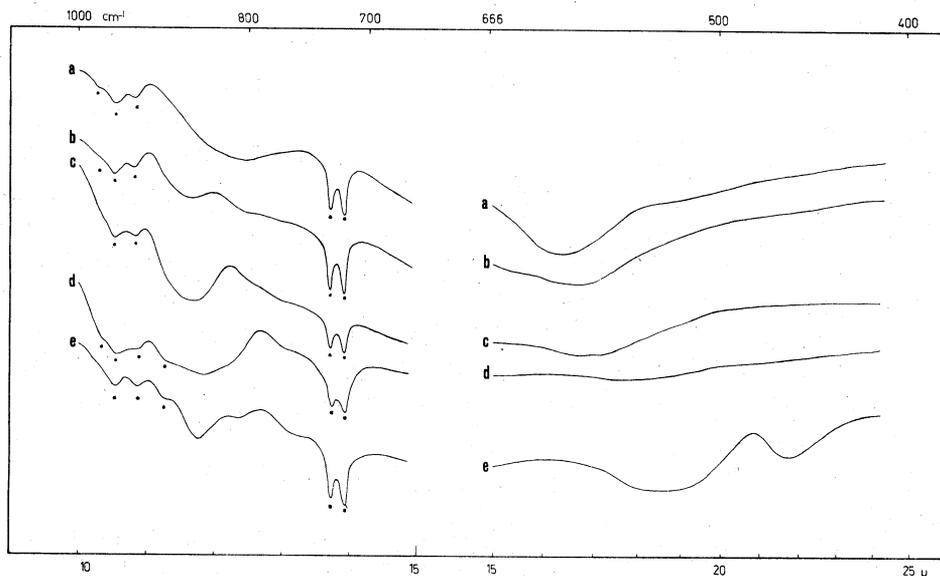
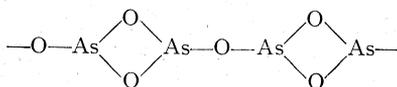


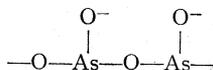
Fig. 2. - Spettri u.r. di: *a*)  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso; *b*)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 3,2$  (rapporto molare); *c*)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 2,2$  (rapporto molare); *d*)  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1,5$  (rapporto molare); *e*)  $\text{KAsO}_2$  cristallino. Le bande asteriscate sono del Nujol e del film di polietilene. Con la tecnica della emulsione in Nujol non si è riuniti ad ottenere spettri soddisfacenti di vetri con rapporto molare  $< 1,5$ .

una struttura di tipo prevalentemente claudetico. Aumentando la percentuale dell'ossido si ha una demolizione di questi centri strutturali comportata dall'ossido alcalino, con formazione di centri strutturali tipici del metaarsenito alcalino (1).

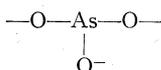
Schematizzando i centri strutturali di tipo claudetico di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso



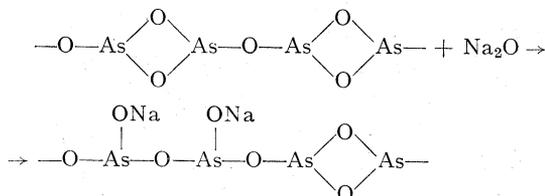
(1) La struttura dei metaarseniti alcalini non è del tutto definita in letteratura, tuttavia uno studio preliminare roentgenografico [7] assegna al metaarsenito di sodio una struttura polimerica lineare indefinita.



e quelli tipici del metaarsenito alcalino



la trasformazione dei primi nei secondi per opera dell'ossido alcalino può essere così rappresentata



A conclusione di questa Nota si può far rilevare come l'indagine spettroscopica Raman e ultrarossa si sia mostrata particolarmente indicata allo studio strutturale dei vetri del sistema  $\text{As}_2\text{O}_3\text{---M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ). Analogamente al caso di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso discusso in una Nota precedente [1] la spettroscopia Raman, con sorgente eccitatrice Laser, ha permesso di individuare anche nei vetri in esame i centri strutturali tipici e stabilire il meccanismo di modificazione al variare della composizione dei vetri.

Prima d'ora non era stata eseguita alcuna indagine di spettroscopia Raman sui vetri in esame. La spettroscopia ultrarossa a sua volta valorizza e completa i risultati dell'indagine Raman soltanto quando essa venga condotta nella regione a più bassi numeri d'onda dell'ultrarosso tradizionale. Da uno studio di questa regione dello spettro, come già si è fatto osservare nello studio vibrazionale di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso in relazione alle due modificazioni polimorfe cristalline del triossido [1], è possibile dare indicazioni strutturali sia su  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso, sia sui vetri a base di  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Merita infine far osservare come i vetri in esame, a differenza di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso che col tempo si trasforma da una struttura di tipo claudetico in una di tipo arsenolitico [1], non modifichino la loro struttura nel tempo, risultando coincidenti gli spettri Raman (e u.r.) anche dopo qualche mese.

Gli Autori ringraziano il prof. G. B. Bonino per le discussioni e i consigli avuti e il prof. G. Semerano per l'interesse mostrato a questa ricerca.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e G. FAGNANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », in c. di s.;
- [2] L. STANESCU, S. GOCAN e I. ARDELEAN, « Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Math. Phys. », 14, 81 (1969); « C. A. », 72, 126414 t (1972).
- [3] I. L. SOREGHY (Libbey-Avens-Ford Glass Co) S. African 6801, 552, 18 Sep. 1968, US Appl. 20 Mar. 1967; « C. A. », 70, 90412 h (1969).
- [4] Westinghouse Electric Corp. Belg. 672.287, March 1, 1966; U.S. Appl. Nov. 13, 1964; « C. A. », 65, 15037h (1966).
- [5] H. M. HEATON e H. MOORE, « J. Soc. Glass Technol. », 41, 3-27T (1957).
- [6] A. I. VOGEL, *Quantitative Inorganic Analysis*, III Ed., Longmans, pag. 355, 242 (1961).
- [7] J. W. MENARY, « Acta Cryst. », 11, 742 (1958).