

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

G. B. BONINO, PAOLO CHIORBOLI, PAOLO MIRONE

## Sullo spettro Raman di soluzioni acquose di alcuni perclorati

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.6, p. 814-818.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1962\\_8\\_32\\_6\\_814\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_6_814_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.** — *Sullo spettro Raman di soluzioni acquose di alcuni perclorati* (\*). Nota di G. B. BONINO, PAOLO CHIORBOLI e PAOLO MIRONE, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

Gli spettri Raman dei perclorati di alcuni cationi bivalenti e trivalenti in soluzione erano stati studiati già nel 1940 da Manzoni Ansidei [1], che aveva osservato, oltre alle quattro frequenze caratteristiche dello ione tetraedrico  $\text{ClO}_4^-$  a circa 460, 630, 930 e 1110  $\text{cm}^{-1}$ , altre tre righe più deboli a circa 90, 160 e 360  $\text{cm}^{-1}$ . Riguardo all'origine dell'ultima di queste righe, Manzoni aveva affacciato l'ipotesi che essa potesse essere attribuita alla formazione di coppie di ioni  $\text{Me}^{++} (\text{ClO}_4^-)$  o  $\text{Me}^{+++} (\text{ClO}_4^-)$ . La perturbazione prodotta dal catione bivalente o trivalente sullo ione  $\text{ClO}_4^-$  potrebbe effettivamente abbassarne la simmetria da  $T_d$  (tetraedrica) a  $C_{3v}$  (piramidale), facendo così parzialmente cessare la degenerazione delle vibrazioni triplamente degeneri ( $F_2$ ), che si risolverebbero in una vibrazione semplice total-simmetrica ( $A_1$ ) e in una doppiamente degenera ( $E$ ). Manzoni non precisava ulteriormente questa ipotesi, ma, poiché le vibrazioni di specie  $F_2$  dello ione  $\text{ClO}_4^-$  cadono a 1110 e a 630  $\text{cm}^{-1}$  [1] [2], logicamente la nuova riga a 360  $\text{cm}^{-1}$  sarebbe stata da attribuire a cessazione della degenerazione della vibrazione a 630  $\text{cm}^{-1}$ .

Questa interpretazione, che appariva assai plausibile nell'epoca in cui fu formulata, sembra oggi, alla luce di ricerche più recenti, meno facilmente sostenibile.

Infatti Weil e Mathieu [3] hanno osservato che negli spettri Raman di monocristalli dei perclorati di magnesio, zinco e cadmio la cessazione della degenerazione provoca la scissione della riga a 630  $\text{cm}^{-1}$  in due componenti separate soltanto da una decina di  $\text{cm}^{-1}$ . In particolare nel composto  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in cui la simmetria propria dello ione  $\text{ClO}_4^-$  è appunto quella del gruppo  $C_{3v}$ , le due componenti in questione cadono a 623 e a 631  $\text{cm}^{-1}$ .

In relazione a questi risultati, abbiamo ritenuto che fosse interessante riprendere lo studio degli spettri Raman delle soluzioni di perclorati, con particolare riguardo alle basse frequenze. Perciò abbiamo registrato sia fotograficamente che fotoelettricamente gli spettri Raman di soluzione acquose sature dei perclorati di sodio, magnesio, zinco, cadmio, mercurio, alluminio, e inoltre dell'acido perclorico al 70% e dell'acqua pura.

I sali sono stati preparati facendo reagire l'ossido, l'idrossido o il carbonato del metallo con la quantità stechiometrica di acido perclorico in soluzione, e quindi cristallizzando per raffreddamento e parziale evaporazione sotto vuoto. Sono stati impiegati costantemente prodotti Erba R. P.

(\*) Lavoro eseguito dal nucleo di Strutturistica e spettroscopia molecolare del Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(\*\*) Nella seduta del 12 giugno 1962.

TABELLA I.

H <sub>2</sub> O . . . . .	180 <i>d</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HClO <sub>4</sub> 11,9 M . . .	180 <i>d</i>	—	—	—	—	—	461 <i>f</i>	628 <i>f</i>	930 <i>ff</i>	1125 m dif	—	—	—
NaClO <sub>4</sub> 9,3 M . . .	190 <i>d</i>	—	—	—	—	—	462 <i>f</i>	630 <i>f</i>	940 <i>ff</i>	1115 m dif	—	—	—
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3,3 M . . .	175 <i>d</i> 162 (1/2)	355 <i>dd</i> 357 (o)	—	—	—	—	460 <i>f</i> 457 (2)	628 <i>f</i> 630 (3)	930 <i>ff</i> 930 (5)	1105 m dif 1116 (1 bd)	—	—	—
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	175 <i>d</i> 168 (1/2)	390 <i>dd</i> 370 (o)	—	—	—	—	461 <i>f</i> 460 (2)	628 <i>f</i> 629 (3)	935 <i>ff</i> 932 (5)	1110 m dif 1112 (1 bd)	—	—	—
Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3,3 M . . .	180 <i>d</i> —	360 <i>dd</i> 356 (o)	—	—	—	—	461 <i>f</i> 462 (2)	628 <i>f</i> 631 (3)	934 <i>ff</i> 933 (5)	1110 m dif 1104 (1 bd)	—	—	—
Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	180 <i>d</i> 167 (1/2)	390 <i>dd</i> 370 (1/2)	—	—	—	—	460 <i>f</i> 464 (2)	627 <i>f</i> 629 (3)	931 <i>ff</i> 930 (5)	1105 m dif 1108 (1 bd)	—	—	—
Al(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	180 <i>d</i> 160 (1)	360 <i>ddd</i> 310 (o)	520?	—	—	—	461 <i>f</i> 460 (2)	628 <i>f</i> 628 (2)	934 <i>ff</i> 929 (5)	1120 m dif 1117 (1/2 bd)	—	—	—
Be(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	163 (1/2)	369 (o)	—	—	—	—	463 (2)	629 (3)	927 (5)	1105 (1 bd)	—	—	—
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	—	464 (2)	629 (3)	933 (5)	1109 (1 bd)	—	—	—
Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	—	461 (2)	629 (3)	936 (5)	1103 (1 bd)	—	—	—
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	—	464 (2)	631 (3)	933 (5)	1104 (1 bd)	—	—	—

L'apparecchio era uno spettrofotometro Raman ARL, fornito di una lampada elicoidale a vapori di mercurio tipo Toronto. L'eccitazione avveniva con la riga a 4358 Å. La larghezza spettrale della fenditura era di circa  $5 \text{ cm}^{-1}$  per le riprese fotografiche, e di circa  $8 \text{ cm}^{-1}$  per quelle fotoelettriche. Per le riprese fotografiche sono state impiegate pellicole Agfa Isopan Record, con tempi di posa di 6-7 ore.

I risultati ottenuti sono raccolti in Tabella I, insieme con quelli di Manzoni.

Le righe a bassa frequenza sono piuttosto diffuse e perciò i valori dei numeri d'onde sono stati arrotondati. La frequenza a circa  $180 \text{ cm}^{-1}$  compare nettamente in tutti gli spettri anche come riga anti-Stokes.

Per via fotoelettrica l'osservazione delle righe a bassa frequenza si è rivelata più difficile; comunque nei perclorati di zinco, cadmio e mercurio si è potuta rilevare con certezza la riga a circa  $370 \text{ cm}^{-1}$ , e in quello di mercurio la riga a  $180 \text{ cm}^{-1}$ .

I nostri risultati sono in buon accordo con quelli di Manzoni, se si eccettua la riga a  $180 \text{ cm}^{-1}$  del sale di cadmio, che egli non riporta. Inoltre noi non abbiamo osservato in nessun caso la riga a circa  $90 \text{ cm}^{-1}$ , che egli viceversa riporta in quasi tutti gli spettri.

#### DISCUSSIONE.

La presenza di una riga Raman intorno a  $370 \text{ cm}^{-1}$  sembra essere non tanto una caratteristica peculiare dei perclorati, quanto piuttosto una proprietà comune a molti sali di metalli bivalenti.

Nel 1950 Mathieu [4] ha osservato una riga a circa  $380 \text{ cm}^{-1}$  negli spettri Raman di monocristalli di sali idrati di magnesio e di zinco, in cui l'analisi con i raggi X aveva dimostrato l'esistenza del raggruppamento ottaedrico  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ . La frequenza della riga era scarsamente sensibile alla natura dell'anione, e la riga era osservabile anche nelle soluzioni concentrate dei cloruri, solfati e nitrati degli stessi metalli. Coerentemente con questi risultati, Mathieu attribuiva la riga in questione alla vibrazione totalsimmetrica del complesso ottaedrico  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ , e corroborava questa attribuzione calcolando, in base all'energia potenziale delle molecole d'acqua coordinate, un valore della frequenza totalsimmetrica in ottimo accordo con quello sperimentale.

Successivamente Lafont [5] ha rilevato, negli spettri Raman di monocristalli dei solfati di magnesio e di zinco eptaidrati, l'esistenza non solo di una riga a circa  $380 \text{ cm}^{-1}$ , ma anche di due righe più deboli verso le minori frequenze. Le frequenze di queste tre righe soddisfano abbastanza bene alla relazione  $\nu_3^2/(\nu_1^2 - \nu_2^2) = 2/3$  che deve sussistere fra le frequenze attive in Raman di una molecola ottaedrica  $\text{XY}_6$ .

Infine molto recentemente Silveira e coll. [6] hanno osservato, negli spettri Raman di soluzioni concentrate dei cloruri, nitrati e solfati di ma-

gneseo e di alluminio in acqua normale e pesante, tre righe riferibili alle vibrazioni del catione esaidrato. In acqua normale le tre righe cadono a 365, 315 e 240  $\text{cm}^{-1}$  per i sali di magnesio, a 525, 450 e 340 per i sali di alluminio. La riga a più alta frequenza è polarizzata, le altre due sono depolarizzate. In acqua pesante esse si spostano verso le basse frequenze, e lo spostamento corrisponde a quello calcolabile per un complesso ottaedrico quando la massa dei legandi passa da 18 a 20 u. m. a.

Dobbiamo rilevare un certo disaccordo fra i risultati di Lafont e quelli di Silveira e coll. Infatti, mentre Lafont riporta per i monocristalli di solfato di magnesio eptaidrato tre righe a 370, 258 e 205  $\text{cm}^{-1}$ , Silveira e coll. per le soluzioni di sali di magnesio le riportano a 365, 315 e 240  $\text{cm}^{-1}$ . L'accordo, ottimo per la frequenza più alta, manca completamente per le altre due. Poiché nel cristallo l'esistenza di un aggregato ottaedrico di molecole d'acqua intorno al catione  $\text{Mg}^{++}$  è confermata dalla diffrazione dei raggi X, questo disaccordo potrebbe indicare che in soluzione il complesso formato dal catione con le molecole di acqua di idratazione non ha simmetria ottaedrica e forse comprende un numero di molecole diverso da sei.

Comunque dall'insieme dei risultati sopra riferiti si può indurre con un ragionevole grado di confidenza che nelle soluzioni concentrate di sali di magnesio, zinco e alluminio gli aggregati formati dai cationi con le molecole d'acqua di idratazione possiedono delle frequenze di vibrazione caratteristiche, rilevabili nello spettro Raman. Ci si deve attendere che tali righe Raman compaiano nelle soluzioni dei perclorati di questi metalli, ed anche nelle soluzioni dei sali di metalli simili al magnesio (berillio) o allo zinco (cadmio e mercurio). Quindi la riga a circa 370  $\text{cm}^{-1}$  osservata da Manzoni e da noi nelle soluzioni concentrate di perclorati sarebbe da attribuire nel caso dei metalli bivalenti alla vibrazione totalsimmetrica, e nel caso dell'alluminio a una vibrazione di diversa specie del catione idratato.

È interessante mettere in relazione l'energia di idratazione di uno ione bivalente con la presenza di una riga a circa 370  $\text{cm}^{-1}$  negli spettri Raman delle soluzioni dei suoi sali. Nella tabella seguente riportiamo le energie di idratazione (in Kcal/mole) degli ioni che ci interessano [7]:

$\text{Be}^{++}$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Sr}^{++}$	$\text{Ba}^{++}$	$\text{Zn}^{++}$	$\text{Cd}^{++}$	$\text{Hg}^{++}$
574	448	367	333	299	480	421	425

La riga Raman a circa 370  $\text{cm}^{-1}$  compare negli spettri delle soluzioni di  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ , aventi energie di idratazione superiori a 420 Kcal/mole, mentre non compare negli spettri delle soluzioni di  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  [1], aventi energie di idratazione inferiori a 370 Kcal/mole.

Resta ora da discutere l'attribuzione della riga a circa 180  $\text{cm}^{-1}$ . A questo proposito bisogna osservare innanzitutto che una riga intorno a questa frequenza appare anche negli spettri Raman e ultrarossi dell'acqua pura. Ciò risulta non solo dalle nostre osservazioni, ma anche da quelle di numerosi altri Autori [8] [9], i quali sono concordi nell'attribuire questa frequenza

alla vibrazione del legame a idrogeno tra due molecole d'acqua. È probabile che la riga a circa  $180\text{ cm}^{-1}$  osservata da Manzoni e da noi nelle soluzioni dei perclorati sia pure riferibile alla vibrazione di qualche specie di legame a idrogeno; è difficile però che si tratti del legame fra due molecole d'acqua, poiché la struttura dell'acqua liquida non può sussistere in presenza di una forte concentrazione ionica. Più plausibilmente la riga in questione può essere attribuita al legame tra una molecola d'acqua e uno ione  $\text{ClO}_4^-$ . Questa supposizione è confermata dai recenti risultati di un gruppo di ricercatori russi [10], i quali, studiando gli spettri ultrarossi di soluzioni di acido perclorico e di perclorati metallici nella zona di  $3\ \mu$ , sono giunti alla conclusione che i legami a idrogeno dell'acqua sono in gran parte distrutti e sostituiti da legami  $\text{HOH}\cdots\text{OCIO}_3^-$ .

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. MANZONI ANSIDEI, «Atti R. Accad. Italia» [VII], 1, 459 (1940); «Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna», 1, 116 (1940).
- [2] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte u. Funktionen», I. Band, 2. Teil, p. 259, Springer, Berlin 1951.
- [3] A. WEIL, J. P. MATHIEU, «Compt. rend.», 238, 2510 (1954).
- [4] J. P. MATHIEU, «Compt. rend.», 231, 896 (1950).
- [5] M. R. LAFONT, «Compt. rend.», 244, 1481 (1957).
- [6] A. DA SILVEIRA, M. A. MARQUES, N. M. MARQUES, «Compt. rend.», 252, 3983 (1961).
- [7] E. SCROCCO e O. SALVETTI, «Gazz. Chim. Ital.», 84, 1093 (1954); cfr. anche: J. A. A. KETELAAR, *Chemical Constitution*, 105, Elsevier, Amsterdam 1958; E. A. MOELWYN-HUGHES, *Physical Chemistry*, 848, Pergamon, London 1957.
- [8] G. C. PIMENTEL, A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, 134, Freeman, San Francisco 1960.
- [9] A. E. STANEVICH e N. G. YAROSLAVSKII, «Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.», 137, 60 (1961), (cfr. «Chem. Abs.», 56, 2091).
- [10] S. A. SHCHUKAREV, S. N. ANDREEV, T. G. BALICHEVA e L. N. NECHAEVA «Vestnik Leningrad. Univ.», 16, Ser. Fiz. i Khim. N. 3, 120 (1961), (cfr. «Chem. Abs.», 56, 1066).