
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ORIANO SALVETTI, VINCENZO LORENZELLI

Spettro di assorbimento del molibdenottocianuro di potassio nell'ultrarosso lontano

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.6, p. 955-958.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_6_955_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. — *Spettro di assorbimento del molibdenotocianuro di potassio nell'ultravioletto lontano* (*). Nota di ORIANO SALVETTI e VINCENZO LORENZELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Lo studio degli spettri Raman e degli spettri di assorbimento nell'ultravioletto vicino e medio di diversi cianuri complessi in soluzione acquosa e allo stato cristallino, intrapreso da tempo in questo Centro di Studio, ha mostrato l'interesse di estendere le misure sperimentali nella regione dell'ultravioletto di grande lunghezza d'onda. A questo scopo abbiamo avviato una collaborazione con il Dipartimento ultravioletto del Laboratoire de Recherches physiques alla Sorbona, diretto dal prof. Jean Lecomte, ove ci è stato possibile iniziare una ricerca sperimentale sistematica utilizzando le apparecchiature di quel Laboratorio, gentilmente messe a nostra disposizione.

In precedenti Note [1] [2] sono stati pubblicati gli spettri del ferrocianuro di potassio triidrato e del cuprocianuro di potassio nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra $45\ \mu$ e $150\ \mu$. In questo lavoro viene presentato e discusso lo spettro del molibdenotocianuro di potassio nella stessa regione.

La ripresa di spettri nell'ultravioletto lontano è resa difficoltosa dalle condizioni sperimentali eccezionalmente svantaggiose, che uno di noi ha recentemente discusso [3]. Ciononostante, prendendo lo spunto da un'idea di J. Lecomte, sono stati realizzati al Laboratoire de Recherches physiques piccoli spettrometri a reticolo a grande luminosità, particolarmente adatti per lo studio delle basse frequenze ultraviolette con un potere risolvente sufficiente per i solidi e i liquidi. Uno spettrometro di questo tipo è in corso di realizzazione anche presso il nostro Centro [4].

L'apparecchio da noi utilizzato finora per le ricerche sui complessi cianidrici è stato realizzato da P. Delorme e A. Hadni [5]. Lo schema ottico è del tipo Czerny-Turner, la sorgente una lampada a vapori di mercurio e il rivelatore un ricevitore pneumatico di Golay. Le radiazioni sono disperse da un reticolo a gradinata a 8 righe/mm, con angolo di riflessione speculare a 26° : si utilizza il secondo ordine tra $45\ \mu$ e $70\ \mu$ circa, e il primo ordine tra $70\ \mu$ e $150\ \mu$. In questa seconda zona il potere risolvente è piuttosto modesto (dell'ordine di qualche numero d'onda), ma sufficiente tuttavia per separare le bande di assorbimento messe in evidenza.

Il problema della separazione dei vari ordini del reticolo è stato risolto utilizzando una combinazione di differenti filtri per trasmissione e per riflessione

(*) Lavoro eseguito con la collaborazione del Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne e del Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 12 giugno 1962.

che si è rivelata particolarmente efficace, per cui la purezza delle radiazioni del lontano ultrarosso che escono dal monocromatore è praticamente assoluta, in quanto inferiore al limite del disturbo.

Secondo la tecnica messa a punto per le precedenti ricerche, anche in questo caso il campione è stato esaminato sotto forma di pastiglia ottenuta per compressione di un miscuglio di polvere del sale cristallino finemente macinato con una polvere di politene a basso peso molecolare, sostituita per le sue doti di trasparenza nel lontano ultrarosso al bromuro di potassio utilizzato invece comunemente nell'ultrarosso vicino e medio.

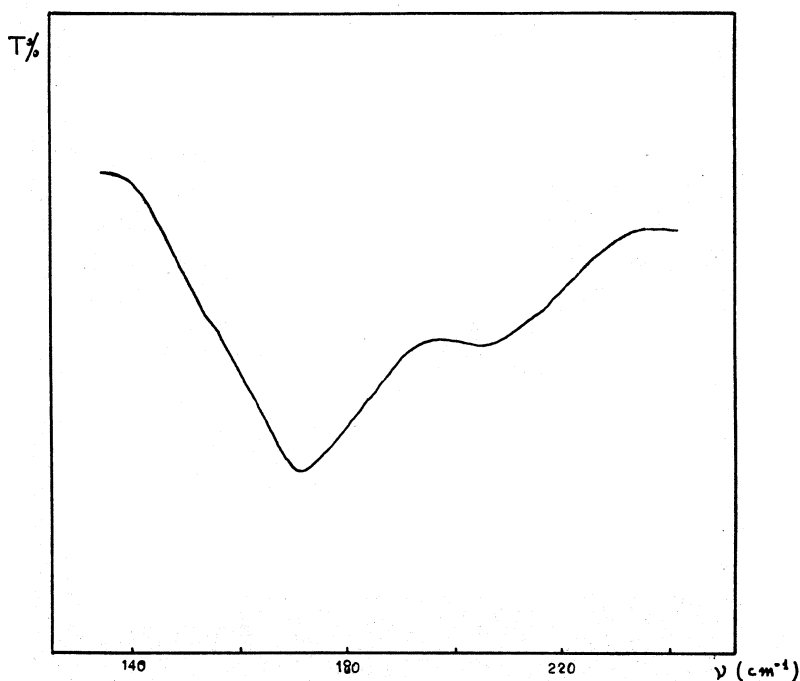


Fig. 1.

Lo spettro del molibdenotocianuro di potassio, ottenuto nel secondo ordine del reticolo utilizzato, è riportato in fig. 1 e mostra una forte banda d'assorbimento centrata a 171 cm^{-1} , con una gobba dalla parte delle piccole lunghezze d'onda, verso 205 cm^{-1} . Nel primo ordine si è potuto mettere in evidenza un largo assorbimento tra 100 cm^{-1} e 130 cm^{-1} , che si può considerare centrato a 115 cm^{-1} , e probabilmente dovuto a due assorbimenti non risolti verso 110 e 120 cm^{-1} . Compare nei nostri spettri anche una larga e debole banda verso 82 cm^{-1} , sulla quale però dobbiamo avanzare qualche riserva dato che la regione cade al limite di utilizzazione del reticolo impiegato. Per confermarla ulteriori misure verranno fatte quando la realizzazione in corso di reticoli a passo più grande ci permetterà di studiare quella regione con migliori condizioni sperimentali. Le frequenze osservate sono raccolte in Tabella I.

TABELLA I (cm^{-1}).

Raman-soluzione (H. Stammreich e O. Sala) [6]	Ultrarosso-cristallino (questo lavoro)
156 (*)	(82)
	115 (**)
	171
	205

(*) Molto intensa ed eccezionalmente larga, probabilmente costituita da 4 componenti.

(**) Probabilmente costituita da 2 componenti verso 110 e 120 cm^{-1} .

Il fatto che si tratti di assorbimenti nella zona media di 140–150 cm^{-1} mostra chiaramente che si tratta di frequenze riferibili alle deformazioni $\delta(\text{C—Mo—C})$, alle quali viene a corrispondere una costante di forza (nello schema delle forze di valenza) di circa $0,12 \cdot 10^5$ dine/cm. Questo valore è perfettamente compatibile con quello che era stato assunto da uno di noi in un precedente lavoro [7], in accordo anche con l'analogo trovato da O. M. Sweeny, J. Nagacawa, S. Mizushima e J. V. Quagliano [8] a proposito dello ione complesso quadrato piano $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Per una più dettagliata analisi delle varie componenti ci si deve riferire in prima approssimazione alla simmetria dello ione complesso isolato. Dalle misure roentgenografiche di Hoard e Nordsieck [9] risulta per il nostro ione una configurazione dodecaedrica di simmetria D_{4d} . È stata però anche proposta recentemente una struttura ad antiprisma di Archimede di simmetria D_{2d} , partendo da considerazioni sullo spettro Raman in soluzione e su alcune zone dello spettro ultrarosso. Per maggiore evidenza e comodità abbiamo raccolto in Tabella II, per entrambi i gruppi suddetti, le classi possibili, il numero di oscillazioni di ogni tipo e la relativa attività [7] [10].

Dalla Tabella risulta che nel caso della simmetria D_{4d} si dovrebbero avere nella nostra regione tre sole frequenze fondamentali, mentre la simmetria D_{2d} ne prevede cinque. Nel primo caso si dovrebbe pensare a uno spettro costituito da 3 fondamentali, mentre le altre due bande dovrebbero essere attribuite a combinazioni di fondamentali, o più probabilmente a sdoppiamenti dovuti a cessazioni di degenerescenza o a combinazioni di fondamentali con frequenze reticolari, ecc. Nel secondo caso invece tutte le cinque bande misurate nei nostri spettri corrisponderebbero alle relative fondamentali previste, mentre gli sdoppiamenti non sarebbero risolti dato l'attuale limitato potere risolvante dell'apparecchiatura a nostra disposizione.

TABELLA II.

Gruppo	Classe	$\nu(\text{CN})$ ~ 2100 cm^{-1}	$\nu(\text{Mo-CN})$ $\sim 400-600$ cm^{-1}	$\delta(\text{Mo-CN})$ $\sim 300-500$ cm^{-1}	$\delta(\text{C-Mo-C})$ $\sim 100-200$ cm^{-1}	Attività
D_{4d}	A_1	1	1	1	1	R
	A_2	—	—	1	—	—
	B_1	—	—	1	1	—
	B_2	1	1	1	1	U
	E_1	1	1	2	2	U
	E_2	1	1	2	2	R
	E_3	1	1	2	1	R
D_{2d}	A_1	2	2	2	2	R
	A_2	—	—	2	1	—
	B_1	—	—	2	2	R
	B_2	2	2	2	2	U-R
	E	2	2	4	3	U-R

Sulla base di questi dati possiamo soltanto concludere che la costante di forza di deformazione $\delta(\text{C-Mo-C})$ è del giusto ordine di grandezza, ma per quanto concerne la struttura geometrica dello ione non è ancora possibile trarre una conclusione sicura.

Ringraziamo il dott. P. Delorme per la collaborazione nella ripresa degli spettri e il prof. G. B. Bonino per l'interessamento dimostrato al presente lavoro e per le utili discussioni.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. LORENZELLI e P. DELORME, « Rend. Acc. Lincei », 31, 252 (1961).
- [2] V. LORENZELLI e P. DELORME, « Comptes Rendus », 254, 846 (1962).
- [3] V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », in corso di stampa.
- [4] G. B. BONINO e V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », 52, 620 (1962).
- [5] P. DELORME e A. HADNI, « Comptes Rendus », 252, 1299 (1961).
- [6] H. STAMMREICH e O. SALA, « Z. für Elektr. », 64, 741 (1960).
- [7] O. SALVETTI, « Ann. Chim. », 48, 1293 (1958).
- [8] O. M. SWEENEY, J. NAGAKAWA, S. MIZUSHIMA e J. V. QUAGLIANO, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 889 (1956).
- [9] HOARD e NORDSIECK, « J. Am. Chem. Soc. », 61, 2853 (1939).
- [10] H. STAMMREICH e O. SALA, « Z. für Elektr. », 65, 149 (1961).