
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO CAGLIOTI, CLAUDIO FURLANI, FRANCESCO
ORESTANO, FRANCA MARIA CAPECE

Risonanza di quadrupolo nucleare del Cl^{35} in cloroaurati

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.1-2, p. 10-11.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_1-2_10_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. — *Risonanza di quadrupolo nucleare del Cl^{35} in cloroaurati* (*). Nota (**) di VINCENZO CAGLIOTI, CLAUDIO FURLANI, FRANCESCO ORESTANO e FRANCA MARIA CAPECE, presentata dal Socio V. CAGLIOTI.

Nella presente Nota riferiamo i primi risultati ottenuti da misure di spettroscopia di risonanza di quadrupolo nucleare su cloro complessi di elementi di transizione.

Il cloroaurato(III) di sodio NaAuCl_4 allo stato di polvere microcristallina mostra due frequenze di risonanza quadrupolare nucleare, dovute al Cl^{35} in $[\text{AuCl}_4]^-$; a temperatura ambiente (18°C) le frequenze misurate sono rispettivamente 27,39 e 28,36 Mc/sec. Le due diverse frequenze di risonanza corrispondono probabilmente alla presenza di due coppie non equivalenti di atomi dell'alogeno nelle unità complesse $[\text{AuX}_4]^-$ dei tetraalogenoaurati, che, secondo misure di raggi X di Cox e Webster [1], contengono due atomi X a distanza maggiore e due a distanza minore da Au, realizzando così una struttura planare ma non esattamente quadrata. Ambedue i segnali di risonanza si spostano verso frequenze più alte al diminuire della temperatura (vedi fig. 1), con una apparente discontinuità poco sopra la temperatura della aria liquida: a -196°C le due frequenze risultano infatti spostate a 28,87 e rispettivamente 29,47 Mc/sec.

Il cloroaurato(III) di potassio KAuCl_4 ha un comportamento molto simile a quello del sale di sodio; solo, le sue due frequenze di risonanza sono leggermente più basse (26,75 e 27,36 Mc/sec a 18°C), ed anche il rapporto segnale/rumore è alquanto minore.

Cristalli di acido cloroaurico idrato non hanno dato invece, nella stessa zona di frequenze, segnali di risonanza quadrupolare osservabili con certezza, almeno con l'apparecchio da noi usato, uno spettrometro superrigenerativo con frequenza di quench esterna e rivelazione all'oscillografo; è nota infatti la limitata sensibilità di tali dispositivi.

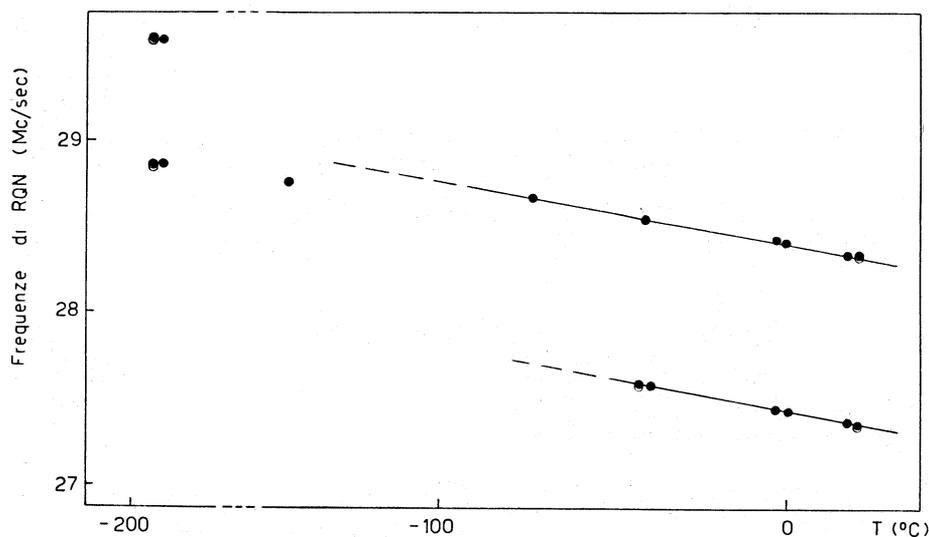
L'interpretazione precisa di questi risultati sperimentali richiederebbe la valutazione degli effetti di elettronegatività degli orbitali molecolari del complesso $[\text{AuCl}_4]^-$, come pure del grado di ibridizzazione *s* e *d* degli orbitali *p* del cloro. Tuttavia una interpretazione preliminare si può raggiungere per mezzo della teoria di Townes e Dailey [2], che, benché di validità limitata a causa delle approssimazioni non sempre giustificabili di cui fa uso, ha tuttavia già al suo attivo in molti casi una ragionevole interpretazione di dati di risonanza quadrupolare nucleare. Nel caso presente, ammettendo, come d'uso in tale teoria [2, 3], una ibridizzazione di tipo *s* negli orbitali *p* del cloro pari a 15 %, e prendendo come frequenza di risonanza del Cl^{35} la media delle

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Roma e Centro di Chimica dei composti di coordinazione ed elemento-organici del C.N.R. - giugno 1963.

(**) Pervenuta all'Accademia il 5 luglio 1963.

due frequenze misurate a temperatura ambiente, la carica netta sul cloro risulta pari in media a $-0,40 e$ per il sale di sodio, e a $-0,42 e$ per il sale di potassio, a cui corrispondono cariche nette risultanti sull'atomo di Au pari a $+0,61 e$ in NaAuCl_4 , e $+0,68 e$ in KAuCl_4 .

Sebbene non si possano confrontare direttamente questi dati con quelli relativi ad altri cloro complessi studiati in risonanza di quadrupolo nucleare [3, 4], essendo questi ultimi a struttura ottaedrica anziché tetraordinata



FREQUENZE DI RISONANZA DI ^{35}Cl IN Na Au Cl_4

Fig. 1.

planare, e sebbene occorra tener conto, nel confronto, della differente carica stechiometrica degli anioni complessi, sembra comunque chiaro che le frequenze qui riportate per i cloroaurati sono le più alte riportate finora in letteratura per dei cloro complessi, e ciò lascia supporre che $[\text{AuCl}_4]^-$ abbia uno dei più alti gradi di covalenza finora osservati nel legame coordinativo tra cloro e metalli. Questa situazione si può correlare con l'alto valore della elettronegatività ottica [5] riportato per Au(III) ($x = 2,9$), mentre altri metalli di transizione hanno elettronegatività ottiche minori (ad esempio i più alti, dopo l'oro, in questa scala sono Pt(IV) e Pd(IV), ambedue con $x = 2,7$).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. G. COX e K. C. Webster, « J. Chem. Soc. », 1635 (1936).
- [2] B. P. DAILEY e C. H. TOWNES, « J. Chem. Phys. », 23, 118 (1955).
- [3] D. NAKAMURA, Y. KURITA, K. ITO e M. KUBO, « J. Am. Chem. Soc. », 82, 5783 (1960) e 83, 4526 (1961).
- [4] D. NAKAMURA, K. ITO e M. KUBO, « J. Am. Chem. Soc. », 84, 163 (1962) e « Inorg. Chem. », 2, 61 (1963).
- [5] C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962, Cap. 7.