

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

DEMETRIO NEGOIU, CLAUDIO FURLANI

## Sulla configurazione elettronica del manganese bivalente nei suoi complessi tetraedrici

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.1-2, p. 58-67.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_35\\_1-2\\_58\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_1-2_58_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.** — *Sulla configurazione elettronica del manganese bivalente nei suoi complessi tetraedrici* (\*). Nota (\*\*) di DEMETRIO NEGOIU (\*\*\*) e CLAUDIO FURLANI, presentata dal Socio V. CAGLIOTI.

L'effetto dei campi di leganti a simmetria cubica sulla configurazione  $d^5$  del  $Mn^{++}$  è stato descritto ed interpretato preliminarmente da diversi Autori [1, 2, 3], lasciando però sussistere qualche incertezza sui dettagli minori della assegnazione delle bande dello spettro alle transizioni spin-proibite  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4\Gamma$  e sui valori precisi dei parametri  $\Delta$ ,  $B_{YY'}$  e  $C_{YY'}$ .

Nel presente lavoro riferiamo sulla misura sperimentale degli spettri di assorbimento di alcuni complessi pseudotetraedrici del  $Mn^{++}$  coordinati da alogenuri e ossidi di fosforo, misura con la quale abbiamo voluto confermare e precisare la forma dello spettro dei complessi tetraedrici del  $Mn^{++}$ , quale era emersa da precedenti ricerche [2, 3, 5].

La fig. 1 mostra gli spettri di assorbimento dei complessi  $[MnBr_4]^-$  (nel sale di trifenilfosfonio) e  $[MnBr_2(OPPh_3)_2]$  in soluzioni di acetonitrile.

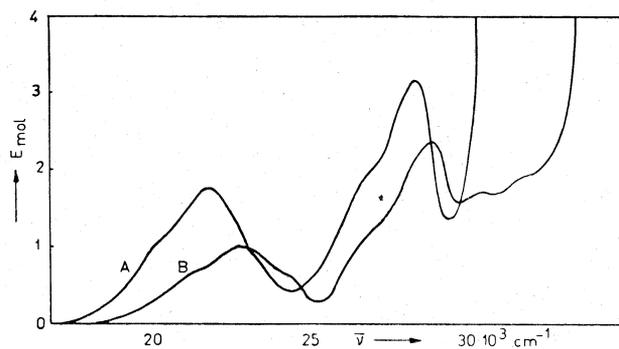


Fig. 1. — Spettri di assorbimento di  $[HPPH_3]_2[MnBr_4]$  (A) e di  $[MnBr_2(OPPh_3)_2]$  (B) in acetonitrile.

La strettissima somiglianza di questi spettri con quelli dei tetraalogeno-complessi tetraedrici del  $Mn^{++}$  precedentemente riportati [3, 5, 6] consente, per confronto con il sistema di livelli energetici della configurazione  $d^5$  prevista secondo il metodo di calcolo del campo debole [3, 5], l'assegnazione delle bande osservate, che è riassunta nella Tabella I.

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della Università di Roma e Centro per lo Studio della Chimica dei Composti di Coordinazione ed Elemento-organici del C.N.R.

(\*\*) Pervenuta all'Accademia il 27 luglio 1963.

(\*\*\*) Università di Bucarest.

La somiglianza di forma tra gli spettri delle due sostanze e la già accertata struttura tetraedrica del complesso  $[\text{MnBr}_4]^-$  [5, 6], dimostrano che non solo la struttura di  $[\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$  è anch'essa di tipo tetraedrico, ma anche che le deviazioni della conformazione tetraedrica in quest'ultimo (la simmetria prevista è realmente  $C_{2v}$ ) sono trascurabilmente piccole, poiché non danno luogo a sdoppiamenti visibili delle bande dello spettro, ma causano soltanto tutt'al più un leggero aumento della larghezza delle bande rispetto agli spettri corrispondenti a complessi di simmetria  $T_d$  pura.

TABELLA I.

*Spettri di assorbimento di  $[\text{MnBr}_4]^-$  e di  $[\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$ .*

Banda:		$[\text{HPPH}_3]_2[\text{MnBr}_4]$		$[\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$	
n.	Transizione da ${}^6A_1$ a:	$\bar{\nu}_{\text{max}}$	$E_{\text{mol}}$	$\bar{\nu}_{\text{max}}$	$E_{\text{mol}}$
1	${}^4T_1(4G)$	21670 $\text{cm}^{-1}$	1,50	21950 $\text{cm}^{-1}$	0,81
2	${}^4T_2(4G)$	22180 »	1,82	22780 »	0,96
3	${}^4A_1, {}^4E(4G)$	23120 »	0,89	23755 »	0,66
4	${}^4T_1(4P), {}^4T_2(4D)$	26660 »	2,10	26705 »	1,11
5	${}^4E(4D)$	27800 »	3,28	28530 »	2,30

Per un'analisi più accurata dei valori dei parametri della configurazione  $d^5$  deducibili dagli spettri di assorbimento, abbiamo ricalcolato i determinanti secolari dell'interazione elettrostatica dei leganti, più la repulsione interelettronica, per tutti i livelli di quadrupletto della configurazione  $d^5$  secondo il metodo del campo forte. Benché in casi del genere, cioè con debole campo di leganti ( $\Delta \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) sia più indicato il metodo del campo debole, che può perciò fornire valori più accurati di  $\Delta$ , noi abbiamo scelto qui il metodo del campo forte per assicurarci la possibilità di esprimere le energie dei vari livelli della configurazione  $d^5$  in funzione dei parametri di repulsione interelettronica  $B_{\gamma\gamma'}$  e  $C_{\gamma\gamma'}$ , specializzati per le due *subshells* tetraedriche  $de$  e  $dt_2$ , e quindi di poter dedurre dai dati spettroscopici sperimentali i valori di  $B_{33}, B_{35}, B_{55}$  e dei corrispondenti  $C_{\gamma\gamma'}$ , capaci di dare informazioni sulla covalenza degli orbitali  $de$  e  $dt_2$ , sebbene in tal modo il valore di  $\Delta$  (che si ottiene solo da correzioni dovute a perturbazioni in II ordine) risulti determinabile con minore esattezza che col metodo del campo debole.

Le autofunzioni sono state ricavate per analogia alle autofunzioni (note) della configurazione  $d^2$  in campo forte, facendo uso dell'isomorfismo tra gli stati di quadrupletto della configurazione  $d^5$  ed il prodotto del sestupletto  ${}^6A_1(d^5)$  per la configurazione  $(dp^+ \cdot d^-)$  dove  $dp$  rappresenta un positrone  $d$ . Esse sono elencate nella Tabella II, dalla quale risulta evidente che tutti i quadrupletti di  $d^5$  si possono rappresentare, in media ed in approssimazione zero, come provenienti da  $(dt_2)^3(de)^2$ , il che fa già intravedere che gli integrali di repulsione elettrostatica da cui dipendono le posizioni dei livelli energetici di quadrupletto saranno per lo più del tipo  $B_{35}, C_{35}$  (Tabella II).

Le matrici complete di campo forte sono riportate in Tabella III.

Una diagonalizzazione approssimativa delle matrici di Tabella III, fatta tenendo conto degli elementi non-diagonali in contributi di II perturbazione, fornisce per le energie dei livelli spettroscopici, in ordine di energia crescente, le espressioni riportate in Tabella IV.

Appare evidente dalla Tabella IV che, ammettendo un rapporto  $C/B$  costante e pari a 3,8, il valore di  $B_{35}$  è ricavabile nel modo più chiaro e diretto dalla differenza di energia  ${}^4A_1-{}^6A_1$ . Una volta noto  $B_{35}$ , il valore di  $B_{55}$  si può ricavare ad esempio dalle differenze di energia  $c^4T_2-{}^6A_1$ , oppure  $b^4E-{}^6A_1$ , e quindi  $B_{33}$  da  $a^4E-{}^6A_1$ . Dei livelli energetici di quadrupletto sperimentalmente osservati, solo  $b^4T_1$ ,  $b^4T_2$  e  $c^4T_1$  hanno una energia dipendente anche da  $\Delta$ , per cui  $\Delta$  si può ricavare meglio di tutto dalla differenza  $c^4T_1-b^4E$ , sebbene a tale scopo siano utilizzabili anche  ${}^4A_1-c^4T_1$ , e  $a^4E-b^4T_1$ ; invece dalla differenza  $b^4T_1-c^4T_1$  si ricava sistematicamente un valore di  $\Delta$  troppo basso, come verrà dimostrato più avanti. Si noti che  $b$ ,  $c^4T_1$ , e  $b$ ,  $c^4T_2$  sono in media tanto più vicini alla configurazione  $(e)^2 \cdot (t_2)^3$  quanto minore è  $\Delta$ , mentre tendono a partecipare maggiormente di  $(d)^3 \cdot (t_2)^2$ , rispettivamente  $(e) \cdot (t_2)^4$  se  $\Delta$  è grande; quindi questi due livelli sono probabilmente più vicini alla configurazione  $(t_{2g})^4(e_g)^1$ , rispettivamente  $(t_{2g})^2 \cdot (e_g)^3$  in complessi ottaedrici, e più vicini a  $(t_2)^3(e)^2$  in complessi tetraedrici del  $Mn^{++}$ . I vari valori di  $\Delta$ ,  $B$  e  $\beta$  deducibili dagli spettri dei due complessi da noi esaminati sono raccolti in Tabella V.

Nel calcolo di  $\beta$  si è ammesso per lo ione  $Mn^{++}$  libero  $B = 900 \text{ cm}^{-1}$  e  $C = 3420 \text{ cm}^{-1}$ ; questa scelta, vicina a quella di Orgel [3] ( $B = 960 \text{ cm}^{-1}$ ;  $C = 3325 \text{ cm}^{-1}$ ), ma alquanto diversa da quella di Heidt e coll. [4] ( $B = 786 \text{ cm}^{-1}$ ;  $C = 3790 \text{ cm}^{-1}$ ) è stata preferita perché rende il rapporto  $C/B$  più vicino al valore comune di  $\sim 4$ , mentre consente lo stesso un buon accordo coi dati spettroscopici dello ione libero, per cui si calcolano così le seguenti distanze dal termine fondamentale  ${}^6S$  (in parentesi i valori sperimentali):  ${}^4G: 26100 \text{ cm}^{-1}$  ( $26850 \text{ cm}^{-1}$ );  ${}^4P: 30240 \text{ cm}^{-1}$  ( $29200 \text{ cm}^{-1}$ );  ${}^4D: 32400 \text{ cm}^{-1}$  ( $32350 \text{ cm}^{-1}$ );  ${}^4F: 43740 \text{ cm}^{-1}$  ( $43600 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'interpretazione immediata dei dati di Tabella V mostra che  $\Delta$  è maggiore per  $[MnBr_2(OPPh_3)_2]$  che per  $[MnBr_4]^-$ , in accordo con la successione  $Br < O$  nella serie spettrochimica; inoltre il valore di  $\Delta$  per  $[MnBr_4]^-$  è in sostanziale accordo col valore ricavato da noi in un altro studio [5].

TABELLA II.

*Autofunzioni di campo forte per la configurazione  $d^5$  ( $M_S = 3/2$ ).*

$$\psi(^6A_1) = \sqrt{\frac{1}{5}} [(\xi^-\eta^+\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+) + (\xi^+\eta^-\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+) + (\xi^+\eta^+\zeta^-\vartheta^+\varepsilon^+) + (\xi^+\eta^+\zeta^+\vartheta^-\varepsilon^+) + (\xi^+\eta^+\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^-)]$$

$$\psi(^4A_2) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\xi^+\eta^+\zeta^+\varepsilon^2) + (\xi^+\eta^+\zeta^+\vartheta^2)]$$

$$\psi(^4A_1) = \sqrt{\frac{1}{30}} [2(\xi^-\eta^+\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+) + 2(\xi^-\eta^-\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+) + 2(\xi^+\eta^+\zeta^-\vartheta^+\varepsilon^+) - 3(\xi^+\eta^+\zeta^+\vartheta^-\varepsilon^+) - 3(\xi^+\eta^+\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^-)]$$

$$\psi(^4E_e) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\xi^+\eta^+\zeta^+\vartheta^2) - (\xi^+\eta^+\zeta^+\varepsilon^2)]$$

$$\psi(^4E_g) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\xi^+\eta^-\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+) - (\xi^-\eta^+\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+)]$$

$$\psi(^4T_{1z}) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\eta^2\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+) + (\xi^2\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+)]$$

$$\psi(^4T_{1x}) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\xi^+\eta^+\zeta^2\vartheta^+) + (\xi^+\eta^+\vartheta^+\varepsilon^2)]$$

$$\psi(^4T_{1y}) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\xi^+\eta^+\zeta^2\vartheta^+) - (\xi^+\eta^+\vartheta^+\varepsilon^2)]$$

$$\psi(^4T_{2z}) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\xi^+\eta^+\zeta^2\varepsilon^+) + (\xi^+\eta^+\vartheta^2\varepsilon^+)]$$

$$\psi(^4T_{2x}) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\xi^+\eta^+\zeta^2\varepsilon^+) - (\xi^+\eta^+\vartheta^2\varepsilon^+)]$$

$$\psi(^4T_{2y}) = \sqrt{\frac{1}{2}} [(\eta^2\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+) - (\xi^2\zeta^+\vartheta^+\varepsilon^+)]$$

$$\vartheta \equiv e\vartheta = |20\rangle \sim \frac{1}{2} (2z^2 - x^2 - y^2)$$

$$\varepsilon \equiv e\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{2}} [|22\rangle + |2-2\rangle] \sim \frac{\sqrt{3}}{2} (x^2 - y^2)$$

$$\xi \equiv t_2 \xi = \frac{i}{\sqrt{2}} [|21\rangle + |2-1\rangle] \sim \sqrt{3} yz$$

$$\eta \equiv t_2 \eta = -\sqrt{\frac{1}{2}} [|21\rangle - |2-1\rangle] \sim \sqrt{3} xz$$

$$\zeta \equiv t_2 \zeta = \frac{1}{i\sqrt{2}} [|22\rangle - |2-2\rangle] \sim \sqrt{3} xy$$

I coefficienti e le fasi delle combinazioni lineari sono scelte in accordo con i criteri di *Theory of Transition Metal Ions* di J. S. GRIFFITH, Cambridge 1961.

TABELLA III.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
${}^4T_1$	$10A - 8B_{33} - 8B_{35} + 2C_{35} + 5C_{55} - E$	0	$6\bar{B}$	= 0
		$10A - 4B_{33} - 11B_{35} - 10B_{55} + 2C_{33} + \frac{1}{2}C_{35} + \frac{5}{2}C_{55} - E$	$\Delta$	
			$10A - 4B_{33} - 11B_{35} - 10B_{55} + 2C_{33} + \frac{5}{2}(C_{35} + C_{55}) - E$	

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
${}^4T_2$	$10A - 4B_{33} + B_{35} - 10B_{55} + 2C_{33} + 2,5(C_{35} + C_{55}) - E$	$-\Delta$	0	= 0
		$10A - 4B_{33} - 7B_{35} - 10B_{55} + 2C_{33} + \frac{1}{2}C_{35} + \frac{5}{2}C_{55} - E$	$\sqrt{3}(B_{35} + B_{55})$	
			$10A - 6B_{33} - 8(B_{35} + B_{55}) + 2C_{35} + 3C_{55} - E$	

	<i>a</i>	<i>b</i>	
${}^4A_2$			$10A + 8B_{33} - 6B_{35} - 15B_{55} + 4C_{33} + 3C_{35} - E = 0$
${}^4E$	$10A - 7B_{35} - 14B_{55} + 2C_{33} + 3C_{35} - E$	$2\sqrt{3}B_{35}$	= 0
		$10A - 8B_{33} - 8B_{35} - 6B_{55} + 2C_{35} + 3C_{55} - E$	
${}^4A_1$			$10A - 15B_{55} - 2B_{35} - 8B_{33} + 5C_{35} - E = 0$
${}^6A_1$			$10A - 15B_{55} - 12B_{35} - 8B_{33} - E = 0$

TABELLA IV.  
*Livelli energetici di quadrupletto della configurazione  $d^5$ .*

$\Gamma$	Elementi diagonali + correzioni da perturbazione II ordine = $E_1$	$E_1 - E(^6A_1)$ con $C_{\eta\eta'} = 3,8 B_{\eta\eta'}$	$E_1 - E(^6A_1)$ con $B_{33} = B_{55} = B_{35}$	Attribuzione (v. Tab. I)	Osservazioni
$6A_1$	$10A - 15 B_{55} - 12 B_{35} - 8 B_{33}$	o	o	st. fond.	
$c^4T_1$	$10A - 4 B_{33} - 11 B_{35} - 10 B_{55} + 2 C_{33} + \frac{1}{2} C_{35} + \frac{5}{2} C_{55} - \frac{\Delta^2}{7,6 B}$	$11,6 B_{33} + 2,9 B_{35} + 14,5 B_{55} - \frac{\Delta^2}{7,6 B}$	$29 B - \frac{\Delta^2}{7,6 B}$	1	
$4A_1$	$10A - 15 B_{55} - 2 B_{35} - 8 B_{33} + 5 C_{35}$	$29 B_{35}$	$29 B$	3	
$b^4E$	$10A - 8 (B_{33} + B_{35}) - 6 B_{55} + 2 C_{35} + 3 C_{55} - 12 \bar{B}$	$20,4 B_{55} + 11,6 B_{35} - 3 \bar{B}$	$29 B$	3	
$c^4T_2$	$10A - 6 B_{35} - 8 (B_{33} + B_{35}) + 3 C_{55} + 2 C_{35} - 12 \bar{B}$	$20,4 B_{55} + 11,6 B_{35} - 3 \bar{B}$	$29 B$	2	$\bar{B} \sim B_{35}$
$b^4T_2$	$10A - 4 B_{33} - 7 B_{35} - 10 B_{55} + 2 C_{33} + \frac{1}{2} C_{35} + \frac{5}{2} C_{55} - \frac{\Delta^2}{15,6 B} + 12 \bar{B}$	$11,6 B_{33} + 6,9 B_{35} + 14,5 B_{55} - \frac{\Delta^2}{15,6 B} + 3 \bar{B}$	$36 B - \frac{\Delta^2}{15,6 B}$	4	$\bar{B} \sim B_{35}$
$a^4E$	$10A - 7 B_{35} - 14 B_{55} + 2 C_{33} + 3 C_{35} + 12 \bar{B}$	$15,6 B_{33} + 16,4 B_{35} + B_{55} + 3 \bar{B}$	$36 B$	5	$\bar{B} \sim B_{35}$
$b^4T_1$	$10A - 4 B_{33} - 11 B_{35} - 10 B_{55} + 2 C_{33} + \frac{5}{2} (C_{35} + C_{55}) + \frac{\Delta^2}{7,6 B} - 4 \bar{B}$	$11,6 B_{33} + 10,5 B_{35} + 14,5 B_{55} + \frac{\Delta^2}{7,6 B} - 4 \bar{B}$	$36,6 B + \frac{\Delta^2}{7,6 B} - 3 B^*$	4	$3 B \leq 3 B^* \leq 4 B$
$4A_2$	$10A - 8 B_{33} - 6 B_{35} - 15 B_{55} + 4 C_{33} + 3 C_{35}$	$31,2 B_{33} + 17,4 B_{35}$	$48,6 B$	transizioni non osservate	
$a^4T_1$	$10A - 8 (B_{33} + B_{35}) + 2 C_{35} + 3 C_{35} + 4 \bar{B}$	$11,6 B_{35} + 34 B_{55} + 4 \bar{B}$	$45,6 B + 3 B^*$		$3 B \leq 3 B^* \leq 4 B$
$a^4T_2$	$10A - 4 B_{33} + B_{35} - 10 B_{55} + 2 C_{33} + \frac{5}{2} (C_{35} + C_{55}) + \frac{\Delta^2}{15,6 B}$	$11,6 B_{33} + 22,5 B_{35} + 14,5 B_{55} + \frac{\Delta^2}{15,6 B}$	$48,6 B + \frac{\Delta^2}{15,6 B}$		

Si vede inoltre che  $\beta_{33} \sim \beta_{35} \sim \beta_{55}$ , ossia che gli orbitali  $de$  e  $dt_2$  sono all'incirca egualmente poco impegnati in legami covalenti (in complessi tetraedrici gli stati  $de$  possono essere leganti  $\pi$ , mentre i  $dt_2$  possono essere debolmente leganti  $\sigma$ , e debolmente leganti  $\pi$  contemporaneamente). I valori di  $\beta$  sono comunque leggermente minori per  $[\text{MnBr}_4]^-$ , in accordo con la nota tendenza dei leganti alogenici a provocare un effetto nefelauxetico maggiore dei leganti ossigenati. Con un valore medio di  $\beta$  pari a 0,89 nelle espressioni III e IV dell'energia, il diagramma Tanabe-Sugano per le molteplicità di spin  $S = 5/2$  e  $S = 3/2$  di  $\text{Mn}^{++}$  assume la forma riportata in fig. 2.

TABELLA V.

*Parametri elettronici della configurazione  $d^5$  in complessi tetraedrici del  $\text{Mn}^{++}$*

Sostanza	$B_{33}$	$B_{35}$	$B_{55}$	$\beta_{33}$	$\beta_{35}$	$\beta_{55}$	$\Delta(1)$	$\Delta(2)$	$\Delta(3)$	$\Delta(4)$	$\Delta_{\text{medio}}$
$[\text{HPPH}_3]_2[\text{MnBr}_4]$	814	797	774	0,90	0,88	0,87	3290	2820	3170	2540	3100
$[\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$	842	819	792	0,92	0,91	0,89	3720	3220	4260	2370	3740

B e  $\Delta$  in  $\text{cm}^{-1}$ ;  $B_{\text{correz.}} = 800 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Delta(1)$ : da  $c^4T_1 - b^4E$ ;  $\Delta(2)$ : da  $4A_1 - c^4T_1$ ;  $\Delta(3)$ : da  $a^4E - b^4T_1$ ;  $\Delta(4)$ : da  $b^4T_1 - c^4T_1$ .

Meritano qualche commento la scarsa aderenza delle previsioni teoriche ai dati sperimentali (situazione del resto comune a tutti i problemi trattati con metodo di perturbazione, cioè approssimati) e le incertezze con cui si possono ottenere i valori dei parametri  $\Delta$ , B e C.

Anzitutto la teoria di Slater-Condón-Shortley dà notoriamente una interpretazione solo approssimativa dei livelli energetici degli ioni liberi (non perturbati dal campo dei leganti), ed il fatto che l'accordo da noi ottenuto fra previsioni teoriche e forma sperimentale dello spettro non sia peggiore per lo ione  $\text{Mn}^{++}$  complessato che per lo ione  $\text{Mn}^{++}$  libero è già di per sé indizio di accuratezza soddisfacente del trattamento teorico svolto. Ora, è anche possibile spingerci più in là, e cercare di razionalizzare ulteriormente alcune discrepanze che si verificano nell'accordo dei dettagli minori. Così la distanza prevista da noi secondo lo schema Slater-Condón-Shortley per i livelli ( $4P-4G$ ) nello ione  $\text{Mn}^{++}$  libero ( $3540 \text{ cm}^{-1}$ ) è molto maggiore del valore sperimentale ( $2350 \text{ cm}^{-1}$ ), ed è quindi chiaro che, mantenendosi questa disuguaglianza anche negli ioni complessati, il valore di  $\Delta$  che noi calcoliamo per far tornare la distanza sperimentalmente osservata fra  $b^4T_1(4P)$  e  $c^4T_1(4G)$  sarà fortemente approssimato per difetto. D'altra parte, la distanza calcolata ( $4D-4P$ ) risulta minore di quella sperimentale, e quindi il valore di  $\Delta$  calcolato per far tornare la posizione dei livelli  $a^4E(4D)$  e  $b^4T_1(4P)$  sarà, al contrario, approssimato per eccesso. Queste considerazioni rendono perciò più plausibile la scelta dei valori medi di  $\Delta$  riportati nell'ultima colonna a destra della Tabella V.

È tendenza generale di imputare ad interazioni con termini di configurazioni eccitate le discrepanze risultanti dalla trattazione secondo Slater-Condon-Shortley dei sistemi di termini provenienti da un'unica configurazione elettronica, ma raramente viene precisato il meccanismo di tali ulteriori perturbazioni. Nel presente caso noi possiamo però approfondire alquanto questo punto. La considerazione dei livelli energetici, noti per via spettroscopica [7], di Mn III provenienti da  $(3d)^5$  e da  $(3d)^4(4s)^1$  mostra che l'unico termine in grado di perturbare sensibilmente i livelli di quadrupletto di

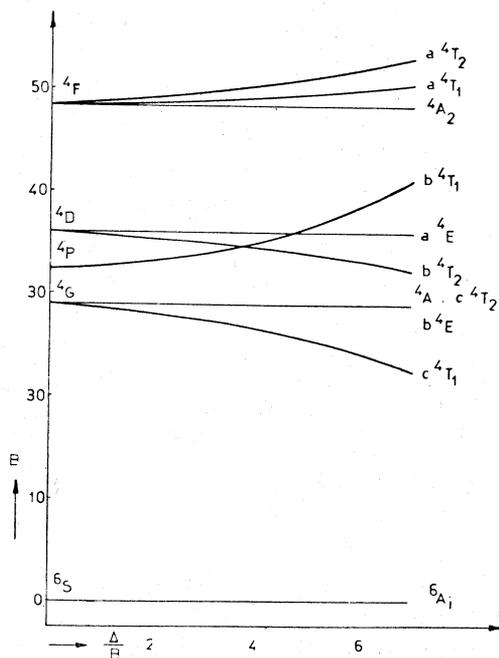


Fig. 2. - Diagramma Tanabe-Sugano per i livelli energetici di quadrupletto della configurazione  $d^5$  in un campo di leganti a simmetria cubica ( $O_h$ ,  $T_d$ ).

$(3d)^5$  è il  ${}^4D[(3d)^4.(4s)^1]$  a  $\sim 71000 \text{ cm}^{-1}$  sopra  ${}^6S$  in  $\text{Mn}^{++}$  libero (tutti gli altri quadrupletti di  $(3d)^4(4s)^1$  sono assai più alti nella scala delle energie).

Nei complessi del  $\text{Mn}^{++}$  tale distanza è probabilmente anche minore di  $71000 \text{ cm}^{-1}$  a causa della repulsione fra carica degli elettroni e carica dei leganti, espressa dagli integrali di campo dei leganti  $G(o)$  ( $o G^o$ ,  $o B^o$ , od  $H(o)$ ) [8, 9], che sono minori per l'orbitale  $4s$  che per gli orbitali  $3d$ . Anzi, seguendo rigorosamente il modello elettrostatico, cioè ammettendo per ogni legante anionico una carica  $-1$ , e prendendo per gli integrali  $G_{3d,3d}^o$  e  $G_{4s,4s}^o$  i valori della letteratura [8], i livelli energetici provenienti da  $(3d)^4(4s)^1$  risulterebbero addirittura più bassi di molti livelli energetici provenienti da  $(3d)^5$ . Naturalmente questa previsione non è da prendere alla lettera, perché le cariche effettive risultanti sugli atomi del complesso saranno certamente minori dei valori stechiometrici a causa della tendenza alla elettroneutralità, e perciò la diversità di repulsione del campo dei leganti negli orbitali  $3d$  e  $4s$  non sarà suf-

ficiente a invertirne le posizioni, ma certamente esisterà e agirà nel senso di avvicinare gli stati  ${}^4D[(3d)^4(4s)^1]$  ai quadrupletti di  $d^5$ , e perciò questo tipo di interazioni risulterà in definitiva ancora più importante nello ione  $Mn^{++}$  complessato. Il termine  ${}^4D[(3d)^4(4s)^1]$  si scinde in un campo di leganti cubico in  $E + T_2$ , e deprimerà quindi in misura maggiore o minore tutti i quadrupletti di  $d^5$  appartenenti a queste due razze. La depressione più sensibile è da prevedersi per  $a^4T_2$  derivato da  ${}^4F(d^5)$ , e a questo proposito crediamo di poter proporre una modifica allo schema di scissione proposto precedentemente da uno di noi per  ${}^4F(d^5)$  in complessi tetraedrici del  $Mn^{++}$ . Abbiamo cioè ragione di credere che l'interazione con  ${}^4D[(3d)^4(4s)^1]$  deprima il  ${}^4T_2[{}^4F(3d^5)]$  in modo da renderlo il più basso fra i sottolivelli derivati da  ${}^4F$  e non il più

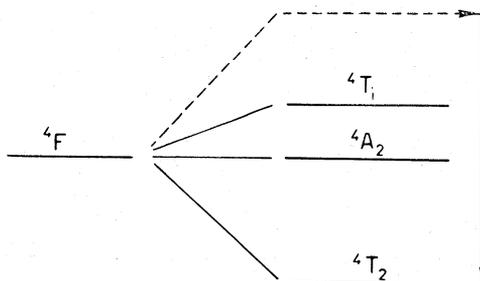


Fig. 3.

alto, come risulterebbe da un calcolo compiuto entro la sola configurazione  $d^5$ . L'ordine dei livelli derivati da  ${}^4F$  risulterebbe quindi modificato come risulta in fig. 3.

Ciò implica che la banda a  $34780\text{ cm}^{-1}$  nello spettro dello ione  $[MnBr_4]^-$  [5] va attribuita a  ${}^4T_2({}^4F)$ , e la banda a  $36450\text{ cm}^{-1}$  va attribuita a  ${}^4A_2 + {}^4T_1({}^4F)$ , contrariamente alla primitiva attribuzione proposta nel lavoro [5]. Con ciò la posizione del termine  ${}^4F$  non scisso non risulta più così bassa come si era ammesso nel lavoro [5], e non c'è quindi bisogno di ammettere una diminuzione dei parametri di repulsione interelettronica per  ${}^4F$  diversa da quella ammessa per gli altri termini di  $d^5$ .

L'interazione con  $(E+T_2)[{}^4D(3d)^4(4s)^1]$  può avere anche effetti più deboli, nel senso di deprimere in misura minore anche  $b^4T_2$ ,  $c^4T_2$  (tale depressione contribuirebbe a differenziare  ${}^4A_1$  da  $a^4E$ ),  $a^4E$  e  $b^4E$ , il quale ultimo verrebbe quindi così a differenziarsi da  ${}^4A_1$ .

#### PARTE SPERIMENTALE.

Le sostanze  $(HPPH_3)_2[MnBr_4]$  e  $[MnBr_2(OPPh_3)_2]$  erano già state descritte in letteratura, rispettivamente da L. Naldini e A. Sacco [10] e da D.M.L. Goodgame e F.A. Cotton [11], ma noi le abbiamo ripreparate secondo nuovi metodi di preparazione, che si sono rivelati più semplici e più vantaggiosi. Abbiamo tentato anche di preparare  $[MnBr_2(PPh_3)_2]$  secondo le indicazioni di L. Naldini [12], poiché ritenevamo che l'esame degli spettri

di questa sostanza si prestasse ad utili confronti con le altre due sostanze; tuttavia non siamo riusciti a preparare la sostanza, e ripetendo la reazione secondo le indicazioni di Naldini, abbiamo ottenuto solo dopo molto tempo piccole quantità di un solido, che è risultato invece essere  $[\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$ . È stata decisiva per l'identificazione la presenza di una banda, di struttura caratteristica e molto intensa, a  $1152\text{ cm}^{-1}$  nello spettro I.R., caratteristica dello *stretching* P—O negli ossidi di fosfina complessati. Noi riteniamo perciò dubbio che possa esistere un complesso del  $\text{Mn}^{++}$  con trifenilfosfina. Le misure spettrofotometriche sono state eseguite con uno spettrofotometro Beckman DK<sub>2</sub> in soluzioni di acetonitrile, usando celle di 5 cm di spessore, data la scarsa solubilità delle sostanze esaminate a temperatura ambiente. Lo spettro di  $(\text{HPPH}_3)_2[\text{MnBr}_4]$  è risultato praticamente uguale, anche nei dettagli minori, a quelli di altri sali dell'anione  $[\text{MnBr}_4]^-$  riportati precedentemente [5].

$(\text{HPPH}_3)_2[\text{MnBr}_4] \cdot \text{MnBr}_2$  anidro e trifenilfosfina in rapporto molare circa 1 : 1 si sciolgono a caldo nella quantità minima sufficiente di acido acetico glaciale, dopodiché al primo raffreddamento precipita  $(\text{HPPH}_3)_2[\text{MnBr}_4]$ , cristallini gialli fluorescenti, p.f.  $184^\circ$ , che si filtra subito. (Per ulteriore raffreddamento riprecipita dalla soluzione l'eccesso di  $\text{PPh}_3$ ). Composizione elementare trovata: Mn: 6,34 %, Br: 34,65, C: 48,10, H: 3,56. Calc. per  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{MnBr}_4$ ; Mn: 6,10, Br: 35,46; C: 47,97, H: 3,57.

$[\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2] \cdot \text{MnBr}_2$  anidro e ossido di trifenilfosfina in rapporto molare 1 : 2 si riscaldano in poco acido acetico glaciale fino a dissoluzione completa. La soluzione gialla raffreddata deposita primariamente cristalli gialli di  $[\text{MnBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$ , p.f.  $243^\circ$ , che si filtrano subito. Il precipitato che si deposita successivamente contiene invece un eccesso di ossido di trifenilfosfina non reagito.

Composizione elementare trovata: Mn: 7,19 %, Br: 20,47, C: 55,08, H: 3,89; Calc. per  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2\text{MnBr}_2$ : Mn: 7,12, Br: 20,72, C: 56,06, H: 3,92. Frequenze caratteristiche nello spettro I.R.:  $1163\text{ cm}^{-1}$  (sh),  $1152\text{ cm}^{-1}$ ,  $1124\text{ cm}^{-1}$ ,  $727\text{ cm}^{-1}$ ,  $692\text{ cm}^{-1}$ .

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. TANABE e S. SUGANO, « J. Phys. Soc. Japan », 9, 753 e 766 (1954).
- [2] CH. K. JØRGENSEN, « Acta Chem. Scand. », 8, 1502 (1954).
- [3] L. E. ORGEL, « J. Chem. Phys. », 23, 1004, 1824 (1955).
- [4] L. J. HEIDT, G. F. KOSTER e A. M. JOHNSON, « J. Amer. Chem. Soc. », 80, 6471 (1958).
- [5] C. FURLANI e A. FURLANI, « J. Inorg. & Nucl. Chem. », 19, 51 (1961).
- [6] F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME e M. GOODGAME, « J. Amer. Chem. Soc. », 84, 167 (1962).
- [7] CH. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, U. S. Natl. Bureau of Standards, vol. II (1946).
- [8] F. E. ILSE e H. HARTMANN, « Z. Phys. Chem. », 197, 239 (1951).
- [9] C. J. BALLHAUSEN e E. M. ANCMON, *Tables of Ligand Field Integrals*, « Mat. Phys. Medd. Kgl. Danske Vid. Selsk. », 31, 94 (1958).
- [10] L. NALDINI e A. SACCO, « Gazz. Chim. Ital. », 89, 2258 (1959).
- [11] D. M. L. GOODGAME e F. A. COTTON, « J. Chem. Soc. », 3735 (1961).
- [12] L. NALDINI, « Gazz. Chim. Ital. », 90, 1337 (1960).