
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, FRANCESCO GESMUNDO

Studio del $K[Cu(CN)_2]$ allo stato cristallino mediante spettrometria ultrarossa

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.6, p. 524–529.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_6_524_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. — *Studio del $K[Cu(CN)_2]$ allo stato cristallino mediante spettrometria ultrarossa* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI e FRANCESCO GESMUNDO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Nel quadro di uno studio generale degli spettri ultrarossi di bassa frequenza dei cianuri complessi, abbiamo preso in considerazione il cuprocianuro di potassio bicoordinato $K[Cu(CN)_2]$.

Composti del tipo $K[M(CN)_2]$ sono formati da tutti gli elementi del gruppo I-B. Gli spettri ultrarossi e Raman dei complessi bicoordinati di Ag e Au, e del cianuro mercurico $Hg(CN)_2$, lineari sia in soluzione che allo stato cristallino, sono stati studiati da L. H. Jones [1, 2, 3, 4]. Ma fino ad oggi non ci risulta che siano stati intrapresi studi spettroscopici del complesso del rame monovalente, la cui struttura presenta caratteristiche particolari e completamente differenti dagli analoghi d'argento e d'oro, come hanno mostrato le ricerche roentgenografiche di D. T. Cromer [5].

Per questa ragione, anziché limitarci alla regione del lontano ultrarosso, abbiamo esteso il nostro studio allo spettro completo del composto in questione fra 3000 cm^{-1} e 80 cm^{-1} , in vista di ottenere una assegnazione completa delle vibrazioni fondamentali dello ione complesso, e soprattutto di chiarire la reale importanza dell'effetto della struttura cristallina sullo spettro di vibrazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Il $K[Cu(CN)_2]$ è stato preparato evaporando a temperatura ambiente una soluzione acquosa contenente le quantità stechiometriche di CuCN e di KCN. È questo infatti il solo modo di evitare la formazione contemporanea degli altri complessi del rame, messi in evidenza da H. Basset e A. S. Corbet [6] nel corso di uno studio completo del sistema $CuCN-KCN-H_2O$ a 25°C .

Il CuCN si ottiene come polvere cristallina bianca aggiungendo una soluzione acquosa calda di cianuro di potassio a una soluzione calda di solfato di rame. Si forma dapprima un precipitato giallo-bruno di cianuro di rame bivalente, che a poco a poco si trasforma in cuprocianuro $Cu[Cu(CN)_2]_2 \cdot H_2O$, e poi in cianuro di rame monovalente. Il composto è stato ricristallizzato dall'acqua e liberato dalle ultime tracce di acque madri per lavaggio con alcool.

(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. (diretto dal prof. G. B. Bonino) - Genova.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1963.

Le misure sono state eseguite su pastiglie ottenute utilizzando come prodotto disperdente, a seconda della regione dello spettro, una polvere di KBr ($3000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) o una polvere finissima di politene ($400\text{--}80\text{ cm}^{-1}$). A scopo di controllo si sono utilizzate anche paste in olio di vasellina, senza che si sia notata alcuna modificazione negli spettri.

Per la ripresa degli spettri si è utilizzata una serie di spettrometri Perkin Elmer mod. 21, con prismi di CaF_2 , NaCl e CsBr. Le misure sono state estese nel lontano ultrarosso per mezzo di uno spettrometro Perkin Elmer mod. 12 C, equipaggiato di prisma in ioduro di cesio (fino a 200 cm^{-1}), e di un apparecchio a reticolo realizzato da noi [7] presso questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. Quest'ultimo apparecchio, nelle condizioni attuali, ci permette di studiare in buone condizioni energetiche e di risoluzione la regione dell'ultrarosso lontano fino a circa 75 cm^{-1} .

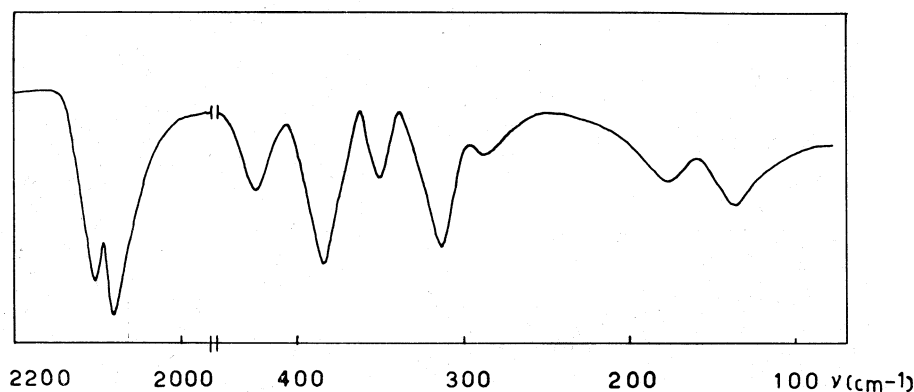


Fig. 1. - Spettro ultrarosso del $K[Cu(CN)_2]$ allo stato cristallino.

Gli apparecchi commerciali citati sopra sono stati messi invece gentilmente a nostra disposizione dal prof. Jean Lecomte, Direttore del Département Infrarouge al Laboratoire des Recherches physiques della Sorbona (Parigi).

Lo spettro misurato tra 3000 cm^{-1} e 80 cm^{-1} è presentato in fig. 1.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

La principale caratteristica della struttura del $K[Cu(CN)_2]$ messa in evidenza da D. T. Cromer [5], sta nel fatto che invece degli ioni complessi lineari $[Cu(CN)_2]^-$ isolati, esistono nel cristallo delle catene polimeriche di composizione $[Cu(CN)_2]_\infty^-$. Questi polimeri hanno una forma a spirale attorno ad un asse elicogiro binario, con una sequenza di atomi $-Cu-C-N-Cu-C-N-$. Le singole unità $[Cu(CN)_2]^-$ sono collegate tra loro tramite un legame coordinato tra l'atomo di rame e uno degli atomi di azoto delle unità vicine: si tratta tuttavia di un legame più lungo ($2,05\text{ \AA}$) di un legame

semplice Cu—N (1,85 Å). L'altro gruppo CN si protende al di fuori della catena. I tre atomi legati agli atomi di rame sono all'incirca complanari con questo, che assume quindi probabilmente uno stato ibridizzato sp_2 .

La fig. 2 mostra una porzione di una di queste catene.

In base alla teoria sulle vibrazioni di catene polimeriche a spirale, sviluppata da T. Miyazawa [8, 9, 10], è possibile calcolare il numero delle oscillazioni attive nello spettro ultrarosso e Raman.

Una molecola a catena elicoidale infinita possiede un numero infinito di vibrazioni normali. Queste vibrazioni possono tuttavia venir classificate in gruppi contenenti un numero finito di vibrazioni, ed ogni gruppo può essere caratterizzato in base alla differenza di fase δ tra gli spostamenti vibrazionali degli atomi corrispondenti in unità chimiche adiacenti. L'assor-

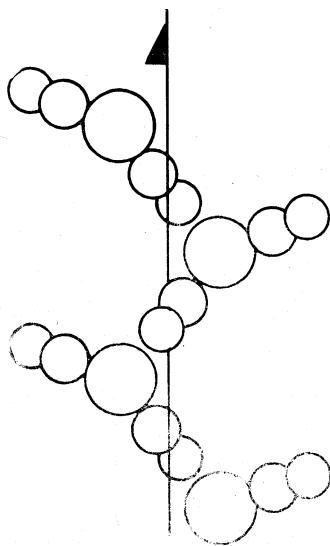


Fig. 2. - Catena polimerica $[Cu(CN)_2]_{\infty}$ (da D. T. Cromer [5]).

bimento ultrarosso deriva sia da vibrazioni di tipo A, non degeneri, con differenza di fase $\delta = 0$, sia da vibrazioni degeneri di tipo E (θ), con la differenza di fase $\delta = \theta$, dove θ rappresenta l'angolo di rotazione per passare da un atomo all'atomo corrispondente dell'unità adiacente. Il numero di vibrazioni normali può essere dato in funzione del numero di atomi p per ogni singola unità.

Nel nostro caso il calcolo mostra che si dovrebbero ritrovare negli spettri ultrarossi 13 vibrazioni di tipo A e 12 di tipo E.

Come risulta chiaro dalla fig. 1 e dalla Tabella I, nella quale sono raccolte le frequenze misurate nei nostri spettri, il numero delle bande osservate è largamente inferiore a questo valore. Si ritrova invece soltanto il numero di bande corrispondente, in prima approssimazione, a quello prevedibile per lo ione isolato. Le caratteristiche spettroscopiche fanno dunque pensare che

i legami Cu...N che collegano le differenti unità [Cu(CN)₂]⁻ nelle catene non sono di tale natura da poter considerare queste catene come una macromolecola unica.

TABELLA I.

Spettro ultrarosso del K[Cu(CN)₂] allo stato cristallino (frequenze in cm⁻¹).

Frequenza	Assegnazione	Descrizione (*)
2105	ν_1	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
2085	ν_6	$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$
425	ν_2	$\nu_s(\text{Cu}-\text{C})$
385	ν_7	$\nu_{as}(\text{Cu}-\text{C})$
351	ν_3	$\nu_s(\text{Cu}-\widehat{\text{C}}\equiv\text{N})$
314	ν_8	$\delta_{is}(\text{Cu}-\widehat{\text{C}}\equiv\text{N})$
288	ν_9	$\gamma_s(\text{Cu}-\widehat{\text{C}}\equiv\text{N})$
177	esterna	$\nu(\text{Cu}\cdots\text{N})$
139	ν_4	$\delta(\text{C}-\widehat{\text{Cu}}-\text{C})$

(*) Con i simboli ν , δ e γ si sono indicate rispettivamente le vibrazioni di valenza, di deformazione nel piano e di deformazione fuori del piano.

Abbiamo pertanto intrapreso l'attribuzione delle frequenze sperimentali alle vibrazioni fondamentali dello ione isolato. Questo possiede nel cristallo una configurazione angolare, con un angolo C— $\widehat{\text{Cu}}$ —C di $134,2 \pm 0,9^\circ$ e angoli Cu— $\widehat{\text{C}}\equiv\text{N}$ di poco inferiori a 180° . Le nove vibrazioni normali di questo ione, nell'ipotesi, praticamente verificata, di una simmetria C_{2v} , sono rappresentate nella fig. 3. Le vibrazioni si suddividono in quattro classi nel modo seguente:

$$4 A_1 + A_2 + 3 B_1 + B_2.$$

Soltanto le vibrazioni delle classi A_1 , B_1 e B_2 sono attive nello spettro ultrarosso.

Nella regione di 2000 cm^{-1} , i nostri spettri mostrano due bande di intensità ineguale a 2105 cm^{-1} e 2085 cm^{-1} . La banda a 2105 cm^{-1} , di intensità inferiore, corrisponde sicuramente alla vibrazione di valenza $\text{C}\equiv\text{N}$ simmetrica (ν_1 di tipo A_1), mentre la banda più intensa a 2085 cm^{-1} è da identificare con la corrispondente vibrazione antisimmetrica ν_6 di classe B_1 . Entrambe queste frequenze sono più basse di qualche decina di cm^{-1} di quelle dei corrispondenti cianuri lineari di Ag e Au, in accordo con lo stato di perturbazione degli atomi di azoto.

Nella regione di 400 cm^{-1} si trovano le due oscillazioni di valenza Cu—C: anche in questo caso il rapporto delle intensità permette di attribuire la banda di frequenza più elevata (425 cm^{-1}) alla oscillazione simmetrica ν_2 , e quella di frequenza inferiore (385 cm^{-1}), più intensa, alla oscillazione antisimmetrica ν_7 .

L'attribuzione delle vibrazioni di deformazione Cu— $\widehat{\text{C}}\equiv\text{N}$, nella zona di 300 cm^{-1} , è meno semplice. Delle quattro oscillazioni prevedibili, una, la ν_5 di classe A_2 , è inattiva in infrarosso nello ione libero, ma potrebbe anche

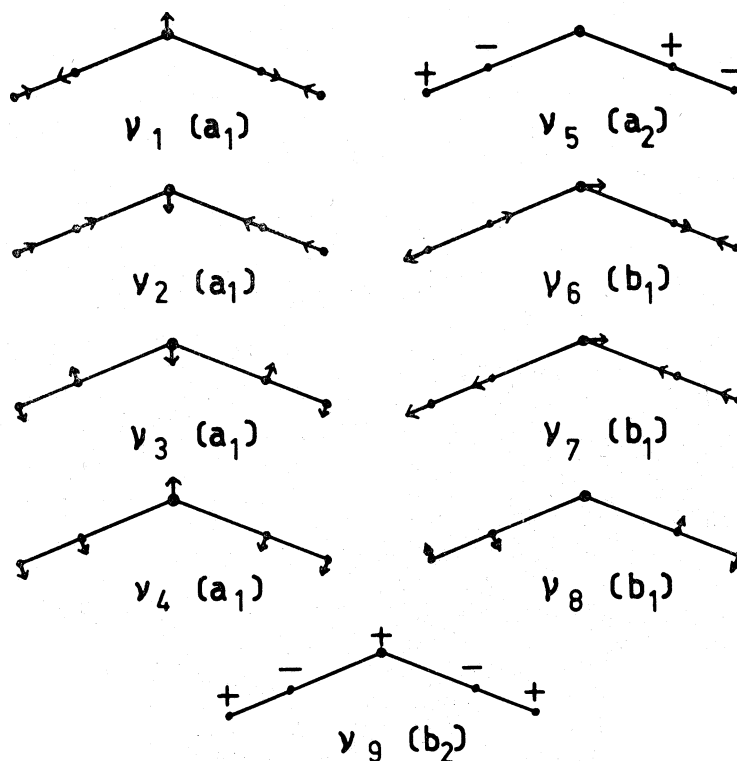


Fig. 3 - Vibrazioni normali approssimate dello ione $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

divenire debolmente attiva per azione del campo cristallino. I nostri spettri mostrano però in questa regione soltanto tre bande, che sono ragionevolmente da attribuire alle tre vibrazioni attive ν_3 , ν_8 e ν_9 . La più intensa delle bande misurate, a 314 cm^{-1} , corrisponde certamente alla deformazione piana antisimmetrica ν_8 ; per le altre due (351 cm^{-1} e 288 cm^{-1}) gli elementi a disposizione non permettono un'assegnazione univoca, per quanto sia probabilmente preferibile attribuire la banda di più alta frequenza alla deformazione nel piano ν_3 .

Lo spettro nel lontano infrarosso presenta due bande di bassa frequenza laddove ci si attende un'unica deformazione $\delta(\text{C}-\widehat{\text{Cu}}-\text{C})$. In base ai nostri

lavori precedenti [11] e alle ricerche di Jones (loc. cit.) la banda a 139 cm^{-1} possiede già una frequenza abbastanza elevata per un'oscillazione di questo tipo, per cui può essere ragionevolmente preferita alla banda a 177 cm^{-1} per questa attribuzione.

Per quest'ultima banda non esiste dunque possibilità di assegnazione plausibile ad un'oscillazione fondamentale dello ione isolato. L'ipotesi che si tratti di una combinazione della vibrazione ν_4 con un modo reticolare di frequenza molto bassa ci sembra altamente improbabile sia a causa dell'intensità della banda, dello stesso ordine di quella della ν_4 , sia anche perché non ci è stato possibile mettere in evidenza alcuna complessità attribuibile ad analoghe combinazioni con modi reticolari per le altre bande.

Rimane quindi come unica possibilità l'attribuzione della banda a 177 cm^{-1} ad un'oscillazione esterna allo ione e caratteristica dell'aggregato macromolecolare cristallino. La frequenza è troppo elevata per una vibrazione reticolare, ma deve corrispondere ad una vibrazione nella quale sia particolarmente interessato un legame di energia relativamente elevata. Noi riteniamo che la si possa considerare come un'oscillazione di valenza del legame $\text{Cu}\cdots\text{N}$ che unisce le unità successive nelle catene polimeriche. La sua frequenza è nettamente inferiore a quella che si può prevedere per un legame semplice, ciò che si accorda con il valore della distanza di legame misurata da D. T. Cromer [5]. Dato che si tratta dell'unica manifestazione spettroscopica apparente dell'interazione tra i vari ioni complessi nel cristallo, che risultano così soltanto debolmente legati, abbiamo qui una conferma della validità dell'ipotesi ammessa circa la possibilità di interpretare lo spettro del $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ cristallino sulla base della struttura dello ione isolato.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. H. JONES, « J. Chem. Phys. », 27, 665 (1957).
- [2] L. H. JONES, « J. Chem. Phys. », 26, 1578 (1957).
- [3] L. H. JONES, « J. Chem. Phys. », 27, 468 (1957).
- [4] L. H. JONES, « Spectr. Acta », 19, 1675 (1963).
- [5] D. T. CROMER, « J. Phys. Chem. », 61, 1388 (1957).
- [6] H. BASSET e A. CORBET, « J. Chem. Soc. », 125, 1660 (1924).
- [7] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 53, 213 (1963).
- [8] T. MIYAZAWA, « J. Pol. Science », 55, 215 (1961).
- [9] T. MIYAZAWA, « J. Chem. Phys. », 35, 693 (1961).
- [10] T. MIYAZAWA, K. FUKUSHIMA e Y. IDEGUCHI, « J. Chem. Phys. », 37, 2764 (1962).
- [11] V. LORENZELLI e P. DELORME, « Spectr. Acta », 19, 2033 (1963).