
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE RANDI, FRANCESCOE GERMUNDO, VINCENZO
LORENZELLI

Spettro nell'ultrarosso lontano (40-150 μ) dell'auricianuro di potassio allo stato cristallino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.2, p. 173-177.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_2_173_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 nell'ultravioletto lontano (40-150 μ) dell'auricianuro di potassio allo stato cristallino* (*). Nota di GIUSEPPE RANDI, FRANCESCO GESMUNDO e VINCENZO LORENZELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

In un precedente lavoro [1], nel quadro di uno studio spettroscopico sulle vibrazioni di bassa frequenza dei cianuri complessi, si sono presi in esame il platinocianuro e il palladiocianuro di potassio allo stato cristallino.

È noto che agli ioni $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{--}$ e $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{--}$, considerati come isolati, compete una struttura quadrata piana riferibile al gruppo di simmetria D_{4h} .

A seguito di queste ricerche abbiamo intrapreso uno studio sull'auricianuro di potassio $\text{K} [\text{Au}(\text{CN})_4]$. Lo ione auricianidrico possiede anch'esso una struttura dello stesso tipo, come conseguenza dell'analogia della configurazione elettronica dello ione Au^{+++} e dello ione Pt^{++} .

Gli spettri Raman e quelli di assorbimento nell'ultravioletto, studiati con spettrometri a prisma, dell'auricianuro di potassio, sono stati pubblicati da J. P. Mathieu e coll. [2, 3] insieme a quelli di altri cianuri complessi.

La letteratura cristallografica non fornisce, a nostra conoscenza, dati circa la struttura di questo composto.

PARTE SPERIMENTALE.

L'auricianuro di potassio è stato ottenuto secondo il metodo di C. Himly [4], ripreso da K. Schaum e A. Becker [5], aggiungendo lentamente una soluzione neutra di AuCl_3 a una soluzione concentrata di cianuro di potassio. La soluzione risultante, dopo evaporazione e successivo raffreddamento, ha fornito un precipitato che è stato purificato per ricristallizzazione. Il composto cristallizza in lamine incolori e contiene 1,5 molecole d'acqua di cristallizzazione per ogni molecola di sale complesso. Di queste una molecola viene ceduta all'aria secca a temperatura ambiente, mentre il resto dell'acqua si allontana oltre i 200°C.

Per la ripresa degli spettri abbiamo utilizzato uno spettrometro a reticolo «échelette» a 8 righe/mm, che ci permette di studiare la regione dell'ultravioletto lontano tra 40 e 150 μ circa. L'apparecchio, da noi descritto in un lavoro precedente [6], è stato realizzato presso questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. a Genova, ed è specialmente concepito per lo studio delle sostanze in fase condensata, con una risoluzione, nella regione

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

(**) Nella seduta dell'8 febbraio 1964.

studiata, dell'ordine di 2 cm^{-1} . Per i dettagli costruttivi e le caratteristiche dello spettrometro si rimanda alla Nota originale [6]. Per la preparazione dei campioni abbiamo impiegato il metodo delle pastiglie, utilizzando come prodotto disperdente una polvere finissima di politene.

Lo spettro da noi misurato tra 250 cm^{-1} e 70 cm^{-1} è presentato in fig. 1.

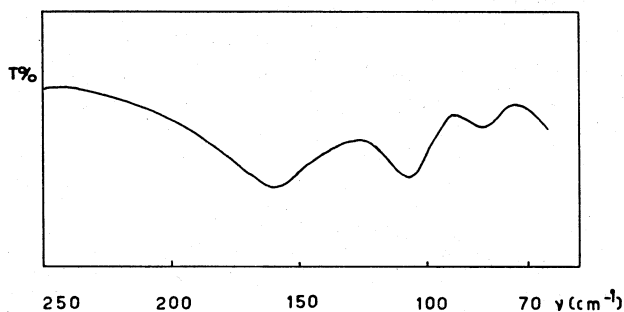


Fig. 1. - Spettro nell'ultravioletto lontano di $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$.

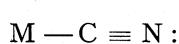
DISCUSSIONE.

Lo ione auricianidrico possiede 21 oscillazioni fondamentali, la cui ripartizione fra le varie classi del gruppo D_{4h} è indicata in Tabella I, insieme ad una descrizione approssimativa delle vibrazioni. Le specie g sono attive in Raman, le specie u in ultravioletto: le specie A_{2g} e B_{1u} sono inattive sia in diffusione che in assorbimento.

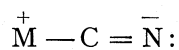
I modi di vibrazione che corrispondono ad una deformazione degli angoli $\text{C} - \widehat{\text{Au}} - \text{C}$, e per i quali si possono dunque prevedere delle frequenze nella nostra regione dello spettro, sono rappresentati in fig. 2.

Lo spettro da noi misurato nel lontano ultravioletto (fig. 1) presenta due bande a 160 cm^{-1} e 107 cm^{-1} , che dovrebbero corrispondere alle due vibrazioni di deformazione $\text{C} - \widehat{\text{Au}} - \text{C}$ attive in ultravioletto, ν_{11} di classe E_u e ν_{13} di classe A_{2u} .

Nella Tabella II abbiamo raccolto le frequenze corrispondenti a queste oscillazioni per i tre complessi di Au, Pt e Pd. Si nota che i valori per il platinocianuro e il palladiocianuro sono più elevati di quelli dell'auricianuro. Le costanti di forza di deformazione $\text{C} - \widehat{\text{M}} - \text{C}$ variano dunque nello stesso senso, indicando che nell'auricianuro il legame metallo-carbonio è più « debole » che negli altri due complessi. Delle due strutture di risonanza che si possono considerare per un complesso generico



(I)



(II)

la prima ha dunque un peso relativo maggiore nel caso dell'auricianuro, ciò che si accorda sia con la maggiore elettronegatività dell'oro nella scala di

Pauling (Au 2,4; Pt 2,2; Pd 2,2; Ni 1,8) [7], sia con il suo maggiore « numero di ossidazione » [8]. Questo studio delle deformazioni metallo-carbonio ci ha dunque permesso di ottenere quelle informazioni sul legame metallo-carbonio che non si possono ottenere dalle vibrazioni di valenza corrispondenti, più o meno fortemente accoppiate con le deformazioni $\delta(\text{M} - \widehat{\text{C}} \equiv \text{N})$ e più direttamente influenzate dalla massa del metallo centrale.

TABELLA I.

Simmetria delle vibrazioni normali dello ione auricianidrico.

Rappresentazione	N° di vibrazioni	Descrizione approssimativa delle vibrazioni (*)
A_{1g}	2	ν_1 $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$
		ν_2 $\nu(\text{Au}-\text{C})$
A_{2g}	1	ν_3 $\delta(\text{Au}-\widehat{\text{C}} \equiv \text{N})$
B_{1g}	2	ν_4 $\delta(\text{Au}-\widehat{\text{C}} \equiv \text{N})$
		ν_5 $\delta(\text{C}-\widehat{\text{Au}}-\text{C})$
B_{2g}	2	ν_6 $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$
		ν_7 $\nu(\text{Au}-\text{C})$
E_u	4	ν_8 $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$
		ν_9 $\nu(\text{Au}-\text{C})$
		ν_{10} $\delta(\text{Au}-\widehat{\text{C}} \equiv \text{N})$
		ν_{11} $\delta(\text{C}-\widehat{\text{Au}}-\text{C})$
		ν_{12} $\pi(\text{Au}-\widehat{\text{C}} \equiv \text{N})$
A_{2u}	2	ν_{13} $\pi(\text{C}-\widehat{\text{Au}}-\text{C})$
		ν_{14} $\pi(\text{Au}-\widehat{\text{C}} \equiv \text{N})$
B_{1u}	2	ν_{15} $\pi(\text{C}-\widehat{\text{Au}}-\text{C})$
		ν_{16} $\pi(\text{Au}-\widehat{\text{C}} \equiv \text{N})$
E_g	1	

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

L'andamento delle frequenze $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ raccolte in Tabella III confermerebbe le nostre conclusioni mostrando per l'oro valori nettamente più elevati che per il palladio, platino e nichel. Si possono prevedere allora per

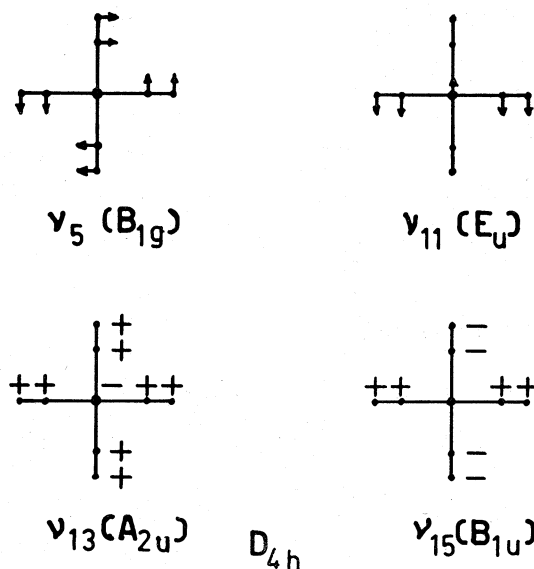


Fig. 2. - Vibrazioni normali approssimative di deformazione (C—Au—C) per lo ione $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$.

le vibrazioni ν_{11} e ν_{13} del nichelocianuro, che abbiamo attualmente in corso di studio, dei valori più elevati di quelli trovati per gli altri complessi.

TABELLA II.

Frequenze di assorbimento nell'ultravioletto lontano dei cianuri complessi tetracoordinati di Au, Pt e Pd (in cm^{-1}).

	Au+++	Pt++	Pd++
ν_{11}	160	180	180
ν_{13}	107	140	140

TABELLA III.

Frequenze riferibili alle oscillazioni dei gruppi C $\equiv$ N nei cianuri complessi tetracoordinati di Au, Pt, Pd e Ni.

	Au+++	Pt++	Pd++	Ni++
$\nu_1 A_{1g}$	2207	2168	2159	2144
$\nu_6 B_{2g}$	2197	2149	2147	2138
$\nu_8 E_u$	2184	2137	2139	2127

Si nota nei nostri spettri anche una debole banda verso 86 cm^{-1} , la cui comparsa è probabilmente dovuta all'effetto del campo cristallino, ma per la quale non è possibile un'attribuzione sicura dato che non è stata ancora determinata la struttura cristallina del composto.

Sulla base dei nostri dati nell'ultrarosso lontano e di quelli Raman e ultrarossi di J. P. Mathieu e coll. [2, 3], si può proporre per le vibrazioni fondamentali dell'auricianuro di potassio cristallino la seguente assegnazione:

ν_1	(2207)	ν_9	597
ν_2	(462)	ν_{10}	420
ν_3	—	ν_{11}	160
ν_4	—	ν_{12}	286
ν_5	95	ν_{13}	107
ν_6	(2197)	ν_{14}	—
ν_7	(441)	ν_{15}	—
ν_8	(2184)	ν_{16}	(294)

(I dati tra parentesi sono ottenuti da spettri Raman in soluzione acquosa).

A parte le vibrazioni inattive sia in ultrarosso che in Raman, l'unica vibrazione non attribuita è la ν_4 di classe B_{1g} , che, pur essendo attiva in Raman, non viene citata da Poulet e Mathieu. D'altra parte è opportuno ricordare che nel caso del palladiocianuro di potassio la riga debole a 427 cm^{-1} , trovata da G. B. Bonino e coll [9], si presenta alquanto diffusa e potrebbe essere doppia, con le due componenti molto ravvicinate, per cui è probabile che la frequenza ν_4 sia da considerare in questo tipo di composti molto prossima alla ν_2 .

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. LORENZELLI e P. DELORME, «Spectr. Acta.», **19**, 2033 (1963).
- [2] A. HIDALGO e J. P. MATHIEU, «Comptes rendus», **249**, 233 (1959).
- [3] J. P. MATHIEU e H. POULET, in *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, 1962, p. 1016.
- [4] C. HIMLY, «Lieb. Ann.», **42**, 337 (1842).
- [5] K. SCHAUUM e A. BECKER, «Z. Wiss. Phot.», **35**, 241 (1936).
- [6] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», **53**, 213 (1963).
- [7] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, 1959.
- [8] M. F. A. EL-SAYED e R. K. SHELINE, «J. Inorg. Nuclear Chem.», **6**, 187 (1958).
- [9] G. B. BONINO, P. CHIORBOLI e G. FABBRI, «Rend. Accad. Lincei», **26**, 137 (1959).