

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

FRANCESCO GESMUNDO, GIUSEPPE RANDI, VINCENZO  
LORENZELLI

**Studio delle vibrazioni fondamentali di deformazione  
 $C - \hat{M} - C$  dei cianuri complessi esacoordinati allo  
stato cristallino**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.3, p. 368–373.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_36\\_3\\_368\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_3_368_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 delle vibrazioni fondamentali di deformazione*  $C-\widehat{M}-C$  *dei cianuri complessi esacoordinati allo stato cristallino* (\*).  
Nota di FRANCESCO GESMUNDO, GIUSEPPE RANDI e VINCENZO LORENZELLI, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

In precedenti lavori [1, 2], nel quadro di uno studio delle oscillazioni fondamentali di bassa frequenza dei cianuri complessi, sono stati misurati gli spettri di assorbimento nell'ultravioletto lontano del ferrocianuro e del ferrocianuro di potassio.

A differenza dei cianuri complessi a struttura lineare, quadrata o tetraedrica, la complessità degli spettri ottenuti in questo caso non aveva permesso un'interpretazione definitiva.

Abbiamo pertanto intrapreso uno studio sistematico degli spettri di bassa frequenza dei cianuri complessi a simmetria ottaedrica dei metalli dell'ottavo gruppo (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir).

Sono stati pubblicati fino ad oggi numerosi lavori sugli spettri di assorbimento nel vicino ultravioletto e sugli spettri Raman di questi complessi [3,4]: vari Autori hanno affrontato anche una trattazione teorica delle oscillazioni normali [5].

#### PARTE SPERIMENTALE.

I composti studiati sono stati da noi preparati in questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. secondo i metodi indicati nella letteratura, eccettuato il ferrocianuro di potassio che era di origine commerciale, purificato per cristallizzazione.

$K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ . — Si ottiene trattando una soluzione di rutenato di potassio con cianuro di potassio in leggero eccesso. Si purifica per cristallizzazione dall'acqua [6,7]. Cristalli monoclini, trasparenti e incolori.

$K_4[Os(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ . — È stato ottenuto in maniera analoga al sale corrispondente di rutenio, facendo agire il KCN su una soluzione di osmiato potassico [8]. Cristallizza in grosse lamelle incolori monocline.

$K_3[Co(CN)_6]$ . — È stato preparato mediante ossidazione del cobalto-II-esacianuro di potassio in mezzo acido per moderato riscaldamento (9). È un sale giallo chiaro, anidro, monoclini.

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

(\*\*) Nella seduta del 14 marzo 1964.

$K_3[Rh(CN)_6]$ . – Si prepara trattando con un eccesso di acido cianidrico una soluzione di idrossido di rodio trivalente e idrato potassico. La soluzione è lasciata al riparo dell'aria in modo che l'eccesso di HCN polimerizzi diventando insolubile. Dopo filtrazione di questo si separa il complesso dal cianuro di potassio per cristallizzazione frazionata [10]. Cristalli prismatici monoclini.

$K_3[Ir(CN)_6]$ . – Si prepara per fusione di una miscela di  $(NH_4)_3[IrCl_6]$  con KCN. Dopo raffreddamento si riprende con acqua bollente e si fa cristallizzare [11, 12]. Il sale è monoclini.

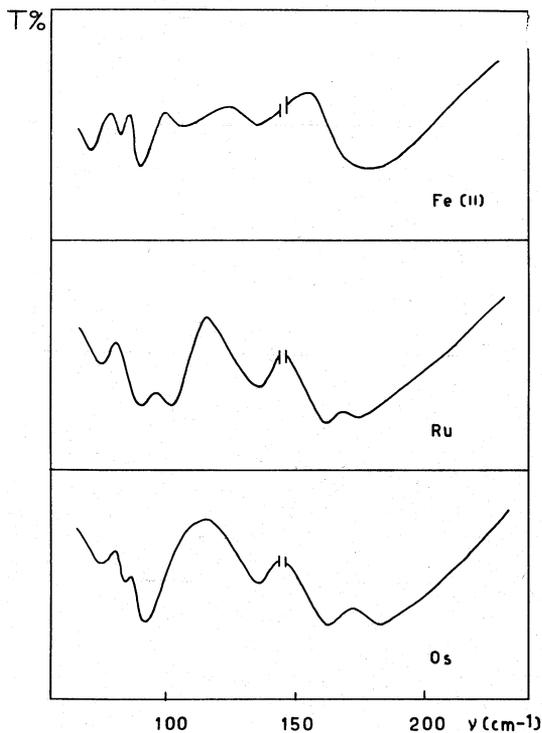


Fig. 1. – Spettro nell'ultravioletto lontano dei cianuri complessi di Fe(II), Ru, Os.

Le misure cristallografiche più recenti confermano l'identità della struttura cristallina dei complessi della serie Fe(II), Ru e Os (simmetria spaziale  $C_{2h}^6$ ) [13, 14] e di quelli della serie Fe(III), Co, Rh e Ir (simmetria spaziale  $C_{2h}^6$ ) [15]. In tutti i casi si hanno quattro ioni per cella elementare.

Gli spettri misurati tra  $230$  e  $70\text{ cm}^{-1}$  con uno spettrometro a reticolo da noi realizzato presso questo Centro Studi [16], con una tecnica già descritta in precedenti lavori [17], sono presentati nelle figg. 1 e 2. Sono stati riportati, a scopo comparativo, anche gli spettri già pubblicati del ferrocianuro e ferricianuro di potassio [1].

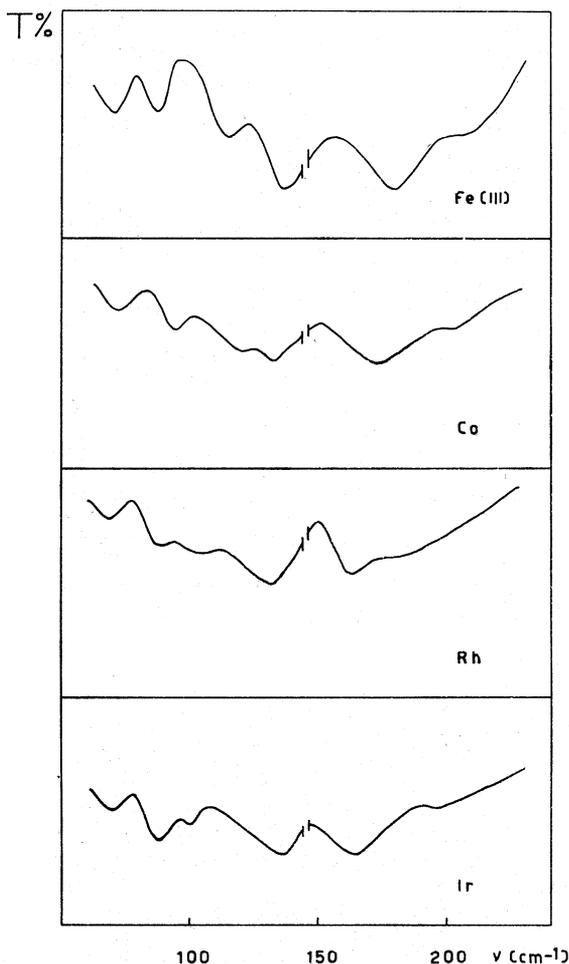


Fig. 2. - Spettro nell'ultravioletto lontano dei cianuri complessi di Fe(III), Co, Rh, Ir.

#### DISCUSSIONE.

Per uno ione di tipo  $M[(CN)_6]^{n-}$  a simmetria ottaedrica (gruppo di punti  $O_h$ ) si prevedono 33 oscillazioni corrispondenti a 13 frequenze distinte nello ione isolato, a causa delle degenerazioni dovute all'alta simmetria.

In particolare per lo ione isolato sarà attiva in ultravioletto nel campo delle basse frequenze ( $\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ ) un'oscillazione triplemente degenera corrispondente ad una deformazione angolare  $\widehat{CMC}$  ( $\nu_9$  di tipo  $F_{1u}$  nella notazione di Nakagawa e coll. [5]). Altre due oscillazioni dello stesso tipo, e per le quali si può prevedere una frequenza dello stesso ordine, sono la  $\nu_{11}$  di classe  $F_{2g}$ , attiva solo in Raman nello ione libero, e la  $\nu_{13}$  di tipo  $F_{2u}$ , inattiva in entrambi gli effetti. Le forme approssimative di queste vibrazioni sono date in fig. 3.

Nonostante la notevole semplicità dello spettro prevedibile per lo ione isolato, i nostri spettri sui composti allo stato cristallino mostrano per ognuno dei complessi studiati la presenza di sei bande distinte. Dato che questo numero non può venire giustificato semplicemente ammettendo che l'effetto del campo cristallino renda attive le vibrazioni proibite, bisogna dunque ammettere che in questo caso si verifichino delle cessazioni di degenerazione.

Abbiamo pertanto intrapreso uno studio dettagliato dell'effetto della struttura cristallina. Per i complessi appartenenti al gruppo di simmetria spaziale  $C_{2h}^6$  (Fe(II), Ru, Os) la teoria sviluppata da Halford [18] sulle vibrazioni delle molecole nei cristalli prevede la possibilità di due soli tipi di simmetria locale (site group), la  $C_i$  e la  $C_2$ .

Nella Tabella I vengono riportate le decomposizioni delle vibrazioni triplamente degeneri del gruppo  $O_h$  che ci interessano, quando lo ione passa alle simmetrie suddette. Da queste risulta dunque che se lo ione nel cri-

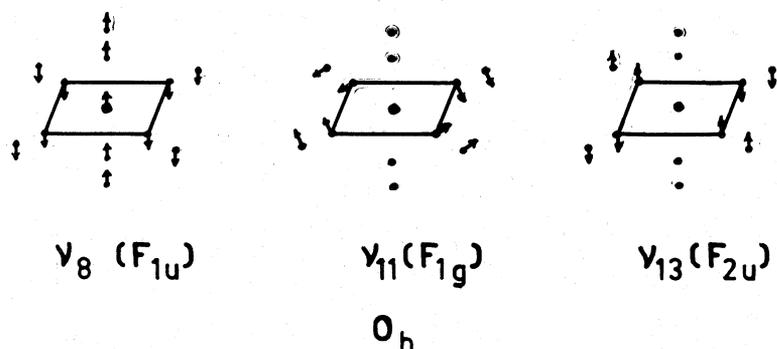


Fig. 3. - Vibrazioni normali approssimative di deformazione  $C-\widehat{M}-C$  per gli ioni  $[M(CN)_6]^{n-}$ .

stallo possiede la simmetria  $C_2$  tutte le oscillazioni triplamente degeneri si scompongono in tre vibrazioni semplici tutte attive sia in ultravioletto che in Raman, dato che nel gruppo  $C_2$  non esistono regole di selezione. Se invece lo ione complesso nel cristallo possiede una simmetria  $C_i$ , le oscillazioni in questione subiscono una scomposizione, ma due soltanto ( $F_{1u}$ ,  $F_{2u}$ ) danno componenti di classe  $A_u$  attive in ultravioletto, mentre l'altra ( $F_{2g}$ ) dà origine a tre vibrazioni di tipo  $A_g$ , attive solo in Raman. La presenza di sei bande nella nostra regione sarebbe dunque in accordo con la simmetria locale  $C_i$ .

Per i complessi di tipo  $K_3[M(CN)_6]$  che, come si è visto sopra, appartengono al gruppo di simmetria  $C_{2h}^5$  la simmetria locale prevedibile è soltanto la  $C_i$ , ciò che si accorda perfettamente con la conclusione suddetta.

Si deve ricordare che la notevole complessità della struttura della banda ultravioletta riferibile alla vibrazione di valenza  $C \equiv N$  aveva già indotto G. B. Bonino [3] a considerare gli effetti di cessazione di degenerazione e di accoppiamento tra le oscillazioni dei quattro ioni contenuti nella cella elementare.

Ammettendo che le oscillazioni dei singoli ioni possano combinarsi in modo simmetrico e antisimmetrico rispetto al piano di simmetria della cella elementare, che possiede nel nostro caso la simmetria  $C_{2h}$ , si giunge a prevedere che a ogni oscillazione non degenera corrispondono quattro oscillazioni distinte.

Le sei oscillazioni di deformazione  $C-\widehat{M}-C$  di tipo  $A_u$  derivanti dalla cessazione di degenerescenza, dovrebbero dunque fornire per effetto degli accoppiamenti 24 oscillazioni tutte attive in ultrarosso (8 di tipo  $A_u$  e 16 di tipo  $B_u$  nel gruppo  $C_{2h}$ ).

La vibrazione triplamente degenera  $F_{2g}$ , suddivisa in tre vibrazioni semplici di tipo  $A_g$  per cessazione di degenerescenza, fornirà invece per effetto degli accoppiamenti 12 oscillazioni ( $4 A_g + 8 B_g$ ) attive soltanto in Raman.

TABELLA I.

*Risoluzione di specie del gruppo di punti  $O_h$  in quelle di gruppi di simmetria più bassa.*

$O_h$	$C_2$	$C_i$	$C_{2h}$
$F_{1u}$	$A + 2 B$	$3 A_u$	$A_u + 2 B_u$
$F_{2g}$	$A + 2 B$	$3 A_g$	$A_g + 2 B_g$
$F_{2u}$	$A + 2 B$	$3 A_u$	$A_u + 2 B_u$

Il fatto che i nostri spettri mostrano solo sei bande porta a supporre che le oscillazioni di deformazione che qui esaminiamo, anche perché di natura interna allo ione, risentono dell'effetto degli ioni vicini in maniera non rilevabile nelle nostre condizioni sperimentali. L'effetto di cessazione di degenerazione avrebbe quindi, in questo caso, importanza preminente.

Gli spettri da noi ottenuti e presentati nelle figure 1 e 2, mostrano in ogni caso che le tre bande di più alta frequenza possiedono anche l'intensità più elevata. Questo tripletto, che si estende in generale tra circa  $110 \text{ cm}^{-1}$  e  $230 \text{ cm}^{-1}$ , è quindi preferibilmente da attribuire alla vibrazione  $\nu_9$  di tipo  $F_{1u}$ . Come frequenza di questa vibrazione si può dunque assumere il baricentro del tripletto, che si trova in tutti i casi tra  $150$  e  $170 \text{ cm}^{-1}$ . Il tripletto di più bassa frequenza che presenta invece in generale un'intensità minore, corrisponderebbe quindi alla  $\nu_{13}$  di tipo  $F_{2u}$ , inattiva sia in ultrarosso che in Raman nello ione libero. La frequenza media di questo tripletto si aggira tra  $80$  e  $90 \text{ cm}^{-1}$ .

Nakagawa e Shimanouchi [5] hanno calcolato per questo tipo di complessi le frequenze di deformazione  $\delta(C\widehat{M}C)$  assumendo una costante di forza  $H_1(C-\widehat{M}-C)$  di circa  $3,6 \cdot 10^{-5}$  dine/Å. I valori che si calcolano in questo

modo per la frequenza  $\nu_9$  (circa  $95 \text{ cm}^{-1}$ ) risultano nettamente più bassi di quelli indicati dal nostro studio sperimentale.

A questa stessa conclusione si era giunti nel precedente studio dei palladio-cianuri e platinocianuri [2], che ci aveva permesso di affermare che alle oscillazioni di bassa frequenza attive in ultrarosso corrispondevano frequenze, e quindi costanti di forza, nettamente più elevate di quelle utilizzate precedentemente nei calcoli.

Il valore calcolato dagli Autori giapponesi per la  $\nu_{13}$  ( $72 \text{ cm}^{-1}$ ) differisce invece assai poco dal valore medio da noi trovato.

Quanto alla  $\nu_{11}$  di classe  $F_{2g}$ , che non si manifesta dunque nello spettro ultrarosso, il valore calcolato di circa  $100 \text{ cm}^{-1}$  si accorda bene con la frequenza della riga Raman trovata da Mathieu a Cornevin [19] a  $98 \text{ cm}^{-1}$  per il cobaltocianuro in soluzione e a valori poco differenti per il rodio-cianuro e l'iridocianuro.

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

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. LORENZELLI e P. DELORME, «Comptes rendus», 253, 2908 (1961).
- [2] V. LORENZELLI e P. DELORME, «Spectr. Acta», 19, 2033 (1963).
- [3] G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Accad. Lincei», 20, 415 (1956); G. B. BONINO e O. SALVETTI, *ibid.*, p. 150; G. B. BONINO, *ibid.*, p. 418; G. B. BONINO e O. SALVETTI, «Ric. Scient.», 12, 3627 (1956); G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Accad. Lincei», 23, 191 (1957); G. B. BONINO, P. CHIORBOLI e G. FABBRI, «Rend. Accad. Lincei», 25, 401 (1958).
- [4] J. P. MATHIEU e H. POULET, in *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, 1962, p. 1016.
- [5] O. SALVETTI, «Ric. Scient.», 29, 531 (1959); I. NAKAGAWA e T. SHIMANOUCI, «Spectr. Acta», 18, 101 (1962).
- [6] J. L. HOWE, «J. Am. Chem. Soc.», 18, 981 (1896).
- [7] F. KRAUSS e G. SCHRADER, «Z. anorg. Chem.», 165, 65 (1927).
- [8] F. KRAUSS e G. SCHRADER, «J. Prakt. Chem.», 119, 282 (1928).
- [9] TOPSOË, «Akad. Wiss. Wien.», 66, 5 (1872).
- [10] E. LEIDIÉ, «Comptes rendus», 130, 87 (1900).
- [11] C. CLAUS, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, 1854, p. 94.
- [12] C. A. MARTIUS, «Lieb. Ann.», 117, 357 (1861).
- [13] BELOV, «J. Phys. Chem. U.R.S.S.», 21, 405 (1947).
- [14] V. POSPELOV e G. ZHDANOV, «J. Phys. Chem. U.R.S.S.», 21, 405 e 521 (1947).
- [15] C. GOTTFRIED e J. G. NAGELSMIDT, «Z. Kryst.», 73, 357 (1930).
- [16] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», 53, 213 (1963).
- [17] V. LORENZELLI e F. GESMUNDO, «Rend. Accad. Lincei», 35, (1963).
- [18] R. S. HALFORD, «J. Chem. Phys.», 14, 8 (1946); *ibid.*, 17, 607 (1949).
- [19] J. P. MATHIEU e S. CORNEVIN, «J. Chimie Phys.», 36, 271 (1939).