
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, FRANCESCO GESMUNDO

Vibrazioni fondamentali e costanti di forza dello ione $[\text{BeF}_4]^-$ nel fluoberillato di potassio cristallino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.1-2, p. 70-73.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_1-2_70_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. — *Vibrazioni fondamentali e costanti di forza dello ione $[\text{BeF}_4]^-$ nel fluoberillato di potassio cristallino* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI e FRANCESCO GESMUNDO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Lo sviluppo delle utilizzazioni del berillio, particolarmente nell'industria nucleare, ha ravvivato negli ultimi anni l'interesse dello studio dei suoi composti. Di particolare importanza tra questi i fluoberillati, che costituiscono un intermedio fondamentale nella preparazione della glicina e del berillio metallico, secondo il processo Copeaux-Kawecki.

Ci è sembrato pertanto interessante, nel quadro delle ricerche spettroscopiche applicative di questo Centro Studi del C.N.R., di studiare lo spettro ultrarosso del fluoberillato di potassio allo stato cristallino, finora noto solo parzialmente [1], nell'intento di determinare le costanti di forza dei legami e la situazione dello ione nel cristallo. Lo spettro Raman non sembra essere riportato nella letteratura.

Il sale è stato preparato secondo il metodo classico descritto da P. Lebeau [2], e purificato per cristallizzazione. Gli spettri sono stati misurati su paste con olio di vaselina e pastiglie a supporto trasparente (bromuro potassico o polietilene, a seconda della regione), tra 2000 cm^{-1} e 150 cm^{-1} , mediante differenti spettrometri Perkin-Elmer, muniti di prismi in NaCl, CsBr e CsI, ed uno spettrofotometro a reticolo di nostra costruzione [3] per la regione di bassa frequenza ($250\text{--}130\text{ cm}^{-1}$).

L'anione $[\text{BeF}_4]^-$ possiede la medesima struttura e sensibilmente le stesse dimensioni dell'anione $[\text{SO}_4]^-$: il berillio è situato al centro di un tetraedro regolare, ai cui vertici si trova il fluoro ($\text{Be-F} = 1,61\text{ \AA}$) [4]. Sono ben note, d'altronde, le profonde analogie che presentano spesso i composti del fluoro e dell'ossigeno, ed il frequente isomorfismo dei sali corrispondenti.

Per una struttura isolata di questo tipo (simmetria T_d) la teoria prevede quattro vibrazioni fondamentali: una totalsimmetrica $\nu_1 (A_1)$; una doppiamente degenere $\nu_2 (E)$ e due triplamente degeneri ν_3 e $\nu_4 (F_2)$. Tutte queste vibrazioni sono attive in Raman, ma solo quelle di tipo F_2 sono attive nello spettro ultrarosso, dove si prevedono quindi due zone intense di assorbimento, che si presentano in realtà verso 820 cm^{-1} e 380 cm^{-1} . L'attribuzione delle due bande misurate rispettivamente alle vibrazioni ν_3 e ν_4 di classe F_2 è quindi inequivocabile. Esse si presentano però con una strut-

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

(**) Nella seduta del 10 giugno 1964.

tura complessa, costituita in entrambi i casi da cinque componenti chiaramente identificabili. Per ottenerle nel caso della vibrazione ν_3 verso 820 cm^{-1} abbiamo dovuto ricorrere ad uno spettrometro ad elevato potere risolvante (Perkin Elmer mod. 125): lo spettro ci è stato gentilmente misurato da Eliane Taillandier, sull'apparecchio messo a nostra disposizione dal prof. R. Freymann, del Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne della Sorbona, che qui ringraziamo vivamente.

Questa struttura complessa, insieme alla comparsa di una zona di assorbimento relativamente intensa verso 180 cm^{-1} , costituita da tre componenti distinte, deve essere messa in relazione con l'effetto del campo cristallino.

TABELLA I.

Correlazioni tra le classi dei differenti gruppi di simmetria per lo ione $[\text{BeF}_4]^-$.

T_d simmetria dello ione libero	C_s simmetria locale nel cristallo	V_h simmetria della cella elementare
A_1	A'	A_g
E	A'	B_{1g}
E	A''	B_{2g}
F_2	A''	B_{3g}
F_2	A''	A_u
F_2	A''	B_{1u}
F_2	A''	B_{2u}
F_2	A''	B_{3u}

Il fluoberillato di potassio appartiene al gruppo spaziale V_h^{16} , con quattro molecole per cella elementare [5]. La simmetria locale dello ione $[\text{BeF}_4]^-$ nel cristallo è C_s , per cui vengono a cessare le degenerazioni delle oscillazioni doppiamente e triplamente degeneri. Questa cessazione di degenerazione non è però sufficiente a giustificare le cinque componenti da noi misurate per le vibrazioni di tipo F_2 , per cui bisogna fare intervenire gli accoppiamenti tra le oscillazioni dei quattro ioni presenti nella cella elementare (simmetria V_h). La Tabella I riporta schematicamente le correlazioni tra le classi dei tre gruppi di simmetria suddetti. Dato che il gruppo V_h possiede un centro di simmetria, tutte le vibrazioni g sono attive solo in Raman, e le u solo in ultrarosso, ad eccezione delle A_u , totalmente inattive. In queste condizioni si prevedono per cessazione di degenerazione e accoppiamento cinque com-

ponenti attive in ultrarosso per le vibrazioni di tipo F_2 ($B_{1u} + 2 B_{2u} + 2 B_{3u}$); tre componenti attive in ultrarosso per la vibrazione di tipo E ($B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) e due componenti attive in ultrarosso per la vibrazione di tipo A_1 ($B_{2u} + B_{3u}$).

La teoria giustifica quindi pienamente la presenza delle componenti osservate nelle vibrazioni di tipo F_2 e permette di prevedere l'attivazione delle vibrazioni di tipo E e A_1 . Per la vibrazione di tipo E (ν_2) si prevedono tre componenti che si ritrovano in effetti nella banda da noi misurata verso 180 cm^{-1} , nella regione corretta per una deformazione $F-\widehat{\text{Be}}-F$.

Anche la vibrazione totalsimmetrica di valenza ν_1 dovrebbe attivarsi in ultrarosso: in realtà si ritrova nei nostri spettri un debole assorbimento a 620 cm^{-1} , per il quale non è possibile altra attribuzione. La scarsa intensità della banda non ci ha permesso però in questo caso di mettere sperimentalmente in evidenza lo sdoppiamento previsto.

Le frequenze misurate nei nostri spettri sono raccolte in Tabella II con un'indicazione approssimata delle intensità (F = forte; m = media; d = debole), e con le attribuzioni.

TABELLA II.

Spettro ultrarosso di assorbimento tra 2000 cm^{-1} e 150 cm^{-1} del $K_2[\text{BeF}_4]$ allo stato cristallino.

Frequenza (in cm^{-1})	Attribuzione	Frequenza (in cm^{-1})	Attribuzione
1620 <i>d</i>	$2 \nu_3$	437 <i>d</i>	$\nu_3 - \nu_4$
1385 <i>d</i>	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$	400 <i>m</i>	ν_4 (F_2)
1100 <i>d</i>	$\nu_3 + \nu_4$	393 <i>F</i>	
945 <i>d</i>	$\nu_2 + \nu_3$	381 <i>F</i>	
850 <i>m</i>	ν_3 (F_2)	375 <i>m</i>	
832 <i>m</i>		369 <i>d</i>	
804 <i>F</i>		208 <i>m</i>	
780 <i>m</i>	ν_1 (A_1)	186 <i>m</i>	ν_2 (E)
766 <i>m</i>		164 <i>m</i>	
620 <i>d</i>			

Le seguenti frequenze medie:

$$\nu_1 = 620 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 186 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 = 808 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_4 = 385 \text{ cm}^{-1}$$

possono pertanto venire utilizzate per il calcolo delle costanti di forza dello ione complesso $[\text{BeF}_4]^-$.

Abbiamo utilizzato una funzione potenziale tipo Urey-Bradley della forma:

$$2V = (K + 4F) (r^{(A_1)})^2 + r^2 \left[H + \frac{1}{3} (F - F') \right] (a^{(E)})^2 + \left[K + \frac{4}{3} (F + F') \right] (r^{(F_2)})^2 + \\ + r^2 \left[H + \frac{1}{3} (F - 5F') \right] (a^{(F_2)})^2 + \frac{4}{3} r (F + F') r^{(F_2)} a^{(F_2)}$$

dove r è la distanza di equilibrio Be—F (1,61 Å), e $r^{(A_1)}$, $r^{(F_2)}$, $a^{(E)}$ e $a^{(F_2)}$ sono coordinate di simmetria opportune.

Gli elementi delle matrici G sono i seguenti:

$$G^{(A_1)} = \mu_F \qquad G^{(E)} = 3 \mu_F / r^2 \\ G_{11}^{(F_2)} = \mu_F + \frac{4}{3} \mu_{Be} \qquad G_{12}^{(F_2)} = -\frac{8}{3r} \mu_{Be} \\ G_{22}^{(F_2)} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{16}{3} \mu_{Be} + 2 \mu_F \right)$$

dove μ indica la massa ridotta.

I valori ottenuti (in dine $\cdot 10^5/cm$) sono:

$$K = 2,15 \qquad H = -0,07 \qquad F = 0,54.$$

La costante di repulsione F' è stata assunta nel calcolo uguale a $-0,1F$, per cui $F' = -0,054$.

Notiamo che in un campo di forze di valenza semplice il termine $K + 4F$ rappresenta per una molecola tetraedrica tipo XY_4 la costante di forza di valenza $X—Y$, che varia (in unità 10^5 dine/cm) da 9,14 per il CF_4 [6], a 6,62 per il $[BF_4]^-$ [7], a 4,30 per $[BeF_4]^-$. Questa diminuzione indica un aumento progressivo della polarità del legame, che si accorda con l'aumento regolare di elettropositività dell'atomo centrale quando si passa dal carbonio al berillio.

D'altronde la polarità dei legami coordinati Be—F risulta di notevole importanza in una fase ulteriore del processo industriale in quanto l'elevata dissociazione del complesso rende possibile la rapida precipitazione di idrossido di berillo per trattamento della soluzione di fluoberillato con soda caustica.

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. LECOMTE, C. DUVAL e C. WADIER, «Comptes Rendus Acad.», 249, 1991 (1959).
- [2] P. LEBEAU, «Ann. Chim. Phys.», 16, 489 (1899).
- [3] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», 53, 213 (1963).
- [4] P. L. MUKKERJEE, «Current Sci.», 3, 66 (1934).
- [5] R. W. G. WHYCKOFF, *Crystal Structures*, vol. II, Interscience Publ., New York 1957.
- [6] G. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure*, vol. II, pp. 182, van Nostrand, New York 1945).
- [7] J. GOUBEAU e W. BUES, «Z. anorg. u. allgem. Chem.», 268, 221 (1952).