
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, GIUSEPPE RANDI, FRANCESCO
GESMUNDO

Osservazioni sulla struttura cristallina dell'auricianuro di potassio in base allo spettro ultrarosso

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.2, p. 214–215.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_2_214_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. — *Osservazioni sulla struttura cristallina dell'auricianuro di potassio in base allo spettro ultrarosso* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI, GIUSEPPE RANDI e FRANCESCO GESMUNDO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

In un recente lavoro pubblicato in questi Rendiconti (febbraio 1964) [1] abbiamo discusso lo spettro ultrarosso di bassa frequenza dell'auricianuro di potassio allo stato cristallino attribuendo allo ione $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ una struttura quadrata piana riferibile al gruppo di simmetria D_{4h} . Delle tre bande misurate tra 40 e 150 μ due si sono potute attribuire a modi di vibrazione attivi in ultrarosso nella simmetria considerata (160 cm^{-1} e 107 cm^{-1}), mentre per la terza (86 cm^{-1}) ci si era limitati ad attribuire la comparsa all'effetto della struttura cristallina, senza poter precisare l'attribuzione a causa della mancanza di dati per quest'ultima.

La comparsa successiva (aprile 1964) di un articolo [2] che riporta dati cristallografici parziali ci induce a riconsiderare il problema. Contrariamente a quanto si poteva ragionevolmente ritenere in base alla struttura elettronica, lo ione in questione non possiede nel cristallo la simmetria prevista, che si ritrova invece regolarmente negli ioni analoghi del platino II, del palladio II e del nichel II. Nello ione $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ i legami $\text{C} \equiv \text{N}$ non si trovano infatti allineati con i legami $\text{Au}-\text{C}$, ma presentano rispetto a questi un'inclinazione di circa 40°, senza che i dati cristallografici forniti permettano di precisare se sussista o meno la planeità dello ione.

Nuove misure degli spettri ultrarossi, già misurati da A. Hidalgo e J. P. Mathieu [3] tra 2 e 50 μ , per mezzo di uno spettrometro Perkin Elmer mod. 521 ci hanno permesso di confermare la mancanza di complessità evidente della banda a 2195 cm^{-1} (attribuibile all'unica vibrazione di valenza $\text{C} \equiv \text{N}$ attiva nella simmetria D_{4h}), e di rivelare una nuova banda a 315 cm^{-1} , non segnalata dagli Autori citati. Non appare invece nei nostri spettri alcuna manifestazione della banda media a 597 cm^{-1} attribuita da J. P. Mathieu e H. Poulet [4] alla vibrazione di valenza $\text{Au}-\text{C}$ di classe E_u . Risulta quindi inequivocabile l'attribuzione alternativa di questa vibrazione alla banda media a 462 cm^{-1} , confermata dai nostri spettri.

In base ai nuovi risultati sperimentali si ritrovano quindi nello spettro ultrarosso dello ione in questione due bande in eccesso (315 cm^{-1} e 86 cm^{-1}) rispetto al numero delle vibrazioni previste come attive nella simmetria D_{4h} . In base ai valori delle frequenze la banda a 315 cm^{-1} deve corrispondere ad

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

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1965.

una vibrazione di deformazione $\text{Au}-\widehat{\text{C}}\equiv\text{N}$ fuori del piano, analoga alla ν_{12} (286 cm^{-1}), mentre la banda a 86 cm^{-1} è senza dubbio da attribuire ad una deformazione $\text{C}-\widehat{\text{Au}}-\text{C}$. La sola classe del gruppo D_{4h} che contenga due vibrazioni di questa forma è la B_{1u} , inattiva sia in Raman che in ultrarosso. Il gruppo di simmetria corrispondente alla struttura reale dello ione nel cristallo deve quindi essere tale da permettere solo questa modificazione nelle regole di selezione del gruppo D_{4h} .

Abbiamo pertanto determinato le simmetrie di tutte le possibili strutture dello ione permesse dall'indeterminazione dei dati cristallografici disponibili, ritrovando tutti i sottogruppi del gruppo D_{4h} , escluso il D_4 . Le sole strutture compatibili con lo spettro osservato sono le centrosimmetriche, esclusa la C_{4h} che, nel nostro caso, non attiverebbe alcuna nuova vibrazione rispetto alla simmetria D_{4h} .

Riteniamo che queste osservazioni possano rivelarsi utili al perfezionamento della ricerca strutturistica.

Ringraziamo il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato al presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. RANDI, F. GESMUNDO e V. LORENZELLI, « Rend. Accad. Lincei », **36**, 173 (1964).
- [2] C. WEYL, « C.R. Acad. Sc. Paris », **258**, 3713 (1964).
- [3] A. HIDALGO e J. P. MATHIEU, « C.R. Acad. Sc. Paris », **249**, 233 (1959).
- [4] J. P. MATHIEU e H. POULET, in « Advances in Molecular Spectroscopy », Pergamon Press, p. 1016 (1962).