ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO GESMUNDO, GIUSEPPE RANDI

Spettro ultrarosso del cloruro mercurico cristallino ed in solventi organici

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.3, p. 445–449.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_3_445_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 ultrarosso del cloruro mercurico cristallino ed in solventi organici* (*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO e GIUSEPPE RANDI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — We have studied the infrared spectrum of mercuric chloride in the crystalline state, dissolved in several organic solvents. The crystal spectrum is discussed using crystallographic data. For the solutions the shifts of absorption frequencies from the vapour values are a means of detecting interactions with solvents and stating their relative energies.

Lo spettro di assorbimento ultrarosso del cloruro mercurico cristallino è stato fino ad ora studiato [1, 2, 3] limitatamente alla zona spettrale che comprende le oscillazioni di valenza ν Hg—Cl ($\nu > 150$ cm^{-1}). Esistono anche misure dello spettro di emissione di HgCl_2 gassoso ad alta temperatura [4] e sono riportati i valori delle frequenze delle vibrazioni fondamentali della molecola gassosa, dedotti dagli spettri elettronici [4].

Dati sullo spettro Raman sono stati ottenuti per la sostanza allo stato gassoso, liquido e solido [5, 6, 7]. Sono state eseguite anche misure sullo spettro Raman del cloruro mercurico sciolto in solventi organici [1].

La mancanza di dati sperimentali sullo spettro ultrarosso nella zona delle basse frequenze ci ha indotto a riprendere le misure sul composto solido. Parallelamente abbiamo studiato il cloruro mercurico in soluzione di vari solventi organici, allo scopo di esaminare l'influenza della solvatazione sulle vibrazioni caratteristiche della molecola.

PARTE SPERIMENTALE.

Gli spettri sono stati misurati con uno spettrometro Perkin-Elmer mod. 521 nella zona tra 500 e 250 cm^{-1} . Per il campo di frequenze più basse (250–60 cm^{-1}) abbiamo usato uno spettrometro da noi realizzato [8], con reticoli di diffrazione da 20 righe/mm e 8 righe/mm.

Gli spettri del solido sono stati ottenuti depositando su lamine sottili di politene il miscuglio della polvere cristallina con vaselina, o ricorrendo al metodo delle pastiglie con politene macinato molto finemente. L'uso degli alogenuri alcalini era interdetto dalla reattività del cloruro mercurico con questi sali. Le soluzioni sono state esaminate in celle a finestre di politene: lo spessore necessario variava notevolmente (1–20 mm) con il solvente utilizzato, date le forti differenze di solubilità.

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

(**) Nella seduta del 12 marzo 1966.

Le sostanze erano di provenienza commerciale, ad alto grado di purezza. I solventi venivano distillati su P_2O_5 prima dell'uso, per eliminare eventuali tracce di umidità, che producono un forte assorbimento nell'ultravioletto lontano.

DISCUSSIONE.

a) *Stato cristallino.*

La teoria prevede per la molecola di cloruro mercurico isolata una struttura lineare e simmetrica (simmetria $D_{\infty h}$). Questo tipo di molecola possiede tre vibrazioni fondamentali, per le quali le misure condotte sugli spettri elettronici e Raman del vapore [4, 5] forniscono i seguenti valori delle frequenze:

$$\nu_1 (\Sigma_g^+) 360 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \nu_2 (\Pi_u) 70 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \nu_3 (\Sigma_u^+) 413 \text{ cm}^{-1}$$

Diversa è la situazione per il solido, per il quale l'assorbimento ultravioletto nella zona delle oscillazioni di valenza si presenta con una struttura complessa, estendendosi da 375 cm^{-1} a circa 300 cm^{-1} con diversi massimi abbastanza definiti che altri Autori [2, 3] avevano già in parte messo in evidenza senza fornirne attribuzione. La conoscenza della struttura cristallina permette però di interpretare i nostri risultati sperimentali.

Gli studi di diffrazione dei raggi X [9] mostrano che il cloruro mercurico cristallino ha una struttura essenzialmente molecolare, perché in esso sono isolabili unità singole di composizione $HgCl_2$. Ogni atomo di mercurio è però circondato, oltre che dai due atomi di cloro ad esso direttamente legati, ad una distanza di $2,26 \text{ \AA}$, da altri quattro atomi di cloro, con distanze di $3,34 \text{ \AA}$ per una coppia e di $3,63 \text{ \AA}$ per l'altra: la disposizione dei sei atomi di cloro intorno al mercurio risulta di tipo ottaedrico fortemente distorto. Questa distribuzione può produrre effetti sensibili sul comportamento spettroscopico della molecola di $HgCl_2$, per cui non si può trattare il composto sulla base della molecola isolata se non in una approssimazione piuttosto grossolana.

I cristalli di $HgCl_2$ appartengono al sistema rombico: la cella elementare del reticolo contiene quattro molecole e possiede una simmetria D_{2h}^{16} . La molecola nel cristallo conserva un solo piano di simmetria (simmetria locale C_s) [10]. Per passaggio alla simmetria locale C_s e accoppiamento tra le vibrazioni delle quattro molecole presenti nella cella elementare di simmetria D_{2h} si ottiene, in base alla teoria dei gruppi, lo schema riportato in Tabella I. A una vibrazione di classe A' nella simmetria locale C_s corrispondono per accoppiamento due vibrazioni attive in Raman e due in ultravioletto, mentre ad una vibrazione di classe A'' corrispondono due vibrazioni attive in Raman e una sola in ultravioletto, in quanto le vibrazioni di classe A_u nella simmetria D_{2h} sono inattive in ultravioletto. Pertanto nello spettro ultravioletto del cristallo si dovrebbero ritrovare due assorbimenti corrispondenti alla vibrazione Σ_u^+

della molecola libera, due corrispondenti alla vibrazione Σ_g^+ , e tre alla vibrazione degenera Π_u .

In effetti, per quanto si riferisce alla zona delle oscillazioni di valenza, si ritrovano nello spettro tutte le componenti previste. Si possono misurare infatti quattro massimi di assorbimento, un doppietto intenso a 375 e a 370 cm^{-1} , e uno più debole a 320 e a 310 cm^{-1} . In base alla discussione precedente le due bande a più alta frequenza sono da attribuire alla vibrazione di tipo Σ_u^+ , e le altre due alla vibrazione Σ_g^+ della molecola libera: anche l'andamento delle intensità è in accordo con queste attribuzioni. I dati Raman ottenuti sul cristallo [7] per la stessa zona spettrale concordano con le nostre osservazioni: una riga diffusa a 375 cm^{-1} (Σ_u^+) e due a 316 e a 310 cm^{-1} (Σ_g^+).

TABELLA I.

$D_{\infty h}$	C_s	C_s	D_{2h}	C_s	D_{2h}
Σ_g^+	A'	A'	A_g	A''	B_{1g}
Σ_u^+	A'		B_{3g}		B_{2g}
Π_u	$A' + A''$		B_{1u}		A_u
			B_{2u}		B_{3u}

Più complessa è la situazione nella zona della oscillazione di deformazione. Dallo spettro elettronico del gas si è dedotto [4] il valore di 70 cm^{-1} per la frequenza della oscillazione di deformazione Π_u . Lo spettro Raman del cristallo [7] presenta due righe in questo intervallo spettrale (75 e 72 cm^{-1}) e altre due a frequenze più alte (126 e 120 cm^{-1}). Lo spettro ultrarosso, da noi misurato per la prima volta, mostra una banda larga nella quale si possono distinguere un doppietto intenso a 108 cm^{-1} e 95 cm^{-1} ed almeno una banda debole verso le frequenze più basse (circa 72 cm^{-1}).

Riteniamo che tutti questi assorbimenti siano da attribuire alla vibrazione di deformazione ν_2 della molecola libera. Data la disposizione della molecola nel cristallo, l'oscillazione di deformazione può essere influenzata dalla presenza di atomi di cloro delle molecole adiacenti, in modo differente a seconda del piano in cui avviene la vibrazione stessa. Delle due cause che producono la complessità delle bande, e cioè la cessazione di degenerazione e l'accoppiamento tra le vibrazioni delle molecole di una stessa cella, la prima può avere quindi un effetto più pronunciato della seconda. La cessazione di degenerazione provocherebbe pertanto la scissione della vibrazione Π_u in due vibrazioni a frequenze piuttosto diverse (verso 75 cm^{-1} e 110 cm^{-1}) e l'accoppiamento causerebbe una ulteriore moltiplicazione di ciascuna di esse. Il

numero degli assorbimenti riscontrati sia in Raman che in ultrarosso concorda bene con questa nostra interpretazione.

Lo spettro del solido presenta, in confronto con quello del vapore, oltre alle complicazioni attribuibili all'effetto del campo cristallino, un abbassamento della frequenza delle oscillazioni di valenza (da 413 a 370 cm^{-1} per ν_3 , da 360 a 310 cm^{-1} per ν_1), e un innalzamento medio della frequenza della oscillazione di deformazione che indicano l'esistenza di importanti interazioni elettroniche.

b) *Soluzioni organiche.*

In Tabella II vengono riportate le frequenze da noi misurate per i massimi di assorbimento delle soluzioni di cloruro mercurico in vari solventi organici. Questi sono stati scelti tra quelli dotati di un certo potere solvente rispetto al sale mercurico [11] in modo da avere una scala di interazioni varianti da quella molto forte della piridina a quella ridottissima del tetracloruro, solvente praticamente inerte.

TABELLA II.

Vibra- zione	Solido	Soluzione in piridina	Soluzione in diossano	Soluzione in benzolo	Soluzione in CCl_4	Gas
ν_3	375	313	373	395	413	413
ν_2	106	118	108			70

Se consideriamo la vibrazione di valenza ν_3 , assumendo come termine di confronto la frequenza misurata per il gas, si vede che nella soluzione in tetracloruro si ritrova lo stesso valore del gas, e ciò costituisce una conferma dell'assenza di perturbazioni dovute al solvente. Per il benzolo, che può agire da donatore di elettroni, si ha un leggero abbassamento della frequenza di ν_3 : è possibile che si formi un legame per trasferimento di carica tra gli elettroni π dell'anello aromatico e l'atomo di mercurio che si comporta da accettore. Una conferma significativa di questa ipotesi è il fatto che il momento dipolare della soluzione in questione è diverso da zero [12], mentre dovrebbe essere nullo in assenza di interazioni.

In accordo con questa interpretazione la diminuzione di frequenza in diossano è ancora più consistente. Il diossano è in grado di formare con HgCl_2 un complesso solido 1 : 1 [13] con legami tra il mercurio e l'ossigeno del diossano. Se, come sembra probabile, questo complesso si forma anche in soluzione, la modificazione della situazione elettronica dell'atomo di mer-

curio può provocare il calo di frequenza osservato. Anche per la soluzione in diossano si misura un momento dipolare [12].

Il più forte abbassamento di frequenza (100 cm^{-1}) tra quelli da noi osservati si riscontra per la soluzione in piridina. Ciò è da mettere in relazione con il notevole potere donatore dell'atomo di azoto piridinico. Anche la piridina forma un complesso solido con HgCl_2 , con rapporti molari 2 : 1 [14], che molto probabilmente è presente anche nella soluzione esaminata. Per concludere, la frequenza della vibrazione di valenza ν_3 presenta un abbassamento tanto più forte quanto più energetica è l'interazione col solvente.

Analogo ma opposto è il comportamento della vibrazione di deformazione ν_2 , per la quale la presenza di interazioni, sia nel solido che in soluzione, porta ad un aumento della frequenza. In benzolo e in tetracloruro non è stato possibile ottenere una misura del massimo di assorbimento a causa della piccola solubilità. Per il diossano e per la piridina la frequenza supera quella trovata per il solido. In base a questi risultati il grado di perturbazione della molecola di HgCl_2 nel cristallo non sembra differire molto da quello in soluzione diossanica.

La misura delle frequenze delle oscillazioni proprie del soluto si rivela dunque come un metodo interessante per riconoscere l'esistenza di interazioni in soluzione e per valutarne l'importanza.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato al presente lavoro, ed il prof. V. Lorenzelli per i consigli e le discussioni sull'argomento.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. ALLEN e E. WARHURST, « Trans. Farad. Soc. », 54, 1786 (1958).
- [2] F. A. MILLER, G. CARLSON, E. BENTLEY e L. H. JONES, « Spectr. Acta », 16, 135 (1960).
- [3] D. M. ADAMS, M. GOLDSTEIN e E. F. MOONEY, « Trans. Farad. Soc. », 59, 2228 (1963).
- [4] W. KLEMPERER e L. LINDEMAN, « Jour. Chem. Phys. », 25, 397 (1956).
- [5] H. BRAUNE e G. ENGELBRECHT, « Z. Phys. Chem. », B 19, 303 (1932).
- [6] K. V. K. RAO, « Proc. Ind. Acad. Sc. », A 14, 521 (1941).
- [7] S. BRAHMS e J. P. MATHIEU, « Comptes Rendus », 251, 938 (1960).
- [8] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 53, 213 (1963).
- [9] H. BRAEKKEN e W. SCHOLTEN, « Z. Krist. », 89, 448 (1934).
- [10] R. S. HALFORD, « Journ. Chem. Phys. », 14, 9 (1946).
- [11] A. SEIDELL, *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, vol. I, Van Nostrand, New York (1940).
- [12] A. R. TOURKY e H. A. RISZK, « Can. Jour. Chem. », 35, 630 (1957); A. R. TOURKY, H. A. RISZK e Y. M. GIRGIS, « Jour. Phys. Chem. », 64, 565 (1960); I. ELIEZER, « Jour. Chem. Phys. », 41, 3276 (1964).
- [13] O. HASSEL e J. HVOSLEF, « Acta Chem. Scand. », 8, 1953 (1954).
- [14] D. GRDENIĆ, « Quart. Rev. », 19, 303 (1965).