
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO GESMUNDO

Spettro ultrarosso ad elevata risoluzione del cianuro mercurico cristallino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 846–851.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_846_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 ad elevata risoluzione del cianuro mercurico cristallino* (*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO, presentata (**)
dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The high-resolution infrared spectrum of crystalline mercuric cyanide shows a complex nature, in accord with the solid state molecular distortion and the crystal structure.

Lo spettro di assorbimento nell'ultrarosso del cianuro mercurico cristallino è stato studiato su un monocristallo orientato sia per la specie isotopica normale che per il composto arricchito in C^{13} e in N^{15} da L. H. Jones [1]. Esistono anche alcuni studi sullo spettro di diffusione Raman sia del cristallo che delle soluzioni acquose o organiche [2]. Lo spettro di assorbimento nel lontano ultrarosso è stato riportato recentemente da V. Lorenzelli e coll. [3].

Il lavoro di Jones dimostra, attraverso l'osservazione delle regole di selezione ed il calcolo delle costanti di forza, che nel composto sono presenti legami Hg—C invece che Hg—N, ciò che non era ancora stato provato per altra via. Tuttavia lo spettro ultrarosso viene interpretato supponendo, sulla base dei dati cristallografici allora disponibili, che la molecola di cianuro abbia nel cristallo una struttura lineare, di simmetria $D_{\infty h}$. In una Nota, apparsa successivamente, sulla struttura del cianuro mercurico cristallino determinata mediante diffrazione dei raggi X e dei neutroni [4], si è dimostrato che in realtà la molecola nel cristallo è distorta, e quindi di simmetria inferiore a quella assunta da Jones.

Abbiamo pertanto ripreso lo studio dello spettro ultrarosso del cianuro mercurico in condizioni di elevata risoluzione, utilizzando uno spettrometro a reticolo Perkin-Elmer mod. 521. È stato così possibile misurare assorbimenti non osservati precedentemente, e che vengono qui interpretati sulla base dei dati cristallografici più recenti e completi, utilizzando anche le basse frequenze.

DISCUSSIONE.

Oltre alle bande di assorbimento corrispondenti alle vibrazioni fondamentali attive in ultrarosso, si manifestano nei nostri spettri assorbimenti dovuti a vibrazioni attive solo in Raman nella molecola libera. Tutte queste bande mostrano una struttura complessa misurabile ad elevata risoluzione, che trae la sua origine dall'effetto del campo cristallino. Per poter render conto del numero e della forma degli assorbimenti misurati occorre quindi utilizzare i dati cristallografici.

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

(**) Nella seduta del 14 maggio 1966.

TABELLA I.

Frequenza (in cm^{-1}) dei massimi di assorbimento ultrarosso del cianuro mercurico cristallino.

Frequenza Int.		Vibrazione $D_{\infty h}$	Vibrazione C_2	Descrizione
2199	<i>fl</i>	$\nu_1 \Sigma_g^+$	$\nu_1 A$	ν C \equiv N stretch.
2197	<i>fl</i>			
2195	<i>m</i>			
2193	<i>fl</i>			
2191	<i>fl</i>			
2188	<i>fl</i>	$\nu_3 \Sigma_u^+$	$\nu_3 B$	ν C \equiv N stretch.
457	<i>fl</i>	$\nu_4 \Sigma_u^+$	$\nu_4 B$	ν Hg—C stretch. asim.
448	<i>fl</i>			
443	<i>f</i>			
432	<i>f</i>			
412	<i>m</i>	$\nu_2 \Sigma_g^+$	$\nu_2 A$	ν Hg—C stretch. sim.
410	<i>fl</i>			
377	<i>dd</i>	$\nu_5 + \nu_7$		
372	<i>dd</i>			
358	<i>m</i>	$\nu_6 \Pi_u$	$\nu_6 A$	δ Hg— $\widehat{C}\equiv N$
353	<i>fl</i>			
339	<i>m</i>			
337	<i>d</i>			
329	<i>d</i>			
326	<i>d</i>	$\nu_6 B$		
282	<i>dd</i>	$\nu_5 \Pi_g$	$\nu_5 A$	δ Hg— $\widehat{C}\equiv N$
272	<i>d</i>	$\nu_5 \Pi_g$	$\nu_5 B$	
105	<i>f</i>	$\nu_7 \Pi_u$	$\nu_7 A$	δ C— \widehat{Hg} —C
85	<i>m</i>			

(ν = vibrazione di valenza; δ = vibrazione di deformazione). I simboli usati per esprimere le intensità hanno il seguente significato: *f* = forte, *m* = medio, *d* = debole, *dd* = debolissimo, *fl* = flesso.

In Tabella I sono riportati gli assorbimenti in questione, con un'indicazione approssimativa delle intensità. La numerazione usata per le oscillazioni fondamentali è quella di L. H. Jones.

La molecola di cianuro mercurico isolata è probabilmente lineare: ciò si verifica in soluzione acquosa e di certi solventi organici, secondo i dati dello spettro Raman [2]. Per una molecola di questa configurazione si hanno sette vibrazioni normali distinte, delle quali quattro semplici e tre doppiamente degeneri, secondo lo schema:

$$\Gamma = 2 \Sigma_g^+ + 2 \Sigma_u^+ + \Pi_g + 2 \Pi_u.$$

Il cristallo appartiene al sistema tetragonale, e la cella elementare, di simmetria D_{2d}^{12} , contiene otto molecole [4]. La simmetria della molecola nel cristallo è C_2 [5]. Essa non è causata soltanto da un abbassamento di simmetria locale dovuto all'effetto del campo cristallino, ma da una reale distorsione della molecola nel cristallo, come risulta dallo studio della diffrazione dei neutroni [4]. Gli angoli $C-\widehat{Hg}-C$ e $N-\widehat{C}-Hg$ sono di $171^\circ \pm 2$ e $173^\circ \pm 2$ rispettivamente [4].

In queste condizioni non è più giustificato interpretare lo spettro sulla base della simmetria $D_{\infty h}$ della molecola libera. Inoltre la complessità osservata sulle bande ultrasosse indica che anche l'accoppiamento tra le oscillazioni di molecole vicine deve esercitare un effetto sensibile. Ciò non sorprende, dato che la distanza tra un atomo di mercurio ed i due atomi di azoto più vicini è inferiore alla somma dei raggi di Van der Waals [4].

La cessazione di degenerazione per abbassamento di simmetria e accoppiamento tra le vibrazioni delle otto molecole presenti nella cella elementare di simmetria D_{2d} porta a prevedere per le oscillazioni fondamentali del cianuro mercurico il comportamento indicato in Tabella II. Una vibrazione di specie Σ_g^+ nella simmetria $D_{\infty h}$ produce nel cristallo due oscillazioni attive in ultrarosso, una oscillazione di specie Σ_u^+ ne produce quattro attive in ultrarosso, una vibrazione degenera di tipo Π_g o Π_u ne origina sei attive in ultrarosso. Occorre notare che la vibrazione ν_7 (Π_u) nella notazione di Jones, doppiamente degenera nella molecola lineare, origina nella simmetria C_2 una sola vibrazione (di tipo A), in quanto l'altra componente risulta essere nella nuova configurazione non lineare una rotazione attorno al primitivo asse molecolare. Pertanto la vibrazione ν_7 per accoppiamento nella cella elementare deve dare origine soltanto a due bande di assorbimento ultrarosso.

Passando a discutere le singole bande di assorbimento notiamo innanzitutto l'assenza nei nostri spettri degli assorbimenti indicati da Jones [1] nella zona corrispondente alle oscillazioni di valenza dei gruppi $C \equiv N$ ad eccezione della banda centrata a 2193 cm^{-1} . Questa risulta formata nei nostri spettri da sei componenti distinte, anche se a frequenze assai vicine. Non è possibile fare assegnazioni precise nel senso che la distinzione tra l'oscillazione totalsimmetrica di valenza $C \equiv N$ ν_1 e quella antisimmetrica ν_3 della molecola isolata cade nel cristallo dove entrambe sono attive a frequenze

quasi coincidenti. Si può solo osservare che il numero di componenti presenti è quello prevedibile teoricamente.

Una seconda zona di assorbimento (tra 450 e 400 cm^{-1}) corrisponde alle oscillazioni di valenza Hg—C simmetrica (ν_2) e antisimmetrica (ν_4). Per la vibrazione ν_2 , attiva in Raman nella molecola isolata, è stato trovato il valore di 412 cm^{-1} in soluzione acquosa [2], mentre per ν_4 Jones [1] indica il valore $442 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. I nostri spettri, riportati in fig. 1, mostrano in realtà la presenza di due bande allargate, delle quali una più intensa è centrata a 443 cm^{-1} e l'altra più debole a 412 cm^{-1} : di esse la prima presenta quattro componenti, e la seconda soltanto due. Sia il numero delle componenti che la loro intensità confermano che il primo gruppo di bande è da attribuire alla ν_4 e il secondo alla ν_2 .

TABELLA II.

Correlazioni fra le classi di simmetria dei gruppi $D_{\infty h} \rightarrow C_2$ e $D_{2d} \rightarrow C_2$.

$D_{\infty h}$	C_2	D_{2d}	C_2
Σ_g^+	A	A_1	} A
Σ_u^+	B	A_2	
Π_g	A + B	B_1	
Π_u	A + B	B_2	
		E	2 B

Nella regione spettrale compresa tra 370 e 320 cm^{-1} cadono gli assorbimenti dovuti alla vibrazione di deformazione ν_6 , per la quale Jones [1] dà una frequenza di $341 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Al posto dell'unica banda segnalata da Jones si trovano nei nostri spettri due gruppi di bande, il primo meno intenso e sdoppiato (358 e 353 cm^{-1}) e uno più intenso con quattro componenti, centrato verso 338 cm^{-1} . Abbiamo già mostrato come, in conseguenza dell'abbassamento di simmetria, la vibrazione originaria di tipo II dia origine a due vibrazioni semplici, una di tipo A, che per accoppiamento produce due assorbimenti, e una di tipo B, che per accoppiamento origina quattro assorbimenti. L'attribuzione è quindi inequivocabile, e rimane solo da segnalare l'evidenza della separazione della vibrazione di classe A da quella di classe B.

A frequenze ancora più basse cadono gli assorbimenti propri dell'oscillazione ν_5 , per la quale le misure Raman sulla soluzione acquosa forniscono una frequenza di 276 cm^{-1} [2]. I nostri spettri ultrarossi del cristallo mostrano una banda debolissima a 282 cm^{-1} circa, e una di media intensità centrata a 272 cm^{-1} , con una struttura complessa nella quale sono identificabili almeno

tre componenti, ma senza che se ne possa dare con certezza la frequenza. Infatti, trattandosi di una vibrazione attiva solo in Raman nella molecola lineare, la sua intensità ultrarossa resta piuttosto ridotta, e inoltre la scarsa energia disponibile in questo campo spettrale complica notevolmente il processo di identificazione degli assorbimenti. Anche se non è possibile trovare tutte le componenti prevedibili, si ritrova però, come per la vibrazione ν_5 , la separazione tra la vibrazione di tipo A (282 cm^{-1}) e quella di tipo B (272 cm^{-1}).

Per tutte e due le vibrazioni di tipo II, ν_5 e ν_6 , si nota che la oscillazione di tipo A dà origine ad una banda ultrarossa di intensità nettamente minore di quella della corrispondente oscillazione di tipo B. Ciò potrebbe essere

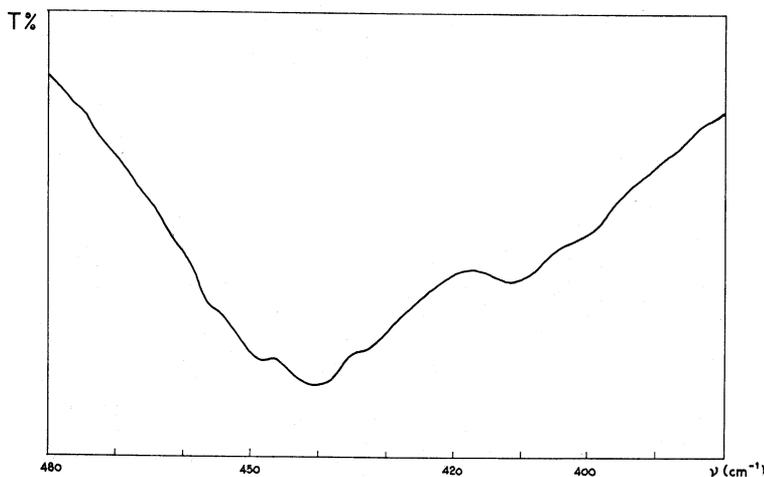


Fig. 1. - Spettro di assorbimento ultrarosso del cianuro mercurico cristallino tra 480 e 380 cm^{-1} .

dovuto al fatto che, nella simmetria C_2 , soltanto una componente del momento dipolare (quella lungo l'asse C_2) interviene nella transizione vibrazionale per una oscillazione di tipo A mentre per una vibrazione di tipo B si sommano i contributi di due componenti del momento dipolare (perpendicolari all'asse C_2).

L'assorbimento dovuto alla vibrazione ν_7 (Π_u) è stato già misurato da V. Lorenzelli e coll. [3] e risulta formato da due bande, a 105 e a 85 cm^{-1} , come prevedibile in base alle considerazioni teoriche discusse precedentemente.

Oltre a questi assorbimenti dovuti ad oscillazioni fondamentali abbiamo misurato due debolissime bande a 377 e a 372 cm^{-1} , che sono molto probabilmente da attribuire a combinazioni ($\nu_5 + \nu_7$).

Ringrazio 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] L. H. JONES, « Jour. Chem. Phys. », 27, 665 (1957).
- [2] P. KRISNAMURTI, « Indian Jour. Phys. », 5, 651 (1930); L. A. WOODWARD, « Physikal. Z. », 17, 792 (1930); H. BRAUNE e G. ENGELBRECHT, « Z. Physikal. Chem. », B II, 409 (1931); G. FRANÇOISE, « Comptes Rendus », 208, 1002 (1939); L. A. WOODWARD e H. F. OWEN, « Jour. Chem. Soc. », 1055 (1959); H. POULET, J. P. MATHIEU, « Comptes Rendus », 248, 2079 (1959); L. H. JONES, « Spectr. Acta », 19, 1675 (1963).
- [3] V. LORENZELLI, P. DELORME, « Spectr. Acta », 19, 2033 (1963).
- [4] J. HVOSLEF, « Acta Chem. Scand. », 12, 1568 (1958).
- [5] R. S. HALFORD, « Jour. Chem. Phys. », 14, 9 (1946).