

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIUSEPPE RANDI

## Spettri nel lontano ultrarosso (25-600 micron) degli alogenuri di cadmio allo stato cristallino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.3-4, p.  
197-199.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_41\\_3-4\\_197\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_3-4_197_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.** — *Spettri nel lontano ultrarosso (25-600 micron) degli alogenuri di cadmio allo stato cristallino* (\*). Nota (\*\*) di GIUSEPPE RANDI, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY.—Far infrared spectra of cadmium halides in the crystalline state have been measured. The strongest absorptions are attributed to the Cd—X stretching vibrations: the other absorptions have a complex nature justified by the crystal structure.

Nel quadro delle ricerche spettroscopiche in corso presso questo Centro Studi sulle proprietà catalitiche di alogenuri metallici cristallini, abbiamo misurato gli spettri ultrarossi del cloruro, bromuro e ioduro di cadmio in vista dello studio di meccanismi di reazione in fase adsorbita su queste sostanze.

I soli risultati sperimentali ultrarossi conosciuti sino ad oggi in letteratura riguardano gli spettri del cloruro e del bromuro di cadmio tra 400 e 150  $\text{cm}^{-1}$ , misurati da D.M. Adams et al. [1].

Misure precedenti di F. A. Miller e coll. [2] non avevano mostrato alcun assorbimento ultrarosso nella regione tra 670 e 300  $\text{cm}^{-1}$  per il cloruro di cadmio cristallino.

W. Bues [3] ha misurato la vibrazione di valenza  $\nu_1$  per il  $\text{CdCl}_2$  allo stato fuso (212  $\text{cm}^{-1}$ ), mentre W. Klemperer [4] riporta i massimi di emissione osservati nella regione della vibrazione fondamentale di valenza asimmetrica per i tre sali.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Le nostre misure nel lontano ultrarosso (25-600 micron) sono state eseguite con uno spettrometro a reticolo sotto vuoto realizzato presso questo Centro [5] sulle sostanze sotto forma di polvere cristallina compressa in miscela con politene finemente macinato.

#### DISCUSSIONE.

Notiamo anzitutto che i nostri risultati sperimentali (Tabella I) non concordano molto con quelli ottenuti fino a 160  $\text{cm}^{-1}$  da D.M. Adams et al. [1] per il cloruro ed il bromuro di cadmio: in particolare le frequenze dei massimi di assorbimento risultano spostate per le bande più intense, e non ci è stato possibile riprodurre alcune bande deboli e medie degli spettri degli Autori citati.

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

(\*\*) Pervenuta all'Accademia il 29 settembre 1966.

I nostri spettri sono caratterizzati in ogni caso da una banda larga e intensa, accompagnata, verso le basse frequenze, da una serie di massimi minori. La banda dominante deve corrispondere alla vibrazione di valenza Cd—X come indica la sua frequenza regolarmente decrescente con l'aumentare del peso atomico dell'alogeno. La larghezza della banda si accorda con il fatto che negli alogenuri di cadmio il carattere ionico del legame Cd—alogeno è relativamente elevato.

TABELLA I.

*Frequenze (in  $\text{cm}^{-1}$ ) delle vibrazioni di valenza metallo-alogeno negli alogenuri di cadmio e mercurio allo stato cristallino.*

Metallo Alogeno	Cd	Hg
Cl .....	212	374
Br .....	122	231
I .....	88	102

A differenza degli alogenuri mercurici [6] nei quali i legami Hg—X posseggono un elevato grado di covalenza, anche se nel cristallo le molecole perdono progressivamente la loro identità passando dal cloruro allo ioduro, negli alogenuri di cadmio le vibrazioni del cristallo si potrebbero descrivere come modi di vibrazione reticolari piuttosto che come vibrazioni di molecole Cd—X<sub>2</sub>.

La banda dominante, corrispondente alla vibrazione di valenza Cd—X, si deve piuttosto considerare un'antitraslazione catione-anione nel cristallo, mentre l'oscillazione di deformazione X—Cd—X ha perduto qui la sua individualità, e le bande di più bassa frequenza nei nostri spettri corrispondono ad oscillazioni reticolari non descrivibili semplicemente.

Le costanti di forza calcolate da W. Klemperer [4] per gli alogenuri di zinco, cadmio e mercurio, a partire dalle frequenze misurate allo stato gassoso, mostrano un'anomalia per i sali di cadmio, ove esse sono inferiori sia a quelle dei sali di zinco che a quelle dei sali mercurici, mentre è normale attendersi una diminuzione regolare delle costanti di forza quando un elemento più pesante viene sostituito in una serie omologa. Questo comportamento può essere messo in relazione con il fatto che il potenziale di ionizzazione del cadmio è il più basso del gruppo [7].

Ma l'anomalia osservata, se è sufficiente a spiegare il più elevato carattere ionico dei legami Cd—X rispetto a quelli Hg—X, non può giustificare completamente il fatto che nonostante il peso atomico del cadmio sia inferiore a quello del mercurio, gli assorbimenti osservati si trovano per gli alogenuri di

cadmio a frequenze notevolmente più basse rispetto a quelle dei sali corrispondenti di mercurio (Tabella I).

L'importante spostamento si deve a nostro avviso imputare ad un effetto concomitante di coordinazione, per cui l'indice di legame dei singoli legami Cd—X nel cristallo è inferiore a quello dei corrispondenti legami Hg—X. Il cadmio possiede infatti una elevata tendenza alla esacoordinazione. Esso forma molto comunemente complessi ottaedrici e anche molti composti la cui formula può suggerire una tetracoordinazione, contengono in realtà cadmio esacoordinato (ad esempio  $(\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_2$  che possiede una struttura polimerica (8) costituita da catene di ottaedri, o l'analogo complesso piridinico  $\text{Py}_2\text{CdCl}_2$  in cui gli atomi metallici hanno un intorno ottaedrico distorto [9]).

G. E. Coates e D. Ridley [10] hanno confermato con uno studio ultrarosso questa conclusione in molti complessi.

I nostri risultati confermano questa coordinazione, diversa da quella dei corrispondenti sali mercurici. È prevedibile dunque che le caratteristiche superficiali dei cristalli, che condizionano lo stato adsorbito e quindi le proprietà catalitiche, possono rivelarsi sensibilmente differenti.

Ringrazio vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dimostrato alla presente ricerca, ed il prof. V. Lorenzelli per i consigli e le discussioni sull'argomento.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. M. ADAMS, M. GOLDSTEIN e F. E. MOONEY, « Trans. Farad. Soc. », 59, 2228 (1963).
- [2] F. A. MILLER, G. L. CARLSON, F. F. BENTLEY e W. H. JONES, « Spectr. Acta », 16, 135 (1960).
- [3] W. BUES, « Z. anorg. Chem. », 279, 104 (1955).
- [4] W. KLEMPERER, « J. Chem. Phys. », 25, 1066 (1956).
- [5] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ric. Sci. », in corso di stampa.
- [6] G. RANDI e F. GESMUNDO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 41, 000 (1966).
- [7] R. F. BACHER e S. GOUDSMIT, *Atomic Energy States*, Mc-Graw Hill Comp., New York 1932.
- [8] C. H. GILLAVRY e J. M. BIJVOET, « Z. Krist. », 94, 231 (1936).
- [9] J. D. DUNITZ, « Acta cryst. », 10, 307 (1957).
- [10] G. E. COATES e D. RIDLEY, « J. Chem. Soc. », 166 (1964).