
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE RANDI, FRANCESCO GESMUNDO

Spettri nel lontano infrarosso (25-600 micron) degli alogenuri mercurici cristallini ed in solventi organici

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.3-4, p.
200-203.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_3-4_200_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 mercurici cristallini ed in solventi organici*^(*). Nota ^(**) di GIUSEPPE RANDI e FRANCESCO GESMUNDO, presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY.—Far infrared spectra of the three mercuric halides in the crystalline state and dissolved in organic solvents are reported. The frequency shifts of the fundamental vibrations observed in the spectra of crystals and solutions from the values of vapours are discussed.

Molti studi sono stati dedicati alle modificazioni dello spettro ultrarosso delle molecole organiche che si comportano da donatori di elettroni nella formazione di complessi con gli alogenuri metallici.

Sulle frequenze caratteristiche di questi, che pure vengono sensibilmente influenzate dalla complessazione, si dispone invece di dati limitati, probabilmente a causa delle difficoltà sperimentali connesse con lo studio del lontano ultrarosso.

L'interesse di tali ricerche per il nostro Centro Studi è collegato con la necessità di precisare il comportamento spettroscopico degli alogenuri metallici che per le loro caratteristiche di acidi di Lewis posseggono allo stato cristallino interessanti proprietà catalitiche.

In un precedente lavoro [1] si è discusso lo spettro ultrarosso del cloruro mercurico cristallino ed in solventi organici, mettendo in evidenza gli effetti di campo e di complessazione sulle vibrazioni fondamentali della molecola HgCl_2 .

PARTE SPERIMENTALE.

Gli spettri sono stati misurati con uno spettrometro Perkin-Elmer mod. 521 nella zona 400 e 250 cm^{-1} . Per il campo di frequenze più basse (250–15 cm^{-1}) abbiamo usato uno spettrometro a reticolo sotto vuoto da noi realizzato [2] presso questo Centro Studi.

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 finemente macinato. 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, e con la regione spettrale.

Le sostanze erano di provenienza commerciale, ad alto grado di purezza. I solventi venivano distillati su P_2O_5 prima dell'uso.

(*) 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.

DISCUSSIONE.

Gli alogenuri mercurici allo stato di vapore sono tutti lineari, con simmetria $D_{\infty h}$. Le loro strutture cristalline rappresentano invece un esempio tipico di transizione morfotropica [3] dipendente dalla elettronegatività dell'alogeno. La struttura del cloruro mercurico è infatti essenzialmente molecolare, mentre il bromuro ha una struttura a strati deformati del tipo della brucite, con sei distanze Hg—Br minori di $R(\text{Hg}) + R(\text{Br})$ e possiede quindi una coordinazione ottaedrica seppure distorta.

La struttura dello ioduro è composta di strati di tetraedri HgI_4 legati completamente per i vertici. I legami Hg—alogeno posseggono in ogni caso un forte carattere covalente.

Le molecole libere posseggono tre vibrazioni fondamentali, per le quali le misure condotte sugli spettri elettronici e Raman allo stato di vapore [4] forniscono i valori raccolti nella terza colonna della Tabella I: le colonne successive riportano i dati ottenuti da Janz e James [5] allo stato fuso e da noi allo stato cristallino ed in soluzione organica.

Si osserva immediatamente che come per il cloruro mercurico [1], anche per il bromuro e lo ioduro la frequenza della vibrazione di valenza ν_3 presenta un abbassamento tanto più forte quanto più energica è l'interazione con il solvente, cioè quanto più elevato è il potere donatore di elettroni di questo. La frequenza della vibrazione di deformazione ν_2 varia invece in senso opposto. Queste variazioni di frequenza sono di tale entità che non è possibile giustificarle come un semplice effetto della costante dielettrica del solvente [6]: esse corrispondono ad una importante modificazione elettronica della molecola HgX_2 (X = alogeno). Il trasferimento di elettroni del solvente donatore sugli orbitali liberi del mercurio deve provocare infatti almeno un parziale cambiamento dello stato di ibridizzazione di quest'atomo: questo giustifica che con solventi inerti (CCl_4) si osservino frequenze praticamente coincidenti con quelle allo stato gassoso, e che gli spostamenti aumentino progressivamente dal benzolo, debole base π , alla piridina, forte base n .

Questi risultati sono confermati dai risultati delle misure dielettriche che mostrano l'apparizione di momenti dipolari importanti nelle soluzioni [7] benzeniche e diossaniche degli alogenuri mercurici.

Negli spettri delle soluzioni di HgBr_2 e HgI_2 in piridina compaiono due bande nella regione delle vibrazioni di valenza Hg—Br e Hg—I rispettivamente. La frequenza di tali bande è troppo elevata perché si possa attribuirne una alla vibrazione ν_1 , attivata per effetto dell'interazione, per cui riteniamo che nelle bande a 215 cm^{-1} e 175 cm^{-1} si debba piuttosto vedere la manifestazione spettroscopica della formazione del complesso (vibrazione di valenza $\text{N} \cdots \text{Hg}$, probabilmente mescolata con la vibrazione ν_1).

I due gruppi di bande del cloruro mercurico cristallino, verso 370 cm^{-1} e 100 cm^{-1} , sono stati attribuiti [1] rispettivamente alla vibrazione di valenza Hg—Cl ed alla vibrazione di deformazione $\text{Cl}-\widehat{\text{Hg}}-\text{Cl}$. La molteplicità si

interpreta in base alla struttura cristallina, ma gli spostamenti delle frequenze fondamentali rispetto a quelle della molecola libera indicano l'esistenza di importanti interazioni elettroniche, anche se, come si è già detto, la molecola HgCl_2 mantiene la sua individualità nel cristallo.

TABELLA I.

Frequenze di vibrazione (in cm^{-1}) degli alogenuri mercurici allo stato di vapore, allo stato cristallino e in soluzione organica.

	vibra- zione	va- pore	fuso	solido	SOLUZIONE IN:			
					CCl_4	Benzolo	Dios- sano	Piri- dina
HgCl_2	ν_1	360	313					
	ν_2	70	100	106			108	118
	ν_3	413	376	375	413	395	373	313
HgBr_2	ν_1	225	195					
	ν_2	41	90	66 43			70	
	ν_3	293	271		232	~ 270	190	185
	N...Hg							215
HgI_2	ν_1	156						
	ν_2	33		25			51	
	ν_3	237		102		~ 220	210	152
	N...Hg							175

Il fatto che gli spettri degli alogenuri mercurici allo stato fuso siano sensibilmente identici a quelli allo stato cristallino sembra indicare l'esistenza anche in queste condizioni di campi di forza intermolecolari [8]. Tuttavia quando l'individualità molecolare si perde per effetto dell'esistenza di una coordinazione ottaedrica o tetraedrica del mercurio come nel bromuro e ioduro mercurico, gli spostamenti di frequenza divengono eccezionalmente importanti e superano nettamente quelli osservati nel fuso (Tabella I). Dato che gli spostamenti si verificano nello stesso senso di quelli osservati sopra per le soluzioni, si ha qui la conferma del fatto che in soluzione il mercurio degli alogenuri modifica il suo stato di ibridizzazione, formando complessi tetraedrici od ottaedrici con le molecole dei solventi organici donatori di elettroni.

Ringraziamo 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] F. GESMUNDO e G. RANDI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 445 (1966).
- [2] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ric. Scient. », in corso di pubblicazione.
- [3] D. GRDENIC, « Quart. Rev. », 19, 303 (1965).
- [4] W. KLEMPERER e L. LINDEMAN, « Jour. Chem. Phys. », 25, 397 (1956); W. KLEMPERER, *ibid.*, p. 1066; H. BRAUNE e G. ENGELBRECHT, « Z. Phys. Chem. », 19, 303 (1932).
- [5] G. J. JANZ e H. JAMES, « Jour. Chem. Phys. », 38, 902 (1963).
- [6] G. ALLEN e E. WARHUST, « Trans. Farad. Soc. », 54, 1786 (1958).
- [7] J. W. CURRAN e H. H. WENTZKE, « Jour. Am. Chem. Soc. », 57, 2162 (1935); A. R. TOURKY e H. A. RIZK, « Can. Jour. Chem. », 35, 630 (1957); A. R. TOURKY, H. A. RIZK e Y. M. GIRGIS, « Jour. Phys. Chem. », 64, 565 (1960); I. ELIEZER, « Jour. Chem. Phys. », 41, 3276 (1964).
- [8] S. C. WAIT e G. J. JANZ, « Quart. Rev. », 17, 225 (1963).