

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

CLAUDIO FURLANI, ANTONIO SGAMELLOTTI,  
FRANCESCO MAGRINI

## **Leganti a carattere «soft»: caratteristiche spettrochimiche e nefelauxetiche dei calcogeni**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 332–337.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_41\\_5\\_332\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_332_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.** — *Leganti a carattere «soft»: caratteristiche spettrochimiche e nefelauxetiche dei calcogeni* (\*). Nota di CLAUDIO FURLANI, ANTONIO SGAMELLOTTI e FRANCESCO MAGRINI, presentata (\*\*) dal Corrisp. G. SARTORI.

SUMMARY. — The purpose of the present paper is to point out the sequence of the elements of the group VI in the spectrochemical and nephelauxetic series.

The experimental work is performed on Co-doped ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, which exhibit the ligand field spectrum of tetrahedrally coordinated  $\text{Co}^{++}$ .  $\Delta$  values are not extremely low being comparable with those of chloride complexes;  $\beta$  values are quite small, decreasing in the order  $\text{S}^=, \text{S}^=, \text{Te}^=$  and attaining the lowest positions of the nephelauxetic series.

La serie spettrochimica e la serie nefelauxetica dei leganti rappresentano due delle regolarità empiriche più sicure tra quante vengono invocate per classificare le caratteristiche strutturali dei composti di coordinazione. Esse non sono facilmente razionalizzabili nel quadro delle correnti teorie di legame, per cui la loro miglior conoscenza ed il controllo della loro validità dipendono pur sempre dai risultati dell'indagine sperimentale. Nel presente lavoro riferiamo appunto su uno studio sperimentale, inteso a precisare un aspetto particolare di queste regolarità semiempiriche, e cioè la successione in dette serie degli atomi degli elementi del VI gruppo O, S, Se, Te. Mentre è infatti ben nota la successione  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$  tra gli elementi del VII gruppo nella serie spettrochimica, dati molto più scarsi, se non nulli, risultano per il VI gruppo. Il caso si presentava inoltre interessante perché esisteva la possibilità di interpretazione molto evidente della suddetta sequenza spettrochimica in base al parallelismo con l'andamento decrescente dei raggi ionici degli alogeni, e si poteva supporre che la stessa possibilità sussistesse anche per gli elementi del VI gruppo. La diminuzione di  $\Delta$  all'aumentare del raggio atomico o ionico del legante può venir spiegata sia con un modello elettrostatico di cariche puntiformi ( $\Delta \sim (R_{\text{met.-leg.}})^{-5}$ ), che con un modello M.O. di legame covalente (diminuzione della sovrapposizione, e quindi degli effetti di antilegame sugli orbitali della partly filled shell, al crescere del numero atomico, come conseguenza della maggior espansione degli orbitali di valenza del legante), che ancora considerando che all'aumentare del numero atomico in un gruppo del sistema periodico si ha generalmente una diminuzione dell'elettronegatività e quindi della carica perturbatrice localizzata sull'atomo legante. Nello stesso senso cresce però anche la polarizzabilità degli atomi, che potrebbe causare un effetto opposto, cioè un aumento di  $\Delta$ , sia per il contributo al campo

(\*) Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Perugia.

(\*\*) Nella seduta del 12 novembre 1966.

dei leganti di momenti dipolari indotti maggiori, sia per la possibilità di deformare gli orbitali di valenza dei leganti creando una maggior sovrapposizione con l'atomo centrale; in realtà quest'ultimo effetto si esercita, nel caso degli alogeni, sia sui loro orbitali  $\sigma$  che su quelli  $\pi$ , e quindi non deve influire molto sul valore di  $\Delta$ , mentre assume verosimilmente maggior importanza nel caso dei calcogeni, atomi bivalenti nei quali gli orbitali  $\pi$  sono meno polarizzabili da parte di un singolo atomo centrale. Ci si può quindi aspettare che nei calcogeni la diminuzione di  $\Delta$  al crescere del numero atomico sia meno spiccata che per gli alogeni, ed effettivamente i dati sperimentali indicano, nel caso qui esaminato, che S, Se e Te hanno anzi praticamente tutti la stessa forza di campo dei leganti, entro i limiti d'incertezza dell'interpretazione delle misure spettroscopiche.

Previsioni più sicure si possono fare invece sull'andamento dell'effetto nefelauxetico nei calcogeni, dato che, in completa analogia al caso degli alogeni, tutti i vari fattori che si possono prendere in considerazione, ed in particolare la polarizzabilità, fanno concordemente prevedere un effetto nefelauxetico tanto più marcato quanto maggiore è il numero atomico. In accordo con le previsioni, i dati sperimentali indicano infatti una diminuzione molto evidente del rapporto nefelauxetico  $\beta$  nell'ordine  $S > Se > Te$ , analogamente alla sequenza  $Cl > Br > I$ ; qui anzi si tocca, con Se e Te, l'estremo più basso della scala nefelauxetica dei leganti.

Come sistema nel quale misurare i dati sperimentali necessari allo scopo prefissoci nel presente lavoro, abbiamo scelto lo ione Co(II) in coordinazione tetraedrica di ioni calcogenici, realizzata mediante inclusione di Co(II) in reticoli ospiti di seleniuri e tellururi di zinco e di cadmio. Questa scelta ci è parsa la più opportuna per diverse ragioni, tra cui (a) la naturale tendenza e facilità del Co(II) ad assumere coordinazione tetraedrica regolare; (b) la geometria semplice e regolare dei reticoli ospiti, con distanze interatomiche esattamente note o misurabili; (c) la possibilità di disporre, per il confronto del comportamento spettrochimico, di dati su numerosi altri complessi tetraedrici del Co(II) (con alogeni, in ossidi, ecc.). Inoltre, si trovano in letteratura alcuni dati e.s.r. su inclusioni di Co(II) in calcogenuri di Zn e di Cd, che abbiamo per lo più confermato, e che completano il quadro della struttura elettronica dei cromofori tetraedrici contenenti Co(II).

#### RISULTATI SPERIMENTALI.

Inclusioni di Co(II) a microsimmetria tetraedrica sono riportate in letteratura in vari casi, ad esempio in matrici di ZnO [1, 2], ZnS [1], CdS [1, 3], spinello [2] e BeF<sub>2</sub> [4]; in tutti questi casi gli spettri ottici del Co(II) sono stati soddisfacentemente interpretati in termini di teoria del campo dei leganti, il che dimostra come sia ragionevole trattare, in prima approssimazione, il cromoforo tetraedrico come un'unità a sé stante, anche se a rigore esso fa parte di un reticolo. È stato osservato da Ferguson [5] che il semplice modello

del campo dei leganti è in realtà inadeguato ad interpretare i dettagli minori dello spettro ottico del Co(II) tetraedrico, ma esso permette pur sempre di dedurre, dagli spettri, valori sufficientemente sicuri dei parametri di campo dei leganti, da poterne individuare chiaramente l'andamento lungo una serie di leganti simili, ed è appunto in questo senso che noi abbiamo usato la teoria del campo dei leganti nell'interpretazione dei nostri dati sperimentali.

Inclusioni di Co(II) in ZnSe, ZnTe, CdTe sono riportate in letteratura a proposito di misure di e.s.r. [6, 7, 8] ma non risulta che ne siano stati misurati gli spettri ottici, salvo che in un accenno di Jørgensen [9]. Noi abbiamo intrapreso uno studio sistematico degli spettri ottici dello ione cobalto (II) in coordinazione tetraedrica, incluso come impurezza in seleniuri e tellururi di cadmio e di zinco: si sono scelti questi calcogenuri perché si ha il vantaggio di ottenere dei composti a struttura definita, e la possibilità di includere il cobalto nelle posizioni tetraedriche del reticolo cristallino per diffusione termica. Campioni di ZnSe, ZnTe, CdSe e CdTe si sono preparati per sintesi dalla miscela dell'appropriato calcogeno e polvere di Zn e Cd in accordo con il metodo descritto in letteratura [10]; i reagenti usati erano di alto grado di purezza e purificati in accordo alla stessa referenza [10]. Si sono prese speciali precauzioni per evitare esplosioni; il modo migliore per far avvenire la reazione non detonativa consiste nel riscaldare fino a 640°C molto lentamente i reagenti (con un aumento di temperatura da 0,5 a 2,5 gradi/minuto secondo i casi) chiusi in un tubo sotto vuoto alla pressione di  $10^{-6}$  mmHg. I composti contenenti inclusioni di  $\text{Co}^{2+}$  si sono preparati per diffusione termica del cobalto nei seleniuri e tellururi (la quantità di cobalto nei campioni va da 2‰ al 2%).

I seleniuri e tellururi così preparati presentano una struttura cubica (tipo blenda): la determinazione dei parametri reticolari nel caso del ZnSe ha dato i seguenti risultati: ZnSe puro  $a = 5,6682 \text{ \AA}$ , ZnSe + Co 2%  $a = 5,6668 \text{ \AA}$ ; la piccola diminuzione nella dimensione della cella potrebbe essere dovuta al minor raggio ionico del  $\text{Co}^{2+}$  rispetto a  $\text{Zn}^{2+}$ . Si conoscono esempi di questi calcogenuri con struttura leggermente difettiva [11] (per esempio  $\text{Cd}_{1,010}\text{Se}$ ) ma i nostri dati sperimentali sono in accordo con una microsimmetria tetraedrica: inoltre anche precedenti lavori sugli spettri e.s.r. di impurezze di cobalto in ZnSe, ZnTe e CdTe [6, 7, 8] confermano per il cobalto una coordinazione tetraedrica.

Gli spettri di riflettanza dei composti preparati secondo il metodo precedentemente descritto sono stati misurati con uno spettrofotometro Beckman DK1. La fig. 1 mostra lo spettro di ZnSe con Co 2%: spettri con analoghe caratteristiche si sono trovati per tutti gli altri composti.

Per il  $\text{Co}^{2+}$ , coordinato tetraedricamente, sono previste tre bande  $\bar{\nu}_1$ ,  $\bar{\nu}_2$ ,  $\bar{\nu}_3$  aventi energie  $\Delta$ ;  $1,8 \Delta - x$ ;  $1,2 \Delta + 15B + x$  (dove  $x$  è la correzione dovuta all'interazione di configurazione tra i due termini  ${}^4\text{T}_1(\text{F})$  e  ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ ); esse dovrebbero cadere a frequenze più basse delle bande di conducibilità che iniziano a frequenze comprese tra 11,3 kK (CdTe) e 21,4 kK (ZnSe) se  $\Delta$  presenta un valore minore di 3-5 kK e  $\beta$  un valore minore di 0,5-0,7 secondo i casi, come avviene di solito per i complessi tetraedrici del cobalto.

Sperimentalmente noi osserviamo la transizione  $\bar{\nu}_3$  ( $4A_2 \rightarrow 4T_1$  (P)) nella zona tra 11 e 13 kK, eccetto per CdTe dove essa cade a frequenze ancora minori, e  $\bar{\nu}_2$  ( $4A_2 \rightarrow 4T_1$  (F)) nella regione 5-7 kK. Non siamo stati in grado di osservare la transizione più bassa  $4A_2 \rightarrow 4T_2$  che è prevista circa tra 3 e 4 kK. La

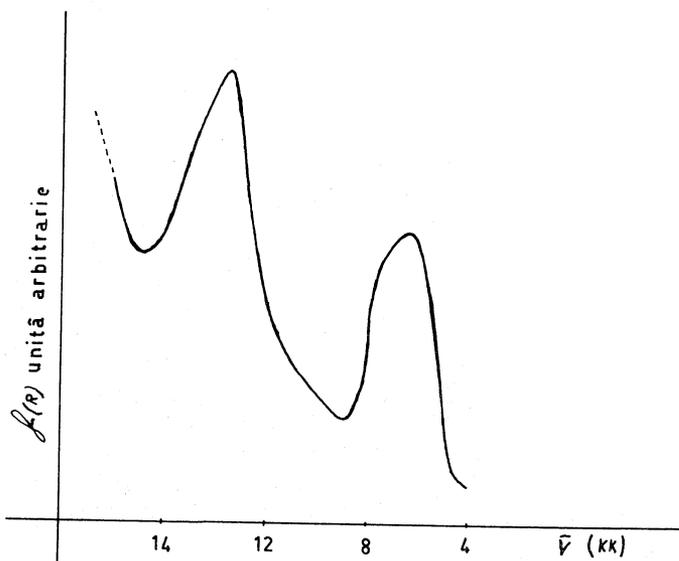


Fig. 1. - Spettro di Co(II) in ZnSe.

Tabella I mostra le frequenze delle bande osservate con le loro semilarghezze medie insieme ai valori di  $\Delta$ , B e  $\beta$  (calcolati considerando l'interazione di configurazione tra gli stati  $4T_1$  (P) e  $4T_1$  (F)). Le bande osservate sono piuttosto larghe, particolarmente nel caso di  $\bar{\nu}_2$ , che, come già notato precedentemente [12], risulta troppo larga per essere spiegata come effetto dell'accoppiamento spin-orbita.

In alcuni casi si è misurata anche la suscettività paramagnetica dei campioni a temperatura ambiente (colonna « 10 » di Tabella I) e si sono trovati per il momento magnetico i tipici valori del cobalto tetraedrico (4,44 B.M.). Da questi dati o dai valori di « g » trovati in letteratura [1, 12] si sono calcolati i valori di  $\zeta$ , costante di accoppiamento spin-orbita (colonna « 11 »). Per confronto la Tabella I raccoglie anche i dati magnetici e spettroscopici presi dalla letteratura [1, 12] del Co in ZnS e CdS e degli alogeno-complessi tetraedrici del cobalto.

Dalla Tabella I si vede che i valori di  $\Delta$  per  $Co^{2+}$  nel reticolo cristallino dei calcogenuri sono generalmente piccoli, sebbene ancora distanti dai valori più bassi della serie spettrochimica; essi sono per esempio più grandi dei valori degli alogeno-complessi di cobalto. Non si osserva nessun andamento regolare e riproducibile tra  $S=$ ,  $Se=$  e  $Te=$ ; una classificazione più precisa è difficile a causa della larghezza della banda  $\bar{\nu}_2$  e per il fatto che quindi l'identificazione

TABELLA I.

| COMPOSTI             | ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F) |                        | ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P) |                        | $\Delta$ (kK) | B (kK)    | $\beta$   | $g$        | $\mu$ (B.M.) | $\zeta$ (kK) |
|----------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------|-----------|-----------|------------|--------------|--------------|
|                      | $\bar{\nu}_2$ (kK)                | $\delta(\pm)$ av. (kK) | $\bar{\nu}_3$ (kK)                | $\delta(\pm)$ av. (kK) |               |           |           |            |              |              |
| $Co^{2+}/ZnS$ [1]    | 6,6                               |                        | 13,7                              |                        | 3,75          | 0,61      | 0,68      | 2,248 [6]  |              | 0,35         |
| $Co^{2+}/ZnSe$       | 6,1                               | 1,2                    | 13,2                              | 1,1                    | 3,49          | 0,59      | 0,61      | 2,270 [6]  |              | 0,35         |
| $Co^{2+}/ZnTe$       | 6,3                               | 0,5                    | 11,1                              | 0,4                    | 3,60          | 0,44      | 0,46      | 2,2972 [6] |              | 0,40         |
| $Co^{2+}/CdS$ [1, 3] | 6,0                               |                        | 13,5                              |                        | 3,30          | 0,61      | 0,68      | 2,05 [1]   |              |              |
| $Co^{2+}/CdSe$       | 6,4                               | 0,8                    | 11,8                              |                        | 3,67          | 0,48      | 0,50      |            | 4,44         | 0,40         |
| $Co^{2+}/CdTe$       | 5,4                               | 0,5                    | 7,8                               | 0,8                    | 3,20          | 0,25      | 0,26      | 2,3093 [6] |              | 0,37         |
| $[CoCl_4]^-$ [12]    | 5,22-5,70                         |                        | 14,60-14,80                       |                        | 2,99-3,28     | 0,69-0,73 | 0,72-0,75 |            | 4,59         | 0,39-0,48    |
| $[CoBr_4]^-$ [12]    | 4,88-5,08                         |                        | 13,80-14,20                       |                        | 2,79-2,91     | 0,67-0,72 | 0,70-0,74 |            | 4,69         | 0,44-0,48    |
| $[CoI_4]^-$ [12]     | 4,50-4,70                         |                        | 13,00-13,50                       |                        | 2,59-2,70     | 0,64-0,69 | 0,66-0,71 |            | 4,77         | 0,42-0,51    |

del centro della banda stessa non è molto sicura. La sola conclusione generale è che  $S^{=}$ ,  $Se^{=}$  e  $Te^{=}$  hanno forza di campo dei leganti quasi uguale tra di loro, e paragonabile a quella degli alogenuri, cioè un pò più grande di quella di  $Cl^{-}$ .

Un andamento più evidente si può notare tra i valori di  $\beta$  che diminuiscono rapidamente passando da  $S^{=}$  a  $Se^{=}$  e  $Te^{=}$ , raggiungendo i valori più bassi nei tellururi; l'effetto nefelauxetico molto pronunciato nei calcogenuri chiaramente segue l'ordine di polarizzabilità del legante; invece la natura del catione del reticolo cristallino in cui è incluso il cobalto, sembra avere una minore influenza nei valori di  $\beta$ .

Anche le costanti di accoppiamento spin-orbita sono generalmente più basse nei calcogenuri rispetto agli alogeno-complessi, essendo soltanto il 65-75 per cento del valore dello ione libero (0,533 kK).

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. A. WEAKLIEM, « J. Chem. Phys. », 36, 2117 (1962).
- [2] R. PAPPALARDO, D. L. WOOD e R. C. LINARES Jr., « J. Chem. Phys. », 35, 2041 (1961).
- [3] R. PAPPALARDO e R. E. DIETZ, « Phys. Rev. », 123, 1188 (1961).
- [4] R. PAPPALARDO, « Spectrochim. Acta », 19, 2093 (1963).
- [5] J. FERGUSON, « J. Chem. Phys. », 39, 116 (1963).
- [6] F. S. HAM, G. W. LUDWIG, G. D. WATKINS e H. H. WOODBURY, « Phys. Rev. Letters », 5, 468 (1960).
- [7] F. S. HAM e G. W. LUDWIG, in *Paramagnetic Resonance*, Proc. Inter. Conf. 1st, Jerusalem 1962, 1, 130.
- [8] T. P. P. HALL e W. HAYES, « J. Chem. Phys. », 32, 1871 (1960).
- [9] C. K. JØRGENSEN, *Inorganic complexes*, Academic Press (1963) 165-166.
- [10] A. REISMAN e M. BERKENBLIT, « J. Chem. Phys. », 67, 22 (1963).
- [11] A. REISMAN, M. BERKENBLIT e M. WITZEN, « J. Chem. Phys. », 66, 2210, (1962).
- [12] F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME e M. GOODGAME, « J. Am. Chem. Soc. », 83, 4690 (1961).