

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

ROBERTO CANDORI, CARLO FURLANI

**Luminescenza di chelati del Cr(III) con EDTA**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.3, p. 415–419.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1968\\_8\\_44\\_3\\_415\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_3_415_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)*

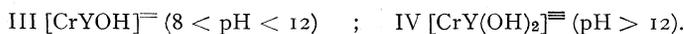
*SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica.** — *Luminescenza di chelati del Cr(III) con EDTA* (\*).  
 Nota di ROBERTO CANDORI e CARLO FURLANI, presentata (\*\*) dal  
 Corrisp. G. SARTORI.

SUMMARY. — We have studied the luminescent behaviour of the four chelate forms of Cr(III) with EDTA, stable in different ranges of pH:



The luminescence spectra are in agreement with a phosphorescent emission  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ , and are characterized, for I and II, by a band at 14,3 kK, and for IV, by a band at 13,5 kK, while the form III is luminescence-inactive.

The different observed emission intensities give a good evidence of the strict dependence of the luminescent behaviour on structural changes in the coordination sphere of Cr(III) chelates.

È nota la capacità dei complessi del Cr(III) di dar luogo allo stato solido o in soluzioni rigide ad emissione luminescente in corrispondenza dei processi  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  (fosforescenza) e/o  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  (fluorescenza) [1, 2, 3, 4]. Mentre per spiegare l'alternarsi del meccanismo di fosforescenza e di fluorescenza è stato proposto un modello soddisfacente [2], manca ancora una interpretazione dell'intensità di emissione, che sembra dipendere profondamente sia dalla natura dei gruppi leganti coordinati al cromo, che dagli abbassamenti di simmetria per distorsione dell'ottaedro di coordinazione. Nell'intento di reperire ulteriori dati sperimentali sulla relazione fra la struttura dei complessi del cromo e le loro caratteristiche di emissione luminescente, abbiamo esaminato gli spettri di luminescenza dei complessi del Cr(III) con l'EDTA in soluzioni rigide a bassa temperatura.

In soluzioni acquose, il Cr(III) può formare con l'acido etilendiamminotetracetico o EDTA (=  $H_4Y$ ) quattro tipi di complessi stabili in diversi intervalli di pH e precisamente: (I)  $[CrYH(H_2O)]$  (pH < 2); (II)  $[CrY(H_2O)]^-$  ( $2 < \text{pH} < 8$ ); (III)  $[CrY(OH)]^-$  ( $8 < \text{pH} < 12$ ); (IV)  $[CrY(OH)_2]^=$  (pH > 12) [5].

Gli spettri di assorbimento nel visibile di questi complessi sono abbastanza simili tra di loro e sostanzialmente conformi al comportamento dei cromofori ottaedrici del Cr(III) [5], per quanto ricerche precedenti abbiano anche messo in luce gli indizi di possibili distorsioni dalla struttura ottaedrica regolare. Poiché appunto tali distorsioni possono avere un'influenza notevole sulla intensità e su altre caratteristiche dell'emissione luminescente, ci è sembrato interessante uno studio comparativo della fosforescenza delle quattro forme del complesso tra Cr(III) e EDTA. La tecnica usata è stata quella di

(\*) Istituto di Chimica Generale ed Inorganica - Università degli Studi di Perugia.

(\*\*) Nella seduta del 9 marzo 1968.

preparare soluzioni acquose a pH controllato, quindi diluirle con opportuni solventi atti ad assicurare la formazione di vetri abbastanza trasparenti per raffreddamento, e quindi raffreddare rapidamente le soluzioni a  $-196^{\circ}\text{C}$  in recipienti dewar adatti all'esecuzione di misure spettroscopiche di emissione o assorbimento. Naturalmente, data la variazione della natura del solvente e la forte differenza di temperatura, le costanti di equilibrio note per le soluzioni acquose a temperatura ambiente [5] non si possono più considerare valide per l'interpretazione o la previsione degli equilibri tra le diverse forme nelle nostre condizioni sperimentali; per accertarci della reale composizione delle specie complesse di cromo presenti nelle soluzioni rigide da noi esaminate, ne abbiamo misurato, oltre agli spettri di emissione, anche quelli di assorbimento e li abbiamo confrontati con gli spettri già noti dalla letteratura [5]. Abbiamo potuto così, nel raccogliere informazioni sulla forma e sull'intensità degli spettri di luminescenza di soluzioni rigide, assegnarli all'una o all'altra delle specie I, II, III, IV presenti prevalentemente da sole o in miscele di equilibrio.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### *Preparazione delle soluzioni.*

Le soluzioni utilizzate per le misure sono state preparate mescolando i reagenti (solfato di cromo e potassio e sale bisodico dell'EDTA) e riscaldando a  $\sim 80^{\circ}\text{C}$  per 10 minuti. Dopo il raffreddamento l'aggiustamento del pH è stato fatto mediante aggiunte delle opportune quantità di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o di NaOH. Le soluzioni acquose così ottenute sono state quindi diluite 1 : 3 con una miscela costituita da una parte di alcool etilico e una parte di glicol etilenico al fine di poter ottenere soluzioni rigide sufficientemente trasparenti alle temperature necessarie per avere apprezzabile luminescenza; per i nostri composti, tale luminescenza si cominciava a rivelare al di sotto di circa  $-170^{\circ}\text{C}$ , ed in pratica abbiamo lavorato sempre alla temperatura dell'azoto liquido. La concentrazione del Cr(III) in tali soluzioni era  $\sim 3,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  con un eccesso di EDTA ( $\sim 14\%$  al di sopra dello stechiometrico), per prevenire l'idrolisi dei complessi a pH molto alti.

##### *Misure spettroscopiche.*

Gli spettri di assorbimento, misurati con un apparecchio Beckman DK—1A, sono stati eseguiti a varie temperature fino alla temperatura di solidificazione delle soluzioni. Il criostato usato per tale scopo era un dewar metallico con intercapedine evacuabile, e ottica in quarzo. Maggiori dettagli costruttivi saranno riferiti in altra sede.

Lo schema dell'apparecchio usato per misurare gli spettri di luminescenza era di tipo convenzionale. La luce proveniente da una lampada a vapori di mercurio Osram HBO 200 W, filtrata in maniera da eliminare le radiazioni nella zona del rosso, è focalizzata sul campione contenuto in un dewar di quarzo. La luce di luminescenza è raccolta a  $90^{\circ}$ , e focalizzata sulla fenditura

di un monocromatore Bausch & Lomb HI con reticolo  $\neq$  33-86-02 e il segnale rivelato con un fotomoltiplicatore 150 CVP Philips, raffreddato a vapori di N<sub>2</sub> liquido. Fra il campione e il monocromatore analizzatore sono interposti dei filtri per eliminare la radiazione di eccitazione. Il segnale proveniente dal fotomoltiplicatore è amplificato e registrato su un registratore potenziometrico.

## RISULTATI.

*Spettri di assorbimento.*

Gli spettri di assorbimento, registrati a temperatura ambiente, sono in buon accordo con i risultati già riportati in letteratura [5]. Inoltre l'abbassamento della temperatura da ambiente fino a  $-90^{\circ}\text{C}$ , non provoca significative variazioni dello spettro, eccetto una migliore risoluzione che rende possibile in alcuni casi localizzare le transizioni spin-proibite, che non erano state riportate precedentemente in letteratura, e che sono risultate intorno a 14,5 kK per le forme I e II stabili in campo acido, intorno a 13,9 kK per le soluzioni a  $\text{pH} > 7$  (specie III e IV) e, sebbene molto indistintamente, intorno a 13,6 kK per la specie IV.

TABELLA I.

*Spettri di assorbimento (\*\*)* e di luminescenza (\*\*\*) dei chelati del Cr(III) con EDTA (frequenze dei massimi in kK).

Soluzione N.	pH (*)	Specie	Assorbimento			Luminescenza		
			${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$	${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$		
1	0,60	I	18,6	26,1	14,5	14,3	14,1	13,8
2	1,70	I+II	18,5	25,7	14,5	14,3	14,1	13,8
3	4,30	II	18,5	25,5	14,5	14,3	14,1	13,8
4	6,62	II+III	18,4	25,6	13,9	14,3	14,1	13,8
5	11,20	III	17,2	25,6	13,9	—	—	—
6	12,20	III+IV	17,0	24,5	13,9	13,5	13,0	
7	12,70	IV	17,4	24,9	13,9	13,5	13,0	

(\*) Valore misurato a temperatura ambiente sulle soluzioni acquose di partenza.

(\*\*) Misurati a temperatura ambiente in solvente misto.

(\*\*\*) Misurati su soluzioni rigide a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

*Spettri di luminescenza.*

A titolo di esempio i risultati di una serie tipica di tali misure sono elencati in Tabella I. Dai dati riportati si può vedere che a partire da pH molto bassi ( $< 2$ ; valori misurati a temperatura ambiente sulle soluzioni acquose di partenza) lo spettro di emissione delle forme I e II è caratterizzato da una

banda più intensa con massimo a 14,3 kK (frequenza praticamente coincidente con quella della transizione  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  in assorbimento), seguita da una banda meno intensa ( $I_{\text{rel}} \sim 0,66$ ) a 14,1 kK e da una spalla a 13,8 kK ( $I_{\text{rel}} \sim 0,3$ ) (fig. 1, *a*). Tale forma di spettro si conserva a meno di variazioni di intensità, probabilmente non significative, all'aumentare del pH in tutto il campo acido, per poi diminuire e scendere a valori di intensità inferiori al limite di sensibilità dell'apparecchio. Infatti nella zona di pH compresa tra 8 e 11 circa non si osserva emissione apprezzabile di luminescenza, tranne

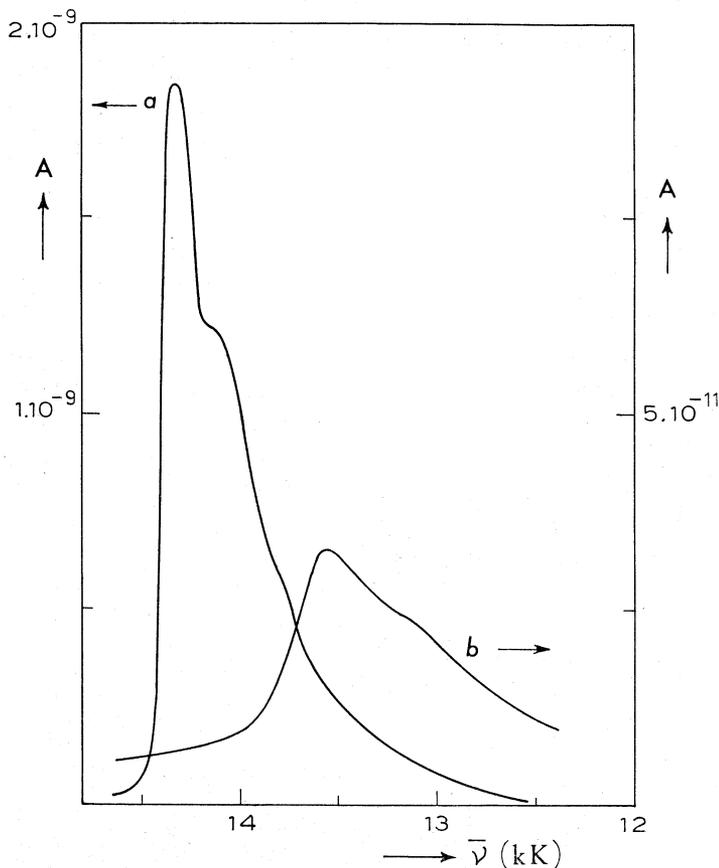


Fig. 1. - In ordinata è riportata l'intensità di emissione misurata come intensità della fotocorrente in ampere.

Curva *a* (scala ordinata sinistra) - Spettro di fosforescenza della forma I o II.  
Curva *b* (idem destra) - Idem della forma IV.

che per eventuali residui della specie II presente in piccola quantità all'equilibrio; se ne conclude che la specie III non è attiva in luminescenza. Per pH maggiori di  $\sim 11,5$ , cioè nella zona di esistenza della forma IV, si ha la comparsa di un nuovo tipo di spettro di luminescenza (fig. 1, *b*), caratterizzato da una banda a 13,5 kK seguita da una spalla a 13,0 kK. L'intensità di emissione è  $\sim 100$  volte più bassa di quella registrata nell'emissione luminescente delle forme I o II in soluzioni acide.

## DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Gli spettri di luminescenza delle quattro forme dei chelati del Cr(III)-EDTA corrispondono tutti ad un meccanismo di emissione fosforescente  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ . Ciò è in accordo con il valore del parametro verticale di energia  $\Delta E = E({}^4T_{2g}) - E({}^2E_g)$  che è di 4,1 kK per I e II, e 3,5 per IV, quindi ben superiore al valore di  $\sim 2,5$  kK che viene comunemente indicato come la soglia per il passaggio tra il meccanismo fosforescente e quello fluorescente [2]. Tra le quattro forme chelate si notano sensibili variazioni delle caratteristiche dello spettro di emissione, che ben esemplificano la dipendenza della forma degli spettri di luminescenza anche da piccole variazioni della struttura dell'intorno di coordinazione; in ciò gli spettri di emissione si differenziano dagli spettri di assorbimento, che nel passaggio tra le quattro forme di complesso mostrano solo lievi e gradualmente spostamenti [5]. Negli spettri di fosforescenza, le differenze si notano non tanto nelle frequenze di emissione, che diminuiscono leggermente nel passare dalle forme I e II alla forma IV, quanto piuttosto nelle intensità, che sono rilevanti per le forme I e II, deboli per la forma IV e praticamente nulla per la forma III. Per il momento non si intravede alcuna possibilità semplice di interpretazione di questo andamento, e noi ci limiteremo a notare il fatto sperimentale, come esempio particolarmente evidente della delicata dipendenza della forma degli spettri di emissione dalla struttura molecolare. Soltanto fra le forme I e II non si osservano differenze evidenti, ma ciò è facilmente spiegabile in quanto la struttura della sfera di coordinazione è uguale nei due composti, l'unica differenza essendo nello stato di protonazione di un gruppo carbossilico esterno del legante. Come già notato, le frequenze delle transizioni spin-proibite risultano praticamente coincidenti negli spettri di emissione e in quelli di assorbimento; la scarsa risoluzione degli spettri di assorbimento impedisce di identificare con precisione la transizione O—O, ma la sostanziale coincidenza della frequenza nei due processi consente di determinare con maggior sicurezza il rapporto nefelauxetico  $\beta_{55}$ , che risulta pari a 0,85 per le forme I e II e 0,81 per la forma IV. L'introduzione di gruppi ossidrilici nella sfera di coordinazione causa quindi una diminuzione sia dell'effetto nefelauxetico che del parametro spettrochimico  $\Delta$  (da 18,5 kK in I e II, a 17,5 kK in IV); questa variazione è in accordo con la bassa posizione nota per il legante  $\text{OH}^-$  sia nella serie spettrochimica sia in quella nefelauxetica.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. PORTER e H. L. SCHLÄFER, «Z. Phys. Chem. N. F.», 40, 280 (1964).
- [2] H. L. SCHLÄFER, H. GAUSMANN e H. WITZKE, «J. Chem. Phys.», 46, 1123 (1967).
- [3] G. SARTORI, E. CERVONE e P. CANCELLIERI, «Atti Accad. Naz. Lincei Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 8», 35, 226 (1963).
- [4] G. SARTORI, E. CERVONE et al., «Z. Phys. Chem. N. F.», 1968 (in corso di pubblicazione).
- [5] C. FURLANI, G. MORPURGO e G. SARTORI, «Z. Anorg. Allg. Chem.», 303, 1 (1960).