
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, PAOLO NANNI, GIUSEPPE RANDI

**Studio ultrarosso di tetraalogenomercurati potassici
allo stato cristallino**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.6, p. 773–778.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_6_773_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Studio ultrarosso di tetraalogenomercurati potassici allo stato cristallino* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI, PAOLO NANNI e GIUSEPPE RANDI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY.—Far infrared spectra of $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$, $K_2[HgBr_4] \cdot xH_2O$ and $K_2[HgJ_4] \cdot xH_2O$ in the crystalline state are reported. Results give useful indications on coordination symmetry of mercuric ion in the crystals. Water in the crystals has also been studied.

Precedenti ricerche effettuate presso questo Centro Studi [1] [2] hanno messo in evidenza sensibili spostamenti di frequenza nello spettro ultrarosso dei tre alogenuri mercurici in seguito alla modificazione dello stato di ibridizzazione dell'atomo di mercurio provocata dalla azione di solventi donatori di elettroni. È noto [3] che lo ione mercurico, di configurazione elettronica d^{10} , può dare diversi tipi di coordinazione, ma mostra con gli alogeni una spiccata preferenza per la coordinazione 2 (lineare), del tipo $X-Hg-X$ ($X =$ alogeno), che tende a mantenere anche quando vengono aggiunti ulteriori ligandi. Ad esempio nel caso del tetracloromercurato di potassio monoidrato $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$, i dati roentgenografici [4] indicano l'esistenza di una esacordinazione ad ottaedro distorto, nella quale però due atomi di cloro sono nettamente più vicini degli altri quattro all'atomo di mercurio centrale.

Abbiamo allora intrapreso uno studio dello spettro nel lontano ultrarosso di questo complesso e, per analogia, di quelli corrispondenti con il bromo e con lo jodio dei quali non sono note le strutture cristalline, allo scopo di determinare sino a che punto le caratteristiche spettroscopiche permettono di seguire le variazioni dello stato di ibridizzazione dello ione mercurico.

Numerosi studi sono stati effettuati in Raman [5] [6] [7] [8] [9], ma, fino ad oggi, ci risulta che l'unico dato bibliografico ultrarosso sia quello relativo alla misura della frequenza della vibrazione di valenza $\nu(Hg-Cl)$ nel complesso $[NEt_4]_2[HgCl_4]$ allo stato cristallino, per la quale D. M. Adams e coll. [10] riportano un valore di 228 cm^{-1} .

(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica Applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche (Genova), diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta dell'8 giugno 1968.

PARTE SPERIMENTALE.

La stabilità dei complessi alogenomercurici in acqua non è molto elevata. I tre complessi esaminati sono stati tuttavia preparati in soluzione acquosa con i seguenti metodi descritti in letteratura.

$K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$: per evaporazione a temperatura ambiente di una soluzione di 10 gr. KCl e 9 gr. $HgCl_2$ in 40 cc. di acqua, secondo il metodo seguito da McGillavry et al., per la preparazione dei campioni da sottoporre all'analisi roentgenografica, e già proposto da precedenti Autori (Rammelsberg, Jänecke) [4]. Le ricerche svolte hanno messo in evidenza che la simmetria degli ioni tetracloromercurici in soluzione acquosa è tetraedrica (ibridizzazione sp^3) [11].

$K_2[HgBr_4] \cdot xH_2O$ e $K_2[HgJ_4] \cdot xH_2O$: per dissoluzione delle quantità stechiometriche dei sali semplici componenti nel rapporto $HgX_2 : 2 KX$ e successiva evaporazione a temperatura ambiente. Gli studi recenti di R. C. Aggarwal [12] e di J. A. Rolfe e coll. [6] sul sistema $HgBr_2 \cdot KBr \cdot H_2O$, e di D. A. Long e J. Y. H. Chau [13] per il sistema $HgJ_2 \cdot KJ \cdot H_2O$, hanno confermato l'esistenza in soluzione di ioni tetraedrici $[HgX_4]^{2-}$ quando le soluzioni contengono le proporzioni stechiometriche dei sali semplici componenti. Tuttavia il numero di coordinazione del mercurio nei cristalli ottenuti per evaporazione a secco di tali soluzioni non è noto, mancando in letteratura i dati roentgenografici. Mancano anche i dati sullo stato di idratazione di questi cristalli, ma misure ultrasuone nelle regioni degli assorbimenti caratteristici dell'acqua hanno indicato chiaramente che essi contengono molecole d'acqua anche dopo prolungata permanenza in essiccatore su anidride fosforica.

Gli spettri ultrarossi delle polveri cristalline sono stati misurati con uno spettrofotometro Perkin Elmer mod. 521 nella regione $4000-250 \text{ cm}^{-1}$. Per il campo di frequenze più basse ($250-15 \text{ cm}^{-1}$) abbiamo usato uno spettrometro a reticolo sotto vuoto progettato e costruito presso questo Centro Studi [14].

I risultati ottenuti sono raccolti in Tabella I. Per ogni complesso sono riportate le frequenze dei massimi di assorbimento (in cm^{-1}) misurate per la polvere del complesso idrato e per quella dello stesso complesso disidratato per alcune ore a temperatura poco superiore a 100°C .

DISCUSSIONE.

Gli spettri ultrarossi dei tre complessi, studiati nelle regioni degli assorbimenti caratteristici delle vibrazioni interne della molecola d'acqua ($3600-3000 \text{ cm}^{-1}$; $1700-1600 \text{ cm}^{-1}$), indicano come si è visto nella parte sperimentale, che in ogni caso molecole di acqua sono presenti nel cristallo. Questa potrebbe essere inclusa all'interno del reticolo cristallino (acqua di cristallizzazione) o legata coordinativamente all'atomo metallico del complesso (acqua di coordinazione), anche se non esiste una vera discontinuità tra questi due stati.

Nel caso del $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$, i dati roentgenografici mostrano che ogni ione mercurio è circondato nel cristallo da sei atomi di cloro in un ottaedro distorto che rappresenta la configurazione corrispondente al massimo numero di coordinazione possibile per lo ione stesso. L'acqua non può quindi in questo caso essere coordinata allo ione centrale, e si trova effettivamente inserita nel reticolo, legata debolmente a ponte con due atomi di cloro tramite legami a idrogeno [15]. Questo è confermato dai nostri dati spettroscopici: le due vibrazioni di valenza OH antisimmetrica e simmetrica si misurano infatti rispettivamente a circa 3490 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , relativamente poco spostate rispetto ai valori misurati per la molecola libera; e la vibrazione di deformazione a 1608 cm^{-1} . Oltre a queste vibrazioni però, secondo K. Nakamoto [16] e J. Van der Elsken [17], possono apparire bande deboli verso le basse frequenze, tra 600 cm^{-1} e 300 cm^{-1} : si tratta dei modi di librazione dell'acqua debolmente legata. I nostri spettri mostrano in effetti due assorbimenti nella regione prevista, a 565 cm^{-1} e 440 cm^{-1} , che scompaiono per riscaldamento relativamente prolungato a temperature poco superiori ai 100°C , senza che il resto dello spettro sia sensibilmente modificato. È questa una ulteriore conferma che non si tratta di acqua di coordinazione, la cui scomparsa, alterando profondamente la struttura e la situazione elettronica, provocherebbe modificazioni rivelabili nello spettro del cristallo [18].

Anche per gli altri due sali complessi dei quali non è nota la struttura cristallina, le misure nel vicino ultrarosso indicano la presenza di acqua debolmente legata, e si ritrovano assorbimenti corrispondenti ai modi di librazione (Tabella I), che scompaiono per riscaldamento senza alterare il resto dello spettro. In questi due casi è tuttavia possibile che l'impedimento alla coordinazione sia collegato a fatti sterici: le dimensioni notevoli degli atomi di bromo e di jodio rendono infatti improbabile che si possa realizzare una configurazione con un numero di coordinazione superiore a quattro.

Questa considerazione appare in realtà confermata dai risultati spettroscopici alle più basse frequenze. Le nostre precedenti misure ultrasuone sugli alogenuri mercurici in soluzione in solventi donatori di elettroni hanno indicato che, in generale, l'aumento del numero di coordinazione dello ione mercurico provoca un abbassamento di frequenza delle vibrazioni di valenza $\nu(\text{Hg}-\text{X})$ ed un innalzamento di quella di deformazione $\delta(\text{X}-\widehat{\text{Hg}}-\text{X})$, tanto più importante, quanto maggiore è il potere donatore del ligando, e di conseguenza la modificazione dello stato di ibridizzazione da lineare sp , a tetraedrica sp^3 e ad ottaedrica $sp^3 d^2$ [2]. I risultati più importanti sono raccolti nella Tabella II.

Un confronto dei dati di Tabella I con quelli di Tabella II, mostra che i valori delle frequenze delle vibrazioni di valenza $\nu_a(\text{Hg}-\text{X})$ (con $\text{X} = \text{alogeno}$) nei cristalli dei complessi studiati e quelli nei complessi corrispondenti, formati da HgX_2 con la piridina, sono praticamente coincidenti. Il rapporto $\nu_a(\text{HgX}_2)_{\text{gas.}}/\nu_a(\text{HgX}_4)_{\text{crist.}}$ vale circa 1,6 per il bromuro e per lo joduro, e indica una sostanziale identità della situazione elettronica nei due complessi corrispondenti allo stato cristallino. Lo stesso rapporto vale invece soltanto

TABELLA I.

Frequenze di vibrazione (in cm^{-1}) dei tetraalogenomercurati potassici.

ν_s : vibrazione simmetrica di valenza Hg-X (ν_1 di classe A_1 nel tetraedro HgX_4 libero, secondo la notazione di Herzberg (20)); ν_a : vibrazione antisimmetrica di valenza Hg-X (ν_3, F_2); δ_s : vibrazione di deformazione simmetrica $\text{X}-\widehat{\text{Hg}}-\text{X}$ (ν_2, E); δ_a : vibrazione di deformazione antisimmetrica $\text{X}-\widehat{\text{Hg}}-\text{X}$ (ν_4, F_2); τ : librazione.

Composto	Ultrarosso cristallino		Raman soluzione	Attribuzione	
	idratato	disidratato a $\sim 100^\circ \text{C}$			
$\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$	565	—	270 (*)	} τ (H_2O)	
	440	—			
	310	325		ν_a (Hg—Cl)	
	—	—		ν_s (Hg—Cl)	
	139	139		δ_a (Cl— $\widehat{\text{Hg}}$ —Cl)	
	62	62		δ_s (Cl— $\widehat{\text{Hg}}$ —Cl)	
	30	30		reticolare	
$\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$	480	—	166 (**)	} τ (H_2O)	
	315	—			
	180	180		ν_a (Hg—Br)	
	—	—		ν_s (Hg—Br)	
	60 (?)	60 (?)		δ_a (Br— $\widehat{\text{Hg}}$ —Br)	
	—	—		δ_s (Br— $\widehat{\text{Hg}}$ —Br)	
	29	29		42-46 (*)	reticolare
$\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$	500	—	119 (*)	} τ (H_2O)	
	315	—			
	148	148		ν_a (Hg—J)	
	—	—		ν_s (Hg—J)	
	50	50		50 (**) (?)	δ_a (J— $\widehat{\text{Hg}}$ —J)
	42	42		39 (*)	δ_s (J— $\widehat{\text{Hg}}$ —J)
	23	23			reticolare

(*) Secondo M. L. DELWAULLE [7].

(**) Secondo J. A. ROLFE e coll. [6].

circa 1,3 per il cloruro, nel quale quindi la vibrazione di valenza antisimmetrica della molecola libera lineare HgCl_2 risulta molto meno modificata dalla complessazione con variazione dello stato di ibridizzazione. Si deve però notare che nella struttura cristallina del $\text{K}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ si identificano tre diverse distanze interatomiche $\text{Hg}-\text{Cl}$ per i sei atomi di cloro coordinati negli ottaedri irregolari HgCl_6 : una coppia di atomi (I, II) si trova infatti a 2,34 Å, la seconda (III, IV) a 2,8 Å e la terza (V, VI) a 3,15 Å. Si possono dunque ancora identificare le molecole HgCl_2 (I, II) che non sono più lineari: l'angolo $\text{Cl}-\widehat{\text{Hg}}-\text{Cl}$ vale infatti 165°. Più che di una configurazione pseudoottaedrica, si può allora parlare di una perturbazione asimmetrica dello stato di ibridizzazione dello ione mercurico da parte delle due coppie di atomi di cloro (III, IV) e (V, VI). Lo stato di ibridizzazione dello ione mercurico resta quindi in realtà più vicino a quello sp della molecola HgCl_2 , di quanto avvenga nei complessi con il bromo e con lo jodio dove per ragioni steriche, la esacoordinazione, anche distorta, non è possibile, e si ritrovano probabilmente nei cristalli del complesso ioni tetraedrici ben definiti $[\text{HgX}_4]^{2-}$ (con $\text{X}=\text{Br}, \text{J}$).

TABELLA II.

Frequenze di vibrazione (in cm^{-1}) degli alogenuri mercurici $\text{X}-\text{Hg}-\text{X}$.

(δ : vibrazione di deformazione; ν_a : vibrazione di valenza antisimmetrica).

Composto	Vibrazione	Vapore	Fuso	Soluzione in:			
				CCl_4	Benzolo	Diossano	Piridina
HgCl_2	δ	70	100	—	—	108	118
	ν_a	413	376	413	395	373	313
HgBr_2	δ	41	90	—	—	70	—
	ν_a	293	271	—	~ 270	190	185
HgJ_2	δ	33	—	—	—	51	—
	ν_a	237	—	—	~ 220	210	152

Il significato della frequenza di deformazione, che abbiamo potuto determinare con esattezza soltanto per $\text{K}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2[\text{HgJ}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, è meno immediato per il primo complesso, nel quale, come si è visto, le vibrazioni di deformazione sono difficili da descrivere. Per il secondo invece i risultati sperimentali confermano l'esistenza di tetraedri definiti $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ perché i valori delle due frequenze misurate (50 cm^{-1} e 42 cm^{-1}) si accordano bene con una attribuzione alle vibrazioni di deformazione simmetrica ed antisimmetrica del tetraedro; la seconda, inattiva in ultrarosso nello ione libero,

deve essere attivata dall'effetto del campo cristallino. Il suo valore è quasi coincidente con quello misurato nello spettro Raman della soluzione da Delwaulle [7]. Anche le altre frequenze misurate negli spettri Raman delle soluzioni di $K_2[HgBr_4]$ e $K_2[HgJ_4]$ (Tabella I) concordano con una struttura tetraedrica degli ioni nel cristallo.

I massimi di assorbimento misurati alle più basse frequenze ($< 30\text{ cm}^{-1}$), non attribuibili a vibrazioni degli ioni complessi, devono pertanto riferirsi a oscillazioni reticolari. I valori decrescenti dal complesso con il cloro a quello con lo jodio e la notevole intensità delle bande, suggeriscono che si possa trattare della vibrazione di antitraslazione catione-anione. Le altre vibrazioni esterne prevedibili, probabilmente molto numerose (Mathieu [19] prevede 31 vibrazioni esterne attive in ultrarosso per i cristalli ortorombici, di simmetria spaziale D_{2h}^9 , del $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$, con 4 molecole per cella elementare), non devono possedere una sufficiente intensità e si trovano a frequenze troppo vicine per poter essere isolate e rivelate negli spettri.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. GESMUNDO e G. RANDI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 445 (1966).
- [2] G. RANDI e F. GESMUNDO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 41, 200 (1966).
- [3] G. B. DEACON, « Rev. Pure Appl. Chem. », 13, 189 (1963).
- [4] C. H. MCGILLAVRY, J. H. DE WILDE e J. M. BIJVOET, « Z. Kristall. », 100, 212 (1938); C. F. RAMMELBERG, « Schweiggers Jour », 90, 33 (1835); E. JÄNECKE, « Z. Elektrochem », 44, 183 (1938).
- [5] M. L. DELWAULLE, F. FRANÇOIS e J. WIEMANN, « C. R. », 206, 340 (1938) e 208, 1108 (1938).
- [6] J. A. ROLFE, D. E. SHEPPARD e L. A. WOODWARD, « Trans. Faraday Soc. », 50, 1274 (1954).
- [7] M. L. DELWAULLE, « Bull. Soc. Chim. France », 1294 (1955).
- [8] A. M. ALEKSANDROVSKAYA e I. N. GODNEV, « Zhur. Fiz. Khim. SSSR », 37, 1113 (1963).
- [9] E. L. SHORT, D. N. WATERS e D. F. C. MORRIS, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 26, 902 (1964).
- [10] D. M. ADAMS, J. CHATT, J. M. DAVIDSON e J. GERRATT, « J. Chem. Soc. », 2189 (1963).
- [11] G. J. JANZ e D. W. JAMES, « J. Chem. Phys. », 38, 905 (1963).
- [12] R. C. AGGARVAL, « Z. Anorg. Chem. » 291, 140 (1957).
- [13] D. A. LONG e J. Y. H. CHAU, « Trans. Faraday Soc. », 58, 2325 (1962).
- [14] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ric. Sci. », 36, 1161 (1966).
- [15] J. ITOH, R. KUSAKA, Y. YAMAGATA, R. KIRIYAMA e H. IBAMOTO, « J. Chem. Phys. », 20, 1503 (1952).
- [16] K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley and sons, Inc. New York-London 1963.
- [17] J. VAN DER ELSKEN e D. W. ROBINSON, « Spectrochim. Acta », 17, 1249 (1961).
- [18] A. WEIL-MARCHAND, « C. R. » 236, 2147 (1953) e « Ann. de Phys. », 2, 881 (1957).
- [19] H. POULET e J. P. MATHIEU, « J. Chim. Phys. », 60, (3), 442 (1963).
- [20] G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, D. van Nostrand. New York 1945.