

Indagini sullo spettro ultrarosso dei bifenili alogenati puri e delle loro miscele usate nella tecnica

I. Studio dei monochlorobifenili isomeri (*)

Riassunto: È stato studiato lo spettro dei tre derivati monochlorurati del bifenile nel vicino e nel lontano ultrarosso. Vengono riportate le frequenze delle vibrazioni interpretate come fondamentali e viene discussa la possibilità di determinare la configurazione di questi composti dai dati spettroscopici.

Résumé: On a étudié par spectroscopie dans le proche et le lointain infrarouge les trois dérivés monochlorurés du biphenyle. On donne les fréquences des vibrations fondamentales et on discute la possibilité de déterminer la configuration géométrique de ces molécules à partir des données spectroscopiques.

Summary: The infrared spectra of 2-, 3-, 4- monochlorobiphenyl have been measured from 4000 to 75 cm^{-1} . The frequencies of the fundamental vibrations are reported. The spectra observed can be used to determine the geometrical configuration of the molecule.

Tra i derivati polinucleari del benzene, rivestono un particolare interesse tecnologico i derivati alogenati del bifenile. Essi vengono correntemente usati nell'industria dei materiali dielettrici per una larga serie di usi tra i quali ricorderemo quelli di impregnanti per isolatori, olii per dielettrici ecc., di cui si ha una larga traccia in letteratura anche sotto forma di numerosi brevetti. Il prodotto commerciale per tali scopi risulta essere in genere una miscela di notevole complessità, formata da una serie di derivati variamente alogenati, con un numero di isomeri presumibilmente elevato. Queste miscele rispetto agli olii tradizionali presentano una forte stabilità all'ossidazione, all'umidità e alla temperatura. Hanno, per frequenze non troppo elevate, un basso fattore di perdita e, a causa del valore della costante dielettrica, permettono un risparmio nel dimensionamento degli impianti. Inoltre sono caratterizzate da una notevole inerzia all'azione catalitica da parte dei metalli e sono assolutamente ininfiammabili.

A causa della scarsità di sufficienti dati chimico-fisici esistenti in letteratura ci è parso opportuno operare un'analisi spettroscopica ultrarossa, ma un tale stu-

(*) Memoria presentata dall'Accademico GIOVANNI BATTISTA BONINO.

dio riveste serie difficoltà interpretative proprio a causa della mancanza di riferimenti bibliografici.

Lo spettro della stessa molecola del bifenile non sostituito è stata tra l'altro oggetto di controversie e di incertezze per la completa assegnazione delle sue oscillazioni interne.

La ricerca che noi abbiamo condotto poteva avere due scopi. Prima quello più generale e scientifico di trarre dagli spettri ultrarossi dei monoclorurati del bifenile (di cui poco ancora era conosciuto in letteratura) elementi atti ad approfondire l'indagine sulla struttura e sulla configurazione delle rispettive molecole.

Ma un altro scopo di carattere più pratico era quello di procurarci e catalogare dati chimico-fisici sui bifenili clorurati per facilitare sperabilmente la loro identificazione nei miscugli di isomeri che interessano la tecnica. Sotto questo secondo punto di vista abbiamo voluto tentare prima lo studio dei monosostituiti clorurati del bifenile onde saggiare anche le difficoltà sperimentali e pratiche e mettere quindi a punto speciali tecniche per affrontare in un secondo tempo lo studio dei bifenili policlorurati che tanto successo hanno avuto e hanno ancora nelle applicazioni della elettrotecnica.

Riteniamo questo lavoro come un lavoro di carattere preliminare.

PARTE SPERIMENTALE.

Sono stati studiati il bifenile e i suoi isomeri monoclorosostituiti. I prodotti utilizzati erano stati preparati e purificati nei laboratori di ricerca di Brescia della Società Caffaro. In particolare il bifenile veniva ridistillato sotto vuoto e presentava notevoli caratteristiche di purezza. Gli isomeri 2- e 4-monoclorobifenile erano ottenuti per clorurazione del bifenile e sottoposti a separazione mediante una serie di rettifiche sotto vuoto ad alto numero di piatti (da trenta a quaranta). Dopo cristallizzazione da solventi opportuni, come CCl_4 , venivano ancora purificati per ulteriore rettifica sotto vuoto.

Il 3-monoclorobifenile, invece, era ottenuto per sintesi a partire dal nitrobenzene per clorurazione (1,3-cloronitrobenzene) e successiva riduzione (1,3-cloroaminobenzene). Sottoponendo il derivato ottenuto a reazione di diazotazione e trattandolo poi con benzene in presenza di NaOH e CH_3COONa , si otteneva, con basse rese, un prodotto grezzo che doveva essere purificato con accurate operazioni di distillazione e rettifica sotto vuoto spinto e con passaggi ripetuti su Al_2O_3 e Na_2CO_3 . L'analisi gas cromatografica stabiliva infine il grado di purezza raggiunto, per cui, se necessario, si sottoponeva il prodotto ad ulteriori operazioni di purificazione.

I prodotti da noi usati erano tutti ad elevato grado di purezza, tranne il 2-monoclorobifenile, che presenta qualche debole traccia di bifenile, come risulta pure dall'analisi gas cromatografica. Gli spettri sono stati ottenuti nella zona tra 4000 cm^{-1} e 250 cm^{-1} con uno spettrofotometro P.E. 521, mentre per le più basse frequenze abbiamo fatto uso di un apparecchio a reticolo sotto vuoto progettato e realizzato presso il nostro Centro Studi (¹). La loro registrazione è stata effettuata usando soluzioni (del bifenile e dei monoclorobifenili isomeri) in CCl_4 ($4000 - 900\text{ cm}^{-1}$); in CS_2 ($1000 - 400\text{ cm}^{-1}$) e n-esano ($500 - 250\text{ cm}^{-1}$), impiegando celle

di KI o CsI a secondo delle zone spettrali esaminate. Nella zona al di sotto di 250 cm^{-1} , i campioni sono stati pastigliati con polvere di politene o studiati in celle pure di politene.

L'insieme dei risultati sperimentali è riportato nella Fig. 1 e nella Tab. 1.

DISCUSSIONE.

Se si esaminano i possibili modelli del bifenile, chiamato α l'angolo formato tra i piani individuati dai due anelli benzenici, potremo avere in funzione dell'angolo α , tre possibili tipi di simmetria:

$$\alpha = 0 \quad D_{2h} \quad ; \quad \alpha = \pi/2 \quad D_{2d} \quad ; \quad 0 < \alpha < \pi/2 \quad D_2.$$

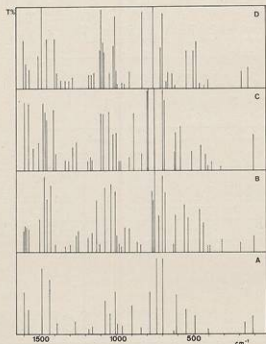


Fig. 1. - Rappresentazione schematica tra 1600 e 100 cm^{-1} delle bande attribuite alle vibrazioni fondamentali nello spettro ultrarosso del bifenile e dei suoi tre derivati monochlorurati in soluzioni sature di CS_2 , CCl_4 e n -esano.

A) Bifenile; B) 2-monochlorobifenile; C) 3-monochlorobifenile; D) 4-monochlorobifenile. Per le frequenze inferiori a 250 cm^{-1} , la trasmittanza reale è circa un decimo di quella riportata. A tratteggio vengono riportate quelle bande la cui attribuzione come fondamentale è dubbia.

Applicando queste considerazioni ai derivati monosostituiti, potremo ancora distinguere per l'isomero 4-monoclorobifenile tre tipi di simmetria:

$$\alpha = 0 \quad C_{2v} \quad ; \quad \alpha = \pi/2 \quad C_{2v} \quad ; \quad 0 < \alpha < \pi/2 \quad C_2$$

cui corrispondono in totale 53 bande per i primi due tipi [e precisamente:

$$\begin{array}{llll} \alpha = 0 & 21 A_1 & ; & 20 B_1 & ; & 12 B_2 \\ \alpha = \pi/2 & 21 A_1 & ; & 16 B_1 & ; & 16 B_2 \end{array}$$

e 60 bande attive in ultrarosso nell'ultimo tipo (28 A; 32 B)], mentre per gli altri due isomeri, 2- e 3-monoclorobifenili, a causa della mancanza di simmetria, ci si dovranno attendere 60 bande attive in ultrarosso.

Per il bifenile allo stato cristallino esistono numerosi lavori eseguiti con tecniche di raggi X che indicano che la simmetria del cristallo corrisponde (sistema monoclinico) al gruppo spaziale $P2_1/a$ (³) (⁴). In queste condizioni la molecola dovrebbe presentarsi con l'angolo interplanare $\alpha = 0$, ma, tra l'altro, dato che la lunghezza del legame C—C tra gli anelli, che risulta essere 1,506 Å (³), è praticamente quella di un legame semplice con un minimo contributo di doppio legame, esiste anche la possibilità di non planarità. In soluzione questa possibilità sembra essere ancora maggiore (⁴). Recenti studi di risonanza elettronica di spin (⁵), confermano che l'angolo α tra i due piani assume un valore compreso tra 0 e $\pi/2$ (38°).

D'altra parte la condizione di complanarità degli anelli ($\alpha = 0$) dovrebbe conferire al legame tra i due anelli un parziale carattere di doppio legame a causa della coniugazione, ma un recente studio cristallografico (⁶) indica che anche nel caso della massima planarità (stato cristallino) non esiste un apprezzabile contributo di coniugazione sul legame C—C tra gli anelli. Nel caso dei monocloroderivati, l'alogeno dovrebbe favorire eventualmente il carattere di doppio legame del C—C tra i due anelli, ma in letteratura non abbiamo trovato lavori di raggi X che confermino questa ipotesi. Tuttavia attraverso l'analisi degli spettri ultrarossi dovrebbe essere possibile ottenere almeno per l'isomero 4-monocloro qualche indicazione circa la planarità o meno dei due anelli benzenici.

Per scopo di chiarezza, divideremo lo spettro ultrarosso da noi misurato in varie zone di frequenze.

a) Zona compresa tra 4000 e 1600 cm^{-1} .

In questa zona si osservano le bande dovute alle vibrazioni di valenza $\nu(C-H)$ e numerose bande armoniche o di combinazione. A causa del numero elevato di frequenze fondamentali, è molto arduo stabilire con certezza quali di esse diano luogo a queste bande di combinazione, perché spesso esistono molte possibilità di combinazioni per una data banda. Non è pertanto agevole poter discutere con sufficiente sicurezza l'origine di queste armoniche o combinazioni.

Anche la zona delle vibrazioni di valenza ν (C—H) non è stata oggetto di uno studio approfondito. In effetti, per individuare le esatte frequenze di queste bande, occorrerebbe poter parallelamente studiare la serie dei deuteroderivati e poter eventualmente disporre di uno spettrofotometro di maggior potere risolvante. Questa limitazione non costituisce però un grave problema per gli scopi della nostra ricerca.

b) *Zona compresa tra 1600 e 1400 cm^{-1} .*

Come prima approssimazione si può considerare il bifenile come un derivato monosostituito del benzene, in cui un idrogeno sia sostituito da un anello benzenico. Se consideriamo che la molecola così ottenuta possiede un centro di simmetria ($\alpha = 0$), sarà allora valida la regola della mutua esclusione, per cui le bande attive in ultrarosso non lo saranno in Raman e viceversa. In questa zona il benzene possiede due vibrazioni degeneri a 1596 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} , rispettivamente ν_{20} , ν_{21} (E_{2g}) e ν_{18} , ν_{19} (E_{2g}), secondo la notazione di WILSON (7). Considerando il bifenile a causa dell'accoppiamento tra vibrazioni, si può prevedere l'esistenza in questa regione dello spettro di otto vibrazioni, di cui nell'ipotesi della planarità degli anelli benzenici solo la metà attive in ultrarosso, con frequenze prossime a quelle del benzene. Infatti, a causa di una monosostituzione dell'anello benzenico, queste frequenze non si discostano sensibilmente da quelle originarie come dimostrano numerosi lavori (8) (9) (10) e come si può osservare nello stesso bifenile. Nel caso del monoclorobifenili, la sostituzione ulteriore di un idrogeno con un cloro, provocherà la scomparsa dell'eventuale centro di simmetria con il conseguente annullamento della regola di mutua esclusione, per cui si dovrebbe osservare l'attivazione di tutte le bande previste. Come risulta dalla tabella, si ritrovano negli spettri otto frequenze piuttosto vicine a quelle del benzene. In un certo senso allora, conservando l'approssimazione fatta inizialmente, potremo considerare il monoclorobifenile come un derivato asimmetrico bisostituito del benzene. Questa assunzione è giustificata da numerosi lavori che attribuiscono a tali derivati quattro frequenze abbastanza prossime a quelle del benzene. Per gli ortoderivati si possono ricordare i lavori (11, 12); per i metaderivati (13) e per i paraderivati (14, 15).

c) *Zona compresa tra 1400 e 1200 cm^{-1} .*

Il benzene possiede in questo intervallo spettrale due bande: la ν_2 (1326 cm^{-1}) e la ν_{14} (1310 cm^{-1}) rispettivamente di classe A_{2g} e B_{2g} , che non dovrebbero essere troppo sensibili alla monosostituzione (8, 16).

Se la molecola di bifenile fosse planare, dovremmo osservare solo due frequenze in base alla regola della mutua esclusione, mentre per i tre monoclorobifenili si dovrebbero trovare quattro frequenze.

Dai nostri dati spettroscopici invece è possibile misurare cinque frequenze.

Il risultato di osservare una banda in più delle previste è a nostro avviso interpretabile con il fatto che in questa zona può cadere la banda relativa alla frequenza di vibrazione C—C tra i due anelli. Secondo KATON e LIPPINCOTT (17), la riga che si osserva negli spettri Raman a 1275 cm^{-1} sarebbe appunto dovuta a tale vibrazione.

Non ci è possibile, in base ai dati a nostra disposizione, concordare o meno con l'assegnazione di questa frequenza. Tuttavia è certo che un tale legame, formato da due orbitali sp^2 deve essere più forte di un semplice legame alifatico ottenuto per sovrapposizione di due orbitali sp^3 e perciò ci pare corretto assegnare la vibrazione corrispondente, seppure con qualche incertezza sulla esatta frequenza, in questo intervallo spettrale.

Anche nel bifenile si osservano in questa zona cinque bande. Questo risultato sperimentale può costituire una prova che in soluzione la molecola non sia planare. Il passaggio al gruppo spaziale D_2 fa sì che si possano osservare delle bande non permesse dalle regole di selezione per il gruppo originario D_{2h} . Naturalmente, come rileva giustamente ZERRI (4), questa prova non è assoluta e incontrovertibile, poiché la molecola del bifenile è un sistema ad elevato numero di bande per cui è possibile trovare facilmente bande di dubbia interpretazione. Malgrado ciò da un confronto di intensità, ci sembra che alcune bande, non assegnabili in questa zona in base alla simmetria D_{2h} , siano da considerarsi con ragionevole certezza come fondamentali.

d) Zona compresa tra 1200 e 1020 cm^{-1} .

Il bifenile dovrebbe possedere 10 bande che si ottengono dalle vibrazioni del benzene ν_{9a} e ν_{9b} (1176 cm^{-1} , di classe E_{2g}), ν_{12} (1150 cm^{-1} , di classe E_{2g}), ν_{13a} e ν_{13b} (1037 cm^{-1} , di classe E_{1g}). Quest'ultima è, secondo WHIFFEN (5), una delle sei sensibili alla monosostituzione sull'anello e si dovrebbe ritrovare verso le più basse frequenze come deformazione C—X (X = sostituente) nel piano. Secondo altri autori (14, 15), la banda sensibile al sostituente dovrebbe essere la ν_{12} .

Non è negli scopi del presente lavoro approfondire questo punto; a noi basta far notare come per i derivati monosostituiti del benzene esista in questa zona una vibrazione sensibile al sostituente.

Anche i derivati bisostituiti in questa zona presentano soltanto una vibrazione sensibile. Il bifenile dovrà quindi possedere otto vibrazioni di frequenza compresa in questo intervallo spettrale. In effetti si ritrova negli spettri un numero corrispondente di bande, oltre ad una banda centrata a 1110 cm^{-1} , che dovrebbe essere una vibrazione di classe E_{1g} attivata in ultrarosso dalla rotazione degli anelli benzenici (4). I monocloroderivati del bifenile dovranno allora possedere in questa zona dello spettro soltanto sette bande, poiché una vibrazione di deformazione C—H nel piano, si trasformerà in una vibrazione δ C—X, molto spostata verso le più basse frequenze. La tabella mostra come gli spettri ultrarossi posseggano invece otto bande. La spiegazione di questo fenomeno può risiedere nel fatto che in questa zona debba cadere anche una vibrazione ν C—Cl. In effetti tale vibrazione in base ai dati della letteratura dovrebbe cadere nella regione intorno a 700-800 cm^{-1} . Il suo elevato valore di frequenza nel nostro caso si giustifica però con il fatto che in realtà non è molto esatto parlare di una vibrazione ν C—Cl pura (6), ma bisogna piuttosto considerare un accoppiamento tra questa e alcune vibrazioni del nucleo aromatico di egual simmetria (11). Ciò renderebbe conto anche dell'innalzamento della frequenza (7). A tale scopo si potrebbe però invocare anche un parziale carattere doppio del legame C—Cl a causa di un effetto mesomero.

e) Zona compresa tra 1020 e 1000 cm^{-1} .

I monoclorobifenili posseggono in questa zona due bande a frequenze molto vicine, con rapporti di intensità non sempre costanti, che dovrebbero corrispondere allo sdoppiamento della vibrazione ν_{12} del benzene (1010 cm^{-1} , B_{10}).

f) Zona compresa tra 1000 e 600 cm^{-1} .

Questo intervallo spettrale è caratterizzato da un numero molto elevato di bande. Tenendo sempre come punto di partenza per le nostre considerazioni il benzene, ricordiamo che questo possiede sei vibrazioni di cui due degeneri: ν_1 (992 cm^{-1} , A_{1g}), ν_4 (985 cm^{-1} , B_{2g}), ν_{12a} e ν_{12b} (970 cm^{-1} , E_{2g}), ν_{10a} e ν_{10b} (849 cm^{-1} , E_{1g}), ν_4 (703 cm^{-1} , B_{2g}), ν_{11} (671 cm^{-1} , A_{2g}), ν_{6a} e ν_{6b} (606 cm^{-1} , E_{2g}). Nel bifenile si dovrebbero avere quindi complessivamente sedici vibrazioni. In questa zona si trovano le vibrazioni dovute alle deformazioni dell'anello e le deformazioni fuori del piano γ (C—H), per cui l'unione dei due anelli dovrebbe provocare la scomparsa di due legami C—H e quindi delle corrispondenti vibrazioni di deformazione fuori del piano. Tra bande attive, da noi misurate, ed inattive (*), si misurano invece sedici frequenze, per cui si può ritenere che in questo intervallo debbano cadere anche due vibrazioni di deformazione nel piano β (C—C—C) derivanti dalla scomparsa delle due deformazioni δ (C—H) nel piano che sono state discusse nel paragrafo d. Anche in questo caso il bifenile presenta nello spettro ultrarosso un certo numero di bande corrispondenti a vibrazioni previste come inattive, e principalmente quella a 781 cm^{-1} , che possono essere attribuite ad una simmetria della molecola inferiore a D_{2h} (*).

Nel caso dei monoclorobifenili, a causa della sostituzione di un idrogeno, una vibrazione γ (C—H) diventa γ (C—Cl) e come tale dovrà ritrovarsi nel campo delle più basse frequenze, per cui nell'intervallo che consideriamo si dovranno osservare quindici bande. In effetti per i derivati orto e meta, questa previsione, come risulta dagli spettri, è pienamente verificata, mentre per il derivato para si nota un andamento un poco diverso. Lo spettro ultrarosso in questo caso è infatti leggermente semplificato anche se tale semplificazione non comporta la scomparsa di un numero di bande quale si può prevedere in base alla simmetria C_{2v} . Tuttavia i risultati sono favorevoli a questa ipotesi, e il comportamento intermedio si giustifica in base alla esistenza, anche nelle soluzioni concentrate da noi studiate, di forti associazioni dipolo-dipolo, che possono lievemente alterare le regole di simmetria del gruppo C_{2v} .

g) Zona a frequenze inferiori a 600 cm^{-1} .

Da quanto visto precedentemente ed in base alla simmetria delle molecole dei monoclorobifenili isomeri, ci si dovrebbero attendere le undici vibrazioni del bifenile, accanto alle vibrazioni di deformazione nel piano e fuori del piano carbonio-alogeno.

Come è noto però, in questo intervallo spettrale, soprattutto al di sotto di 400 cm^{-1} , la comparsa di numerosissime bande di assorbimento del vapor d'acqua atmosferico rende molto disagiata lo studio degli spettri ultrarossi delle sostanze.

Con i mezzi a nostra disposizione possiamo rivelare con buona approssimazione le frequenze sino a 400 cm^{-1} con uno spettrofotometro commerciale e quelle minori a 250 cm^{-1} con un apparecchio appositamente realizzato per eliminare l'inconveniente dovuto al vapor d'acqua⁽¹⁾. Nell'intervallo fra i valori di queste lunghezze d'onda, però, le nostre misure possono risultare affette da un certo errore, soprattutto quando si sia in presenza di bande di piccola intensità. È per questo motivo che nella tabella non compaiono tutti i valori di frequenze che ci si dovrebbero attendere. I nostri risultati sperimentali tuttavia sono in accordo con quelli riportati in letteratura⁽²⁾ per il bifenile allo stato solido.

CONCLUSIONI.

L'estrema difficoltà di uno studio spettroscopico per molecole tanto complesse quali quelle del bifenile e dei suoi derivati monoclorurati, non permette di trarre, almeno con questi nostri primi dati, delle conclusioni definitive.

Con una discreta certezza, si può affermare che in soluzione il bifenile deve essere considerato non planare e che l'eventuale delocalizzazione degli elettroni π sul legame C—C tra i due anelli benzenici deve essere di scarsa rilevanza.

Per i derivati del bifenile 2- e 3-monoclorosostituiti, la mancanza di qualsiasi elemento di simmetria non permette di avanzare ipotesi sulla struttura spaziale di questa molecola. Nel caso invece dell'isomero 4-monoclorobifenile, sarebbe possibile giustificare, anche in soluzione, un più alto grado di simmetria, interpretabile in base alla complanarità degli anelli benzenici. Tuttavia, solo dai dati puramente spettroscopici, non è possibile in questo caso dare una spiegazione definitiva e inconfutabile.

Gli Autori ringraziano il Prof. G. B. Bonino, Direttore dell'Istituto Policattedra di Scienze Chimiche per l'Ingegneria, per aver loro sottolineato l'interesse del problema e per averli seguiti nell'esecuzione di questo studio, e il Prof. Paolo Pontana per gli aiuti forniti e per gli utili consigli.

Genova - Istituto Policattedra di Scienze Chimiche per l'Ingegneria dell'Università (Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R.).

Brescia - Laboratorio scientifico di Ricerca della « Caffaro » S.p.A.

Maggio 1969.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) V. LORENZELLI, G. RANDI e P. GESMUNDO, *Ric. Sci.*, **36**, 1161 (1966).
(²) J. TROTTER, *Acta Cryst.*, **14**, 1135 (1961).
(³) G. ROBERTSON, *Nature*, **191**, 593 (1961).
(⁴) G. ZERBI e S. SANDRONI, *Spectrochim. Acta*, **24 A**, 483 (1968).
(⁵) K. MOEBIUS, *Z. Naturforsch.*, **20 a**, 1993 (1965).
(⁶) A. HARGREAVES e S. H. RIZVI, *Acta Cryst.*, **15**, 365 (1962).
(⁷) E. B. WILSON, *Phys. Rev.*, **45**, 706 (1934).
(⁸) D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, 1359 (1936).
(⁹) J. K. WILMSHURST e H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, **35**, 911 (1957).
(¹⁰) E. W. SCHMID, J. BRANDMÜLLER e G. NONNEMACHER, *Z. Elektrochem.*, **64** (5), 726 (1960).
(¹¹) M. BRIGODIOT e J. M. LERAS, *J. Chim. Phys.*, **62** (4), 247 (1965).
(¹²) G. JOSHI e N. L. SINGH, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1501 (1966) e **23 A**, 1341 (1967).
(¹³) C. GARRIGOU-LAGRANGE, M. CHEHATA e J. LASCOSSE, *J. Chim. Phys.*, **63** (4), 552 (1966).
(¹⁴) J. LERAS e M. L. JOSIEN, *Spectrochim. Acta*, **19**, 877 (1963) e **13**, 225 (1959).
(¹⁵) E. P. MOONEY, *Spectrochim. Acta*, **19**, 877 (1963); **20**, 1021 (1964); **20**, 1343 (1964).
(¹⁶) D. K. MUKHERJEE, P. K. BISHTI e S. C. SIEKAR, *Ind. J. Phys.*, **39**, 537 (1965).
(¹⁷) J. E. KATON e E. R. LIPPINCOTT, *Spectrochim. Acta*, **15**, 627 (1959).
(¹⁸) J. M. LERAS, Thèse. Bordeaux (1958).
(¹⁹) P. DELORME, *J. Chim. Phys.*, **61** (10), 1438 (1964).
(²⁰) K. W. KOHLRAUSCH, *Mh. Chem.*, **76**, 231 (1946).
(²¹) J. E. KATON e NEIL T. Mc DEVITT, *J. Mol. Spectr.*, **14**, 308 (1964).