

## Struttura e spettri nel lontano ultrarosso di ossalati semplici e complessi allo stato cristallino (\*)

**Riassunto:** Sono stati misurati gli spettri nell'ultrarosso lontano (15-150  $\mu$ ) di una trentina di ossalati semplici e complessi allo stato cristallino, allo scopo di determinare le oscillazioni fondamentali di bassa frequenza dello ione ossalico. I nostri risultati sperimentali, inquadri in uno studio critico delle misure di altri Autori, hanno permesso di ottenere un'assegnazione completa e coerente delle vibrazioni suddette. Si ritrovano in tutti gli ossalati semplici le bande dovute alle vibrazioni teoricamente attive dello ione, ed in alcuni casi, altri assorbimenti attribuibili a deboli legami coordinativi metallo-ossigeno, già riscontrati anche in altri sali organici. Per gli ossalati complessi le frequenze sperimentali sono state assegnate alle differenti oscillazioni normali sulla base dello studio dell'attività e della forma di queste condotto secondo la teoria dei gruppi.

**Résumé:** On a mesuré les spectres d'une trentaine d'oxalates simples et complexes à l'état cristallin dans l'infrarouge lointain (15-150  $\mu$ ) dans le but de déterminer les oscillations fondamentales de basse fréquence de l'ion oxalique. Nos résultats expérimentaux, complétés par ceux d'autres auteurs, ont permis d'obtenir une attribution cohérente des vibrations susdites. On trouve dans tous les oxalates simples les bandes dues aux vibrations théoriquement actives de l'ion et, dans certains cas, d'autres absorptions qu'on peut attribuer aux faibles liaisons de coordination métal-oxygène, déjà mises en évidence pour d'autres sels organiques. Dans le cas des oxalates complexes, les fréquences fondamentales ont été attribuées grâce à une étude de l'activité et de la forme des vibrations par la théorie des groupes.

**Summary:** Far infrared spectra (15-150  $\mu$ ) of some simple and complex oxalates in the crystalline state have been measured to determine low-frequency vibrations of oxalic ion. Our results, interpreted by a critical study of preceding measures, have enabled us to obtain a complete assignment. In the simple oxalates theoretically active fundamentals are always present. In some cases we have found also low-frequency metal-oxygen stretching bands. Complex oxalates spectra were assigned determining their activity and form by group theory.

Lo spettro vibrazionale dello ione ossalico in soluzione acquosa è stato studiato in RAMAN da vari Autori [J. GUPTA (1), J.T. EDSALL (2), G.M. BEGUN et al. (3)].

Numerose sono state anche le ricerche sugli spettri ultrarossi degli ossalati metallici cristallini [P. DOUVILLÉ et al. (4), M.J. SCHMELTZ et al. (5), G.M. BEGUN et al. (6), H. MURATA et al. (7), J. FUJITA et al. (8)].

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

L'assegnazione delle frequenze e la struttura dello ione sono state discusse dai vari Autori, ma le conclusioni di queste ricerche si rivelano spesso discordanti.

In generale si è assunto che lo ione ossalico libero in soluzione acquosa o legato nel cristallo possiede una struttura piana di simmetria  $D_{2h}$  e le assegnazioni sono state fatte per analogia con la molecola dell'ossido di azoto  $N_2O_4$  i cui modi di vibrazione sono stati assegnati da G.B.B.M. SUTHERLAND (\*) alle frequenze sperimentali misurate.

Uno studio recente di G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (\*) ha però mostrato che varie bande di  $N_2O_4$  segnalate dalle vecchie misure erano state assegnate erroneamente. In seguito questi stessi Autori (\*) sulla base di nuovi dati sperimentali sugli spettri ultrarossi e Raman dello ione ossalico acquoso hanno proposto per questo ione una struttura di simmetria  $D_{2d}$  con i piani dei due carbossili ruotati di  $90^\circ$  rispetto all'altro intorno al legame C—C.

Il legame che unisce i due atomi di carbonio nello ione ossalico è infatti essenzialmente un legame semplice e non sembrano esistere ragioni particolari per cui lo ione libero in soluzione debba assumere una configurazione planare.

Lo ione ossalico allo stato cristallino possiede invece strutture differenti per i vari sali, secondo le indicazioni degli studi per diffrazione di raggi X fino ad oggi effettuati. Generalmente però le strutture non si allontanano molto da una simmetria planare.

Uno studio critico dei lavori fino ad oggi pubblicati ci ha mostrato l'opportunità di tentare un coordinamento dei dati spettroscopici disponibili allo scopo di ottenere una attribuzione plausibile delle frequenze sperimentali nell'ultravioletto vicino e in Raman pubblicate dai differenti Autori.

Con i mezzi sperimentali dei quali disponiamo presso questo Centro Studi del C.N.R. di Genova, abbiamo poi potuto estendere le misure nella regione del lontano ultravioletto fino a  $150 \mu$  e completare così lo studio delle vibrazioni fondamentali nella regione delle più basse frequenze.

#### VIBRAZIONI FONDAMENTALI DELLO IONE OSSALICO

Per ragioni di uniformità anche nei casi nei quali lo ione ( $C_2O_4$ )— possiede una struttura non piana, i dodici modi di vibrazione di questo ione si possono descrivere riferendosi alle corrispondenti oscillazioni dello ione piano.

Dato però che per la struttura non piana di simmetria  $D_{2d}$ , G.M. BEGUN et al. (\*) hanno dovuto scegliere come asse z l'asse C—C, che in questo tipo di simmetria è l'unico dato dall'intersezione di due piani, ci è sembrato opportuno per facilitare i confronti di assumere questa convenzione anche per lo ione piano contrariamente a quanto consigliato da G. HERZBERG (1\*), e generalmente seguito dai vari Autori.

Le dodici vibrazioni fondamentali dello ione ossalico si suddividono quindi nelle varie classi del gruppo  $D_{2d}$  nella maniera seguente:

$$\Gamma = 3 A_2 + A_0 + 2 B_{12} + B_{22} + 2 B_{20} + 2 B_{22} + B_{22}.$$

Rispetto all'orientazione consigliata da G. HERZBERG si ha soltanto un'inversione delle vibrazioni  $B_1$  con le vibrazioni  $B_2$ .

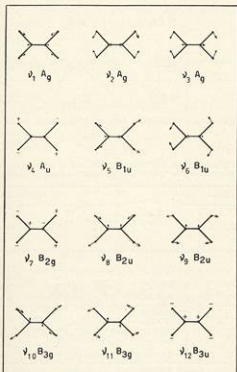


Fig. 1. - Vibrazioni normali approssimate dello ione ossalico ( $O_2C-CO_2$ ) secondo la simmetria  $D_{2h}$ .

La forma di questi modi di vibrazione è riportata in fig. 1. In tabella I viene data una descrizione approssimata delle vibrazioni e l'attribuzione delle frequenze sperimentali proposte dai principali Autori. La seconda colonna presenta un quadro schematico di correlazione tra le differenti notazioni usate. Si noti che nella numerazione di G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER appaiono soltanto nove vibrazioni in quanto, essendo l'attribuzione fatta in base all'ipotesi di una simmetria  $D_{2d}$ , esistono tre vibrazioni doppiamente degenerate. La tabella II riporta lo schema delle correlazioni tra le classi per i differenti gruppi di simmetria ai quali si può riferire lo ione ossalico (fig. 2).

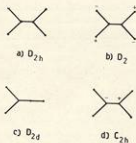


Fig. 2. - Rappresentazione schematica delle strutture possibili per lo ione ossalico

TABELLA I.

CONFRONTO DELLE ATTRIBUZIONI DEI DIFFERENTI AUTORI PER LE VIBRAZIONI DELLO IONE OSSALICO (LE FREQUENZE, IN  $\text{cm}^{-1}$ , SONO QUELLE DELL'OSSALATO DI POTASSIO (\*)).

Classe	Numerazione					Descrizione (**)	Attribuzione				
	Questo lavoro	D.	M.	S.	B.		D.	M.	F.	S.	B.
$A_g$	1	2	1	1	1	$\nu_3(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	verso 1480	1485 1450	1485 1450	1489	1486
	2	4	2	2	2	$\nu(\text{C}-\text{C})$	verso 900	898	898	902	900
	3	8	3	3	3	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	verso 450	443	443	456	449
$A_u$	4	7	4	4	4	torsione ( $\text{C}-\text{C}$ )	—	—	—	—	—
$B_{1g}$	5	1	11	11	5	$\nu_3(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	1200-1300	1338	1335 1316	1310	1519
	6	3	12	12	6	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	750-800	768	768	772	524
$B_{2g}$	7	12	8	8	9	wagging $\text{CO}_2$	280-320	—	—	—	301
$B_{2u}$	8	5	9	9	7	$\nu_3(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	1500-1600	1627	1630	1600	1310
	9	9	10	10	8	rocking $\text{CO}_2$	verso 370	295 (calc.)	518	222 (calc.)	761
$B_{2g}$	10	6	5	5	7	$\nu_3(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	verso 1640	1664	1664	1647	1310
	11	10	6	6	8	rocking $\text{CO}_2$	575-525	545	545	317	761
$B_{2u}$	12	11	7	7	9	wagging $\text{CO}_2$	665	—	—	—	301

(\*) D. = F. DOUVILLÉ, C. DEVAL e J. LECOMTE (4); M. = H. MURATA e K. KAWAI (5); F. = J. FEJTA, K. NAKAMOTO e M. KOBAYASHI (7); S. = M.J. SCHMELZ, T. MIYAZAWA, S. MIZUSHIMA, T.J. LANE e J.V. QUAGLIANO (6); B. = G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (2).

(\*\*)  $\nu$  = vibrazione di valenza ( $s$  = simmetrica;  $a$  = asimmetrica);  $\delta$  = vibrazione di deformazione nel piano.

a) *Vibrazioni di valenza*

Si possono identificare nello ione ossalico libero cinque vibrazioni di valenza e precisamente una  $\nu(\text{C}-\text{C})$  ( $\nu_2$  nella nostra numerazione) e quattro  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ( $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{13}$ ,  $\nu_{14}$ ).

TABELLA II.  
CORRELAZIONI FRA LE CLASSI DEI GRUPPI DI SIMMETRIA  
AI QUALI PUO' APPARTENERE LO IONE OSSALICO.

$D_{2h}$	$D_{2d}$	$D_{2h}$	$D_2$	$D_{2h}$	$C_{2h}$
$A_g$ ——— $A_1$		$A_g$ ——— $A$		$A_g$ ——— $A_g$	
$A_u$ ——— $B_1$		$A_u$ ——— $A$		$A_u$ ——— $A_u$	
$B_{1g}$ ——— $A_1$		$B_{1g}$ ——— $B_1$		$B_{1g}$ ——— $B_g$	
$B_{2g}$ ——— $B_2$		$B_{2g}$ ——— $B_1$		$B_{2g}$ ——— $B_u$	
$B_{3g}$ ——— $E$		$B_{3g}$ ——— $B_2$		$B_{3g}$ ——— $A_g$	
$B_{4g}$ ——— $E$		$B_{4g}$ ——— $B_2$		$B_{4g}$ ——— $A_u$	
		$B_{3u}$ ——— $E$		$B_{3u}$ ——— $B_g$	
		$B_{4u}$ ——— $E$		$B_{4u}$ ——— $B_u$	

Non possono esistere alternative circa l'attribuzione della  $\nu(\text{C}-\text{C})$  e della  $\nu(\text{C}-\text{O})$  di classe  $A_2$  ( $\nu_1$ ) in quanto queste devono essere attive soltanto in Raman ed essere polarizzate nello ione libero. Lo spettro Raman, misurato da G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (<sup>2</sup>), presenta infatti tre righe polarizzate, a 1486  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$  e 449  $\text{cm}^{-1}$ , delle quali la prima è senz'altro attribuibile alla  $\nu(\text{C}-\text{O})$  e la seconda alla  $\nu(\text{C}-\text{C})$ . Nei primi lavori questa banda a 900  $\text{cm}^{-1}$  era stata assegnata alla deformazione  $(\text{O}-\text{C}-\text{O}) \nu_3$ , anch'essa di classe  $A_2$ , per l'analogia con l'attribuzione dell' $\text{N}_2\text{O}_4$ . Ma il valore della costante di forza in un campo di Urey-Bradley corrispondente ad una tale frequenza è decisamente troppo elevato per una deformazione, mentre si trova nel giusto intervallo di valori per una oscillazione di valenza  $\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2$ . La terza frequenza Raman polarizzata (449  $\text{cm}^{-1}$ ) deve dunque essere attribuita alla deformazione simmetrica  $(\text{O}-\text{C}-\text{O})$  di classe  $A_2$ .

Le due vibrazioni di valenza  $(\text{C}-\text{O}) \nu_8$  e  $\nu_{10}$  nella simmetria  $D_{2d}$  si fondono in un'unica vibrazione di classe E, doppiamente degenera, nella simmetria  $D_{2d}$  dello ione libero. Per questa vibrazione G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (<sup>2</sup>) hanno proposto la riga Raman a 1310  $\text{cm}^{-1}$  per la quale essi hanno osservato uno sdoppiamento di qualche numero d'onda nello spettro dei cristalli.

Le vibrazioni di classe E nel gruppo  $D_{2d}$  sono attive sia in ultravioletto che in Raman: in effetti gli stessi Autori hanno misurato una banda ad una frequenza corrispondente negli spettri ultravioletti degli ossalati in soluzione acquosa. Nella simmetria  $D_{2h}$  quest'unica vibrazione si scinde in due vibrazioni distinte,  $\nu_8$  di classe  $B_{2g}$  attiva in ultravioletto, e  $\nu_{10}$  di classe  $B_{2g}$  attiva in Raman.

Le frequenze di queste vibrazioni non dovrebbero essere quindi molto diverse tra loro né molto lontane dalla frequenza dello ione libero. È ragionevole allora attribuire alla vibrazione  $\nu_8$  la banda verso 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$  che si presenta sempre come intensa nello spettro ultrarosso degli ossalati cristallini.

La banda che viene misurata negli spettri stessi verso 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  deve quindi attribuirsi alla restante fondamentale  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ( $\nu_2$  di classe  $B_{1g}$ ).

Questa nostra attribuzione rappresenta un'inversione rispetto a quella di F. DOUVILLÉ et al. (4), H. MURATA e K. KAWAI (4), M.J. SCHMELZ et al. (5), J. FUJITA et al. (7), mentre è in accordo con quella di G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (2).

F. DOUVILLÉ et al. (4), M.J. SCHMELZ et al. (5), H. MURATA e K. KAWAI (4), attribuiscono alla  $\nu_{10}$  ( $B_{2g}$ ) la banda Raman verso 1640  $\text{cm}^{-1}$ , che le misure di G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (2) hanno dimostrato essere dovuta all'acqua: la  $\nu_{10}$  come si è detto sopra, va quindi cercata nell'intorno di 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

#### b) Vibrazioni di bassa frequenza

Nel paragrafo precedente, considerazioni sulla polarizzazione nello spettro Raman ci hanno portato ad accettare la riga a 450  $\text{cm}^{-1}$  per la vibrazione  $\nu_2$  di classe  $A_g$  di deformazione simmetrica (O—C—O).

La corrispondente deformazione antisimmetrica  $\nu_6$  di classe  $B_{1g}$  si deve trovare quindi a una frequenza non molto differente; per cui ci sembra giustificata l'attribuzione di G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (2) alla banda misurata verso 525  $\text{cm}^{-1}$  nell'ossalato potassico e da noi ritrovata come banda intensa negli spettri di tutti gli ossalati metallici studiati.

Come per le corrispondenti vibrazioni di valenza (C—O), le due vibrazioni  $\nu_9$  e  $\nu_{11}$  (rocking  $\text{CO}_2$ ) costituiscono un'unica vibrazione doppiamente degenerata nella simmetria  $D_{2d}$ . Ad esse si devono quindi attribuire la riga Raman che appare verso 770  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{11}$ ) e la forte banda ultrarossa che si misura a frequenza poco differente nei cristalli ( $\nu_9$ ). La frequenza di queste bande infatti, se è compatibile con una oscillazione di deformazione piana, è nettamente troppo elevata per oscillazioni di deformazione fuori del piano.

Queste ultime comprendono due oscillazioni wagging  $\text{CO}_2$ ,  $\nu_7$  di classe  $B_{2g}$  e  $\nu_{13}$  di classe  $B_{2g}$  ed una oscillazione torsionale intorno al legame C—C,  $\nu_4$  di classe  $A_g$ . Non esistono fino ad oggi dati sperimentali o calcolati su quest'ultima vibrazione, dato che essa è inattiva sia in Raman che in ultrarosso nello ione libero per le due simmetrie possibili  $D_{2g}$  e  $D_{2d}$ . Questa vibrazione è stata da noi osservata sperimentalmente e verrà discussa nel seguito di questo lavoro.

Per la vibrazione  $\nu_7$  di classe  $B_{2g}$  lo spettro Raman offre soltanto una riga di bassa frequenza verso 300  $\text{cm}^{-1}$  e l'attribuzione sembra inequivocabile. Si vedrà nel seguito che una forte banda ultrarossa si presenta regolarmente nello spettro dei cristalli intorno a 250  $\text{cm}^{-1}$ , per cui è probabile che essa debba essere attribuita alla corrispondente deformazione antisimmetrica  $\nu_{12}$ . Questa attribuzione risulta consistente con il fatto che nella simmetria  $D_{2d}$  dello ione libero in soluzione, le vibrazioni  $\nu_7$  e  $\nu_{12}$  formano un'unica oscillazione doppiamente degenerata di classe E.

Mentre l'attribuzione della  $\nu_2$  concorda con quella di F. DOUVILLÉ et al. (4), i nostri spettri ultrarossi di bassa frequenza confermano l'attribuzione di G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER (5) per lo ione libero e si discostano notevolmente da quelle degli altri Autori.

Occorre però tener presente che le situazioni dello ione ossalico in soluzione e nel cristallo non sono a stretto rigore confrontabili direttamente a causa del cambiamento di simmetria (rispettivamente  $D_{2d}$  e  $D_{2h}$ ). Inoltre è possibile che in certi casi i cristalli non siano veramente ionici, ma presentino dei legami parzialmente covalenti di tipo coordinativo (11). Si potrebbero avere in questo caso bande dovute a vibrazioni esterne allo ione ossalico, e anche le vibrazioni interne risulterebbero influenzate.

#### SPETTRI DI ASSORBIMENTO DI BASSA FREQUENZA DI OSSALATI SEMPLICI

Nella letteratura non vengono riportati studi degli spettri di assorbimento del lontano ultrarosso degli ossalati allo stato cristallino. D'altra parte non si conoscono che pochissimi spettri Raman di queste sostanze solide (1), ed anche questi risultati si presentano molto incompleti, particolarmente per quanto riguarda le basse frequenze.

Per identificare le frequenze dei modi di vibrazione prevedibili in questa regione abbiamo intrapreso lo studio di una serie di ossalati semplici e complessi nella regione 14-150  $\mu$ .

In questa parte vengono discussi i risultati relativi agli ossalati semplici di cationi mono, bi e trivalenti: i risultati delle nostre misure sono schematizzati in fig. 3, con un'indicazione approssimativa delle intensità.

Le condizioni sperimentali delle misure sono descritte alla fine del presente lavoro.

##### a) Ossalati di cationi monovalenti

Nella tabella III sono raccolte le frequenze da noi misurate negli spettri del lontano ultrarosso degli ossalati di sei cationi monovalenti.

L'analisi delle vibrazioni fondamentali svolta nella parte precedente ha mostrato che ci si possono aspettare nello spettro ultrarosso al di sotto di 600  $\text{cm}^{-1}$  due bande, riferibili rispettivamente alle oscillazioni  $\nu_4$  [deformazione (O—C—O) di classe  $B_{1u}$ ] e  $\nu_{12}$  (wagging di classe  $B_{2u}$ ). I nostri spettri risultano un poco più complessi del previsto. Nella zona di 500  $\text{cm}^{-1}$  si può però individuare una banda intensa presente in tutti gli ossalati con frequenza di poco variabile. A questa serie, in base alla precedente discussione, deve essere attribuita l'oscillazione  $\nu_6$  in accordo con l'attribuzione della riga Raman polarizzata verso 450  $\text{cm}^{-1}$  alla corrispondente oscillazione simmetrica  $\nu_3$  di classe  $A_g$ .

Una seconda serie di frequenze si ritrova nell'intorno di 250  $\text{cm}^{-1}$  nella regione prevista per la vibrazione  $\nu_{11}$ . Si tratta anche in questo caso di bande notevolmente intense.

Nell'intervallo di frequenze compreso tra queste due vibrazioni fondamentali si ritrovano generalmente negli spettri deboli bande o inflessioni di frequenza notevolmente variabile con il catione e pertanto difficilmente attribuibili. Può trattarsi di combinazioni, per quanto in qualche caso non sia da escludere che si tratti di

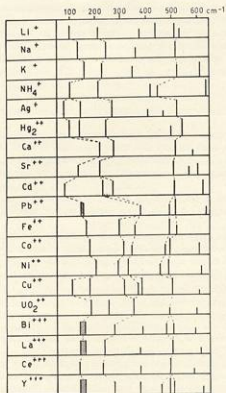


Fig. 3. - Rappresentazione schematica dello spettro ultrarosso degli ossalati semplici allo stato cristallino tra 70 cm<sup>-1</sup> e 650 cm<sup>-1</sup> (le altezze delle righe sono proporzionali all'intensità delle bande).

manifestazioni della vibrazione  $\nu_3$  attiva in Raman, divenuta debolmente attiva in ultrarosso per effetto del campo cristallino. Cadrebbero in questa regione anche eventuali manifestazioni di legami coordinativi metallo-ossigeno, da noi già messe in evidenza ad esempio in alcuni formati e acetati metallici (12).



TABELLA III.

SPETTRI DI ASSORBIMENTO DI BASSA FREQUENZA DI OSSALATI DI CATIONI MONOVALENTI.

Attribuzione	Litio	Sodio	Potassio	Ammonio	Argento	Mercurio (I)
torsione ( $\nu_4$ )	102	135	160	102	79 145	100 139
wagging ( $\nu_{12}$ )	216 (280)	245	~ 230	212	268 (410)	243
	377 441	363	348	420	(~ 470)	500
$\lambda(\text{O}-\overset{\text{C}}{\text{---}}\text{O})$ ( $\nu_4$ )	515	520	525	447	525	543
$\text{H}_2\text{O} \dagger$	535		614	638		

A frequenze più basse di quella della vibrazione  $\nu_{12}$  compare però nei nostri spettri un assorbimento intenso centrato intorno a  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Si potrebbe trattare di vibrazioni esterne del reticolo cristallino, ma l'intensità e la nettezza delle bande oltreché i valori relativamente elevati della frequenza, che si spinge a volte fino a  $160 \text{ cm}^{-1}$ , sono piuttosto favorevoli alla attribuzione ad una vibrazione interna fondamentale.

Tra le oscillazioni dello ione ossalico esiste infatti l'oscillazione torsionale  $\nu_4$  di classe  $A_g$ , per la quale si può prevedere una frequenza molto bassa, ma inattiva sia in ultrarosso che in Raman. Per giustificare teoricamente una eventuale attribuzione della banda misurata alla torsione, abbiamo studiato, sulla base dei dati roentgenografici della struttura cristallina, i possibili effetti della minore simmetria dello ione nel cristallo sull'attività delle vibrazioni dello ione libero.

La letteratura roentgenografica fornisce i dati strutturali completi sugli ossalati di argento <sup>(1)</sup>, ammonio <sup>(2)</sup>, potassio <sup>(3)</sup> e sodio <sup>(4)</sup>; nessun dato esiste invece circa la struttura dell'ossalato mercurioso, e solo dati parziali per quello di litio <sup>(5)</sup>.

Questi dati sono raccolti in Tabella IV. Nella Tabella figura anche la simmetria locale dello ione ossalico nella cella elementare e la corrispondente classe di simmetria della vibrazione torsionale  $\nu_4$  insieme all'attività di questa classe.

Risulta dalla Tabella che in tutti i casi studiati la torsione deve diventare attiva nello spettro ultrarosso, per cui è ragionevole che le si possa attribuire la banda da noi misurata.

Bisogna osservare che questa vibrazione appartiene alla classe B, del gruppo  $D_{2d}$  dello ione libero per cui dovrebbe essere attiva in Raman nello spettro dello ione ossalico acquoso. In effetti una riga Raman a  $175 \text{ cm}^{-1}$  è stata misurata da J. GUPTA <sup>(1)</sup> nello spettro dell'ossalato di potassio in soluzione satura per quanto in un lavoro successivo lo stesso Autore non la citi e la banda in questione non venga ritrovata nelle recenti misure di G.M. BERGEN e W.H. FLETCHER <sup>(2)</sup>.

In due casi poi (ossalato di argento e di mercurio) appaiono nella regione di più bassa frequenza due massimi ben distinti. Si potrebbe proporre un'interpreta-

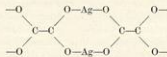
TABELLA IV.

STRUTTURA CRISTALLINA DEGLI OSSALATI DI CATIONI MONOVALENTI.

Ossalato	Gruppo spaziale	Numero di ioni per cella elementare	Simmetria locale (site)	Classe di simmetria della vibrazione torsionale ( $\nu_2$ )	Attività
Sodio . . . . .	$C_{2h}^d$	2	$C_1$	$A_u$	IR
Potassio . . . . .	$C_{2h}^d$	4	$C_2$	A	IR - R
Ammonio . . . . .	$D_{2h}^d$	2	$C_2$	A	IR - R
Argento . . . . .	$C_{2h}^d$	2	$C_1$	$A_u$	IR

zione degli sdoppiamenti fondata sui possibili accoppiamenti tra le vibrazioni torsionali dei vari ioni nella cella elementare. Tale interpretazione non sembra però giustificata in quanto lo studio della struttura cristallina porterebbe ad una molteplicità analoga anche per gli altri ossalati: inoltre dovrebbero verificarsi sdoppiamenti per tutte o alcune delle vibrazioni di più alta frequenza, ciò che non è verificato dall'esperienza.

In base alle misure roentgenografiche è stato stabilito che la struttura cristallina dell'ossalato di argento non è veramente ionica a causa dell'esistenza di catene di molecole:



con forti legami tra gli atomi di ossigeno e di argento secondo la lunghezza della catena <sup>(13)</sup> come nell'acido  $\beta$ -ossalico.

Questo potrebbe render possibile la comparsa eventuale di bande dovute a oscillazioni, Ag—O, le quali, date le masse in gioco e la scarsa forza dei legami, dovrebbero possedere una frequenza molto bassa.

Per quanto riguarda l'ossalato mercurioso si deve tenere presente l'esistenza di legami Hg—Hg che è stata riconosciuta da lungo tempo nelle molecole contenenti lo ione mercurioso  $Hg_2^{2+}$ .

In un recente studio sulle frequenze fondamentali di vibrazione del calomelano, A. HADNI et al. <sup>(14)</sup> hanno messo in evidenza una forte riga Raman a  $167\text{ cm}^{-1}$  attribuibile all'oscillazione totalsimmetrica di valenza Hg—Hg.

Anche nel nostro caso si può pensare che una delle componenti del doppietto di bassa frequenza sia da riferire a un'oscillazione di questo tipo, attiva nella simmetria cristallina, o ad una oscillazione di tipo metallo-ossigeno analoga a quella dell'ossalato d'argento. La mancanza di dati roentgenografici sulla struttura del composto non permette però una conclusione definitiva.

## b) Ossalati di cationi bivalenti

Le frequenze di assorbimento da noi misurate per i nove ossalati di cationi bivalenti studiati sono raccolte in Tabella V.

Si notano anche qui le due serie di bande intense che avevamo attribuito alle vibrazioni  $\nu_4$  e  $\nu_{12}$  negli ossalati di cationi monovalenti. L'attribuzione è quindi inequivocabile. Si deve solo notare che in alcuni casi appaiono complessità soprattutto nella zona dei  $300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{12}$ ) attribuibili probabilmente a legami coordinativi, ma che non è possibile discutere in dettaglio per mancanza dei dati cristallografici. Soltanto per gli ossalati di calcio e stronzio si posseggono infatti parziali dati cristallografici.

Anche la serie di più bassa frequenza da noi attribuita negli ossalati monovalenti alla vibrazione torsionale  $\nu_4$  si ritrova nei bivalenti nel medesimo intervallo.

Un caso particolare è rappresentato dall'ossalato rameico nel quale si sono potute misurare due bande ben distinte a 110 e  $180 \text{ cm}^{-1}$  analogamente a quanto si verificava negli ossalati di argento e di mercurio.

Probabilmente una delle due bande è anche in questo caso da riferire ad una oscillazione esterna allo ione ossalico. Una indicazione si potrebbe avere soltanto

TABELLA V.  
SPETTRI DI ASSORBIMENTO DI BASSA FREQUENZA DI OSSALATI DI CATIONI BIVALENTI.

Attribuzione	Calcio	Stronzio	Cadmio	Piombo	Ferro	Cobalto	Nichel	Rame	Uranile
torsione ( $\nu_4$ )	220	135	80	largo assorbimento (~150)	165	180	206	110 180	184
$\delta$ (O=U=O)									253
wagging ( $\nu_{11}$ )	274	220	230 272	381	296 357	312 ~345	285 330	316 ~369 384	351
$\delta$ (O—C—O) ( $\nu_4$ )	517	510	512	492 518	492 523	475 493	456 487	502	491
	589	571							
$\text{H}_2\text{O} \dagger$	675	605	625	638	?	610	617	611	598

da una conoscenza della struttura cristallina e delle distanze interatomiche del composto.

I legami Cu—O potrebbero in effetti avere un carattere parzialmente covalente, come si verifica nell'ossalato di argento.

Una manifestazione di legami coordinativi rame-ossigeno è stata da noi<sup>(12)</sup> recentemente messa in evidenza nell'acetato di rame idrato  $\text{Cu}_2[(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\nu = 374 \text{ cm}^{-1}$ ), per il quale i dati roentgenografici<sup>(13)</sup> mostrano una struttura particolare con unità strutturali di formula  $\text{Cu}_2[(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2$ , formate da due

atomi di rame debolmente legati tra loro e collegati da quattro ponti carbossilici. Deboli legami coordinativi sono stati da noi osservati<sup>(10)</sup> anche nel  $K[Cu(CN)_2]$  allo stato cristallino ( $\nu = 177 \text{ cm}^{-1}$ ). L'ordine di grandezza della frequenza nel caso dell'ossalato rameico indica quindi che il legame coordinativo è molto meno forte che nell'acetato di rame.

Nel caso dell'ossalato di uranile, la banda intensa che appare a  $253 \text{ cm}^{-1}$  è senza dubbio attribuibile alla deformazione angolare dello ione  $(O=U=O)^{++}$ , che è stata da noi<sup>(11)</sup> misurata a  $264 \text{ cm}^{-1}$  nell'acetato di uranile  $[(CH_3COO)_2]_2UO_2 \cdot 2 H_2O$ . Una frequenza di questo ordine ( $\nu = 210 \text{ cm}^{-1}$ ) è stata segnalata per questo ione in soluzione acquosa da G.K.T. CONN e C.K. WU<sup>(12)</sup>.

Questi Autori propongono per le due oscillazioni di valenza simmetrica e antisimmetrica  $U=O$  i valori  $860 \text{ cm}^{-1}$  e  $930 \text{ cm}^{-1}$ . Bisogna quindi senz'altro modificare l'attribuzione di F. DOUVILLÉ et al. (4) ed assegnare la banda intensa a  $711 \text{ cm}^{-1}$  dei loro spettri alla vibrazione  $\nu_9$ , riservando la coppia di bande intense a  $790$  e  $928 \text{ cm}^{-1}$  alle oscillazioni dello ione uranile.

Quasi tutti gli ossalati bivalenti mostrano un debole assorbimento verso  $600 \text{ cm}^{-1}$ , che si ritrovava anche negli spettri di qualcuno dei monovalenti.

F. DOUVILLÉ et al. (4) avevano già notato la presenza di questo assorbimento incerto e l'avevano tentativamente assegnato all'armonica  $2 \nu_7$ . Ma questa armonica risulterebbe di tipo *g* come la fondamentale e quindi attiva solo in Raman; l'effetto del campo cristallino potrebbe renderla attiva, ma non si spiega in questo caso l'assenza nello spettro ultrarosso delle fondamentali Raman attive.

Un'ipotesi suggestiva è che questa banda sia da mettere in relazione con l'acqua di idratazione in quanto essa risulta assente negli ossalati anidri (Li, Na, Ag, Hg).

c) *Ossalati di cationi trivalenti.*

Sono stati studiati gli ossalati di bismuto, lantanio, cerio e ittrio: le bande misurate sono raccolte nella Tabella VI.

TABELLA VI.  
SPETTRI DI ASSORBIMENTO DI BASSA FREQUENZA DI OSSALATI DI CATIONI TRIVALENTI.

Attribuzione	Bismuto	Lantanio	Cerio	Ittrio
torsione ( $\nu_2$ ) . . . . .	largo assorbimento ( $\sim 150$ )	largo assorbimento ( $\sim 150$ )	137	largo assorbimento ( $\sim 150$ )
wagging ( $\nu_{12}$ ) . . . . .	$\sim 275$	235	230	276
	386	375	377	376
$2(O-C-O)$ . . . . .	478			$\sim 460$
( $\nu_4$ ) . . . . .	507	502	494	492 $\sim 510$
$H_2O?$ . . . . .	592	614	588	622

Si ritrovano anche qui le serie già discusse nei paragrafi precedenti a proposito degli ossalati monovalenti e bivalenti. L'unica caratteristica degna di nota è che la banda attribuita alla torsione si presenta in questi composti sotto forma di larghissimo assorbimento che si estende da circa  $350 \text{ cm}^{-1}$  ad oltre  $70 \text{ cm}^{-1}$ , centrato a circa  $150 \text{ cm}^{-1}$ . La banda attribuita alla vibrazione  $\nu_{12}$  appare in ogni caso come un forte flesso misurabile con sicurezza. La larghezza della banda torsionale è probabilmente da attribuire a forti interazioni tra gli ioni vicini nel cristallo.

#### SPETTRI DI ASSORBIMENTO DI BASSA FREQUENZA DI OSSALATI COMPLESSI

Mentre nella parte precedente noi abbiamo ammesso una simmetria pseudo  $D_{2h}$  per il gruppo  $(\text{CO}_2-\text{CO}_2)$  negli ossalati semplici, la situazione è sostanzialmente differente negli ossalati complessi.

I primi Autori che hanno intrapreso lo studio degli spettri degli ossalati complessi hanno in generale considerato semplicemente l'abbassamento di simmetria del gruppo ossalico legato nello ione complesso, ciò che li ha condotti a volte a conclusioni erronee riguardo all'attività delle vibrazioni [J. GUPTA <sup>(1)</sup>, F. DOUVILLÉ et al. <sup>(2)</sup>].

Il modo corretto di affrontare il problema è invece di considerare lo ione complesso come un tutto, e di classificare le sue oscillazioni in base alla simmetria reale. Se infatti le frequenze delle vibrazioni del gruppo ossalico nei complessi possono in generale ritrovarsi a valori non molto diversi da quelli nei sali semplici, i loro caratteri di simmetria e di conseguenza le attività possono essere sostanzialmente modificati.

Una trattazione delle coordinate normali, con il calcolo di una parte delle vibrazioni fondamentali, è stata svolta da J. FUJITA et al. <sup>(22, 23)</sup> per ioni complessi con 1, 2 o 3 gruppi ossalici coordinati. Ma in prima approssimazione le vibrazioni dello ione complesso si possono ottenere considerando gli accoppiamenti delle oscillazioni dei gruppi ossalici rispetto agli elementi di simmetria del complesso stesso. Appariranno inoltre un certo numero di vibrazioni caratteristiche dello ione complesso, derivanti dalla scomparsa di traslazioni e rotazioni dei vari atomi e gruppi che lo costituiscono. In questo modo non si tiene però conto delle possibili interazioni tra le vibrazioni che possiedono gli stessi caratteri di simmetria.

Quando uno ione complesso contiene più gruppi coordinati uguali ogni oscillazione si moltiplica a causa delle possibili differenze di fase. La differenza di fase non può però essere qualsiasi, ma deve essere tale che le vibrazioni risultanti appartengano ad una delle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria del complesso. Nel caso di un complesso ossalico bicoordinato, la presenza di un asse  $C_2$  permette soltanto le differenze di fase  $\Delta \varphi = 0^\circ$  e  $\Delta \varphi = 180^\circ$  che corrispondono rispettivamente ad una oscillazione simmetrica e ad una antisimmetrica rispetto all'asse.

Per i complessi tricoordinati nei quali esiste un asse di simmetria ternario  $C_3$ , le differenze di fase possibili sono  $\Delta \varphi = 0^\circ, 120^\circ$  e  $240^\circ$ . Se  $\Delta \varphi$  è uguale a zero si ha una vibrazione simmetrica rispetto all'asse, mentre per  $\Delta \varphi = 120^\circ$  e  $240^\circ$  si hanno due vibrazioni non simmetriche equivalenti e pertanto corrispondenti ad un'unica vibrazione doppiamente degenera.

Se infine i gruppi ossalici coordinati sono quattro, può esistere un asse di simmetria quaternario  $C_4$ , e le differenze di fase possibili sono  $\Delta \rho = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ . Per una vibrazione di tipo  $g$  nello ione isolato, l'accoppiamento porta a due oscillazioni semplici di tipo  $g$ , per  $\Delta \rho = 0^\circ$  e  $\Delta \rho = 180^\circ$ , e ad una oscillazione doppiamente degenera di tipo  $E_u$  per  $\Delta \rho = 90^\circ$  e  $\Delta \rho = -90^\circ (270^\circ)$ . Una vibrazione di tipo  $u$  nello ione libero darà invece due vibrazioni di tipo  $u$  per  $\Delta \rho = 0^\circ$  e  $\Delta \rho = 180^\circ$ , ed una doppiamente degenera di tipo  $E_g$  per  $\Delta \rho = \pm 90^\circ$ .

Nella vasta gamma dei complessi ossalici noti, abbiamo dunque scelto un complesso bicoordinato  $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2 H_2O$ , alcuni complessi tricoordinati  $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ ,  $K_3[Ru(C_2O_4)_3]$ ,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ , due complessi bicoordinati di struttura speciale  $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2]$  e  $K_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]$ , ed un complesso tetraordinato  $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4]$ .

In base alle considerazioni precedenti si rende necessario discutere separatamente i differenti casi. Le preparazioni dei complessi citati sono date nella parte sperimentale.

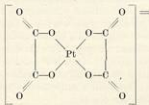
a)  $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2 H_2O$

Il platooossalato di potassio si può ottenere in due varietà, gialla e violetta. L'isomeria messa in evidenza da SÖDERBAUM (24) non aveva potuto essere spiegata completamente nonostante i lavori di WERNER (25), BLONDEL (26) e M. VEZÈS (27). Solo recentemente K. KROGMANN e R. MOTTE (28), in base a ricerche roentgenografiche, hanno potuto dimostrare che essa consiste in una piccola differenza di composizione. Nel sale giallo, di formula  $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2 H_2O$  gli ioni complessi sono isolati in un cristallo monoclino con due molecole per cella elementare, con distanze Pt—Pt di 7,7 Å, mentre la varietà violetta, di formula  $K_{1,8}H_{0,2}[Pt_{0,8}Pt_{0,2}(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  cristallizza nel triclino con 4 molecole per cella elementare, ma possiede una pseudocella contenente una sola molecola. Questo fa sì che gli atomi di platino si trovino a piccola distanza in una direzione, per cui i piani degli ioni complessi si legano tra loro.

In effetti negli spettri di F. DOUVILLÉ et al. (4) si nota un innalzamento generale delle frequenze nella varietà gialla rispetto alla varietà violetta. Il numero delle bande resta però invariato. Il più basso valore delle frequenze nella varietà violetta si accorda con la realtà strutturale di un'interazione tra ioni complessi adiacenti nel cristallo.

Ci è sembrato pertanto opportuno studiare la varietà gialla, nella quale la situazione dello ione complesso nel cristallo è decisamente più semplice.

La struttura dello ione complesso isolato

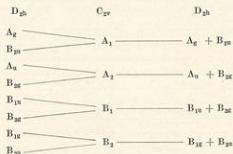


è piana come in tutti i complessi del platino e possiede una simmetria  $D_{2h}$ . Le 33 vibrazioni si suddividono tra le classi di simmetria del gruppo nella maniera seguente:

$$\Gamma = 6 A_g + 3 A_u + 5 B_{1g} + 3 B_{1u} + 2 B_{2g} + 6 B_{2u} + 2 B_{3g} + 6 B_{3u}$$

Il numero delle vibrazioni attive in ultrarosso è 15 ( $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$ ).

Per poter distinguere le vibrazioni interne dei gruppi ossalici da quelle proprie dello ione complesso le abbiamo trattate separatamente ottenendo le prime dalle trasformazioni dei caratteri di simmetria delle 24 oscillazioni dei due gruppi ossalici nella simmetria dello ione complesso secondo lo schema seguente:



A queste vibrazioni si aggiungono 9 oscillazioni proprie dello ione complesso derivanti dalla scomparsa di sei traslazioni e di tre rotazioni dei gruppi ossalici e dell'atomo di platino che lo compongono.

I risultati di questa analisi sono i seguenti:

Vibrazioni dei gruppi ossalici	Vibrazioni proprie dello ione complesso
$5 A_g + 2 A_u + 4 B_{1g} + B_{1u} +$ $+ B_{2g} + 4 B_{2u} + 2 B_{3g} + 5 B_{3u}$	$A_g + A_u + B_{1g} + 2 B_{1u} + B_{2g} +$ $+ 2 B_{2u} + B_{3g}$

Contrariamente quindi a quanto un'analisi superficiale potrebbe indicare, sono attive in ultrarosso soltanto dieci vibrazioni del gruppo ossalico. Le vibrazioni inattive sono la vibrazione  $\nu_4$  di classe  $A_u$  e la vibrazione  $\nu_7$  di classe  $B_{2g}$  nello ione libero.

Le cinque vibrazioni caratteristiche del complesso attive in ultrarosso si possono suddividere in due vibrazioni di valenza  $Pl-0$  ( $B_{2g}$  e  $B_{2u}$ ) derivanti rispettivamente da una rotazione ed una traslazione; una deformazione piana ( $B_{1u}$ ) derivante da una traslazione; due deformazioni fuori dal piano ( $2 B_{1g}$ ) derivanti anch'esse rispettivamente da una traslazione e una rotazione.

Il trattamento delle coordinate normali, sviluppato da J. FUJITA, A.E. MARTELL e K. NAKAMOTO<sup>(12)</sup> per questo composto, limitatamente però alle oscillazioni piane (classi  $B_{2g}$  e  $B_{2u}$ ), indica l'esistenza di notevoli mescolamenti. Nella Tabella VII sono riportati i dati di questi Autori, completati dalle nostre misure

TABELLA VII.  
SPETTRO DI ASSORBIMENTO ULTRAROSSO E ATTRIBUZIONI  
DEL  $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2 H_2O$  (varietà gialla).

FUJITA et al. (12)	questo lavoro	Attribuzioni
1769		$\nu(C-O)$
1674		$\nu(C-O)$
1388		$\nu(C-O) + \nu(C-C)$
1236		$\nu(C-O)$
900		$\nu(C-O) + \nu(Pt-O) + \delta(O=C-O)$
830-825		$\delta(O=C-O) + \nu(Pt-O)$
575-559	569 d	$\nu(Pt-O)$
469	500 m 477 m	deform. anello $+ \delta(O=C-O) + \nu(Pt-O)$
465	410 m	$\nu(Pt-O)$
370	322 f	$\delta(O=C-O)$
	206 m	deformazione anello
	170 m (?) 110 m (?) 85 d (?)	deformazione fuori del piano
65 (calcolata)		$\delta(O-Pt-O)$

nel lontano ultrarosso. Le dodici oscillazioni piane previste come attive in ultrarosso si ritrovano tutte negli spettri ad eccezione della deformazione  $\delta(O-Pt-O)$  calcolata a  $65 \text{ cm}^{-1}$ , che esce dal nostro campo di misura. Tuttavia alla fine dei nostri spettri (circa  $70 \text{ cm}^{-1}$ ) noi rileviamo un aumento di assorbimento che può corrispondere all'inizio di una banda centrata a più bassa frequenza. I massimi secondari mal definiti che abbiamo potuto rilevare sull'ala di bassa frequenza della banda larga centrata a  $206 \text{ cm}^{-1}$  corrispondono probabilmente alle tre oscillazioni di deformazione fuori del piano attive in ultrarosso.

b)  $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2 (3) H_2O$

Lo ione complesso  $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$  possiede una simmetria  $D_{2h}$  se si ammette che i due ossigeni dell'uranile si trovino in posizioni simmetriche rispetto al piano



degli ioni ossalici. In queste condizioni le 39 vibrazioni fondamentali dello ione complesso si suddividono come segue:

$$\Gamma = 7 A_g + 3 A_u + 5 B_{1g} + 4 B_{2g} + 3 B_{3g} + 7 B_{1u} + 3 B_{2u} + 7 B_{3u}$$

Le sei vibrazioni supplementari rispetto a quelle dello ione  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  si ricavano considerando le rotazioni e le traslazioni dei due atomi di ossigeno rispetto al resto dello ione complesso. Ne risultano due oscillazioni di valenza  $\text{U}=\text{O}$  ( $A_g$  e  $B_{1u}$ ), due oscillazioni di deformazione  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  secondo piani perpendicolari e antisimmetriche rispetto al centro ( $B_{2g}$  e  $B_{2u}$ ) e due oscillazioni analoghe ma simmetriche rispetto al centro ( $B_{3g}$  e  $B_{3u}$ ).

È agevole constatare che  $\Gamma_{\text{totale}} = \Gamma[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \Gamma\text{UO}_2$ . Ne risulta che si devono trovare negli spettri ultrarossi tre bande di assorbimento in più rispetto allo ione  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ .

La Tabella VIII riporta le frequenze sperimentali. I dati nel vicino ultrarosso sono di F. DOUVILLÉ et al. (4): si sono trascurate le frequenze superiori a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , in quanto questi Autori indicano che a causa della debole dispersione dei loro spettrometri in questa regione i valori sono dati soltanto a titolo indicativo.

TABELLA VIII.  
SPETTRO DI ASSORBIMENTO ULTRAROSSO E ATTRIBUZIONI  
DELL'OSSALATO COMPLESSO  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .

F. DOUVILLÉ et al. (4)	questo lavoro	Attribuzioni
1365 f		$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$
1234 m		$\nu(\text{C}-\text{O})$
920 m		$\nu(\text{U}=\text{O})$
832 m		$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{U}-\text{O}) + 3(\text{O}=\text{C}-\text{O})$
775 f		$3(\text{O}=\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{U}-\text{O})$
	626 d	$\nu(\text{U}-\text{O})$
	603 d	
	502 f	deform. anello $+ 3(\text{O}=\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{U}-\text{O})$
	490 f	$\nu(\text{U}-\text{O})$
	448 m	
	386 d	$3(\text{O}=\text{C}-\text{O})$
	260 f	
	215 f	deform. $\text{O}=\text{U}=\text{O}$
	120 m	deformazione anello

Le attribuzioni sono basate su quelle del platossalato di potassio (vd. paragrafo precedente), rispetto al quale compaiono in più negli spettri una banda attribuibile all'oscillazione di valenza antisimmetrica  $\nu(\text{U}=\text{O})$  ( $920 \text{ cm}^{-1}$ ) e due bande attribuibili alle deformazioni angolari  $3(\text{O}=\text{U}=\text{O})$  ( $260 \text{ cm}^{-1}$  e  $215 \text{ cm}^{-1}$ ), come previsto.

Le oscillazioni di valenza  $\nu(\text{U}-\text{O})$  posseggono frequenze superiori alle corrispondenti  $\nu(\text{Pt}-\text{O})$ , indicando una maggiore forza dei legami coordinativi. Il forte

potere complessante del gruppo uranilico per il carbossile è stato già messo in evidenza nelle soluzioni acquose da L. SACCONI e G. GIANNONI<sup>(29)</sup>, e confermato dalle nostre ricerche precedenti sugli spettri nel lontano ultrarosso dell'acetato di uranile cristallino<sup>(13)</sup>.

c)  $K_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$

La struttura di questo complesso si può ritenere analoga a quella dell'uranilossalato di ammonio, qualora si considerino i due gruppi ossidrilici come puntiformi. La suddivisione delle oscillazioni tra le varie classi di simmetria e di conseguenza l'attività delle stesse restano immutate.

Lo spettro nel vicino ultrarosso, misurato da F. DOUVILLÉ et al.<sup>(4)</sup>, mostra, come nel platossilato di potassio, quattro bande tra 1400  $cm^{-1}$  e 800  $cm^{-1}$ , per le quali l'attribuzione è inequivocabile.

I nostri spettri nel lontano ultrarosso si mostrano piuttosto poveri di bande. La banda debole a 648  $cm^{-1}$ , la banda intensa a 529  $cm^{-1}$  e la banda di media intensità a 403  $cm^{-1}$  corrispondono senz'altro alle tre vibrazioni di valenza  $Ti-O$  prevedibili. Si ritrovano inoltre due bande medie a 477  $cm^{-1}$  e 313  $cm^{-1}$  corrispondenti alle bande a 469  $cm^{-1}$  e 322  $cm^{-1}$  del platossilato di potassio e pertanto attribuibili in maniera analoga.

Al di sotto di 300  $cm^{-1}$ , nella zona delle oscillazioni di deformazione, non si possono mettere in evidenza massimi di assorbimento definiti. È probabile che le cinque oscillazioni di deformazione prevedibili attive in ultrarosso non possano venir risolte anche a causa della perturbazione senz'altro prodotta dalla presenza degli atomi di idrogeno, che noi abbiamo trascurato nella trattazione approssimata della simmetria dello ione.

Bisogna notare che la configurazione da noi considerata in quanto precede è una configurazione trans, ma che in linea di principio si potrebbe prevedere per questo complesso anche una configurazione cis. In quest'ultimo caso però, venendo a mancare il centro di simmetria, non sarebbe più valida la regola dell'alternanza tra le attività Raman e ultrarossa, e si dovrebbe trovare un numero molto mag-

TABELLA IX.  
SPETTRO DI ASSORBIMENTO ULTRAROSSO E ATTRIBUZIONI  
DELL'OSSALATO COMPLESSO  $K_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ .

F. DOUVILLÉ et al. (4)	questo lavoro	Attribuzioni
1329 f		$\nu(C-O) + \nu(C-C)$
1205 f		$\nu(C-O)$
894 m		$\nu(C-O) + \nu(Ti-O) + 3(O=C-O)$
803 f		$3(O=C-O) + \nu(Ti-O)$
	648 d	$\nu(Ti-O)$
	529 f	$\nu(Ti-O)$
	477 m	deform. anello + $\nu(Ti-O) + 3(O=C-O)$
	403 m	$\nu(Ti-O)$
	313 m	$3(O=C-O)$

giore di fondamentali attive nello spettro ultrarosso (30). La carenza di bande nello spettro ultrarosso è dunque un'evidente prova della struttura trans per il complesso in esame.

Le nostre frequenze sperimentali e quelle di F. DOUVILLÉ et al. (4) sono raccolte in Tabella IX, con l'attribuzione fatta in base alla discussione precedente.

d) *Ossalati complessi tricoordinati*

Abbiamo preso in esame tre ossalati complessi tricoordinati e precisamente:  $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$ ,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$  e  $K_3[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$ .

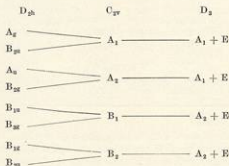
In questi complessi i tre gruppi ossalici sono disposti in modo da dare una simmetria totale  $D_3$ : gli atomi di ossigeno legati direttamente al metallo si trovano ai vertici di un ottaedro probabilmente distorto.

Le 51 vibrazioni fondamentali di ioni di questo tipo si suddividono nella maniera seguente:

$$\Gamma = 9 A_1 + 8 A_2 + 17 E$$

soltanto le vibrazioni di classe  $A_2$  e E sono attive in ultrarosso.

Di queste oscillazioni, 36 appartengono ai gruppi ossalici e 15 allo ione complesso. Le vibrazioni dello ione ossalico libero di simmetria  $D_{2h}$  si trasformano nella nuova simmetria  $D_3$  dello ione complesso (per abbassamento a  $C_{2v}$  della simmetria di un singolo gruppo ossalico nel complesso ed accoppiamento tra le oscillazioni dei tre gruppi nella simmetria  $D_3$ ) nella maniera seguente:



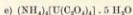
Tutte le vibrazioni dello ione ossalico libero danno quindi origine almeno ad una vibrazione di classe E nel complesso attiva in ultrarosso. In più si devono ritrovare negli spettri otto vibrazioni attive caratteristiche del complesso in quanto le 15 oscillazioni previste si suddividono in:  $2 A_1 + 3 A_2 + 5 E$ . In particolare si avranno 4 oscillazioni di valenza metallo-ossigeno e cioè una  $A_1$ , una  $A_2$  e 2 E. Soltanto tre saranno attive in ultrarosso.

Nella Tabella X viene riportato lo spettro di assorbimento di questi complessi, misurato da M.J. SCHMELTZ et al. (\*) (Fe e Al), da H. MURATA et al. (21) (Al), e da F. DOUVILLÉ et al. (\*) (Ru) nel vicino ultrarosso e da noi nel lontano: l'ultima colonna riporta le nostre attribuzioni.

Nonostante la maggiore complessità degli spettri, che si accorda con le previsioni, si possono distinguere anche in questo caso negli spettri differenti regioni di assorbimento che si possono in prima approssimazione attribuire ai diversi tipi di oscillazione dello ione complesso. Uno studio di questo genere non permette evidentemente una assegnazione più precisa, né una determinazione dei gradi di mescolamento delle differenti oscillazioni. Un tentativo di questo genere è stato fatto da J. FUJITA et al. (22) limitatamente ad alcune oscillazioni per il  $K_2[Cr(C_2O_4)_2]$ .

TABELLA X  
SPETTRO DI ASSORBIMENTO ULTRAROSSO  
DI OSSALATI COMPLESSI TRICOORDINATI DI Fe, (III), Ru (III) E Al.

Alluminio			Ferro		Rutenio		Attribuzioni
M.J. SCHMELTZ et al. (*)	H. MURATA e K. KAWAI (*)	questo lavoro	M.J. SCHMELTZ et al. (*)	questo lavoro	F. DOUVILLÉ et al. (*)	questo lavoro	
1725 ff	1724 f		1710 ff				v (C=O)
1695 ff	1658 f		1680 ff				
1490 ff	1496 f		1390 ff		1350 f		v (C—O); v (C—C)
1290 f	1305 f		1265 m				
1208 f			1248 m		1240 m		
906 m	908 f		890 m		896 f		
820 m			802 f		803 f		§ (O=C—O)
800 m	805 f		785 m				
		615 m			666 d		
577 f		585 f	574 d	584 m	547 m	538 f	
478 f		495 f	528 f	533 f		478 f	v (M—O)
		478 f					
434 m		430 m	493 f	502 f			
				342 ff			
		192 m		115 m			
						378 m 324 m 210 m	deformazioni dello ione complesso

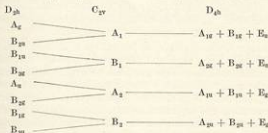


Questo complesso è stato scelto come esempio di complesso tetracoordinato. Esistono diverse strutture possibili per lo ione, ma agli effetti della nostra trattazione è solo interessante sapere se ed in quale misura si attivano le vibrazioni dello ione libero. A questo scopo ci siamo limitati a trattare la struttura che possiede il maggior numero di elementi di simmetria ammettendo che i quattro gruppi ossalici siano disposti secondo i quattro vertici di un cubo con gli assi C—C paralleli all'asse quaternario di questo. La simmetria dello ione complesso che così si ottiene è  $D_{2h}$ . Con questo non si vuole avanzare nessuna ipotesi circa la struttura reale dello ione, che resta tuttora indeterminata; tuttavia si ottengono così, come vedremo, le informazioni desiderate circa l'attività delle vibrazioni.

Le sessantanove vibrazioni fondamentali dello ione  $[U(C_2O_4)_3]^{-4}$  si suddividono nella maniera seguente tra le classi di simmetria del gruppo  $D_{3h}$ :

$$\Gamma = 6 A_{1g} + 3 A_{1u} + 2 A_{2g} + 6 A_{2u} + 6 E_{1g} + 3 E_{1u} + 3 E_{2g} + 6 E_{2u} + 8 E_g + 9 E_u.$$

Le vibrazioni dei gruppi ossalici passando dalla simmetria  $D_{3h}$  dello ione libero alla simmetria  $C_{2v}$  di un singolo gruppo nello ione complesso ed accoppiandosi con le corrispondenti oscillazioni degli altri gruppi, danno origine in ogni caso ad almeno una vibrazione  $E_g$  o  $E_u$  attiva in ultrarosso, secondo lo schema seguente:



Oltre alle 18 vibrazioni dei gruppi ossalici esisteranno 21 vibrazioni caratteristiche dello ione complesso, e cioè:

$$A_{1g} + 2 A_{1u} + 2 A_{2g} + B_{2g} + 2 B_{1u} + B_{2u} + 2 E_{2g} + 3 E_g + 2 E_u.$$

Tutte le vibrazioni del gruppo ossalico dovranno dunque comparire con almeno una componente nello spettro ultrarosso del complesso, anche in questo caso ipotetico di massima simmetria.

Nella Tabella XI sono riportate le attribuzioni probabili delle frequenze sperimentali misurate da F. DOUVILLÉ et al. (4) nel vicino ultrarosso e da noi nel lontano (senza tener conto delle interazioni tra vibrazioni).

TABELLA XI.  
SPETTRO DI ASSORBIMENTO ULTRAROSSO E ATTRIBUZIONI  
DELL'ossalato complesso  $(NH_4)_2[U(C_2O_4)_3] \cdot 5 H_2O$ .

F. DOUVILLÉ et al. (4)	questo lavoro	Attribuzioni
1625 f		$\nu(C-O)$
1404 f		$\nu(C-O)$ ; $\nu(C-C)$
1323 d		
903 f		$\delta(O-C-O)$
794 f		
670 m	635 d	
	597 d	
	492 f	
	476 m	$\nu(U-O)$
	457 m	
	438 m	
	376 m	
	$\sim 220 \pm 20$ (larga)	deform. dello ione complesso

CONCLUSIONE

Il nostro studio degli spettri di assorbimento nell'ultravioletto lontano di una trentina di ossalati semplici e complessi allo stato cristallino, completando i risultati ottenuti da altri Autori nel vicino ultravioletto, ci permette di trarre le conclusioni seguenti.

Tutti gli ossalati semplici possiedono sei regioni principali di assorbimento, corrispondenti alle cinque vibrazioni fondamentali attive dello ione libero, considerato dotato di una simmetria  $D_{2h}$ , più la vibrazione torsionale di classe  $A_g$ , inattiva nello ione libero, ma resa attiva dall'effetto del campo cristallino. Questa vibrazione non era mai stata misurata fino ad oggi.

La variazione del peso atomico del metallo e le differenze dello stato di idratazione degli ossalati non sembrano produrre spostamenti sistematici nella posizione delle bande. Abbiamo potuto attribuire ad ognuna delle frequenze principali osservate nello spettro ultravioletto e Raman un modo di vibrazione definito dello ione ossalico, discutendo le attribuzioni degli Autori precedenti. Si può concludere da questa trattazione che negli ossalati semplici cristallini lo ione ossalico si comporta sensibilmente come piano, con un centro di simmetria, nonostante le differenze simmetriche possibili rivelate dalle misure dei raggi X.

Negli ossalati complessi gli spettri mostrano un numero maggiore di fondamentali del gruppo ossalico rispetto agli ossalati semplici a causa della diminuzione di simmetria del gruppo stesso, ed inoltre un certo numero di vibrazioni proprie dello ione complesso. Queste vibrazioni sono state studiate in dettaglio per ogni tipo di simmetria dello ione in vista di una attribuzione delle frequenze sperimentali.

Lo spettro ultravioletto riflette le modificazioni strutturali dello ione complesso (come risulta dal confronto tra gli spettri delle due varietà gialla e violetta dei platoossalati) e permette di distinguere le strutture *cis* e *trans* quando queste sono possibili ( $K_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]$ ).

PREPARAZIONI E TECNICA Sperimentale

a) Preparazione dei composti

Tutti gli ossalati semplici sono stati precipitati da soluzioni acquose di un sale solubile del catione e di acido ossalico od ossalato potassico, secondo i metodi classici descritti nella letteratura (22, 23). I prodotti ottenuti sono stati purificati per cristallizzazione.

*Ossalato di litio*  $Li_2C_2O_4$ . Anidro. Cristallizza in aghi prismatici incolori. Sistema ortorombico con 4 molecole per cella elementare (17).

• *di sodio*  $Na_2C_2O_4$ . Anidro. Gruppo spaziale  $P2_1/a$ , con due molecole per cella elementare. Lo ione ossalico è planare (18).

• *di potassio*  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ . Monocino prismatico. Gruppo spaziale  $C_{2h}^2$ , con 4 molecole per cella elementare. Lo ione ossalico è planare (19).

*Ossalato di ammonio*  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Rombico bisfenoidale. Gruppo spaziale  $D_2^7$  con 2 molecole per cella. Lo ione ossalico non ha configurazione piana, in quanto i due piani  $\text{CO}_2$  sono ruotati di  $28^\circ$  l'uno rispetto all'altro (simmetria  $D_2$ ) (14).

- *di argento*  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Anidro. Monoclinico. Gruppo spaziale  $C_2^2$  con 2 molecole per cella elementare. Gli atomi di carbonio sono lievemente fuori del piano da parti opposte (simmetria  $C_{2h}$ ) (15). L'ossalato d'argento è sensibile alla luce per cui si richiedono precauzioni particolari.
- *di mercurio* (I)  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Non esistono dati nella letteratura né sull'idratazione né sulla struttura cristallina, ma è fotosensibile come il sale d'argento corrispondente.
- *di calcio*  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ . Tetragonale. Gruppo spaziale  $C_4^2$  (14).
- *di stronzio*  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ . Cristallizza come l'analogo sale di calcio (14).
- *di cadmio*  $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Non è nota la struttura.
- *di piombo*  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . Anidro. Non è nota la struttura.
- *di ferro* (II)  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Giallo. Non è nota la struttura.
- *di cobalto*  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Rosa. Non è nota la struttura.
- *di nichel*  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Verde. Non è nota la struttura.
- *di rame* (II)  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Verde. Non è nota la struttura.
- *di uranile*  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Giallo. Non è nota la struttura.
- *di ittrio*  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Monoclinico.
- *di cerio*  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . Probabilmente cristallizza con 10 molecole d'acqua. Monoclinico.
- *di lantanio*  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Monoclinico.
- *di bismuto*  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Non è nota la struttura. La preparazione deve essere condotta con cura, data la possibilità di formazione di complessi.

Il *platoossalato di potassio*  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , varietà gialla, è stato ottenuto per aggiunta di ossalato di potassio ad una soluzione concentrata di  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , e successivo raffreddamento, secondo il metodo proposto da M. VEZÈS (17). Monoclinico prismatico (18).

L'*uranilossalato di ammonio*  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 (3) \text{H}_2\text{O}$  è stato ottenuto dalla miscela delle quantità stechiometriche dei sali semplici in soluzione per successiva evaporazione. Rombico (19).

Il *titanilossalato di potassio*  $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  è stato ottenuto per saturazione di una soluzione acquosa concentrata di ossalato acido di potassio con idrossido di titanio precipitato di fresco e successiva evaporazione della soluzione. Triclinico (17).

L'*alluminioossalato di potassio*  $\text{K}_2[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , è stato ottenuto da una soluzione acquosa dei componenti in quantità stechiometriche, secondo il metodo proposto da G. WYROUBOFF (20). Monoclinico prismatico.

Il *ferriossalato di ammonio*  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , è stato ottenuto per gestione dell'ossalato di ammonio con idrossido ferriico di recente preparazione. Monoclinico prismatico (20).

Il *rutenossalato di potassio*  $K_2[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$ , è stato ottenuto secondo il metodo proposto da R. CHARONNAT<sup>(40)</sup> da cloruro di potassio, cloruro di rutenio  $RuCl_3$  e ossalato di potassio in soluzione acquosa. Monocline prismatico.

L'*uranossalato di ammonio*  $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_3] \cdot 5 H_2O$ , è stato ottenuto sotto forma di cristalli verdi da ossalato di uranio (IV) e ossalato di ammonio in soluzione per successiva evaporazione. Monocline prismatico.

b) *Tecnica spettroscopica*

Gli spettri sono stati misurati tra 15 e 150 micron mediante differenti spettrometri.

Per la regione tra 15 e 30  $\mu$  si è usato un Perkin Elmer mod. 21, con prisma di bromuro di cesio. Per la regione tra 30 e 50  $\mu$  un Perkin Elmer mod. 12c con prisma di ioduro di cesio. Al di là di questo limite abbiamo utilizzato uno spettrometro a reticolo *échelette* con 8 righe per millimetro che ci permette di studiare la regione dell'ultrarosso lontano tra 40 e 150  $\mu$  circa. L'apparecchio, da noi descritto in un lavoro precedente<sup>(41)</sup>, è stato realizzato presso questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. di Genova, ed è specialmente concepito per lo studio delle sostanze in fase condensata con una risoluzione, nella regione studiata, dell'ordine di 2  $cm^{-1}$ . Per i dettagli costruttivi e le caratteristiche dello spettrometro si rimanda alla Nota originale.

Per la preparazione dei campioni abbiamo impiegato il metodo delle pastiglie, utilizzando come prodotto disperdente, a seconda della regione, una polvere di KBr (15-30  $\mu$ ) o una polvere di polietilene (30-150  $\mu$ )<sup>(42)</sup>.

Ringraziamo vivamente il Prof. G.B. BOSINO per il costante interessamento allo sviluppo di queste ricerche e per le discussioni sui loro risultati.

Genova - Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R. - 15 maggio 1964.



BIBLIOGRAFIA

- (<sup>1</sup>) J. GUPTA, *Indian J. Physics*, **10**, 199 (1936); *ibid.*, **10**, 465 (1936); *ibid.*, **11**, 231 (1937).  
(<sup>2</sup>) J.T. EDSELL, *J. Chem. Phys.*, **5**, 568 (1937).  
(<sup>3</sup>) G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER, *Spectr. Acta*, **19**, 1343 (1963).  
(<sup>4</sup>) F. DOUVILLÉ, C. DUVAL e J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, **9**, 548 (1942).  
(<sup>5</sup>) M.J. SCHMELZ, T. MIYAZAWA, S. MIYOSHIMA, T.J. LANE e J.V. QUAGLIANO, *Spectr. Acta*, **9**, 51 (1957).  
(<sup>6</sup>) H. MURATA e K. KAWAI, *J. Chem. Phys.*, **25**, 589 (1956).  
(<sup>7</sup>) J. FUJITA, K. NAKAMOTO e M. KOBAYASHI, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1014 (1957).  
(<sup>8</sup>) G.R.B.M. SUTHERLAND, *Proc. Royal Soc. A*, **141**, 342 (1933).  
(<sup>9</sup>) G.M. BEGUN e W.H. FLETCHER, *J. Mol. Spectr.*, **4**, 388 (1960).  
(<sup>10</sup>) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, New York, **2**, (1945).  
(<sup>11</sup>) K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley Ed., New York (1963).  
(<sup>12</sup>) V. LORENZELLI e F. GESMUNDO, *Rend. Accad. Lincei*, **36**, 485 (1964).  
(<sup>13</sup>) R.L. GRIFFITH, *J. Chem. Phys.*, **11**, 499 (1943).  
(<sup>14</sup>) J.F. WOOD, *Proc. Univ. Durham Phil. Soc.*, **7**, 115 (1926).  
(<sup>15</sup>) S.B. HENDRICKS, *Z. Kryst.*, **91**, 48 (1935); C. GOTTFRIED e F. SCHLOSBERGER, *Strukturberichte*, Bd. 2, 1933-1935, ed anche Erg. Bd. 3 del *Z. Kryst.*, p. 675.  
(<sup>16</sup>) G.A. JEFFREY e G.S. PARRY, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5283 (1954).  
(<sup>17</sup>) K. BECKER e W. JANCKE, *Z. phys. Chem.*, **99**, 262 (1921).  
(<sup>18</sup>) A. HADNI, C. HENRY, J.P. MATHIEU e H. POULET, *Comptes rendus*, **252**, 1585 (1961).  
(<sup>19</sup>) J.N. VAN NIEKERK e F.R.L. SCHOENING, *Acta Cryst.*, **6**, 227 (1953).  
(<sup>20</sup>) V. LORENZELLI e F. GESMUNDO, *Rend. Accad. Lincei*, **35**, 524 (1963).  
(<sup>21</sup>) G.K.T. CONN e C.K. WU, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 1483 (1938).  
(<sup>22</sup>) J. FUJITA, A.E. MARTELL e K. NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.*, **36**, 324 (1962).  
(<sup>23</sup>) J. FUJITA, A.E. MARTELL e K. NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.*, **36**, 331 (1962).  
(<sup>24</sup>) SODERBAUM, *Ber.*, **21**, 567 (1888).  
(<sup>25</sup>) WERNER, *Z. anorg. Chem.*, **12**, 52 (1896).  
(<sup>26</sup>) BLONDEL, *Ann. Chim. Phys.*, **2**, 127 (1905).  
(<sup>27</sup>) M. VEZÈS, *Bull. Soc. Chim.*, **19**, 873 (1898).  
(<sup>28</sup>) K. KROGMANN e E. MOTTE, 6° Congresso Internazionale Unione Internazionale di Cristallografi, Roma, 1963.  
(<sup>29</sup>) L. SACCONI e G. GIANNONI, *J. Chem. Soc.*, 2368 (1954); *ibid.*, 2751 (1954).  
(<sup>30</sup>) J.P. MATHIEU, *Comptes rendus*, **253**, 2232 (1961).  
(<sup>31</sup>) H. MURATA, K. KAWAI e J. FUJITA, *J. Chem. Phys.*, **25**, 796 (1956).  
(<sup>32</sup>) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.  
(<sup>33</sup>) P. PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, Ed. Masson, Paris.  
(<sup>34</sup>) H.A. KLASSENS, W.G. PERDOK e P. TERPSTRA, *Z. Kryst.*, **A 96**, 227 (1937).  
(<sup>35</sup>) H. LAMBOT, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **15**, 464 (1946).  
(<sup>36</sup>) G. WYROUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, **32**, 353 (1909).  
(<sup>37</sup>) A. ROSENHEIM e O. SCHÜTTE, *Z. anorg. Chem.*, **26**, 238 (1901).  
(<sup>38</sup>) G. WYROUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, **23**, 79 (1900).  
(<sup>39</sup>) F.M. JARGER, *Rec. Trav. Chim.*, **38**, 242 (1919).  
(<sup>40</sup>) R. CHARONNAT, *Ann. Chim.*, **16**, 124 (1931); *ibid.*, **16**, 156 (1931).  
(<sup>41</sup>) V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, *Ann. Chim.*, **53**, 213 (1963).  
(<sup>42</sup>) P. DELORME e V. LORENZELLI, *J. Phys. Radium*, **23**, 589 (1962).