

GIUSEPPE GIUSEPPE e FIORENZO MAZZI

LA STRUTTURA DEL CLORURO  
DI CUPRIETILENDIAMINA ANIDRO:  $\text{Cu} \cdot \text{en} \cdot \text{Cl}_2$

**Riassunto.** — Sono state studiate le proprietà cristallografiche, ottiche e strutturali del cloruro di cuprietilendiamina anidro  $\text{Cu} \cdot \text{en} \cdot \text{Cl}_2$ .

Dalle caratteristiche morfologiche i cristalli si rivelano monoclini prismatici (sfenoidici attraverso considerazioni di natura strutturale). Le costanti cristallografiche sono:

$$a : b : c = 1,423 : 1 : 1,179 \quad \beta = 93^\circ 49'$$

Otticamente i cristalli sono birifrangenti biassici, negativi:  $\alpha \equiv [010]$ , l'angolo di estinzione  $\gamma : c = -33^\circ$ .

Gli indici di rifrazione principali per la radiazione del sodio sono:

$$\alpha = 1,646 \pm 0,002 \quad \beta = 1,682 \pm 0,002 \quad \gamma = 1,698 \pm 0,002$$

$$2V = 66^\circ 8' \text{ (calc.)}$$

Le costanti reticolari sono:

$$a_0 = 8,27 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad b_0 = 5,80 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c_0 = 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 93^\circ 48' \quad U_0 = 327 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2 \quad D = 2,04 \text{ g cm}^{-3} \quad D_x = 1,98 \text{ g cm}^{-3}$$

Il gruppo spaziale ricavato dall'esame della struttura è  $C_2^2 = P2_1$ .

Nella struttura ogni atomo di rame coordina quadraticamente due atomi di cloro e due gruppi  $\text{NH}_2$  appartenenti alla stessa molecola di etilendiamina. La normale coordinazione pseudo-ottaedrica del rame è completata da atomi di cloro appartenenti a due molecole adiacenti. La presenza di due sole molecole nella cella elementare e la disposizione di un atomo di carbonio del gruppo dell'etilendiamina fuori dal piano degli altri atomi fa sì che debba considerarsi assente il piano di simmetria e che pertanto i cristalli debbano essere assegnati al gruppo spaziale  $P2_1$ . Le distanze e gli angoli di legame, come pure i contatti intermolecolari sono normali.

**Summary.** — Crystallographic, optical, and structural properties of  $\text{Cu} \cdot \text{en} \cdot \text{Cl}_2$  have been studied.

By the morphological features, the crystals appear to be monoclinic prismatic (sphenoidal by the structural properties):

$$a : b : c = 1,423 : 1 : 1,179 \quad \beta = 93^\circ 49'$$

The optic sign is negative,  $\alpha \equiv [010]$ ,  $\gamma : c = -33^\circ$ .

For the sodium light the principal refractive indices are:

$$\alpha = 1,646 \pm 0,002 \quad \beta = 1,682 \pm 0,002 \quad \gamma = 1,698 \pm 0,002$$

$$2V = 66^\circ 8' \text{ (calc).}$$

The unit cell constants are:

$$a_0 = 8,27 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad b_0 = 5,80 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c_0 = 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 93^\circ 48' \quad U_0 = 327 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2 \quad D = 2,04 \text{ g cm}^{-3} \quad D_r = 1,98 \text{ g cm}^{-3}.$$

The space group obtained by structural properties is  $C_2^2 = P2_1$ .

In the structure each copper atom co-ordinates squarely two chlorine atoms and two  $\text{NH}_2$ -groups belonging to the same ethylenediamine molecule. The distorted octahedral co-ordination of copper is obtained by means of two more chlorine atoms from adjacent molecules. Bond lengths and angles, as well as intermolecular contacts are normal.

Non ci consta che il complesso del rame con una molecola di etilendiamina, oggetto del presente studio, sia mai stato preparato finora. Un composto simile, avente però la formula  $\text{CuCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  e punto di fusione  $158^\circ \text{C}$ , fu ottenuto in modo analogo a quello usato per preparare il nostro complesso da H. Grossmann e B. Schück [2] in forma di "fini aghi blu chiari"; l'habitus dei cristalli ed il loro punto di fusione, entrambi diversi da quelli del complesso da noi preparato, mettono in evidenza che non si tratta dello stesso composto.

### 1. - Preparazione ed analisi chimica.

Il cloruro di cuprietilendiamina è stato ottenuto per lenta evaporazione in essiccatore con  $\text{CaCl}_2$  di una soluzione satura di cloruro rameico alla quale era stata aggiunta la quantità stechiometrica di etilendiamina.

I cristalli hanno habitus tabulare, colore azzurro e dimensioni medie  $7 \times 5 \times 2 \text{ mm}$ . La loro composizione chimica è stata trovata determinando il rame per via elettrolitica e lo ione cloro per via ponderale come  $\text{AgCl}$ . I valori ricavati hanno permesso di assegnare al composto la formula  $\text{CuCl}_2 (\text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2)$   $M = 194,58$ , come risulta dal confronto tra le percentuali trovate e quelle calcolate:

	Cu	Cl
% calcolato	32,67	36,44
% trovato	32,63	36,47

La densità, determinata con toluolo col metodo del picnometro, è 2,04 g cm<sup>-3</sup> a 18° C. Il punto di fusione è 243°C.

## 2. - Proprietà cristallografiche.

Dalle misure goniometriche risulta che i cristalli appartengono al sistema monoclinico, classe prismatica ed hanno le seguenti costanti cristallografiche :

$$a : b : c = 1,423 : 1 : 1,179 \quad \beta = 93^{\circ} 49'$$

Le forme semplici osservate sono :

$$\{100\}, \{101\}, \{001\}, \{011\}, \{111\}.$$

La combinazione di queste forme si trova in quasi tutti i cristalli: la forma più sviluppata è sempre la  $\{100\}$ , l'allungamento dei cristalli è secondo l'asse  $[010]$  (fig. 1).

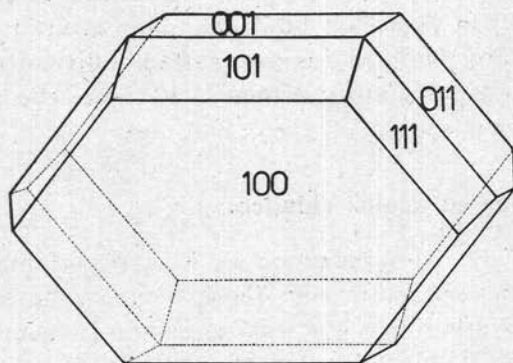


Fig. 1

La sfaldatura è facile e perfetta secondo  $\{100\}$ . Le misure che hanno condotto ai risultati precedenti sono riportate nella tabella I.

Per la scelta degli assi  $x$  e  $z$  e dell'angolo  $\beta$  si sono seguiti i criteri convenzionali.

TABELLA I. — Angoli tra le facce dei cristalli.

Angoli Misurati	Numero delle misure	Limiti delle misure	Medie	Valori c. icolati
(100) $\wedge$ (001)	16	86° 5' — 86° 25'	86° 11'	—
(001) $\wedge$ (011)	20	49° 20' — 49° 42'	49° 38'	—
(001) $\wedge$ (101)	16	37° 58' — 38° 11'	38° 5'	—
(101) $\wedge$ (111)	12	41° 10' — 41° 31'	41° 23'	41° 16'
(100) $\wedge$ (111)	12	59° 48' — 59° 57'	59° 52'	59° 52'
(100) $\wedge$ (011)	12	87° 9' — 87° 36'	87° 23'	87° 31'
(111) $\wedge$ (011)	8	96° 38' — 96° 58'	96° 49'	96° 51'
(101) $\wedge$ (011)	8	59° 12' — 59° 29'	59° 25'	59° 20'

### 3. - Proprietà ottiche.

I cristalli risultano birfrangenti biassici, otticamente negativi. L'asse  $\alpha$  dell'indicatrice ottica coincide con l'asse [010]. Sulla sezione parallela a (010) si misura un angolo di estinzione  $c: \gamma = -33^\circ$ . Gli indici di rifrazione per la luce del sodio sono stati determinati col metodo dell'immersione, usando come liquidi rifrangenti miscele di monobromonaftalina e olio di vaselina e di ioduro di metilene e monobromonaftalina. Gli indici  $\beta$  e  $\gamma$  sono stati misurati su sezioni parallele a (010), l'indice  $\alpha$  è stato determinato su sezioni parallele a (100). Il valore dell'angolo degli assi ottici è stato ricavato per calcolo dagli indici di rifrazione principali. I risultati di queste determinazioni sono:

$$\alpha = 1,646 \pm 0,002 \quad \beta = 1,682 \pm 0,002 \quad \gamma = 1,698 \pm 0,002$$

$$2V = 66^\circ 8'.$$

Il pleocroismo osservato è:

$$\alpha \text{ azzurro pallido,} \quad \beta \text{ azzurro,} \quad \gamma \text{ azzurro cupo.}$$

### 4. - Costanti reticolari e gruppo spaziale.

La determinazione delle costanti reticolari e del più probabile gruppo spaziale è stata eseguita sia mediante fotogrammi del cristallo oscillante ( $25^\circ$ ) e rotante, che con quelli di Weissenberg per le stratolinee di ordine zero ed uno, utilizzando la radiazione  $K_\alpha$  del

rame ed una camera del diametro di 58,8 mm. Come assi di rotazione sono stati utilizzati quelli meglio individuabili nei cristalli in esame, ossia [010] e [001]. L'appartenenza dei cristalli al sistema monoclinò è stata confermata attraverso l'esame dei fotogrammi del cristallo oscillante e di quelli di Weissenberg.

I periodi  $b_0$  e  $c_0$  sono stati ottenuti dalle distanze tra le stralinee sui fotogrammi del cristallo rotante; gli stessi valori ed il periodo  $a_0$  sono stati ricavati dalla misura degli angoli  $\theta$  sui fotogrammi di Weissenberg [1]. Il valore dell'angolo  $\beta$  è stato confermato, nei limiti dell'errore sperimentale, dal disegno del reticolo reciproco dei riflessi  $h0l$ .

I risultati sono i seguenti:

$$a_0 = 8,27 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad b_0 = 5,80 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c_0 = 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta = 93^\circ 48'$$

dai quali si ricava un rapporto:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,426 : 1 : 1,177$$

in buon accordo con quello trovato per via goniometrica.

Attraverso il volume della cella elementare ( $U_0 = 327 \text{ \AA}^3$ ) e la densità, si ricava che nella cella stessa sono presenti due molecole. La densità roentgenografica risulta  $D_x = 1,98 \text{ g cm}^{-3}$ .

Per quanto riguarda l'assegnazione dei cristalli ad un gruppo spaziale, l'unica regola di selezione:  $Ok0$  presenti solo se  $k = 2n$ , ha fatto supporre come più probabile quello  $P2_1/m$  in accordo con la simmetria morfologica, od eventualmente  $P2_1$ . I criteri di scelta del gruppo spaziale verranno discussi in seguito, prendendo come base i risultati dell'indagine strutturale.

##### 5. - Determinazione della struttura.

Per ottenere i fotogrammi di Weissenberg dai quali sono state ricavate le intensità dei vari riflessi, sono stati tagliati frammenti di cristallo di spessore di circa 0,2 mm parallelamente alle direzioni degli assi [010] e [001]. Si sono impiegate la radiazione  $K\alpha$  del rame ed una camera del diametro di 58,8 mm. Seguendo il metodo delle esposizioni multiple, si sono effettuate delle serie di fotogrammi raddoppiando successivamente i tempi di esposizione da 15 minuti a 8 ore. La stima delle intensità è stata fatta visual-

mente su scala relativa. Dalle intensità, applicando i fattori di Lorentz e di polarizzazione, si è risaliti ai quadrati dei fattori di struttura, utilizzati successivamente per ottenere le proiezioni Patterson. Nessuna correzione è stata apportata per l'assorbimento essendo stato stimato sufficientemente piccolo il diametro dei campioni.

a) *Proiezioni Patterson.*

Le proiezioni Patterson normali rispettivamente agli assi [001] e [010] sono riportate nelle fig. 2 e 3.

L'esame della proiezione Patterson normale a [001] ha subito portato a concludere che tutti gli atomi delle due molecole presenti nella cella elementare dovevano giacere su piani paralleli a (010) posti l'uno rispetto all'altro a distanze eguali a metà del periodo  $b_0$ , o almeno dovevano trovarsi molto vicino a questi piani.

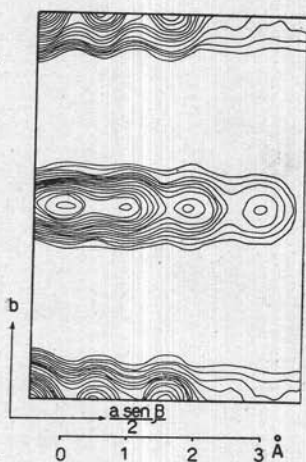


Fig. 2 — Proiezione Patterson normale a [001].

Per quanto si sa del comportamento cristallografico del rame, era logico pensare che il rame e gli atomi da esso coordinati quadraticamente dovessero stare su questi piani paralleli a (010), non solo, ma, ammettendo come più probabile il gruppo spaziale  $P2_1/m$ , tali piani dovevano coincidere con i piani di simmetria, dato che nella cella elementare sono presenti solo due molecole, mentre la simmetria del gruppo

spaziale  $P2_1/m$  conduce per i punti in posizione generale ad una molteplicità di ordine 4.

Si sa inoltre che il rame ha la possibilità di dare anche due legami addizionali normalmente al piano di coordinazione quadratica: era allora logico pensare che tali legami, se presenti, dovevano essere diretti nella direzione dell'asse (010). Prendendo infatti in considerazione la lunghezza del periodo  $b_0$ , è stato notato che essa corrisponde al doppio della lunghezza di solito riscontrata per il legame addizionale Cu-Cl (2,90 Å) [7], quindi gli atomi di rame e di cloro si sarebbero dovuti trovare allineati nella direzione [010], il che porta di conseguenza che nella proiezione

normale a questo asse dovevano essere presenti un rame ed un cloro sovrapposti. Questo fatto avrebbe facilitato la interpretazione della proiezione Patterson normale a [010]: infatti tutti i massimi in essa presenti avrebbero potuto essere attribuiti quasi esclusivamente a distanze di tutti gli atomi dal rame e dal cloro sovrapposti, poichè in proiezione l'effetto di due atomi sovrapposti è identico a quello di un atomo avente numero atomico eguale alla somma dei numeri atomici rispettivi.

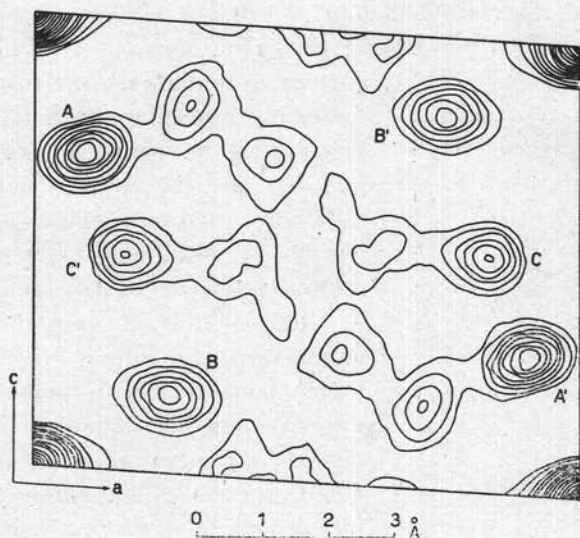


Fig. 3 — Proiezione Patterson normale a [010].

Sono state prese allora in considerazione le coordinate dei punti equivalenti a simmetria  $m$  per il gruppo spaziale  $P2_1/m$ :

$$x, 1/4, z; \quad \bar{x}, 3/4, \bar{z}.$$

Se l'ipotesi formulata era esatta, nella Patterson normale a [010], indicando con  $x_0, z_0$  le coordinate del rame e del cloro sovrapposti e con  $x_i, z_i$  quelle generiche di tutti gli altri atomi, dovevano trovarsi dei massimi aventi coordinate:

- |    |   |   |
|----|---|---|
| 1) | $(0\ 0) \pm (2x_0, 2z_0)$                                       | che avrebbero definito con l'origine distanze vettoriali $(Cu + Cl) - (Cu + Cl)$ ,                  |
| 2) | $\pm [(x_0 - x_i)(z_0 - z_i)]$<br>$\pm [x_0 + x_i)(z_0 + z_i)]$ | che avrebbero definito con l'origine distanze vettoriali tra $(Cu + Cl)$ ed un generico atomo $i$ . |

Per la loro identificazione si doveva tenere presente che i massimi 1) dovevano essere i più elevati, mentre tra quelli 2) particolarmente alti dovevano essere i massimi che definivano distanze  $(Cu + Cl) - Cl$ .

Queste due serie di massimi sono state effettivamente riscontrate nella proiezione normale a  $[010]$  (fig. 3): A e  $A_1$  del tipo 1) dovuti a distanze  $(Cu + Cl) - (Cu + Cl)$  e B,  $B_1$ , C,  $C_1$  del tipo 2) dovuti a distanze  $(Cu + Cl) - Cl$ . In questo modo sono state ricavate le coordinate degli atomi più pesanti e si è visto che nella coordinazione quadratica del rame gli atomi di cloro saturano due legami adiacenti; gli altri due sono evidentemente saturati dall'etilendiamina. È stato allora facile attribuire tutti gli altri massimi nella proiezione Patterson considerata a distanze  $(Cu + Cl) - N$  e  $(Cu + Cl) - C$ : parte di questi massimi vanno a coincidere con quelli attribuibili a distanze tra gli atomi più pesanti.

Si è anche osservato che, poichè tutti i massimi determinano unicamente distanze dalle due coppie di atomi  $(Cu + Cl)$  presenti nella cella elementare, la proiezione Patterson dà direttamente due immagini della proiezione della densità elettronica normalmente allo stesso asse, slittate l'una rispetto all'altra della distanza  $(Cu + Cl) - (Cu + Cl)$ .

#### b) *Proiezioni della densità elettronica.*

La costruzione della proiezione della densità elettronica normalmente all'asse  $[010]$  è risultata agevole, dopo che attraverso la relativa proiezione Patterson sono state ricavate le coordinate approssimate  $x$  e  $z$  di tutti gli atomi e quindi anche i segni dei fattori di struttura per i riflessi  $h0l$  (fig. 4). Poichè su questa proiezione tutti gli atomi risultano ben risolti, si sono potuti ricavare dei valori più esatti delle coordinate  $x$  e  $z$  di tutti gli atomi, meno quelli di rame e di cloro sovrapposti.

Si è passati allora a determinare le distanze e gli angoli di legame nella molecola, trovando valori per il rame e gli atomi da esso coordinati eguali a quelli normalmente riscontrati in altri composti; ciò conferma che questi atomi giacciono effettivamente su piani paralleli a  $(010)$ : la loro coordinata  $y$ , come risulta dalla espressione dei punti equivalenti, è  $1/4$  e  $3/4$  rispettivamente per gli atomi di ciascuna delle due molecole.



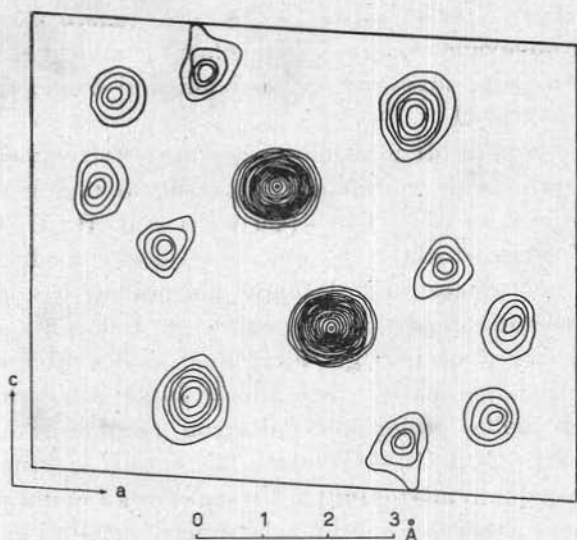


Fig. 4 — Proiezione della densità elettronica normalmente a [010]. La curva di livello più esterna di ciascun massimo indica un valore di  $3 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$ , le curve successive rappresentano un incremento di  $5 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$  per i massimi dovuti al rame ed al cloro e di  $2 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$  per quelli dell'azoto e del carbonio.

Quando però si è andati a misurare le distanze e gli angoli che interessano l'atomo di carbonio  $C'$  (fig. 5), si è notato che non sono quelli normali, in particolare le distanze  $N' - C'$  e  $C' - C''$  sono sulla proiezione normale a [010] minori del valore generalmente accettato ( $1,47 - 1,53 \text{ \AA}$ ). Ciò può spiegarsi ammettendo che l'atomo  $C'$  non giaccia sul piano degli altri: questo porta di conseguenza l'esclusione del piano di simmetria e quindi l'attribuzione dei cristalli al gruppo spaziale  $P2_1$ . Per questo fatto la proiezione normale a [010] non viene a variare poichè sia nel gruppo spaziale  $P2_1/m$  che in quello  $P2_1$ , questa proiezione è sempre centrosimmetrica. Una conferma che almeno un atomo di carbonio non giace sul piano degli altri atomi la si è avuta costruendo la proiezione della densità elettronica normalmente a [001] (fig. 6) supponendo provvisoriamente come gruppo spaziale vero quello  $P2_1/m$ : mentre le posizioni degli atomi di rame, cloro e azoto sono ben rivelate da massimi netti di densità elettronica a  $y = 1/4$  e  $3/4$ , nella parte occupata dagli atomi di carbonio si ha un'ampia zona di massimo

che si estende da ambo i lati delle tracce dei piani paralleli a  $\{010\}$ . Oltre a ciò, su questa proiezione si è potuto determinare la coordinata  $x$  degli atomi di rame e di cloro che nella proiezione

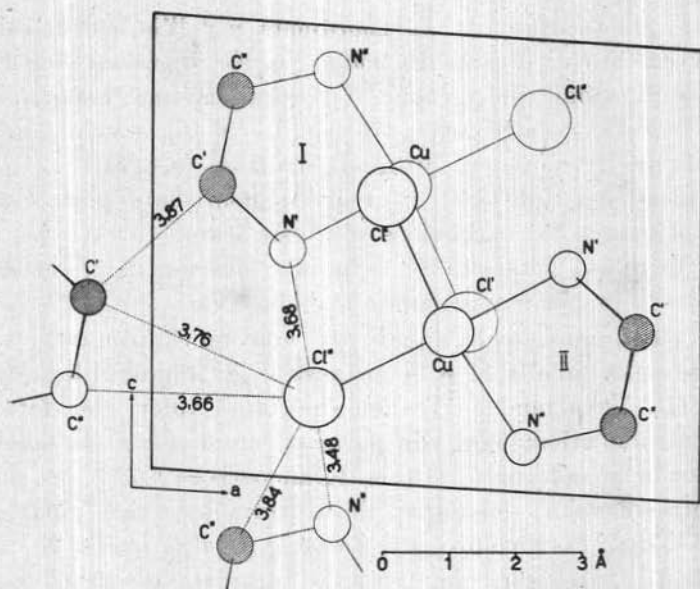


Fig. 5 — Proiezione degli atomi contenuti nella cella elementare normalmente a  $[010]$ .

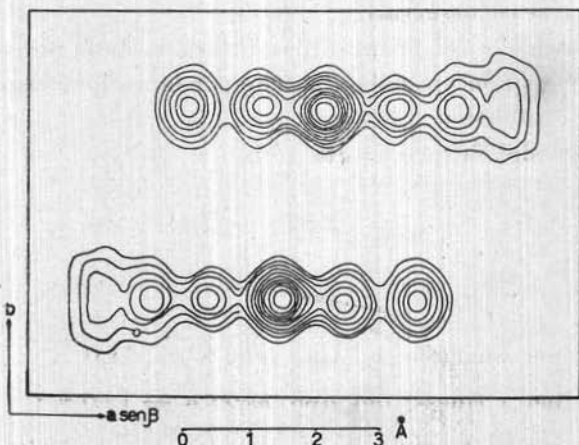


Fig. 6 — Proiezione della densità elettronica normalmente a  $[001]$ , supponendo il  $P2_1/m$  come effettivo gruppo spaziale. Le curve di livello sono tracciate nello stesso modo di quelle della fig. 4.

normale a [010] risultano sovrapposti. La coordinata  $z$  di questi stessi atomi è stata scelta in modo da ottenere il migliore accordo tra i valori dei fattori di struttura osservati e calcolati per i riflessi del tipo  $h0l$ .

Per quanto riguarda la coordinata  $y$  dell'atomo di carbonio  $C'$ , si è cercato di fissarla in modo sia da ricavarne una disposizione degli atomi nel gruppo dell'etilendiamina paragonabile a quella trovata in altri composti simili [5] [6], sia da migliorare l'accordo tra i valori dei fattori di struttura osservati e calcolati per i riflessi del tipo  $hk0$ ; in realtà il contributo portato ai fattori di struttura dal carbonio è piuttosto scarso, tuttavia per taluni riflessi di bassa intensità si è notato che anche il carbonio vi contribuisce in maniera sensibile (tabella IV).

Le coordinate degli atomi per una unità asimmetrica sono riportate nella tabella II e le distanze e gli angoli di legame nella tabella III. Nella tabella IV sono riportati i valori dei fattori di struttura calcolati in base alle posizioni atomiche della tabella II, corretti con un adeguato fattore termico ( $B = 1,60 \text{ \AA}^2$ ) e messi a confronto coi valori dei fattori di struttura osservati, riportati su scala assoluta: il calcolo della costante  $B$  e di quella  $K$  di proporzionalità tra i valori dei fattori di struttura osservati in scala relativa e quelli in scala assoluta è stato effettuato col metodo dei minimi quadrati applicato alla relazione  $K F_o = F_c e^{-B \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}$  per tutti i riflessi osservati.

Per il calcolo dei fattori di struttura è stato preso in considerazione il gruppo spaziale  $P2_1$ , che per la ragione esposta sembra essere quello effettivo.

Il valore del fattore di attendibilità

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

risulta:

per i riflessi del tipo  $h0l$ :  $R = 11,0 \%$

per i riflessi del tipo  $hk0$ :  $R = 12,0 \%$ ;

tali risultati sono ritenuti normalmente soddisfacenti per l'attendibilità di una struttura.

TABELLA II. — *Coordinate atomiche.*

	$x/a_0$	$y/b_0$	$z/c_0$
Cu	0,462	0,250	0,656
Cl'	0,425	0,750	0,648
Cl''	0,293	0,750	0,177
N'	0,245	0,25	0,500
N''	0,327	0,25	0,900
C'	0,118	0,34	0,632
C''	0,150	0,25	0,840

TABELLA III. — *Distanze ed angoli di legame.*

Cu-Cl'	2,33 Å	Cl' - $\widehat{\text{Cu}}$ - Cl''	93°
Cu-Cl''	2,28	N' - $\widehat{\text{Cu}}$ - N''	85°
Cu-N'	2,02	Cl' - $\widehat{\text{Cu}}$ - N'	86°
Cu-N''	2,07	Cl'' - $\widehat{\text{Cu}}$ - N''	96°
C' - N'	1,53		
C'' - N''	1,49	Cl' (II) - $\widehat{\text{Cu}}$ (I) - Cl' (I)	92°
C' - C''	1,53	- Cl'' (I)	95°
Cu (I) ... Cl' (II)	2,91	- N' (I)	84°
		- N'' (I)	87°
		Cu - $\widehat{\text{N}}$ - C'	108°
		N' - $\widehat{\text{C}}$ - C''	109°
		C' - $\widehat{\text{C}}$ - N''	111°
		C'' - $\widehat{\text{N}}$ - Cu	110°

TABELLA IV. — *Fattori di struttura osservati e calcolati.*

$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$
0 0 1	35,8	-38,4	1 0 $\bar{2}$	54,2	54,6
1	41,4	43,2	2	57,4	-51,8
2	42,2	-54,4	3	50,6	40,2
3	62,2	90,8	4	32,0	-32,4
4	53,2	-61,0	5	49,2	49,4
5	11,6	12,0	6	47,8	-38,4
6	—	- 0,8	7	—	1,8
7	11,8	11,4	8	—	4,6
8	18,8	-16,0	9	—	- 0,4
9	—	1,6			
1 0 $\bar{1}$	18,8	20,8	0 0 3	31,2	24,8
2	25,6	-23,8	1	33,6	-27,4
3	27,4	-25,0	2	54,8	53,4
4	36,0	38,6	3	26,2	-26,2
5	30,6	-29,8	4	—	- 2,2
6	32,4	31,4	5	13,0	14,4
7	16,6	-16,2	6	16,8	-18,2
8	19,2	17,4	7	9,6	7,8
9	19,0	-22,6	8	8,6	- 9,0
0 0 2	33,2	-31,8	1 0 $\bar{3}$	64,0	-64,0
1	12,8	- 7,4	2	73,8	77,6
2	23,2	20,8	3	49,2	-46,4
3	26,2	-26,2	4	—	2,8
4	26,0	24,6	5	<8,0	7,0
5	30,4	-29,6	6	—	2,0
6	37,0	33,4	7	—	- 4,0
7	32,0	-25,6	8	<7,0	- 6,8
8	13,0	15,4	9	21,6	18,2
9	—	0,8			

(continua. Tabella IV)

$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$
004	49,8	-44,0	006	38,6	41,6
1	61,2	54,8	1	23,8	-23,6
2	49,8	-51,8	2	—	5,6
3	24,2	22,4	3	—	4,0
4	—	-4,6	4	—	-3,6
5	23,4	27,4	5	—	1,8
6	20,4	-23,2	6	11,4	-10,4
7	—	0,8			
10 $\bar{4}$	10,4	7,8	10 $\bar{6}$	32,0	26,8
2	—	4,0	2	16,8	15,0
3	—	3,6	3	32,2	-29,8
4	8,0	7,8	4	26,2	29,2
5	13,4	-15,8	5	14,6	-17,8
6	21,6	26,4	6	—	0
7	23,2	-29,2	7	16,2	13,6
8	14,8	14,6			
005	—	1,0	007	24,4	-25,8
1	—	-2,8	1	11,2	14,0
2	—	5,4	2	12,4	-14,0
3	28,6	-29,4	3	19,6	22,8
4	27,4	31,8	4	18,0	-22,0
5	19,0	-23,6	10 $\bar{7}$	27,6	28,6
6	12,4	15,0	2	19,2	-16,8
7	—	-2,6	3	—	-2,6
			4	12,0	12,6
10 $\bar{5}$	10,8	12,4	100	70,8	-80,2
2	18,8	-18,2	2	12,2	17,8
3	41,6	40,6	3	22,6	-23,0
4	38,2	-39,4	4	16,4	19,6
5	13,8	15,0	5	21,7	-21,2
6	16,4	-16,0	6	6,4	-7,0
7	21,0	19,4	7	29,2	27,4
8	12,2	-12,8	8	17,4	-16,8
			9	10,8	10,2

(continuaz. Tabella IV).

$hkl$	$F_o$	$F_c$	$\alpha$	$hkl$	$F_o$	$F_c$	$\alpha$
0 2 0	125,6	118,2	183°	1 1 0	9,2	6,2 (5,2)	213°
1	60,8	65,0	356°	2	20,2	18,6	193°
2	15,0	21,0	181°	3	21,2	17,4	188°
3	15,4	15,2	10°	4	28,6	22,8	359°
4	20,8	18,6	169°	5	9,2	7,8	172°
5	15,2	16,6	9°	6	8,0	11,4	9°
6	7,0	5,6	8°	7	16,6	18,4	176°
7	24,6	24,4	182°	8	35,0	31,4	1°
8	17,8	16,4	353°	9	27,8	29,4	181°
9	9,6	7,6	191°				
0 4 0	69,8	64,0	2°	1 3 0	3,6	4,0 (2,6)	129°
1	46,0	43,0	178°	2	7,6	7,6 (6,4)	33°
2	14,4	10,8	1°	3	11,4	9,4 (8,8)	18°
3	6,8	8,8	188°	4	18,8	18,2	178°
4	14,0	16,4	354°	5	6,8	8,4	349°
5	8,6	10,4	188°	6	<7,0	7,2	200°
6	—	4,0	186°	7	14,0	17,4	173°
7	16,4	17,6	2°	8	28,0	25,6	182°
0 6 0	36,4	39,4	179°	1 5 0	5,0	4,8	356°
1	30,4	27,4	1°	2	—	3,0	188°
2	8,0	7,4	180°	3	—	5,0	183°
3	—	5,8	355°	4	8,6	13,6	0°
4	7,8	10,6	184°	5	<7,0	6,4	179°
				6	—	3,6	4°

I valori posti in parentesi rappresentano i fattori di struttura calcolati supponendo il C' giacente sul piano degli altri atomi.

c) *Discussione della struttura.*

La struttura del cloruro di cuprietilendiamina anidro non si discosta molto dalle consimili per quanto riguarda la coordinazione del rame (fig. 5): questo infatti lega a sè quadraticamente due atomi di cloro e i due atomi di azoto della etilendiamina che si richiude ad anello sul rame stesso. Il piano degli atomi a coordinazione quadratica è parallelo a (010). Il rame completa la sua coordinazione pseudo-ottaedrica per mezzo di atomi di cloro appartenenti a molecole adiacenti (fig. 7). In questo modo si forma

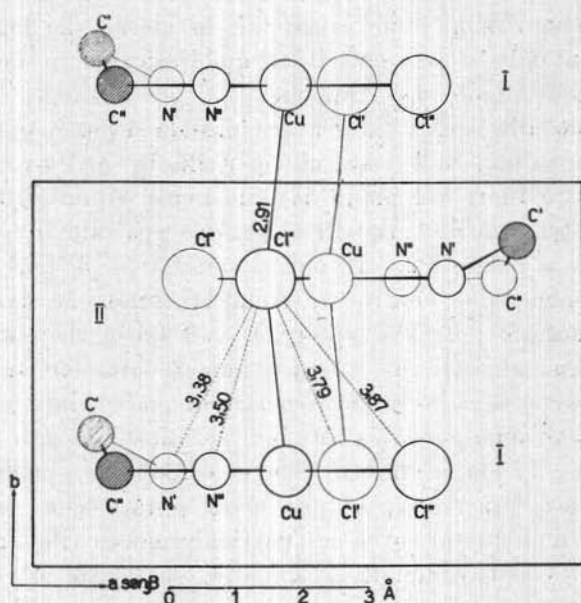


Fig. 7 — Proiezione degli atomi contenuti nella cella elementare normalmente a [001], considerando come effettivo gruppo spaziale il  $P2_1$ .

una specie di doppia catena nella direzione  $y$ , in cui ciascun anello è costituito da un contatto tra il rame e rispettivamente il cloro di una prima molecola ed il cloro e rispettivamente il rame di una seconda.

Se prendiamo in esame i valori delle distanze e degli angoli di legame, si osserva che essi sono normali entro i limiti dell'errore sperimentale [4], [5], [6], [7].



Altrettanto normali sono i contatti tra atomi appartenenti a molecole diverse (fig. 5 e 7): in particolare si può ammettere che nella direzione dell'asse [001] abbiano luogo ponti di idrogeno tra il cloro ed i gruppi  $\text{NH}_2$  delle molecole di etilendiamina, mentre nella direzione [100] si hanno semplici contatti tra il cloro ed i gruppi  $\text{CH}_2$ . Ciò è messo assai bene in evidenza dalla netta e facilissima sfaldatura secondo la {100}.

Anche le proprietà ottiche portano una ulteriore conferma alla realtà della struttura: il cristallo è otticamente negativo, come sono di solito le strutture planari, non solo, ma le direzioni degli assi  $\beta$  e  $\gamma$  dell'indicatrice ottica, coincidenti con le direzioni di massimo pleocroismo, sono pressochè le stesse dei legami tra il rame e gli atomi da esso coordinati quadraticamente, come risulta dal valore dell'angolo di estinzione.

Riguardo alla scelta del gruppo spaziale si possono fare ancora alcune osservazioni. Si è visto che per effetto dell'atomo di carbonio  $C'$  posto fuori dal piano dei rimanenti atomi si deve escludere l'appartenenza dei cristalli al gruppo spaziale  $P2_1/m$  e attribuirli invece a quello  $P2_1$ . Il metodo statistico [3] per rivelare la presenza o meno del centro di simmetria non ha dato risultati conclusivi, ma ciò potrebbe spiegarsi col fatto che tale metodo non è efficace nel caso di atomi a numero atomico fra loro notevolmente diverso e presenti in posizioni particolari nella cella. Non conclusive sono pure risultate le determinazioni piezoelettriche, eseguite con l'apparecchio di Giebe e Scheibe, poichè nessun effetto è stato osservato; si può però notare che tale effetto, se presente, non dovrebbe essere particolarmente rilevante poichè la struttura è centrosimmetrica allorchè si faccia astrazione del gruppo metilenico definito da  $C'$ . Questa ragione potrebbe giustificare anche la simmetria morfologica dei cristalli. D'altro lato l'indagine strutturale, come abbiamo visto, dà luogo a risultati insoddisfacenti se si ammette la presenza del carbonio  $C'$  sul piano degli altri atomi, particolarmente per quanto riguarda le distanze e gli angoli di legame ed anche, ma non con marcata evidenza, dato il numero atomico relativamente basso del carbonio, per l'accordo tra i valori dei fattori di struttura osservati e calcolati: ci sembra quindi che la scelta del gruppo spaziale debba basarsi in questo caso essenzialmente sui risultati dell'indagine strutturale.

Il presente lavoro è stato eseguito e pubblicato col contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche che ci è grato qui ringraziare.

*Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pavia - Novembre 1954.*

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] GIUSEPPE G., *Ricerche cristallografico-strutturali su un composto di addizione tra  $\text{CuSO}_4$  ed esametilentetramina.* « Per. Miner. » 22, 274, (1953).
- [2] GROSSMANN H., SCHÜCK B., *Monoäthylendiamin-Kupferrhodanid.* « Zeit. Anorg. Chem. » 50, 13, (1906).
- [3] HOWELLS E. R., PHILLIPS D. C., ROGERS D., *The probability distribution of X-ray intensities. II; Experimental Investigation and the X-ray detection of centres of symmetry.* « Acta Cryst. » 3, 210, (1950).
- [4] MATHIESON A., WELSH H. K., *The crystal structure of copper proline dihydrate.* « Acta Cryst. » 5, 599, (1952).
- [5] MAZZI F., *Ricerche cristallografiche e strutturali su complessi del rame con etilendiammina.* « Rend. Soc. Min. It. » 9, 148, (1953).
- [6] SCOULOUDI H., *The crystal structure of mercury tetra-thiocyanate-copper diethylendiamine  $\text{Hg}(\text{SCN})_4 \text{Cu}(\text{en})_2$ .* « Acta Cryst. » 6, 654, (1953).
- [7] WELLS A. F., *The crystal structure of Atacamite and the crystal chemistry of cupric compounds.* « Acta Cryst. » 2, 175, (1949).