

**RICERCHE CRISTALLOGRAFICHE E STRUTTURALI  
SU COMPLESSI DEL RAME CON ETILENDIAMMINA**

I complessi del rame con etilendiammina, oggetto del presente studio, furono isolati per la prima volta rispettivamente, il cloruro da Werner e Sprück [15], il bromuro da Grossmann e Schück [7].

Werner e Sprück ottennero il cloruro, al quale attribuirono la formula  $\text{CuCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sotto forma di « tavolette violette » per evaporazione di una soluzione di cloruro di rame addizionata di un eccesso di etilendiammina. Analogamente Grossmann e Schück ottennero il bromuro, al quale attribuirono la formula  $\text{CuBr}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e punto di fusione  $126^\circ\text{C}$ , in cristalli prismatici blu scuri, facendo evaporare una soluzione di bromuro di rame alla quale era stata aggiunta la quantità stechiometrica di etilendiammina. In modo simile questi autori ottennero anche un cloruro con una sola molecola di etilendiammina in « fini aghi blu chiari » e due bromuri rispettivamente: con una sola molecola di etilendiammina in « aghetti verdi » e con tre molecole di etilendiammina in « fogliette blu scure ».

Gli autori sopra citati si limitarono a preparare i prodotti in questione senza ulteriormente studiarli. E' parso perciò opportuno determinarne le proprietà cristallografiche, ottiche e strutturali. Qui di seguito vengono esaminati soltanto i complessi del cloruro di rame e del bromuro di rame con due molecole di etilendiammina.

**1) Preparazione e proprietà cristallografiche.**

Il complesso del cloruro di rame è stato ottenuto secondo il metodo dei citati autori facendo evaporare a bagnomaria una soluzione concentrata di cloruro rameico alla quale era stata aggiunta, in lieve eccesso, la quantità stechiometrica di etilendiammina. Il prodotto è stato ricristallizzato dall'acqua e si sono ottenuti cristalli di colore blu-viola scuro. Detti cristalli si presentano sia con habitus tabulare, sia allungati con habitus prismatico. Al microscopio polarizzante risulta subito che i secondi sono geminati. I cristalli, assai fragili, sono notevolmente igroscopici. La loro densità, misurata col metodo dei liquidi pesanti con tetrabromoetano diluito con cloroformio risulta  $1,65 \text{ gr. cm}^{-3}$  a  $20^\circ\text{C}$ .

I cristalli appartengono al sistema monoclinico, classe prismatica, con costanti:

$$a : b : c = 0,819 : 1 : 0,401 \quad \beta = 111^{\circ}20'$$

Le forme semplici osservate sono:

$$\{010\} \quad \{110\} \quad \{011\} \quad \{120\}$$

La combinazione di queste forme si trova in tutti quanti i cristalli.

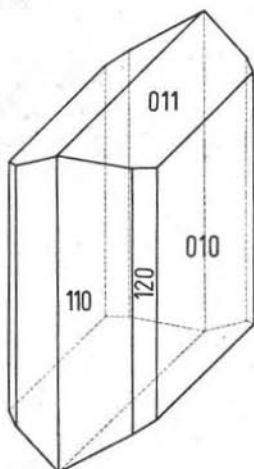


Fig. 1 — Cristalli di cloruro di rame-etilendiammina.

Il pinacoide  $\{010\}$  è la forma più sviluppata, mentre la meno sviluppata, è il prisma  $\{120\}$  (fig. 1). Al goniometro le immagini riflesse dal cristallo sono alquanto diffuse e per questo le differenze tra i limiti delle misure angolari riportate nella tabella I a volte superano il mezzo grado. I cristalli geminati sono notevolmente allungati nella direzione  $z$  e piano di geminazione è la faccia  $(100)$ . Nella tabella I sono riportate le misure goniometriche che hanno condotto ai risultati precedenti.

Il complesso del bromuro di rame è stato ottenuto facendo evaporare a bagnomaria una soluzione concentrata di bromuro di rame addizionata della quantità stechiometrica di etilendiammina, secondo il procedimento indicato da Grossmann e Schüick [7].

TABELLA I. — Misure goniometriche per il complesso del cloruro di rame con etilendiammina.

Angoli misurati	Numero delle misure	Limiti delle misure	Medie	Valori calcolati
$(010) \wedge (110)$	16	$52^{\circ}30' - 53^{\circ}19'$	$52^{\circ}40'$	—
$(010) \wedge (011)$	16	$68^{\circ}58' - 69^{\circ}49'$	$69^{\circ}30'$	—
$(110) \wedge (011)$	10	$60^{\circ}30' - 61^{\circ}21'$	$60^{\circ}50'$	—
$(011) \wedge (0\bar{1}1)$	8	$40^{\circ}29' - 41^{\circ}9'$	$40^{\circ}34'$	$40^{\circ}56'$
$(110) \wedge (1\bar{1}0)$	8	$74^{\circ}30' - 75^{\circ}12'$	$74^{\circ}50'$	$74^{\circ}40'$
$(110) \wedge (120)$	16	$19^{\circ}5' - 19^{\circ}31'$	$19^{\circ}13'$	$19^{\circ}23'$
$(010) \wedge (120)$	16	$33^{\circ}10' - 33^{\circ}36'$	$33^{\circ}27'$	$33^{\circ}17'$

Il prodotto è stato ricristallizzato dall'acqua. Si ottengono cristalli prismatici corti blu-viola scuri con punto di fusione 126° C, in accordo con quello trovato da Grossmann e Schück. Al contrario dei cristalli ottenuti col cloruro, raramente si osservano al microscopio polarizzante dei geminati. L'habitus dei cristalli è a volte tabulare e a volte prismatico tozzo. I cristalli del complesso del bromuro non risultano igroscopici. La loro densità, misurata col metodo dei liquidi pesanti con tetrabrometano diluito con cloroformio, è 1,99 gr.cm<sup>-3</sup> a 20° C.

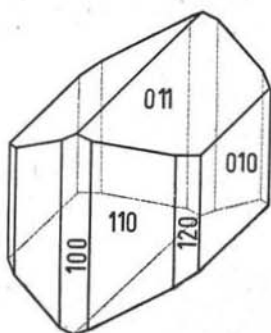


Fig. 2 — Cristalli di bromuro di rame-etilendiammina.

Dalle misure angolari si ricava che i cristalli appartengono al sistema monoclinico, classe prismatica, con costanti:

$$a : b : c = 0,835 : 1 : 0,416$$

$$\beta = 111^{\circ} 53'$$

Le forme semplici osservate sono:

$$\{010\} \quad \{100\} \quad \{110\} \quad \{011\} \quad \{120\} \quad \{\bar{2}11\}$$

La combinazione più comune è costituita dalle prime cinque forme semplici su scritte, mentre l'ultima spesso manca. Di solito la forma più sviluppata è il pinacoide  $\{010\}$ , ma a volte è ben sviluppato anche il prisma  $\{110\}$ . Quando è presente, ha notevole

TABELLA II. — Misure goniometriche per il complesso del bromuro di rame con etilendiammina.

Angoli misurati	Numero delle misure	Limiti delle misure	Medie	Valori calcolati
$(010) \wedge (110)$	16	52° 0' — 52° 23'	52° 13'	—
$(010) \wedge (011)$	16	68° 40' — 69° 12'	68° 55'	—
$(110) \wedge (011)$	12	60° 11' — 60° 27'	60° 19'	—
$(100) \wedge (011)$	12	69° 20' — 69° 44'	69° 34'	69° 38'
$(100) \wedge (110)$	16	37° 28' — 38° 5'	37° 50'	37° 47'
$(100) \wedge (120)$	16	56° 48' — 57° 12'	57° 3'	57° 12'
$(010) \wedge (120)$	16	32° 46' — 33° 15'	33° 0'	32° 48'
$(011) \wedge (0\bar{1}1)$	6	42° 0' — 42° 36'	42° 18'	42° 10'
$(\bar{1}00) \wedge (\bar{2}11)$	4	57° 38' — 58° 8'	57° 50'	58° 8'
$(\bar{1}10) \wedge (\bar{2}11)$	4	51° 35' — 52° 15'	51° 57'	52° 4'
$(\bar{2}11) \wedge (011)$	4	52° 0' — 52° 36'	52° 19'	52° 14'

sviluppo anche il prisma  $\{211\}$ . La forma meno sviluppata è il prisma  $\{120\}$  (fig. 2). Le immagini ottenute al goniometro sono relativamente migliori di quelle che si hanno col complesso del cloruro, sono tuttavia anch'esse piuttosto diffuse. Nella tabella II sono riportate le misure goniometriche che hanno condotto ai risultati precedenti.

## 2) Proprietà ottiche.

I cristalli di entrambi i composti risultano birifrangenti biasici otticamente negativi. L'asse  $\gamma$  dell'indicatrice ottica coincide con l'asse cristallografico  $y$ . Sulla sezione (010) si misura un angolo di estinzione  $\beta: z = -28^\circ$  e  $-25^\circ$  per i complessi rispettivamente del cloruro e del bromuro.

Gli indici di rifrazione sono stati determinati per la radiazione del sodio col metodo della linea di Becke usando come liquido rifrangente monobromonaftalina diluita con olio di vaselina. Gli indici  $\alpha$  e  $\beta$  sono stati misurati sulla sezione parallela a (010), l'indice  $\gamma$  è stato invece determinato su sezioni di cristallo normali alla bisettrice acuta. L'angolo degli assi ottici è stato ottenuto per calcolo dagli indici di rifrazione. I risultati di queste determinazioni sono i seguenti:

per il complesso del cloruro	$\alpha = 1,593 \pm 0,002$	
	$\beta = 1,615 \pm 0,002$	
	$\gamma = 1,621 \pm 0,002$	$2V = 55^\circ 8'$
per il complesso del bromuro	$\alpha = 1,624 \pm 0,002$	
	$\beta = 1,650 \pm 0,002$	
	$\gamma = 1,657 \pm 0,002$	$2V = 54^\circ 50'$

I cristalli di entrambi i composti presentano inoltre un notevole pleocroismo; i colori corrispondenti ai tre assi dell'indicatrice sono i seguenti:

$$\alpha = \text{azzurro chiaro} \quad \beta = \text{viola} \quad \gamma = \text{viola scuro}$$

## 3) Ricerche roentgenografiche.

### a) Costanti della cella elementare e gruppo spaziale.

Le ricerche roentgenografiche sono state eseguite mediante fotogrammi ottenuti coi metodi del cristallo oscillante, del cristallo rotante e di Weissenberg. Per tutte queste determinazioni si è

fatto uso della radiazione  $K_{\alpha}$  del rame e di una camera di mm 58,8 di diametro.

Fotogrammi ottenuti con una oscillazione di  $25^{\circ}$  intorno agli assi cristallografici hanno reso evidente la presenza di un solo piano di simmetria normale all'asse  $y$ , confermando così l'appartenenza dei complessi in esame al sistema monoclinico.

Dai fotogrammi del cristallo rotante intorno agli assi  $x$ ,  $y$  e  $z$  è stato possibile ricavare i periodi  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$ . Si sono così ottenute le seguenti costanti reticolari e il volume della cella elementare:

per il complesso del cloruro

$$a_0 = 12,48 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad b_0 = 15,22 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad c_0 = 6,23 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ \beta = 111^{\circ} 20' \quad U_0 = 1102 \text{ \AA}^3$$

per il complesso del bromuro

$$a_0 = 12,83 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad b_0 = 15,40 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c_0 = 6,44 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ \beta = 111^{\circ} 53' \quad U_0 = 1185 \text{ \AA}^3$$

I rapporti

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,820 : 1 : 0,409 \quad \text{per il complesso del cloruro}$$

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,836 : 1 : 0,418 \quad \text{per il complesso del bromuro}$$

sono in buon accordo con quelli ottenuti attraverso le misure al goniometro.

Nel calcolo del numero di molecole per cella elementare è stato osservato che se si attribuiscono ai due composti le formule proposte da Werner e Sprück e da Grossmann e Schück con due molecole di acqua, tale numero risulta troppo discosto da un valore intero, viceversa se si considera presente nelle formule una sola molecola di acqua si ottiene circa 4.

I valori del numero  $Z$  di molecole nella cella elementare calcolati per le due formule sono qui sotto riportati insieme alla densità roentgenografica per  $Z = 4$ .

	$Z$ per $m=2$	$Z$ per $m=1$	$D_x$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Et}m\text{H}_2\text{O}$	3,77	4,02	1,64 gr. $\text{cm}^{-3}$
P. M. = 254,68 + $m \cdot 18$			
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{Et}m\text{H}_2\text{O}$	3,75	3,93	2,02 <sup>(1)</sup>
P. M. = 343,60 + $m \cdot 18$			

(<sup>1</sup>) La presenza nelle due formule di una sola molecola di acqua è stata confermata con la determinazione elettrolitica del rame. I risultati ottenuti

Dalla interpretazione dei fotogrammi di Weissenberg delle stratolinee equatoriali e di quelle di ordine superiore, ottenuti per rotazione intorno ai tre assi cristallografici dei cristalli di entrambi i composti, sono state dedotte le seguenti considerazioni riguardo alla presenza o meno dei riflessi che caratterizzano i gruppi spaziali della classe prismatica del sistema monoclinico:

$hkl$  sono presenti in tutti gli ordini  
 $hOl$  sono presenti solo quando  $h$  è pari  
 $OkO$  sono presenti solo quando  $k$  è pari

Questo porta ad assegnare i cristalli dei due composti al gruppo spaziale  $C_{2h}^5 = P2_1/a$  [18].

b) *Determinazione della struttura.*

— *Parte sperimentale e procedimento di calcolo.*

Lo studio della struttura è stato eseguito mediante proiezioni Fourier-Patterson e Fourier-Bragg degli atomi contenuti nella cella elementare.

Sono stati eseguiti fotogrammi Weissenberg dello strato di ordine zero secondo le tre direzioni [001], [100] e [010]. I campioni sono stati tagliati dai cristalli in esame in forma il più possibile cilindrica e spessore sufficientemente sottile da rendere trascurabile la correzione per l'assorbimento. La radiazione impiegata è stata la  $K_\alpha$  del rame. La indicizzazione delle macchie ottenute sugli spettrogrammi è stata fatta col metodo grafico mediante le curve di Weissenberg e successivamente verificata con la misura degli angoli  $\vartheta$ . La valutazione delle intensità è stata fatta visualmente su scala relativa mediante la tecnica dei film sovrapposti ed usando come campione una macchia ottenuta su uno stesso fotogramma con pose a tempi crescenti. Le intensità sono state corrette coi fattori di Lorentz e di polarizzazione. I fattori di struttura, ottenuti attraverso la nota formula  $I = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} F^2$ , sono stati utilizzati per la costruzione delle proiezioni usando per il calcolo le strisce di Beever e Lipson a intervalli di  $6^\circ$ .

sono i seguenti:

	% Cu trovato	% Cu calcolato	
		$m = 1$	$m = 2$
$CuCl_2 \cdot 2Et \cdot mH_2O$	23,0	23,3	21,8
$CuBr_2 \cdot 2Et \cdot mH_2O$	17,6	17,6	16,7

Come è noto la difficoltà principale per eseguire proiezioni Fourier-Bragg di cristalli con centro di simmetria è quella di dover conoscere i segni dei fattori di struttura, coefficienti delle serie di Fourier, segni che dipendono dalla posizione degli atomi nella cella. La determinazione di questi segni risulta facilitata quando nella molecola è presente, fra gli altri, un atomo a numero atomico più elevato, al quale possa attribuirsi un maggior contributo all'intensità della radiazione diffratta. In tal modo, una volta conosciuta la posizione di questo atomo nella cella elementare, si può in prima approssimazione attribuire ai fattori di struttura sperimentali i segni calcolati considerando il solo atomo pesante. Nel caso presente si poteva ritenere che il rame avesse la prevalenza nel contributo all'intensità delle righe nel complesso del cloruro, mentre per il complesso del bromuro pari importanza avrebbero assunto anche gli atomi di bromo. La determinazione della posizione degli atomi più pesanti è stata fatta mediante proiezioni Fourier-Patterson: in queste proiezioni, come è noto, i vettori che uniscono l'origine coi massimi rappresentano distanze interatomiche, mentre l'altezza dei massimi dipende dal numero atomico degli atomi di cui i massimi stessi determinano la distanza e dal numero di volte che detta distanza si ripete nella cella elementare. In base a queste considerazioni è stato possibile prevedere che mentre nelle proiezioni Patterson del complesso del cloruro dovevano risultare più evidenti i massimi dovuti alle distanze rame-rame, in quelle del bromuro dovevano emergere ancor più i massimi dovuti a distanze bromo-bromo ed anche bromo-rame.

A parte l'altezza dei massimi, le proiezioni Patterson sono risultate analoghe per i due complessi, il che ha confermato una volta di più la loro stretta somiglianza. Dalle distanze rame-rame sulle proiezioni ottenute per il complesso del cloruro sono state fissate le posizioni dei quattro atomi di rame presenti nella cella elementare, mentre dalle distanze bromo-bromo ottenute dalle proiezioni del complesso del bromuro, sono state ricavate le posizioni possibili per gli otto atomi di alogeno. Per poter fissare definitivamente le posizioni dell'alogeno rispetto al rame, sono state eseguite delle proiezioni Fourier-Bragg preliminari colle righe più intense del complesso del cloruro utilizzando per i segni dei fattori di struttura quelli calcolati per le posizioni del rame. Paragonando le coordinate dei massimi più elevati e non appartenenti al rame,

con le coordinate possibili per gli atomi di alogeno ottenute attraverso le proiezioni Patterson si sono individuate le posizioni di questi ultimi. Successive proiezioni Fourier-Bragg fatte utilizzando per il calcolo dei segni dei fattori di struttura le posizioni degli atomi sia di rame che di alogeno, hanno posto in evidenza anche i massimi dovuti agli atomi di azoto, carbonio e ossigeno. Introdotte per il calcolo dei segni anche le posizioni di questi ultimi, si sono potuti ottenere i valori finali delle coordinate degli atomi per ambedue i composti.

Per il calcolo delle posizioni degli atomi sono state prese in considerazione le coordinate dei punti equivalenti per il gruppo spaziale  $P2_1/a$ :

$$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}. \quad 1)$$

Facendo successivamente le differenze tra le coordinate di ciascun punto con quelle degli altri tre, si sono ottenute le coordinate tridimensionali  $u, v, w$ , dei massimi Patterson in funzione di quelle di uno degli atomi equivalenti:

$$\begin{array}{lll} 2x, & 2y, & 2z; & \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2y, 0; & \frac{1}{2} + 2x, \frac{1}{2}, 2z; \\ -2x, & -2y, & -2z; & \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2y, 0; & \frac{1}{2} - 2x, \frac{1}{2}, -2z; \\ 2x, & -2y, & 2z; & & \\ -2x, & 2y, & -2z. & & \end{array} \quad 2)$$

— *Proiezioni lungo l'asse* [001].

Per queste proiezioni le coordinate  $u, v$  dei massimi Patterson ottenute dalla 2) sono:

$$\pm 2x, \pm 2y; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm 2y; \quad \frac{1}{2} \pm 2x, \frac{1}{2}. \quad 3)$$

Dalla fig. 3 che rappresenta la proiezione Patterson secondo l'asse [001] del complesso del cloruro (ottenuta applicando la formula semplificata per il gruppo spaziale considerato:

$$P(u, v) = \frac{4}{S} \sum_h \sum_k F^2(hk0) \cos 2\pi hu \cos 2\pi kv,$$

risultano bene evidenti massimi con le coordinate 3), che per quanto scritto in precedenza sono stati riferiti a distanze rame-rame. Infatti i quattro massimi di coordinate  $\pm 2x, \pm 2y$  sono rappresentati da  $A_1, A_2, A_3, A_4$ ; quelli di coordinate  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm 2y$  sono dati da  $B_1, B_2$  e i due di coordinate  $\frac{1}{2} \pm 2x, \frac{1}{2}$  da  $C_1, C_2$ . Come è noto gli ultimi quattro massimi risultano di altezza doppia dei primi



quattro poichè le distanze che essi rappresentano si ripetono nella cella elementare un numero doppio di volte.

Eguagliando le coordinate 3) con quelle ottenute per interpolazione sulla proiezione, si sono ricavati i valori di  $x$  e  $y$  e quattro possibilità di situare le quattro posizioni equivalenti del rame, potendo prendere alternativamente  $\pm x$  come prima coordinata e  $y$  oppure  $1/2 - y$  come seconda coordinata del primo dei punti 1). La posizione definitiva degli atomi di rame è stata fissata scegliendo arbitrariamente una di dette possibilità.

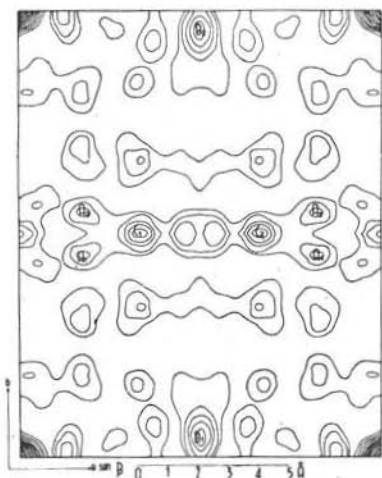


Fig. 3

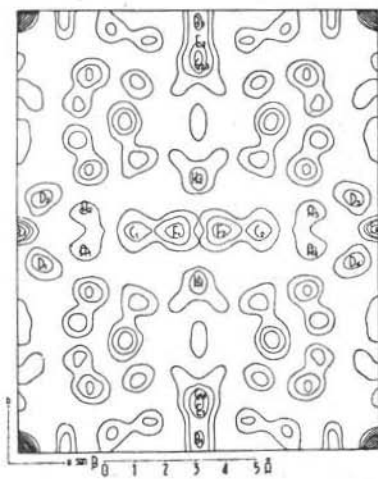


Fig. 4

Proiezioni Fourier-Patterson lungo l'asse [001] del cloruro (fig. 3) e del bromuro (fig. 4) di rame-etilendiammina.

Analogamente si è proceduto sulla proiezione Patterson del complesso del bromuro (fig. 4) per identificare i massimi delle distanze bromo-bromo. In questo caso, essendo otto gli atomi di bromo nella cella elementare e considerandoli quattro a quattro equivalenti nella proiezione avrebbero dovuto aversi due serie di massimi del tipo 3). Questi massimi sono infatti per la prima serie:  $D_1, D_2, D_3, D_4$  con coordinate  $\pm 2x, \pm 2y$ ;  $E_1, E_2$  con coordinate  $1/2, 1/2 \pm 2y$ ;  $F_1, F_2$  con coordinate  $1/2 \pm 2x, 1/2$ ; per la seconda serie di massimi,  $G_1 = G_2, G_3 = G_4$  hanno coordinate  $\pm 2x, \pm 2y$  (due a due coincidenti);  $H_1, H_2$  hanno coordinate  $1/2, 1/2 \pm 2y$  e  $L_1 = L_2$  ha coordinate  $1/2 \pm 2x, 1/2$ . Eguagliando le coordinate

misurate sulla Patterson con le relative espressioni sopra scritte si sono potute ricavare quattro posizioni possibili per la prima serie di atomi di bromo equivalenti e due per la seconda. La scelta tra queste possibilità risultava condizionata dalla posizione assunta per gli atomi di rame. Per scegliere le posizioni definitive dell'alogeno si è seguito il procedimento descritto in precedenza attraverso una serie di proiezioni Fourier-Bragg ottenute mediante l'applicazione della formula semplificata:

$$\rho(x, y) = \frac{4}{S} \sum_h \sum_k^{h+k=2n} F(hk0) \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky - \frac{4}{S} \sum_h \sum_k^{h+k=2n+1} F(hk0) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky.$$

TABELLA III. — Misure eseguite sulle proiezioni Fourier-Patterson.

Distanze	Massimi osservati	Coordinate dei massimi dei punti equivalenti		Coordinate dei massimi misurate sulle proiezioni		Coordinate possibili per gli atomi		Coordinate effettive degli atomi	
<i>proiezioni secondo l'asse [001]</i>									
		<i>u</i>	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
Cu—Cu	A	2 <i>x</i>	2 <i>y</i>	0,167	0,450			0,416	0,275
	B	1/2	1/2-2 <i>y</i>	1/2	0,050				
	C	1/2-2 <i>x</i>	1/2	0,333	1/2				
Br <sub>1</sub> —Br <sub>1</sub>	D	2 <i>x</i>	2 <i>y</i>	0,090	0,409	± 0,545	{ 0,204 0,296	0,545	0,298
	F	1/2-2 <i>x</i>	1/2	0,416	1/2				
Br <sub>2</sub> —Br <sub>2</sub>	H	1/2	1/2-2 <i>y</i>	1/2	0,375		{ 0,063 0,437		0,064
	L	1/2-2 <i>x</i>	1/2	0	1/2	0,250		0,250	
<i>proiezioni secondo l'asse [100]</i>									
		<i>v</i>	<i>w</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu—Cu	M	1/2	2 <i>z</i>	1/2	0,367				0,183
Br <sub>1</sub> —Br <sub>1</sub>	R	2 <i>y</i>	2 <i>z</i>	0,400	0,216	± 0,300	{ 0,108 0,392	0,298	- 0,108
Br <sub>2</sub> —Br <sub>2</sub>	V	1/2-2 <i>y</i>	0	0,368	0	0,066		0,064	
	Z	1/2	2 <i>z</i>	1/2	0		0,500		0,500

Le coordinate sono espresse in frazione dei lati della cella elementare.

Nella tabella III sono riassunte le misure compiute sulle proiezioni Patterson, mentre nelle figg. 5 e 6 sono riportate le proiezioni Fourier-Bragg definitive secondo l'asse [001] di un quarto di cella elementare dei complessi rispettivamente del cloruro e del bromuro.

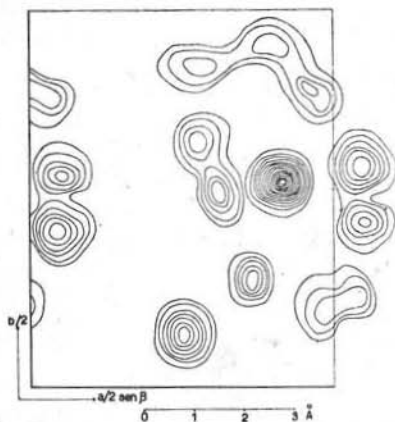


Fig. 5

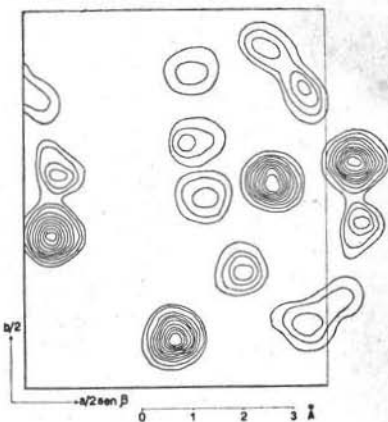


Fig. 6

Proiezioni Fourier-Bragg secondo l'asse [001] di 1/4 della cella elementare del cloruro (fig. 5) e del bromuro (fig. 6) di rame-etilendiammina. Le curve di livello sono disegnate a intervalli eguali su scala arbitraria: quelle dei massimi dovuti al rame e all'alogeno sono tracciate a intervalli doppi rispetto alle curve che delimitano i massimi relativi agli altri atomi.

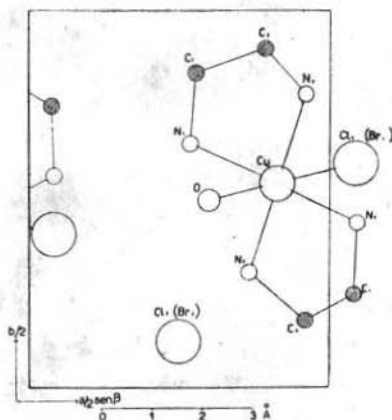


Fig. 7 — Struttura del cloruro (bromuro) di rame-etilendiammina proiettata lungo l'asse [001].

— Proiezioni lungo l'asse [100].

Nelle figg. 8 e 9 sono riportate le proiezioni Fourier-Patterson dei complessi in esame ottenute mediante una formula analoga a quella usata per le proiezioni precedenti. Il procedimento per ottenere la posizione degli atomi pesanti è stato identico a quello descritto per le proiezioni secondo l'asse [001]. Dalla 2) si sono

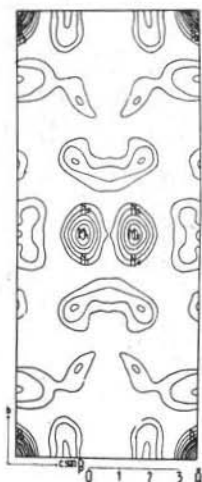


Fig. 8

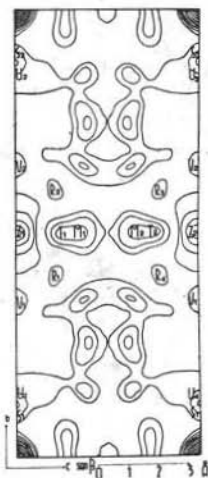


Fig. 9

Proiezioni Fourier-Patterson lungo l'asse [100] del cloruro (fig. 8) e del bromuro (fig. 9) di rame-etilendiammina.

ottenute le coordinate  $v$ ,  $w$  dei massimi Patterson per queste proiezioni:

$$\pm 2y, \pm 2z, \quad \frac{1}{2} \pm 2y, 0, \quad \frac{1}{2}, \pm 2z.$$

Per quanto riguarda la posizione dei massimi dovuti a distanze rame-rame, nella fig. 8, ben evidenti sono quelli  $M_1$ ,  $M_2$  di coordinate  $\frac{1}{2}, \pm 2z$ , mentre quelli  $N_1, N_2, N_3, N_4$ , di coordinate  $\pm 2y, \pm 2z$  sono occultati dai precedenti e quelli  $P_1, P_2$  di coordinate  $\frac{1}{2} \pm 2y, 0$  sono coperti dal massimo all'origine. Dalla misura della posizione dei massimi  $M$  sulla proiezione è stata ricavata la coordinata  $z$  per i punti equivalenti del rame. Meno agevolmente si sono potuti individuare nella fig. 9 i massimi dovuti alle distanze bromo-bromo per le due serie di posizioni equivalenti dell'alogeno: è stata di aiuto a questo scopo la conoscenza

della coordinata secondo l'asse  $y$  delle omologhe distanze nella proiezione secondo  $[001]$ . Così per la prima serie di posizioni equivalenti è stato possibile attribuire ai massimi  $R_1, R_2, R_3, R_4$  le coordinate  $\pm 2y, \pm 2z$ , a quelli  $S_1, S_2$  le coordinate  $\frac{1}{2} \pm 2y, 0$ , mentre i massimi  $T_1, T_2$  di coordinate  $\frac{1}{2}, \pm 2z$  non sono risultati ben differenziati da quelli  $M$  del rame. Per la seconda serie di posi-

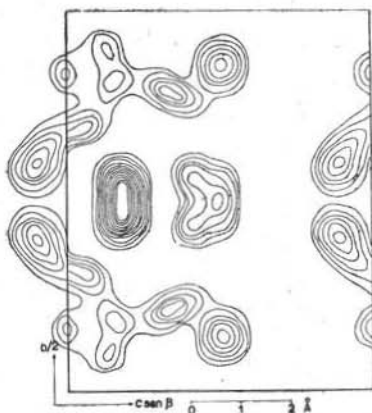


Fig. 10

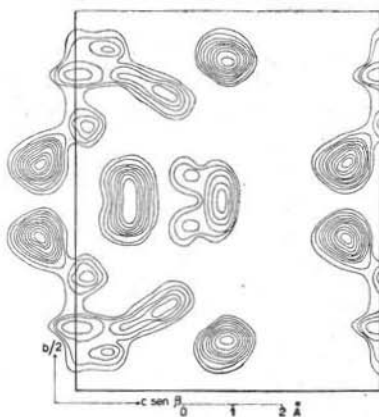


Fig. 11

Proiezioni Fourier-Bragg secondo l'asse  $[100]$  di mezza cella elementare del cloruro (fig. 10) e del bromuro (fig. 11) di rame-etilendiammina. Le curve di livello sono state tracciate con la stessa convenzione usata per disegnare quelle delle fig. 5 e 6.

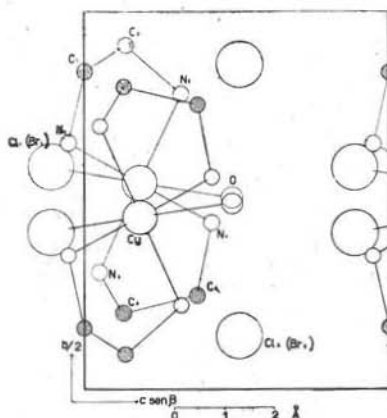


Fig. 12 — Struttura del cloruro (bromuro) di rame-etilendiammina proiettata lungo l'asse  $[100]$ .

zioni equivalenti del bromo si sono attribuite ai massimi  $U_1 = U_4$ ,  $U_2 = U_3$  le coordinate  $\pm 2y$ ,  $\pm 2z$  (due a due coincidenti), a quelli  $V_1, V_2$  le coordinate  $1/2 \pm 2y, 0$  e a quello  $Z_1 = Z_2$  le coordinate  $1/2, \pm 2z$ .

Si è poi proceduto come per le proiezioni precedenti per poter fissare le posizioni degli alogeni. Le proiezioni Fourier-Bragg sono state eseguite utilizzando la formula:

$$\rho(y, z) = \frac{4}{S} \sum_k \sum_l^{k=2n} F'(Ok_l) \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi lz - \\ - \frac{4}{S} \sum_k \sum_l^{k=2n+1} F'(Ok_l) \sin 2\pi ky \cdot \sin 2\pi lz$$

ed hanno condotto alla determinazione delle posizioni definitive di tutti gli atomi. Nella tabella III sono riassunte le misure compiute sulle proiezioni Patterson, mentre nelle figg. 10 e 11 sono riportate le proiezioni Fourier-Bragg definitive secondo l'asse [100] di mezza cella elementare dei complessi rispettivamente del cloruro e del bromuro.

— *Proiezioni lungo l'asse [010].*

Notevole difficoltà si è riscontrata nella preparazione dei campioni da porre ai raggi X. Per la forma tabulare dei cristalli e per la loro fragilità è risultato difficile ottenere campioni cilindrici sufficientemente sottili. Sono stati fatti tentativi coi migliori campioni che si erano preparati, tuttavia non è stato possibile ottenere alcun fotogramma con macchie di intensità soddisfacente. Ciononostante si sono fatte alcune proiezioni Patterson e Fourier-Bragg anche da questi fotogrammi più che altro per avere una conferma sia pure approssimativa delle posizioni degli atomi ottenute con le precedenti proiezioni. E' stato osservato che in queste proiezioni solo la posizione della seconda serie di atomi di alogeno risulta ben distinta, mentre quelle del rame, dell'altro alogeno e di buona parte degli atomi più leggeri risultano fuse in un unico massimo poichè le loro coordinate  $x, z$  sono vicine.

— *Posizione degli atomi — Distanze ed angoli di legame — Fattori di struttura osservati e calcolati.*

Per la determinazione delle coordinate degli atomi sulle proiezioni è stato applicato il metodo di interpolazione descritto dal

Booth [3]. Nella tabella IV sono riportati i valori di  $x$ ,  $y$ ,  $z$  espressi in frazione dei lati della cella elementare per l'unità asimmetrica di ciascun complesso. Nella determinazione della coordinata  $z$  per gli atomi che non risultavano del tutto risolti nella proiezione secondo [100] si è cercato di scegliere quei valori che portavano ad un migliore accordo tra i fattori di struttura calcolati e quelli

TABELLA IV. — *Coordinate degli atomi per una unità asimmetrica.*

Cloruro di rame-etilendiammina				Bromuro di rame-etilendiammina			
	$x/a_0$	$y/b_0$	$z/c_0$		$x/a_0$	$y/b_0$	$z/c_0$
Cu	0,414	0,273	0,183	Cu	0,412	0,272	0,175
N <sub>1</sub>	0,275	0,325	-0,053	N <sub>1</sub>	0,276	0,323	-0,053
N <sub>2</sub>	0,460	0,392	0,317	N <sub>2</sub>	0,458	0,388	0,304
N <sub>3</sub>	0,368	0,154	0,050	N <sub>3</sub>	0,365	0,155	0,046
N <sub>4</sub>	0,554	0,221	0,418	N <sub>4</sub>	0,547	0,220	0,402
C <sub>1</sub>	0,279	0,422	0	C <sub>1</sub>	0,280	0,418	0
C <sub>2</sub>	0,400	0,456	0,134	C <sub>2</sub>	0,398	0,451	0,127
C <sub>3</sub>	0,475	0,100	0,121	C <sub>3</sub>	0,463	0,094	0,117
C <sub>4</sub>	0,549	0,123	0,366	C <sub>4</sub>	0,543	0,126	0,347
Cl <sub>1</sub>	0,545	0,294	-0,108	Br <sub>1</sub>	0,545	0,298	-0,115
Cl <sub>2</sub>	0,251	0,070	0,508	Br <sub>2</sub>	0,249	0,064	0,504
O	0,308	0,255	0,483	O	0,300	0,251	0,467

osservati. Per la determinazione dell'errore nelle coordinate, dovuto all'interruzione delle serie di Fourier, è stato seguito il procedimento indicato dal Booth che consiste nel fare delle proiezioni coi fattori di struttura calcolati, omettendo i termini dovuti a riflessi non osservati. Si può considerare come probabile l'errore di 0,02 Å nelle coordinate degli atomi pesanti e di 0,04 Å in quelle degli atomi leggeri.

Nelle tabelle V e VI sono riportate le distanze interatomiche e gli angoli di legame ricavati dalle coordinate. Per il calcolo di queste grandezze e di altre che vengono riportate nella conclusione sono stati impiegati i comuni metodi della geometria analitica, riferendo in un primo tempo, per semplificare il procedimento, le posizioni degli atomi ad una terna ortogonale: in tal modo le nuove coordinate di ogni atomo si sono ottenute mediante le re-

TABELLA V. — *Distanze interatomiche ed angoli di legame nella stessa molecola.*

Cloruro di rame-etilendiammina				Bromuro di rame-etilendiammina			
Cu—N <sub>1</sub>	1,98 Å	N <sub>1</sub> ĈuN <sub>2</sub>	89°	Cu—N <sub>1</sub>	1,98 Å	N <sub>1</sub> ĈuN <sub>2</sub>	90°
Cu—N <sub>2</sub>	1,99	CuĈN <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	106	Cu—N <sub>2</sub>	1,97	CuĈN <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	106
Cu—N <sub>3</sub>	1,99	N <sub>1</sub> Ĉ <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	113	Cu—N <sub>3</sub>	1,98	N <sub>1</sub> Ĉ <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	113
Cu—N <sub>4</sub>	1,98	C <sub>1</sub> Ĉ <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	108	Cu—N <sub>4</sub>	1,98	C <sub>1</sub> Ĉ <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	109
		C <sub>2</sub> ĈN <sub>2</sub> Cu	107			C <sub>2</sub> ĈN <sub>2</sub> Cu	106
N <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	1,51	CuĈN <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	107	N <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	1,50	CuĈN <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	111
N <sub>2</sub> —C <sub>2</sub>	1,47	N <sub>3</sub> Ĉ <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	108	N <sub>2</sub> —C <sub>2</sub>	1,47	N <sub>3</sub> Ĉ <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	106
N <sub>3</sub> —C <sub>3</sub>	1,50	C <sub>3</sub> Ĉ <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	114	N <sub>3</sub> —C <sub>3</sub>	1,50	C <sub>3</sub> Ĉ <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	119
N <sub>4</sub> —C <sub>4</sub>	1,50	C <sub>4</sub> Ĉ <sub>4</sub> Cu	107	N <sub>4</sub> —C <sub>4</sub>	1,49	C <sub>4</sub> Ĉ <sub>4</sub> Cu	106
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1,52	Cl <sub>1</sub> ĈuN <sub>1</sub>	92	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1,51	Br <sub>1</sub> ĈuN <sub>1</sub>	92
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	1,50	Cl <sub>1</sub> ĈuN <sub>2</sub>	91	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	1,54	Br <sub>1</sub> ĈuN <sub>2</sub>	91
Cu—Cl <sub>1</sub>	2,89	O ĈuN <sub>1</sub>	92	Cu—Br <sub>1</sub>	3,00	O ĈuN <sub>1</sub>	90
Cu—O	2,68	O ĈuN <sub>2</sub>	87	Cu—O	2,78	O ĈuN <sub>2</sub>	88

lazioni:  $x' = x \text{ sen } \beta$   $y' = y$   $z' = z + x \text{ cos } \beta$ . Si può ritenere come errore probabile nella determinazione di queste grandezze 0,05 Å nella espressione delle distanze e 5° nella misura degli angoli.

Nelle tabelle VII e VIII sono messi a confronto con quelli osservati i fattori di struttura calcolati mediante le formule:

$$F(hk0) = 4 \sum_n^{h+k=2m} f_n \text{ cos } 2\pi h x_n \cdot \text{ cos } 2\pi k y_n$$

$$F(hk0) = -4 \sum_n^{h+k=2m+1} f_n \text{ sen } 2\pi h x_n \cdot \text{ sen } 2\pi k y_n$$



$$F(Ok\ell) = 4 \sum_n^{k=2m} f_n \cos 2\pi ky_n \cdot \cos 2\pi lz_n$$

$$F(Ok\ell) = -4 \sum_n^{k=2m+1} f_n \sin 2\pi ky_n \cdot \sin 2\pi lz_n$$

I fattori atomici  $f_n$  utilizzati nel calcolo sono stati quelli di R.W.

TABELLA VI. — *Distanze intermolecolari.*

Cloruro di rame-etilendiammina		Bromuro di rame-etilendiammina	
Cl <sub>1</sub> (II)—N <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> )	3,30 Å	Br <sub>1</sub> (II)—N <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> )	3,40 Å
Cl <sub>2</sub> —N <sub>2</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,43	Br <sub>2</sub> —N <sub>2</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,55
—N <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	3,40	—N <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	3,53
Cl <sub>1</sub> (IV <sub>1</sub> )—C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )	3,87	Br <sub>1</sub> (IV <sub>1</sub> )—C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )	3,93
Cl <sub>2</sub> —C <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> )	3,78	Br <sub>2</sub> —C <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> )	3,86
—C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )	3,81	—C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )	3,96
—C <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	3,85	—C <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	3,89
—C <sub>4</sub> (II)	3,75	—C <sub>4</sub> (II)	3,84
Cl <sub>1</sub> (III <sub>1</sub> )—O(III <sub>2</sub> )	3,18	Br <sub>1</sub> (III <sub>1</sub> )—O(III <sub>2</sub> )	3,37
Cl <sub>2</sub> —O(III <sub>2</sub> )	2,92	Br <sub>2</sub> —O(III <sub>2</sub> )	2,98
O(III <sub>2</sub> )—N <sub>1</sub> (III <sub>1</sub> )	3,24	O(III <sub>2</sub> )—N <sub>1</sub> (III <sub>1</sub> )	3,37
—N <sub>4</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,07	—N <sub>4</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,15
—C <sub>4</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,56	—C <sub>4</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,64
C <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> )—C <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	4,02	C <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> )—C <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	4,22
C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )—C <sub>2</sub> (IV <sub>1</sub> )	3,71	C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )—C <sub>2</sub> (IV <sub>1</sub> )	3,88
C <sub>3</sub> (II)—C <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	3,54	C <sub>3</sub> (II)—C <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	3,55
C <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> )—N <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	3,93	C <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> )—N <sub>3</sub> (III <sub>1</sub> )	4,05
C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )—N <sub>2</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,96	C <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )—N <sub>2</sub> (IV <sub>2</sub> )	4,23
C <sub>4</sub> (II)—N <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> )	3,77	C <sub>4</sub> (II)—N <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> )	3,97
N <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> )—N <sub>4</sub> (II)	3,50	N <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> )—N <sub>4</sub> (II)	3,67
N <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )—N <sub>2</sub> (IV <sub>2</sub> )	3,90	N <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> )—N <sub>2</sub> (IV <sub>2</sub> )	4,13

I numeri romani tra parentesi indicano a quale dei complessi ottaedrici della fig. 13 appartengono gli atomi di cui sono date le distanze.

James e G. W. Brindley [17]. I fattori di struttura osservati sono stati riportati su scala assoluta mediante un appropriato coefficiente di proporzionalità  $K$ ; d'altra parte per un buon accordo tra i fattori di struttura calcolati e quelli osservati si è notato che i primi dovevano essere moltiplicati per un conveniente fattore termico  $e^{-B\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)^2}$ . Il calcolo contemporaneo di  $K$  e di  $B$  è stato effettuato mediante applicazione del metodo dei minimi quadrati alla rela-

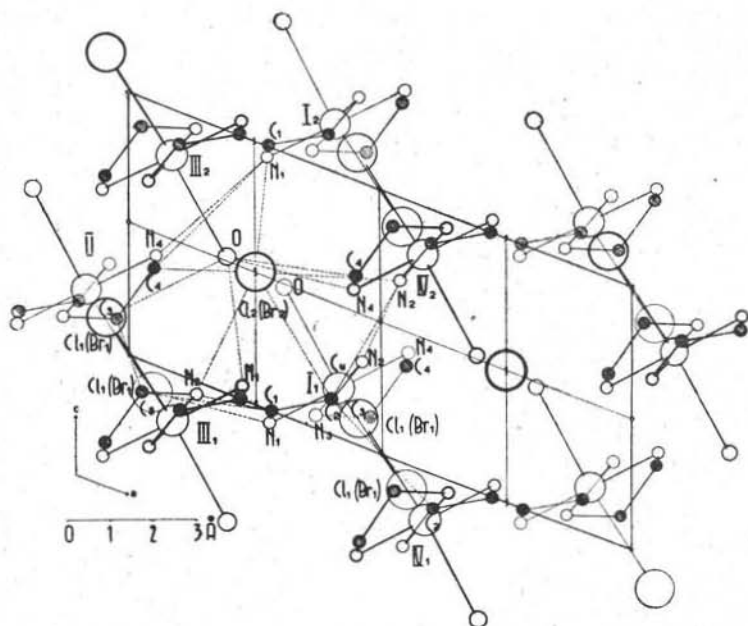


Fig. 13 — Struttura del cloruro (bromuro) di rame-etilendiammina proiettata lungo l'asse [010].

zione  $KF_o = F_c e^{-B\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)^2}$  per tutti i riflessi osservati. Si è visto che un buon accordo si otteneva per entrambi i composti ponendo  $B = 2\text{Å}^2$ . I fattori di attendibilità di ogni proiezione  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$  ottenuti escludendo i riflessi la cui intensità era inferiore a quella determinabile sperimentalmente sono risultati i seguenti: per il complesso del cloruro 13,8% nella proiezione secondo [001] e 14,2% nella proiezione secondo [100]; per il complesso del bromuro 14,3% nella proiezione secondo [001] e 13,3% nella proiezione secondo [100].

TABELLA VII. — *Fattori di struttura osservati e calcolati per il cloruro di rame-etilendiammina.*

$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$
0k0			7	9	-9	7	9	-7	7	6	-5
2	26	-38	8	12	12	8	13	-12	8	5	5
4	13	17	9	10	9	9	6	6	9	—	1
6	29	-28	10	11	12	10	7	7	10	< 3	3
8	< 2	-3	11	6	-7	11	< 3	-2	11	6	-6
10	—	0	12	11	-15	12	< 3	3	12	—	1
12	< 3	-2	13	< 2	3	13	< 3	-2	13	9	9
14	9	9	14	—	0	14	< 3	3	14	7	-8
16	< 4	-3	15	—	1	15	—	1	15	< 3	-4
18	4	5	16	7	-8	16	< 4	6			
1k0			3k0			5k0			7k0		
1	5	6	1	< 3	-2	1	2	-1	1	7	-7
2	—	0	2	9	10	2	2	2	2	—	1
3	8	-9	3	6	6	3	—	-1	3	11	9
4	13	-15	4	11	11	4	10	-9	4	13	14
5	21	22	5	3	5	5	7	-6	5	9	18
6	8	5	6	13	12	6	10	-8	6	11	-11
7	20	-23	7	—	1	7	10	9	7	10	9
8	7	-6	8	15	-14	8	2	3	8	4	6
9	14	14	9	—	0	9	10	-10	9	6	-5
10	11	12	10	12	11	10	9	10	10	8	-9
11	10	-10	11	—	1	11	10	11	11	5	5
12	—	0	12	14	-16	12	—	-1	12	—	-1
13	5	4	13	< 3	-2	13	5	-5	13	8	-7
14	7	7	14	6	7	14	5	7	14	< 3	-2
15	4	-3	15	3	4	15	5	6			
16	9	-8	16	7	-8	16	7	-8	8k0		
2k0			4k0			6k0			0	4	-5
0	14	14	0	14	11	0	27	-28	1	18	-19
1	19	25	1	7	-4	1	8	-7	2	17	16
2	18	-25	2	13	13	2	9	8	3	16	15
3	5	-9	3	3	-1	3	10	9	4	12	-10
4	10	8	4	14	-12	4	15	-11	5	11	-12
5	13	15	5	10	7	5	—	0	6	—	2
6	—	0	6	6	-6	6	15	13	7	—	0
									8	8	-9
									9	—	1

(continuzz. tabella VII)

$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$
10	5	-5	5	< 3	2	0k2			1	17	16
11	< 3	-1	6	—	-1	0	16	14	2	10	8
12	5	6	7	—	-1	1	—	1	3	18	-20
13	4	5	8	—	2	2	8	9	4	< 4	-2
			9	5	5	3	—	0	5	11	10
9k0			10	3	-6	4	7	-8	6	4	-6
1	< 3	2	11	6	-9	5	11	-9	7	4	-3
2	11	-11				6	—	0	8	< 4	-3
3	—	-1	12k0			7	8	6	9	—	0
4	< 3	3	0	3	3	8	14	-13	10	6	-8
5	—	-1	1	3	4	9	10	-8	11	—	2
6	14	-14	2	—	0	10	< 4	-4	12	9	10
7	—	0	3	3	-3	11	10	9	13	—	-2
8	12	11	4	5	6	12	< 4	7	14	3	2
9	—	-1	5	5	4	13	—	-3			
10	5	-4	6	7	-7	14	4	4	0k5		
11	—	-2				15	—	-2	0	< 4	-3
12	10	11	0k1			16	4	5	1	6	5
			0	10	13				2	6	-7
10k0			1	20	-26	0k3			3	—	2
0	5	-5	2	15	-16	0	24	-25	4	5	6
1	7	-6	3	—	6	1	7	7	5	4	3
2	4	-4	4	3	2	2	15	14	6	—	-1
3	11	12	5	15	-12	3	9	-8	7	—	-2
4	7	8	6	14	13	4	15	-21	8	8	8
5	10	-9	7	16	20	5	4	3	9	—	0
6	—	-1	8	—	-3	6	17	18	10	—	-2
7	5	3	9	8	-10	7	—	3			
8	7	8	10	< 4	6	8	—	2	0k6		
9	< 3	-3	11	—	0	9	6	-7	0	9	10
10	4	-6	12	< 4	-5	10	< 4	4	1	6	-7
11	—	-2	13	—	0	11	< 4	3	2	—	0
			14	—	0	12	—	0	3	6	6
11k0			15	—	-1	13	< 3	-3	4	4	3
1	—	0	16	7	-8	14	6	-6	5	< 4	-2
2	< 3	2	17	7	7				6	10	-10
3	—	-1	18	—	2	0k4			7	—	1
4	6	7				0	0	-1	8	—	-2

TABELLA VIII. — *Fattori di struttura osservati e calcolati per il bromuro di rame-etilendiammina.*

$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$
0k0			7	15	-14	6	14	-13	5		-1
2	22	-40	8	17	15	7	18	-15	6	25	22
4	20	22	9	17	15	8	29	-27	7	14	-12
6	32	-34	10	30	29	9	16	14	8	15	15
8	24	-25	11	14	-13	10	4	3	9	6	7
10	< 4	2	12	17	-20	11	10	-10	10	8	9
12	15	-10	13	< 4	6	12		-2	11	15	-11
14	16	17	14		-1	13	6	6	12		2
16	< 4	5	15		1	14	6	7	13	16	12
			16	10	-12	15		0	14	10	-10
1k0						16	10	12	15	< 4	-5
1	10	11	3k0								
2	14	-15	1		1	5k0			7k0		
3	19	-23	2	13	14	1		0	1	11	-8
4	22	-25	3	15	-14	2	16	-17	2		5
5	29	35	4	31	36	3		-1	3	15	13
6	12	-11	5	13	15	4	13	-12	4	33	33
7	30	-31	6	15	-13	5	4	-6	5	13	-12
8	10	-5	7	4	-5	6	29	-30	6	14	-14
9	20	18	8	6	-7	7	10	10	7	14	11
10	19	16	9	< 4	3	8	8	8	8	14	16
11	11	-8	10	7	5	9	13	-10	9	6	-6
12	6	8	11	< 4	2	10	15	15	10	16	-14
13		-3	12	29	-30	11	13	14	11	5	4
14	17	14	13	6	-6	12	< 4	4	12	9	-10
15	< 4	4	14	< 4	4	13	9	-8	13	< 4	-4
16	8	8	15	6	7	14	16	17	14	< 4	-4
			16	15	-13	15	9	7			
2k0						16	10	-12	8k0		
0	11	10	4k0						0		0
1	16	19	0	32	34	6k0			1	30	-30
2	29	-48	1	20	-17	0	39	-43	2	28	26
3		-3	2	19	18	1	23	-22	3	25	22
4	12	10	3	14	11	2		0	4	12	-9
5	13	10	4	13	-9	3	19	17	5	16	-14
6	10	14	5	11	7	4	16	-13	6	6	-6

(continuaz. Tabella VIII)

$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$	$hkl$	$\frac{1}{4}F_o$	$\frac{1}{4}F_c$
7	< 4	-1	6	5	6	15	-	-1	1	19	17
8	12	-12	7	-	2	16	12	-13	2	28	26
9	4	5	8	-	1	17	9	8	3	19	-21
10	16	-15	9	-	-1	18	5	-5	4	13	-9
11	4	-6	10	4	-8	0k2			5	13	11
12	< 4	7	11	7	-10	0	28	30	6	11	-11
13	6	8	12k0			1	16	15	7	< 4	-3
9k0			0	-	0	2	18	19	8	4	-5
1	-	1	1	< 4	5	3	10	-9	9	-	0
2	20	-19	2	9	10	4	6	-5	10	17	-18
3	6	6	3	5	-5	5	12	-9	11	-	1
4	-	-2	4	4	4	6	8	-11	12	16	14
5	6	-8	5	6	5	7	14	12	0k5		
6	25	-24	6	10	-12	8	21	-25	0	21	-19
7	-	3	7	-	-2	9	18	-16	1	-	2
8	12	12	13k0			10	14	-10	2	6	-8
9	-	-2	1	-	-1	11	20	17	3	-	2
10	-	1	2	-	-3	12	< 4	6	4	-	4
11	-	-3	3	-	2	13	7	-7	5	4	4
12	16	19	4	13	-15	14	6	7	6	-	3
10k0			14k0			15	-	-2	7	6	-4
0	20	-20	0	13	-14	16	8	11	8	17	18
1	10	-7	1	12	11	17	6	7	9	-	4
2	6	-6	0k1			0k3			10	-	-3
3	10	12	0	10	11	0	41	-44	0k6		
4	6	7	1	17	-16	1	13	14	0	12	15
5	9	-7	2	31	-39	2	15	11	1	11	-10
6	-	-1	3	-	0	3	12	-10	2	< 4	4
7	-	2	4	6	5	4	24	-25	3	6	8
8	21	20	5	15	-12	5	-	-1	4	< 4	3
9	-	0	6	21	24	6	23	23	5	-	-1
10	6	-7	7	24	22	7	6	8	6	10	-13
11	< 4	-4	8	-	2	8	16	16	7	-	-4
11k0			9	20	-17	9	14	-12	8	-	-3
1	-	-1	10	21	23	10	< 4	6	9	7	6
2	9	8	11	9	8	11	9	11	0k7		
3	4	5	12	7	-7	12	6	5	0	-	-3
4	11	14	13	4	-4	13	4	-6	1	11	-13
5	< 4	-5	14	-	-3	14	12	-12	2	9	-7
						0k4			3	10	11
						0	10	-5			

### Conclusione.

La struttura dei due composti è identica. Unità fondamentale della struttura è un complesso ottaedrico distorto con quattro atomi di azoto appartenenti a due molecole di etilendiammina uniti in coordinazione quadratica ad un atomo di rame centrale. Il complesso ottaedrico è completato da un atomo di alogeno e una molecola di acqua disposti da parti opposte rispetto al piano degli atomi di rame e azoto (figg. 7 - 12 - 13). Una simile configurazione è comune ad altri composti del rame riassunti in un lavoro del Wells [13].

Le distanze rame-azoto hanno il normale valore medio di  $1,99 \text{ \AA}$  [9], le distanze rame-alogeno e rame-acqua, conformemente al comportamento cristallografico del rame, sono di lunghezza maggiore di un normale legame covalente e sono paragonabili a quelle riportate dal Wells [13], [14]. Normale è anche il valore medio di  $1,50 \text{ \AA}$  per le distanze carbonio-azoto e carbonio carbonio nella molecola di etilendiammina [9], [2].

Gli angoli di legame intorno al rame, entro il limite dell'errore sperimentale, risultano di  $90^\circ$ . Le due molecole di etilendiammina formano due anelli che si chiudono sull'atomo di rame coordinante: uno dei due atomi di carbonio di ciascuna molecola di etilendiammina ( $C_1$  e  $C_4$ ) (figg. 7 - 12 - 13) giace sul piano degli atomi di rame e di azoto a meno di  $0,06 \text{ \AA}$ . Invece gli altri atomi di carbonio ( $C_2$  e  $C_3$ ) sono dislocati fuori dal piano e distano da questo rispettivamente  $0,52 \text{ \AA}$  e  $0,55 \text{ \AA}$  nel complesso del cloruro e  $0,51 \text{ \AA}$  e  $0,46 \text{ \AA}$  nel complesso del bromuro. Questi atomi giacciono entrambi dalla stessa parte rispetto al piano rame-azoto, sì che i due anelli di etilendiammina intorno al rame assumono la configurazione così detta a tino. Gli angoli di legame tra gli atomi di carbonio e azoto sono quelli dei legami tetraedrici, un po' più elevato quello intorno a  $C_4$  del complesso del bromuro, da mettersi in relazione con la minore distanza dal piano rame-azoto dell'atomo di carbonio  $C_3$  rispetto a quella dell'atomo  $C_2$ .

I complessi ottaedrici sopra descritti sono coordinati nella struttura da un secondo alogeno  $Cl_2$  ( $Br_2$ ): ciascuno di questi ultimi, che nella cella elementare giace a meno di  $0,04 \text{ \AA}$  su una

elicodigira, è circondato da sei complessi in una coordinazione ottaedrica distorta.

Le minime distanze riscontrate tra atomi appartenenti a molecole diverse sono in concordanza con i valori riportati nella bibliografia per i contatti tra gli atomi. Le distanze medie Cl-C = 3,80 Å, Br-C = 3,90 Å e O-C = 3,60 Å sono eguali alla somma dei raggi di Van der Waals dei rispettivi atomi e aggruppamenti [10]; le distanze Cl-N = 3,30-3,40 Å e Br-N = 3,40-3,50 Å sono paragonabili a quelle riscontrate da H. Sakurai e Y. Tomiie [11], [12], nel cloridrato di idrazina (3,26-3,49 Å) e nel bromidrato di idrazina (3,42-3,70 Å) e così pure concordano con quelle citate in detti lavori (3,48-3,52 Å) le più corte distanze N-N riscontrate, il valore delle quali è 3,50-3,67 Å. Le distanze C-N = 3,77-4,05 Å, sono dello stesso ordine di grandezza di quelle trovate da W. P. Binnie e J. Monteath Robertson [2] fra molecole di esametildiammina (3,92 Å). Alcune distanze C-C hanno valori di 3,55 Å, 3,71 Å, 3,88 Å, inferiori al valore normale (4 Å): tuttavia valori simili sono stati osservati anche in altre strutture, per esempio dal Fowweather [6] nella *m*-tolidina (3,60 Å). Per quanto riguarda alcune distanze O-N = 3,07-3,15 Å, valori analoghi riscontrati in varie sostanze sono riassunti dal Brown [4] e un valore di 3,17 Å per l'ossiprolina è dato da Zussman [16]: tali distanze sono attribuite ad un debole legame di idrogeno essendo troppo piccole per un semplice contatto e troppo grandi per un legame di idrogeno normale. Infine, le distanze Cl-O = 2,92-3,18 Å e Br-O = 2,98-3,37 Å sono paragonabili a quelle riscontrate dal Dawson [5] nel cloridrato dell'acido dl-glutammico (3,06 Å), dal Jerslev [8] nel cloridrato di idrossilammina (2,99-3,05 Å), dall'Aebi [1] nel bromuro basico di rame (3,35 Å) e da attribuirsi a legami di idrogeno.



BIBLIOGRAFIA

- [1] AEBI F., *Die Kristallstruktur des basischen Kupferbromids*, «*Helv. Chim. Acta*» **31**, 369, (1948).
- [2] BINNIE W. P., MONTEATH ROBERTSON J., *The crystal structure of hexametilendiamine*, «*Acta Cryst.*» **3**, 424, (1950).
- [3] BOOTH A. D., *Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis*, (1948), Cambridge.
- [4] BROWN C. J., *Crystal structure of p-aminophenol*, «*Acta Cryst.*» **4**, 100, (1951).
- [5] DAWSON B., *The crystal structure of dl-glutamic acid hydrochloride* «*Acta Cryst.*» **6**, 81, (1953).
- [6] FOWWEATHER F., *The crystal structure of m-tolidine*, «*Acta Cryst.*» **5**, 820, (1952).
- [7] GROSSMANN H., SCHÜCK B., *Monoäthylendiamin-Kupferrhodanid*, «*Zeit. anorg. Chem.*» **50**, 13, (1906).
- [8] JERSLEY B., *The structure of hydroxylammonium chloride NH<sub>2</sub>OHCl, and hydroxylammonium bromide NH<sub>2</sub>CHBr*, «*Acta Cryst.*» **1**, 21, (1948).
- [9] MATHIESON A., Mc L., WELSH H. K., *The crystal structure of copper proline dihydrate*, «*Acta Cryst.*» **5**, 599, (1952).
- [10] PAULING L., *The Nature of the Chemical Bond*, (1948), Ithaca (N. Y.)
- [11] SAKURAI K., TOMIIE Y., *The crystal structure of hydrazinium chloride N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl*. «*Acta Cryst.*» **5**, 293, (1952).
- [12] SAKURAI K., TOMIIE Y., *The crystal structure of hydrazinium bromide N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br*, «*Acta Cryst.*» **5**, 289, (1952).
- [13] WELLS A. F., *The crystal structure of Atacamite and the crystal chemistry of cupric compounds*, «*Acta Cryst.*» **2**, 175, (1949).
- [14] WELLS A. F., *Malachite: re-examination of crystal structure*, «*Acta Cryst.*» **4**, 200, (1951).
- [15] WERNER A., SPRÜCK W., *Diäthylendiamin Kupfersalze*, «*Zeit. anorg. Chem.*» **21**, 233, (1899).
- [16] ZUSSMANN J., *The structure of hydroxyproline*, «*Acta Cryst.*» **4**, 493, (1953).
- [17] *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, band II (1935), Berlin.
- [18] *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. I, (1952), Birmingham.