

V. CAGLIOTI, C. FURLANI, G. DESSY E C. IBARRA

Complessi del Cu con diammine alifatiche
a lunga catena

ROMA 1962

**107. Vincenzo CAGLIOTI, Claudio FURLANI, Giulia DESSY e Carmen IBARRA. —
Complessi del Cu con diammine alifatiche a lunga catena. (*)**

Riassunto. — Sono stati preparati diversi tipi di complessi del rame con diammine alifatiche a lunga catena di atomi di C, corrispondenti alle formule: $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{ am}$ (giallo), $\text{CuCl}_2 \cdot \text{am}$ (verde) e $\text{CuCl}_2 \cdot \text{am}$ (azzurro o viola), dove $\text{am} = \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ($n=2 \dots 10$). Mentre le prime due specie sono stabili solo allo stato solido, la terza specie può presentarsi in due modificazioni solide: una di color violetto, solubile, data di preferenza dalle ammine a basso numero di atomi di C, l'altra azzurra, insolubile, di struttura probabilmente polimerica, data di preferenza dalle ammine a catena più lunga di atomi di C. Vengono riportati gli spettri di tutte queste forme di complessi.

E' nota ed è stata intensamente studiata la forte tendenza dello ione Cu^{++} a formare complessi contenenti azoto quale atomo legante, ed in particolare con ammine alifatiche (1, 2, 3). Tra le varie sostanze contenenti funzioni amminiche e capaci di formare complessi con Cu^{++} , la letteratura riporta, accanto a semplici monoammine primarie, anche diammine e poliammine (4, 5, 6); in quest'ultimo caso però l'attenzione dei precedenti ricercatori si è fissata principalmente su diammine nelle quali il numero di atomi di C fosse tale da permettere formazione di anelli chelati con la minima tensione ($n=2$ o 3 , cioè anelli chelati pentaatomici o esaatomici), quali etilendiammina o trimetilendiammina, oppure su poliammine nelle quali i diversi gruppi amminici fossero collegati da catene alifatiche della stessa lunghezza (2 o 3 atomi di C) (5, 6). Sono stati invece molto meno studiati i complessi formati con ammine a catena di atomi di C più lunga; è vero che in tal caso ci si deve attendere una

(*) Comunicazione al IX Congresso Nazionale di Chimica tenuto congiuntamente con la Société Suisse de Chimie (Napoli 27 maggio-2 giugno 1962).

(1) J. BJERRUM, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. II*, (1923) n. 5; *Ibid.*, *II* (1932) n. 10; *Ibid.*, *II* (1934) n. 15.

(2) J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN e C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, *3*, 1275 (1954).

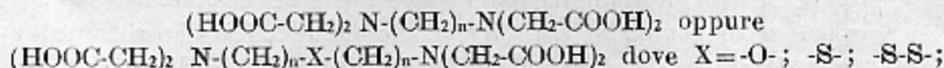
(3) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, *9*, 1362 (1955).

(4) J. BJERRUM e E. J. NIELSEN, *Acta Chem. Scand.*, *2*, 297 (1948).

(5) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, *10*, 887 (1956).

(6) A. MARTELL e M. CALVIN, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, New York, Prentice Hall Inc. (1951); G. SCHWARZENBACH, *Helvetica Chem. Acta*, *35*, 2344 (1952).

stabilità molto minore dei complessi, poichè eventuali anelli chelati risulterebbero molto maggiori della dimensione optimum (e a tale proposito Schwarzenbach (7) riporta una significativa diminuzione dei valori delle costanti di stabilità di chelati con leganti del tipo



al crescere di n); ma d'altra parte è anche prevedibile che, al crescere della lunghezza della catena alifatica, i due gruppi funzionali mostrino una sempre maggiore tendenza a non legarsi più allo stesso ione metallico, dando luogo a complessi polinucleari o addirittura a catene polimeriche. Ci si può perciò aspettare che lo studio della formazione di complessi con diammine a lunga catena possa aprire una nuova via per la preparazione di complessi polimeri, una categoria di sostanze verso la quale si è recentemente rivolto un notevole interesse sia teorico che tecnico (8, 9).

Partendo da queste premesse noi ci siamo occupati della preparazione e della caratterizzazione, dal punto di vista chimico fisico, di complessi formati tra CuCl_2 e diammine a lunga catena alifatica. Vi sono in letteratura pochi dati su ricerche precedenti in questo campo: Pfeiffer e collaboratori hanno descritto in una breve nota la preparazione di complessi 1:2 con la tetrametilendiammina e la esametilendiammina, che sarebbero solubili in solventi organici, ma decomposti dall'acqua e conterrebbero anelli chelati a grande numero d'atomi, i quali impartirebbero loro forte instabilità (10). Più tardi Hares e coll. (11), nel corso di uno studio potenziometrico delle costanti di stabilità di complessi del rame con varie ammine e diammine alifatiche, hanno menzionato la scarsa stabilità dei complessi con diammine a numero d'atomi di $\text{C} \geq 4$, per cui è impossibile determinare le loro costanti di formazione con la tecnica potenziometrica convenzionale. Esistono invece in letteratura più precisi ed abbondanti riferimenti alla formazione di complessi tra Ag^+ e diammine alifatiche, anche a lunga catena (12); in questo caso, dato il minor numero di coordinazione generalmente esplicitato dall'argento, la coordi-

(7) G. SCHWARZENBACH, H. SENN e G. ANDEREGG, *Helvetica Chem. Acta*, **40**, 1886 (1957).

(8) D. B. SOWERBY e L. F. AUDRIETH, *J. Chem. Educ.*, **37**, 2, 86, 134 (1960).

(9) *Inorganic Polymers*, Special Publication n. 15 of the Chemical Society, Burlington House, London (1961).

(10) P. PFEIFFER, A. BÖHN e E. SCHMITZ, *Naturw.*, **35**, 190 (1948).

(11) G. B. HARES, W. FERNELIUS e B. E. DOUGLAS, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1816 (1956).

(12) G. SCHWARZENBACH, H. ACKERMANN, B. MAISSEN e G. ANDEREGG, *Helvetica Chem. Acta*, **35**, 2337 (1952).

nazione ha luogo preferibilmente con un diverso atomo di argento per ogni gruppo amminico della molecola legante, ma, come si vedrà in seguito, tale comportamento non è esclusivo dell'Ag, e noi abbiamo anzi trovato in qualche caso un comportamento molto simile anche col rame.

Nostre misure preliminari hanno mostrato che in soluzioni acquose la formazione di complessi tra Cu^{++} e diammine alifatiche a lunga catena ($n \geq 4$) avviene con grande difficoltà (tetrametilendiammina), oppure non avviene affatto ($n \geq 5$), ed il mescolamento di soluzioni acquose di ammina e di un sale di rame porta principalmente alla precipitazione di idrossido. Soltanto con tecniche di misura alquanto complesse ci è stato possibile stimare i valori delle costanti di formazione dei complessi del Cu^{++} con la tetrametilendiammina ⁽¹³⁾, ma l'uso di soluzioni acquose non si è rivelato promettente per ricerche a scopo preparativo, e siamo quindi passati a tentativi di preparazione in ambiente alcolico, dove si riesce generalmente ad ottenere prodotti di addizione, i quali sono per lo più insolubili. Il campo delle possibili preparazioni si è così ristretto a reazioni tra sali di rame solubili in alcool (con sali insolubili in alcool la formazione di complessi solidi ha luogo molto lentamente e dà risultati assai meno riproducibili) e diammine. Pertanto nel corso del presente lavoro abbiamo preparato numerosi complessi solidi formati tra CuCl_2 e diammine del tipo $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2 = \text{am}$, mescolando soluzioni alcoliche di CuCl_2 e della corrispondente diammina. Normalmente, in tali condizioni, si ha immediata precipitazione di un complesso solido, di composizione ed aspetto diversi a seconda del rapporto in cui si mescolano i reagenti. Si sono così potuti ottenere tre tipi di complesso:

a) un solido giallo microcristallino di composizione $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{ am}$, che precipita da soluzioni contenenti un eccesso molto forte di Cu^{++} ;

b) un solido verde di formula $\text{CuCl}_2 \cdot \text{am}$ che precipita da soluzioni contenenti una quantità maggiore di ammina;

c) e d) due solidi di composizione $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ am}$ che possono essere ottenuti da soluzioni contenenti un eccesso di ammina; a seconda delle modalità di reazione e della natura dell'ammina si possono ottenere in questo caso una forma violetta (c) oppure una forma azzurra (d).

Con l'eccezione della forma (c), tutti questi tipi di complessi sono decomposti più o meno rapidamente dall'acqua e dagli acidi diluiti, e sono insolubili nei più comuni solventi organici, per cui, nella maggior parte dei casi, è risultato impossibile purificarli per cristallizzazione.

Le diammine da noi studiate sono state le diammine a catena aperta $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ con $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$, ed inoltre la p-amminometilbenzilammina = pamd = $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Mentre l'etilendiammi-

⁽¹³⁾ Nostre misure in corso di pubblicazione.

na e la trimetilendiammina rappresentano esempi noti di molecole chelanti, e perciò lo studio dei loro complessi poteva rappresentare un punto di riferimento per la determinazione della tendenza sempre minore a formare coordinazione chelata all'aumentare della grossezza degli anelli chelati, la diammina pamd, per la conformazione sterica della sua molecola, rappresenta un legante incapace di dare anelli chelati, e nel quale, se ambedue i gruppi amminici si coordinano al rame, ciò deve necessariamente avvenire a carico di due diversi ioni Cu^{++} . Mentre le forme gialla (a) e verde (b) sono date indistintamente da tutte le ammine da noi esaminate, ed hanno caratteristiche molto simili anche al variare della natura dell'ammina, le forme di complesso c e d mostrano una più spiccata dipendenza della loro stabilità dalla natura della diammina complessante. Ripoteremo qui di seguito le proprietà principali di questi quattro tipi di complessi.

I complessi gialli di formula $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{ am(a)}$ si presentano come polveri microcristalline, insolubili, e che si possono formare solo in presenza di forte eccesso di Cu^{++} . Essi si ottengono da tutte le ammine da noi studiate, risultano però meno stabili con la etilendiammina e la trimetilendiammina, le quali invece danno assai più facilmente complessi chelati a numero di coordinazione superiore rispetto all'azoto. Lo spettro di riflessione di tutti i complessi gialli mostra un'unica banda con massimo a circa 12.500 cm^{-1} . La loro struttura, per quanto manchino dati sperimentali diretti a tale riguardo, va molto probabilmente formulata (in analogia con i complessi dell'Ag del tipo $(\text{Ag}_2 \text{ am}^{+2})$) come un insieme di unità binucleari $\text{Cu}^{++} \dots \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2 \dots \text{Cu}^{++}$, nelle quali la coordinazione attorno ad ogni ione Cu^{++} è completata dalla presenza di ioni Cl^- . Il colore giallo di questi complessi è comune anche ai complessi tetraedrici del rame, recentemente studiati, di formula R_2CuX_4 ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$), ma la struttura è certamente molto diversa nei due casi; infatti, lo spettro dei nostri complessi amminici gialli è caratterizzato da una banda con massimo a 12.500 cm^{-1} , quindi a frequenze notevolmente superiori a quella della banda del complesso tetraedrico CuCl_4^- (8500 cm^{-1}), ed anche la forma della banda è alquanto diversa nei due casi. Riteniamo perciò che la somiglianza del colore visibile tra i nostri complessi $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{ am}$ ed i complessi tetraedrici R_2CuCl_4 sia accidentale, e che la coordinazione nei nostri complessi sia o di tipo ottaedrico distorto o addirittura di tipo tetragonale planare, alquanto diversa da quella pseudotetraedrica accertata per R_2CuCl_4 . Essendovi in media un gruppo $-\text{NH}_2$ nella sfera di coordinazione di ogni ione Cu^{++} , la forza media dei leganti in tale sfera di coordinazione risulta molto bassa nella serie spettrochimica, e ciò spiega la frequenza relativamente bassa della banda d'assorbimento dello spettro.

Le forme verdi del tipo $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{am}$ (b) sono date anch'esse, senza eccezione, da tutte le ammine da noi studiate; sono di aspetto apparentemente amorfo, per quanto spettri di raggi x sulle loro polveri ne dimostrino inequivocabilmente la natura cristallina.

La loro completa insolubilità in tutti i solventi organici fa supporre per essi una struttura polinucleare, che potrebbe ad esempio consistere di catene polimeriche $\dots \text{Cu}^+ \dots \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2 \dots \text{Cu}^{++} \dots \text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2 \dots \text{Cu}^{++} \dots$ dove gli ioni Cl^- completerebbero attorno ad ogni ione Cu^{++} una coordinazione pseudoottaedrica, nella quale si avrebbero ora due gruppi amminici anziché uno per ogni ione Cu^{++} .

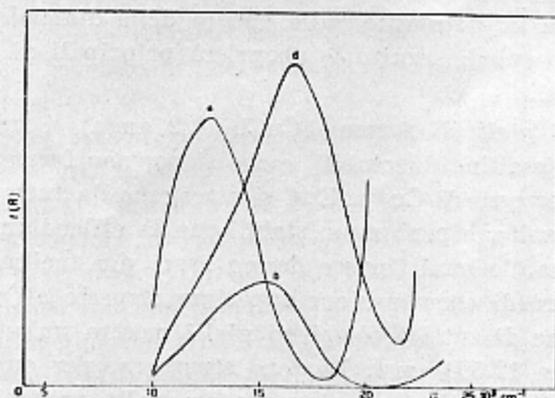


Fig. 1. - Spettri di riflessione di complessi fra CuCl_2 ed una diammina a lunga catena (forme a, b, d)

- a) $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$
 b) $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$
 c) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$

Ciò è in accordo col fatto che la forza media dei leganti nell'intorno di coordinazione di Cu è maggiore che nel caso precedente, come è dimostrato dal fatto che la banda dello spettro di riflessione è ora spostata verso i 15.100 cm^{-1} .

La forma violetta (c) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{am}$ non è data invece da tutte le ammine esaminate, ma soltanto da quelle a minor numero di atomi di C. Essa è infatti l'unica forma del complesso 1:2 che abbiamo potuto preparare con l'etilendiammina e con la trimetilendiammina; è la più stabile delle forme 1:2 date dalla tetrametilendiammina; si forma ancora, sebbene sia meno stabile della forma azzurra d, con $n=5$ ed $n=6$, ma non esiste né con $n=8$ e $n=10$ né con pamd. (vedi fig. 1, 2, 3). Tali forme violette sono solubili sia in acqua che in alcool (per diammine a catena più lunga solo in presenza di un eccesso di ammina) ed il loro spettro

di riflessione, misurato sulle polveri dei solidi, è di forma perfettamente coincidente con lo spettro di assorbimento delle soluzioni (prive di eccesso di ammina) e mostra un'unica banda a circa 18.200 cm^{-1} ; inoltre esso è ancora uguale alla forma degli spettri di assorbimento di soluzioni acquose preparate da CuCl_2 ed etilendiammina o trimetilendiammina, nelle quali, in accordo con le costanti di stabilità già note dalla letteratura (^{14, 15}), si sia raggiunta la formazione del complesso chelato mononucleare 1:2.

In base a questi fatti sperimentali, la struttura delle forme violette (c) può venir facilmente identificata come quella di un complesso mononucleare pseudoottaedrico, nel quale quattro delle sei posizioni di

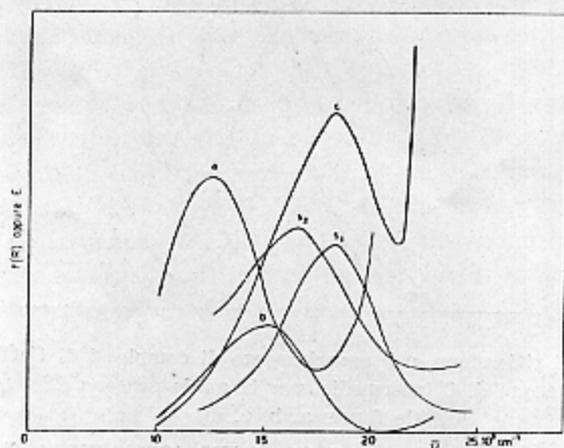


FIG. 2. - Spettri di riflessione e di assorbimento di complessi di CuCl_2 con una diammina a breve catena (forme a, b, c)

- a) Spettro di riflessione di $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (solido)
- b) spettro di $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (solido)
- c) spettro di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (solido)
- s₁) spettro di soluzione di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (c) disciolto in H_2O
- s₂) id. come s₁ ma in presenza di eccesso di $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

coordinazione siano occupate da altrettanti azoti aminici di due molecole di complessante. Questa interpretazione è in accordo sia con la maggior solubilità di questa forma, sia con la stabilità progressivamente minore all'aumentare del numero di atomi di C della catena e quindi della tensione sterica degli anelli chelati.

Anche nel comportamento in soluzione di questi complessi si possono trovare indizi a sostegno di questa interpretazione; infatti, aggiungendo un eccesso della corrispondente ammina alla soluzione di un complesso

(14, 15) K. B. YATSIMIRSKII, V.P. Vasil'ev, Instability, Constants of comple Compounds, Pergamon Press, Oxford, pag. 140, 147 (1960).

viola in acqua o in alcool, il colore vira generalmente all'azzurro ed il massimo della banda di assorbimento subisce uno spostamento in senso batocromico passando a circa 16.000 cm^{-1} ; benchè tale frequenza sia quasi coincidente con la frequenza della banda dei complessi azzurri, e non sia quindi da escludere la possibilità che si formino in tali condizioni delle specie polinucleari di struttura simile a quella di d, è possibile anche interpretare queste variazioni come dovute alla formazione in soluzione di un complesso 1:3; variazioni di tale genere sono infatti già state

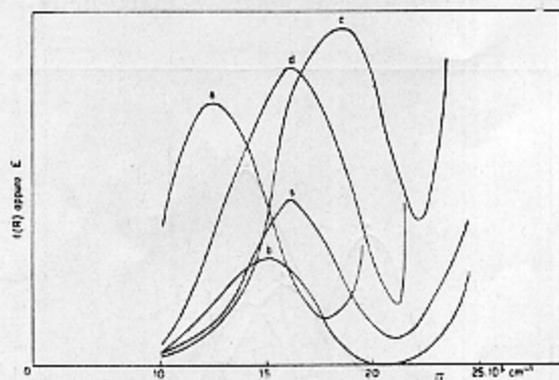


Fig. 3. - Spettri di riflessione e di assorbimento di complessi di CuCl_2 con una diamina a numero di atomi di C intermedio, per la quale possono esistere tutte e quattro le forme a, b, c, d

- a) Spettro di riflessione di $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HN}_2(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$ (solido)
- b) spettro di $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HN}_2(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$ (solido)
- c) spettro di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HN}_2(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$ (solido, forma violetta)
- d) spettro di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HN}_2(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$ (solido, forma azzurra)
- s) spettro di assorbimento di una soluzione acquosa di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$, in presenza di un eccesso di $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$
(la forma violetta non è stabile in soluzione acquosa senza eccesso di ammina)

osservate nel corso di studi spettrofotometrici nella formazione di complessi tra Cu e diammine ⁽¹⁶⁾. Lo spostamento batocromico del massimo di assorbimento si potrebbe quindi spiegare con una sorta di effetto pentammina ⁽¹⁷⁾.

La forma azzurra $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{am}$ (d) non è data, come si è già menzionato, dalla etilendiammina e dalla trimetilendiammina, che generalmente formano complessi chelati mononucleari; è data solo con difficoltà dalla tetrametilendiammina, ma diventa molto più stabile con le ammine alifatiche a catena più lunga e con pand. Questo fatto, in unione alla quasi

^(16, 17) C. K. JÄGENSEN, Absorption spectra and chemical bonding in complexes, Pergamon Press, pag. 107, 125 (1962).

soluzione di diammina, si ha un precipitato quasi esclusivamente costituito dal complesso giallo (a), mentre aggiungendo la soluzione di diammina in forte eccesso alla soluzione di CuCl_2 , il precipitato è composto principalmente dal complesso 1:2 [forma (c) oppure (d) a seconda della natura dell'ammina impiegata]. La purificazione dei precipitati si eseguiva per prolungato lavaggio con alcool e con etere, e l'avvenuta separazione delle varie forme di complessi precipitati si controllava al microscopio ed attraverso gli spettri di polvere (Debye).

Le sostanze marcate con asterisco sono di nuova preparazione e non sono state descritte precedentemente in letteratura. I reagenti impiegati erano Erba RP o Fluka purissimi. La p-amminometilbenzilammina (pamd) è stata preparata per scissione con idrazina, secondo il metodo di L. J. Smith ed O. H. Emerson (19), dal diftalimmidoderivato dell' ω,ω' -dibromo-p-xilolo (20).

Tutte le sostanze preparate, tranne le forme violette (c), sono risultate, come si è già detto, insolubili nei più comuni solventi; non si sono perciò potute ricristallizzare, e l'unica forma di purificazione possibile è risultata il prolungato lavaggio con alcool e con etere. All'impossibilità di purificare le sostanze per cristallizzazione vanno pertanto attribuite piccole differenze tra la composizione elementare trovata e quella calcolata. L'analisi elementare dei composti veniva fatta, per il Cu e il Cl decomponendo i complessi con acqua e titolando rispettivamente con EDTA secondo il metodo di F. J. Welcher (21) e con AgNO_3 secondo il metodo di Volhard. Per l'azoto si sono fatte due determinazioni (Dumas e Kjeldhal), che hanno dato in genere risultati ben concordanti; i valori riportati qui sotto sono le medie dei due.

Nonostante le difficoltà di purificazione, si è potuto stabilire che tutte le sostanze preparate avevano struttura cristallina; infatti i loro diagrammi di polveri (Debye) mostrano spettri di righe ben nette, sebbene non vi siano regolarità molto evidenti negli spettri di complessi di composizione analoga. Per un'ulteriore caratterizzazione, abbiamo misurato anche la densità dei complessi preparati; i dati qui sotto riportati sono stati ottenuti col metodo dei liquidi pesanti (22), usando miscele di bromoformio ed esano alla temperatura di 22°C; le densità sono riferite ad H_2O , a 4°C.

(19) Organic Syntheses, J. Wiley e Sons, New York, 29, 20 (1949).

(20) F. LUSTIG, Ber., 28, 2992 (1895).

(21) The anal. uses of EDTA, Van Nostrand, Princeton, pag. 241 (1961).

(22) E. MÜLLER, HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 3-1, pag. 193 (1957).

* $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ dd (d)}$ — polvere microcristallina azzurro chiaro;

trov. % : C 49,80, H 9,92, N 11,57, Cu 13,37, Cl 14,83,
per $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 50,15, 10,03, 11,70, 13,27, 14,83.

Insolubile nei più comuni solventi; $d=1,30_9 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{dd (b)}$ — polvere apparentemente amorfa verde chiaro;

trov. % : C 39,21, H 7,86, N 9,17, Cu 20,66, Cl 22,95,
per $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 39,15, 7,83, 9,13, 20,71, 23,16.

Insolubile nei più comuni solventi; $d=1,40_2 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ dd (a)}$ — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 17,54, H 5,87, N 6,27, Cu 29,01, Cl 31,73,
per $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N} \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 27,21, 5,44, 6,35, 28,79, 32,19.

Insolubile nei solventi più comuni; $d=1,63_3 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ od (d)}$ — polvere microcristallina azzurro chiaro;

trov. % : C 45,58, H 9,43, N 13,20, Cu 14,63, Cl 16,95,
per $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 45,44, 9,47, 13,25, 15,02, 16,80.

Insolubile nei solventi più comuni; $d=1,34_4 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{od (b)}$ — polvere apparentemente amorfa verde chiaro;

trov. % : C 34,18, H 7,38, N 10,24, Cu 23,00, Cl 25,46,
per $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 34,47, 7,18, 10,05, 22,80, 25,49.

Insolubile nei più comuni solventi; $d=1,48_1 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ od (a)}$ — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 22,60, H 4,69, N 6,57, Cu 30,41, Cl 35,74,
per $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 23,24, 4,84, 6,78, 30,75, 34,38.

Insolubile nei più comuni solventi; $d=1,85_5 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ ed (d)}$ — polvere microcristallina azzurro chiaro;

trov. % : C 39,66, H 8,81, N 15,42, Cu 17,30, Cl 19,56,
per $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 39,29, 8,37, 15,28, 17,31, 19,37.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{ed}$ (b) — polvere apparentemente amorfa verde chiaro;

trov. % : C 29,95, H 6,69, N 10,70, Cu 24,16, Cl 28,24,
per $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 28,74, 6,39, 11,18, 25,34, 28,31.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2}$ ed (a) — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 18,80, H 4,17, N 7,31, Cu 33,01, Cl 36,79,
per $\text{C}_3\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 18,70, 4,15, 7,27, 32,98, 36,88.

Insolubile nei più comuni solventi; $d=1,87_5 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2$ pd (d) — polvere microcristallina azzurro chiaro;

trov. % : C 35,50, H 8,28, N 16,56, Cu 18,78, Cl 20,85,
per $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 35,45, 8,27, 16,54, 18,75, 20,97.

Insolubile nei più comuni solventi; $d=1,53_3 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{pd}$ (b) — polvere apparentemente amorfa verde chiaro;

trov. % : C 25,36, H 5,91, N 11,83, Cu 26,83, Cl 30,05,
per $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 25,37, 5,92, 11,80, 26,84, 30,02.

Insolubile nei solventi più comuni; $d=1,57_6 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2}$ pd (a) — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 16,17, H 3,78, N 7,54, Cu 34,22, Cl 38,29,
per $\frac{1}{2} \text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 16,17, 3,77, 7,55, 34,23, 38,27.

Insolubile nei solventi più comuni; $d=1,98_5 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2$ pamd (d) — polvere microcristallina azzurro chiara;

trov. % : C 47,57, H 6,27, N 14,06, Cu 15,48, Cl 17,22,
per $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 47,23, 5,90, 13,78, 15,58, 17,42.

Insolubile nei solventi più comuni; $d=1,50_6 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{pamd}$ (b) — polvere apparentemente amorfa verde chiaro;

trov. % : C 36,28, H 4,57, N 10,61, Cu 23,11, Cl 25,85,
per $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 35,49, 4,44, 10,35, 23,47, 26,24.

Insolubile nei solventi più comuni; $d=1,62_3 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ pamd (a)}$ — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 24,82, H 3,14, N 7,95, Cu 31,95, Cl 34,06,
per $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 23,70, 2,96, 6,91, 31,35, 35,06.

Insolubile nei più comuni solventi; $d = 1,81_0 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ td (c)}$ — polvere microcristallina violetta;

trov. % : C 31,30, H 8,19, N 18,59, Cu 19,55, Cl 22,30,
per $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 31,05, 7,73, 18,03, 20,45, 22,86.

Solubile in H_2O od alcool contenenti un eccesso di diammina;
 $d = 1,45_2 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{td (b)}$ — polvere apparentemente amorfa verde chiaro;

trov. % : C 21,84, H 5,46, N 12,74, Cu 27,86, Cl 31,42,
per $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 21,57, 5,39, 12,58, 28,54, 31,91,

Insolubile nei più comuni solventi; $d = 1,79_6 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ td (a)}$ — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 12,96, H 3,24, N 7,56, Cu 35,37, Cl 40,85,
per $\text{C}_2\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 13,44, 3,36, 7,84, 35,57, 39,76.

Insolubile nei più comuni solventi; $d = 2,01_0 \text{ g/cm}^3$.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ trd (c)}$ — polvere microcristallina violetta;

trov. % : C 24,65, H 7,34, N 19,54, Cu 21,98, Cl 26,75,
per $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 25,49, 7,07, 19,82, 22,47, 25,13.

Solubile in H_2O ed alcool; $d = 1,51_3 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{trd (b)}$ — polvere apparentemente amorfa verde chiaro;

trov. % : C 16,55, H 4,59, N 12,87, Cu 30,45, Cl 31,54,
per $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 17,26, 4,79, 13,42, 31,54, 35,10.

Insolubile nei più comuni solventi; $d = 2,01_1 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{trd (a)}$ — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 10,24, H 2,81, N 7,89, Cu 38,07, Cl 40,79,
per $\frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{-CuCl}_2$ calc. : 10,49, 2,91, 8,16, 37,03, 41,39.

Insolubile nei più comuni solventi dai quali facilmente viene decomposto; $d = 2,02_2 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{en (c)}$ — polvere microcristallina violetta;

trov. % : C 19,26, H 6,12, N 22,20, Cu 24,79, Cl 27,86,
per $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 18,86, 6,28, 22,00, 24,95, 27,89.

Solubile in H_2O ed alcool; $d = 1,57_6 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \text{en (b)}$ — polvere apparentemente amorfa verde chiara;

trov. % : C 12,85, H 4,21, N 14,50, Cu 32,38, Cl 35,46,
per $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 12,33, 4,11, 14,40, 32,65, 36,50.

Insolubile nei più comuni solventi; $d = 2,03_3 \text{ g/cm}^3$.

* $\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2 = \text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{en (a)}$ — polvere microcristallina gialla;

trov. % : C 6,91, H 2,30, N 8,06, Cu 38,98, Cl 43,73,
per $\text{CH}_4\text{N} \cdot \text{CuCl}_2$ calc. : 7,29, 2,43, 8,51, 38,60, 43,16.

Insolubile nei più comuni solventi dai quali facilmente viene decomposto; $d = 2,07_5 \text{ g/cm}^3$.

MISURE SPETTROFOTOMETRICHE

Per tutte le sostanze elencate sopra sono stati misurati gli spettri di riflessione delle polveri, mediante un apparecchio Beckman DU e mediante un apparecchio Beckman DK2 usando come standard MgCO_3 . Le caratteristiche generali degli spettri, che consistono sempre di una sola banda, sono già state illustrate nel testo, e la forma delle bande risulta dalle figure 1, 2, 3. La tabella 1 riassume le caratteristiche individuali dei massimi di assorbimento di tutti i complessi preparati, e dà allo stesso tempo un riepilogo della stabilità delle varie forme; sono segnati infatti tra parentesi i dati relativi a quelle forme di complesso $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{am (c)}$ oppure d) che sono meno stabili dell'altro isomero della stessa formula bruta.

TABELLA I.

FREQUENZE DI MASSIMI DI ASSORBIMENTO DI COMPLESSI FORMATI TRA CuCl_2
ED am , IN KK (per le abbreviazioni, vedi il testo)

$\text{am} =$	$\text{CuCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{am}$ a	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{am}$ b	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{am}$ c	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{am}$ d
en	12.5	14.0	18.2	—
trd	12.5	15.1	18.2	—
td	12.5	15.1	19.0	(16.1)
pd	12.5	15.1	(18.2)	16.1
ed	12.5	15.1	(18.2)	16.4
od	12.3	15.1	—	16.4
dd	12.5	15.1	—	16.4
pamd	12.3	14.0	—	16.1

Alcuni spettri di assorbimento delle forme violette (c) sono stati misurati anche in soluzione acquosa od alcoolica, in presenza o meno di eccesso della corrispondente diammina; la forma degli spettri è in accordo con quanto già noto sugli spettri di soluzione dei complessi del rame ⁽²³⁾, ed i dati sperimentali da noi misurati sono riportati in fig. 2 e 3.

Questo lavoro è stato condotto nel quadro di un programma di ricerche sulla chimica dei composti di coordinazione, eseguito in collaborazione tra l'Istituto di Chimica generale dell'Università di Roma e l'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Francoforte sul Meno, sotto gli auspici del Scientific Research Office della Nato, che ringraziamo per l'aiuto finanziario datoci.

⁽²³⁾ H. B. JONASSEN e T. H. DEXTER, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1553 (1949); R. T. PFLAUM e W. BRANDT, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6216 (1954).