
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

STEFANO MERLINO, MIRELLA TROYSI

Studio cristallografico e strutturale del dietil-ditiocarbammato di cobalto

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 898–906.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_898_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

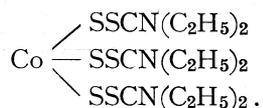
<http://www.bdim.eu/>

Cristallografia. — *Studio cristallografico e strutturale del dietilditiocarbammato di cobalto* (*). Nota di STEFANO MERLINO e MIRELLA TROYSI, presentata (**) dal Corrisp. S. BONATTI.

SUMMARY. — A crystallographic-structural study of cobalt diethyldithiocarbamate has been carried out. The crystals belong to the prismatic class of monoclinic system, $1.3718 : 1 : 1.6575$ with $\beta = 110^\circ 1'$. The space group is $C2/c$. The parameters are $a = 14.10 \text{ \AA}$, $b = 10.26 \text{ \AA}$, $c = 17.02 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 8'$ and there are four molecules in the unit cell. The crystal structure is described.

Sempre nell'ambito delle ricerche condotte nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università degli Studi di Pisa sui legami metallo-solfo, è stato studiato il dietilditiocarbammato di cobalto.

Questo composto si ottiene facilmente per reazione in soluzione acquosa del dietilditiocarbammato di sodio con nitrato cobaltoso. Analogamente a quanto già riscontrato [1] nella reazione nitrato di cobalto-xantogenato di potassio, l'abbondante precipitato verde scuro che si ottiene è costituito dal composto con cobalto trivalente:



Solubile nei comuni solventi organici e in solfuro di carbonio, da quest'ultimo solvente il composto si ottiene in bei cristalli di colore nero non trasparenti e, se in lamine estremamente sottili, di colore verde intenso. Si è ritenuto opportuno eseguire un'analisi chimica del sale sia per accertare il passaggio del cobalto da bivalente a trivalente sia per escludere l'eventuale formazione di sali doppi col sodio e la presenza di molecole di acqua già da noi constatata per altri sali dell'acido dietilditiocarbammico [2]. Inoltre sono state da noi ottenute, per evaporazione da soluzioni del precipitato in cloroformio, cristallizzazioni di colore verde per riflessione, del tutto opache, di consistenza molle, caseosa, che, pur raggiungendo gli apparenti singoli individui cristallini dimensioni di qualche millimetro, danno al microscopio una polarizzazione d'aggregato mal risolvibile. Presentano quindi i caratteri di cristalli che, all'atto della formazione, si sono paramorfosati in altra fase solida minutissimamente cristallina.

L'esame ai raggi X conferma questo, inquantoché i singoli pseudo-cristalli danno spettro di polvere. Questo è ben diverso dallo spettro di polvere

(*) C.N.R., Centro Nazionale di Cristallografia, IV Sez., Pisa.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1966.

delle cristallizzazioni nere da solfuro di carbonio. Si è potuto verificare che anche l'abito esterno dei cristalli verdi paramorfi non corrisponde alla morfologia dei cristalli neri, nonostante che la non specularità delle facce permetta solo determinazioni (sui riflessi) che risultano ampiamente approssimate. Sono tutt'ora in corso ricerche per l'identificazione di questa particolare fase solida, ottenuta per evaporazione da cloroformio; la determinazione quantitativa del percento di cobalto porta a ritenere che la composizione sia identica a quella dei cristalli neri, verificandosi così un particolare caso di polimorfismo con tre fasi solide distinte.

L'analisi chimica ⁽¹⁾ completa dei cristalli neri ha portato ai seguenti valori:

	CALCOLATO	OTTENUTO
1 Co	11,71	11,48
15 C	35,78	38,20
3 N	8,34	8,86
6 S	38,21	36,83
30 H :	5,96	5,91
	100,00	101,28

I risultati sono molto imprecisi, conseguentemente alle difficoltà di liberare i cristalli dalle impurezze che li accompagnano ed alle abbondanti inclusioni sempre presenti, ma portano ad ammettere, senza possibilità di dubbio, la formula già data come sale del cobalto trivalente.

CRISTALLOGRAFIA MORFOLOGICA. — Sistema monoclinico. Classe prismatica.

$$a : b : c = 1,3718 : 1 : 1,6575 \quad \beta = 110^{\circ} 01'$$

Questi valori, determinati per via morfologica, corrispondono bene con quelli ottenuti strutturalmente (vedi in seguito) che portano al rapporto parametrico:

$$a : b : c = 1,3743 : 1 : 1,6589 \quad \text{con } \beta = 110^{\circ} 08'.$$

(1) L'analisi elementare per C, N, S, H è stata eseguita dal laboratorio A. Bernhardt - Mülheim (Ruhr).

Forme osservate: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

ANGOLI	OSSERVATI	CALCOLATI
$(100) \wedge (001)$	$69^\circ 59' +$	—
$(10\bar{1}) \wedge (11\bar{1})$	$58^\circ 38' +$	—
$(001) \wedge (\bar{1}01)$	$62^\circ 41' +$	—
$(001) \wedge (111)$	$53^\circ 53'$	$53^\circ 44'$
$(111) \wedge (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$81^\circ 09'$	$81^\circ 16'$
$(001) \wedge (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$73^\circ 12'$	$73^\circ 05'$

I cristalli presentano comunemente l'abito illustrato nella fig. 1, talvolta, però, subiscono notevoli distorsioni.

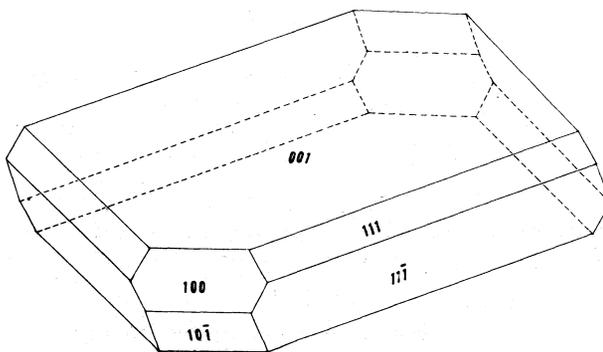


Fig. 1.

Il peso specifico determinato per immersione in acqua con bilancia a torsione v.d.f. «united» risulta: 1,44. Con i dati strutturali questo valore porta ad un contenuto nella cella elementare di ~ 4 molecole. Il peso specifico calcolato dai dati strutturali con 4 molecole nella cella porta a 1,448.

CRISTALLOGRAFIA OTTICA. - L'intensissima colorazione dei cristalli rende difficili le determinazioni ottiche. Comunque si è potuto accertare: biassicità negativa con $2V$ piccolo ($\sim 20^\circ$ su α).

Orientazione ottica: $Z = b$, $X \wedge c \sim 90^\circ$. Assorbimento fortissimo; in laminette molto sottili pleocroismo con

$\gamma = \beta =$ verde-marrone intenso

$\alpha =$ verde-azzurro meno intenso

SPETTRO DI POLVERE. — Riportiamo, per le utilizzazioni diagnostiche, i dati dello spettro di polvere di questa fase cristallina del dietilditiocarbammato di cobalto (diffrattometro Philips, contatore a scintillazione, radiazione CuK_α). Gli indici delle diffrazioni sono dati sulla base dei valori parametrici strutturali determinati come detto in seguito. Con + si indicano le diffrazioni allargate.

$d_{\text{oss.}}$	I/I_{max}	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{oss.}}$	I/I_{max}	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$
8,04	90	$\bar{1} 1 1$	8,108	3,23	6	$\bar{3} 1 5$	3,225
6,71 +	19	$\bar{1} 1 2$	6,682	3,16 +	5	1 3 1	3,156
6,30	100	2 0 0	6,264	2,94	6	$\bar{2} 2 5$	2,940
5,21	13	$\bar{1} 1 3$	5,170	2,91	7	1 3 2	2,927
4,93 +	10	1 1 2	4,956	2,840	5	2 0 4	2,830
		0 2 1	4,884	2,776	14	$\bar{1} 1 6$	2,778
4,43	9	$\bar{1} 0 4$	4,438	2,675	13	$\bar{5} 1 4$	2,673
4,34	11	1 2 1	4,349			$\bar{4} 2 0$	2,673
4,29	7	0 2 2	4,316	2,629	5	3 3 1	2,645
4,17	10	$\bar{2} 2 1$	4,143			3 1 3	2,641
4,07	24	$\bar{1} 1 4$	4,073	2,585	5	$\bar{4} 2 5$	2,614
4,02	17	$\bar{3} 1 3$	4,052			$\bar{2} 2 6$	2,585
		0 0 4	3,993	2,430	5	0 4 2	2,442
3,95	8	2 2 0	3,969	2,333	6	1 1 6	2,329
3,89	10	1 1 3	3,926			3 1 4	2,328
		3 1 0	3,868	2,206	5	6 0 6	2,205
3,74	5	$\bar{2} 2 3$	3,745			$\bar{1} 3 6$	2,205
3,63	5	2 2 1	3,614	2,161	13	1 3 5	2,168
3,52	4	$\bar{4} 0 2$	3,514			3 3 3	2,135
3,32	7	$\bar{1} 1 5$	3,315	2,137	8		

CRISTALLOGRAFIA AI RAGGI X. — Sono stati eseguiti, con rotazione attorno a $[010]$, uno spettro di cristallo rotante e gli spettri Weissenberg equatore, 1° e 2° strato. Le misure effettuate su questi diffrattogrammi hanno

permesso di determinare le costanti della cella elementare e le regole di estinzione.

Le costanti della cella sono le seguenti:

$$\begin{aligned} a &= 14,10 \pm 0,02 \text{ \AA} & c &= 17,02 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 10,26 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 110^\circ 8' \pm 15' \end{aligned}$$

Le condizioni di estinzioni osservate sono:

$$\begin{aligned} hkl &\text{ presenti solo con } h + k = 2n \\ h0l &\text{ presenti solo con } l = 2n \text{ (} h = 2n \text{)} \\ 0k0 &\text{ presenti solo con } k = 2n. \end{aligned}$$

I gruppi spaziali possibili sulla base delle estinzioni riscontrate sono: Cc e $C2/c$. La prova di piezoelettricità ha dato risultato negativo. Quindi per accertare definitivamente la presenza del centro di simmetria si è applicato il metodo statistico di Howells, Phillips e Rogers [4] alle intensità delle riflessioni $h0l$ registrate con la camera di precessione integratrice (radiazione MoK_α , $\mu = 30^\circ$) e misurate con microdensitometro Nonius.

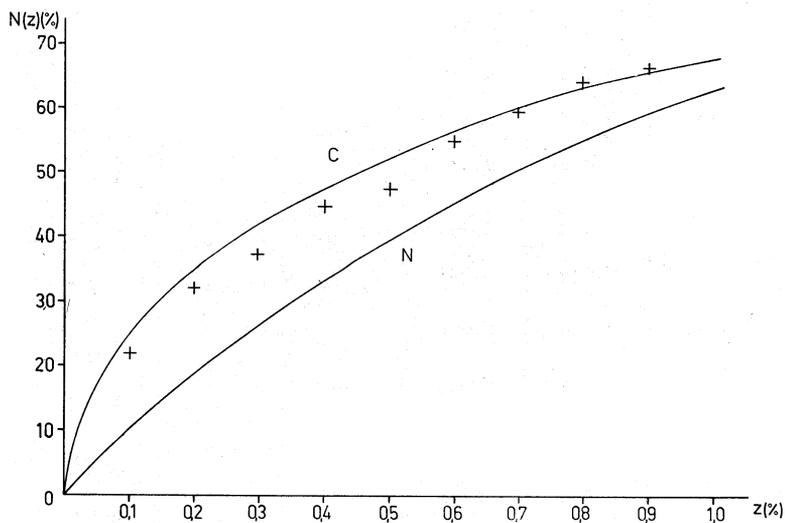


Fig. 2.

Il diagramma, riportato in fig. 2, mostra le curve teoriche di centrosimmetria (C) e di non centrosimmetria (N) assieme ai punti sperimentali (+): l'esame del diagramma porta a scegliere il gruppo spaziale centrosimmetrico $C2/c$. Assumendo che siano presenti nella cella elementare quattro molecole $\text{Co}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, la densità calcolata risulta $1,448 \text{ g cm}^{-3}$, in buon accordo col valore misurato (1,44).

DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA. — Per la determinazione della struttura del composto in studio sono stati utilizzati due diffrattogrammi:

a) lo spettro di precessione Buerger (precessione attorno all'asse $[010]$, livello zero, con $\mu = 30^\circ$) già utilizzato per determinare col metodo statistico la presenza del centro di simmetria; non è stata apportata alcuna correzione per l'assorbimento;

b) uno spettro Weissenberg equatoriale $[100]$, eseguito su di un frammento estremamente minuto, con processo di integrazione ed utilizzando la radiazione K_α del rame. Anche in questo caso non è stata apportata alcuna correzione per l'assorbimento.

Da questi diffrattogrammi sono state ricavate due proiezioni Patterson rispettivamente $[010]$ e $[100]$.

Per la loro utilizzazione e per la risoluzione della struttura valgono le considerazioni che seguono. Nella cella elementare sono contenuti quattro gruppi $\text{Co}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Il gruppo spaziale $C 2/c$ comporta posizioni generali a molteplicità 8 (indicate con f sulle Tabelle Internazionali), posizioni speciali a molteplicità 4 lungo l'asse binario (e) e quattro posizioni speciali, ancora a molteplicità 4, sui centri di simmetria (a, b, c, d). D'altra parte la stereochimica dei complessi conosciuti di Co^{III} fa ritenere che la coordinazione dei radicali dietilditiocarbammici attorno al cobalto debba essere del tipo illustrato in fig. 3.

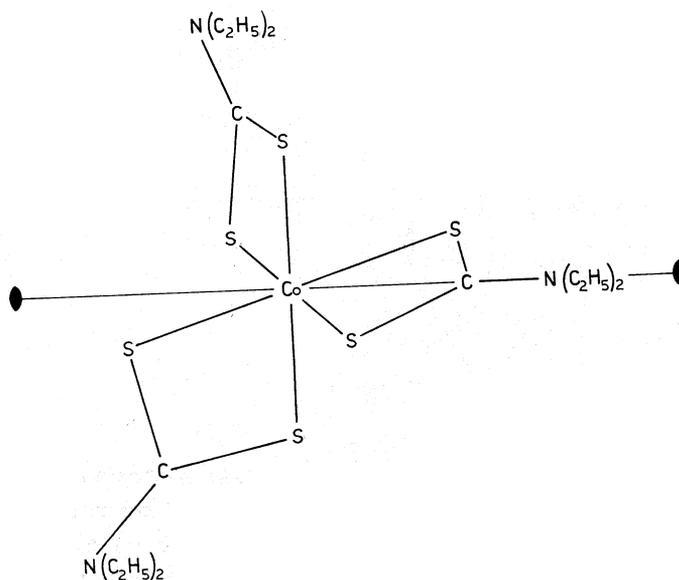


Fig. 3.

Il cobalto non può quindi occupare un centro di simmetria; dovrà perciò occupare la posizione e lungo l'asse binario, come indica la fig. 3.

La fig. 3 suggerisce inoltre che nella proiezione di Patterson $[010]$ dovranno apparire intorno all'origine quattro massimi assai spiccati, dovuti

ai vettori interatomici Co—S; di tali massimi due saranno più elevati essendo dovuti a due vettori Co—S sovrapposti: ciò è quanto in realtà si è osservato sulla proiezione di Patterson [010]. Sulla base di queste considerazioni è stato facile interpretare tale proiezione di Patterson e determinare le coordinate x e z degli atomi di Co e S: si è quindi eseguito un calcolo di fattori di struttura con il contributo dei soli atomi di cobalto e solfo. I risultati del calcolo hanno permesso di stabilire i segni, per un numero di F_{h0l} osservati, sufficiente a calcolare una prima proiezione di densità elettronica $\rho(xz)$. In tale proiezione risultano ben risolti gli atomi di due gruppi dietilditiocarbammici che circondano il cobalto; gli atomi del terzo gruppo, che si estende

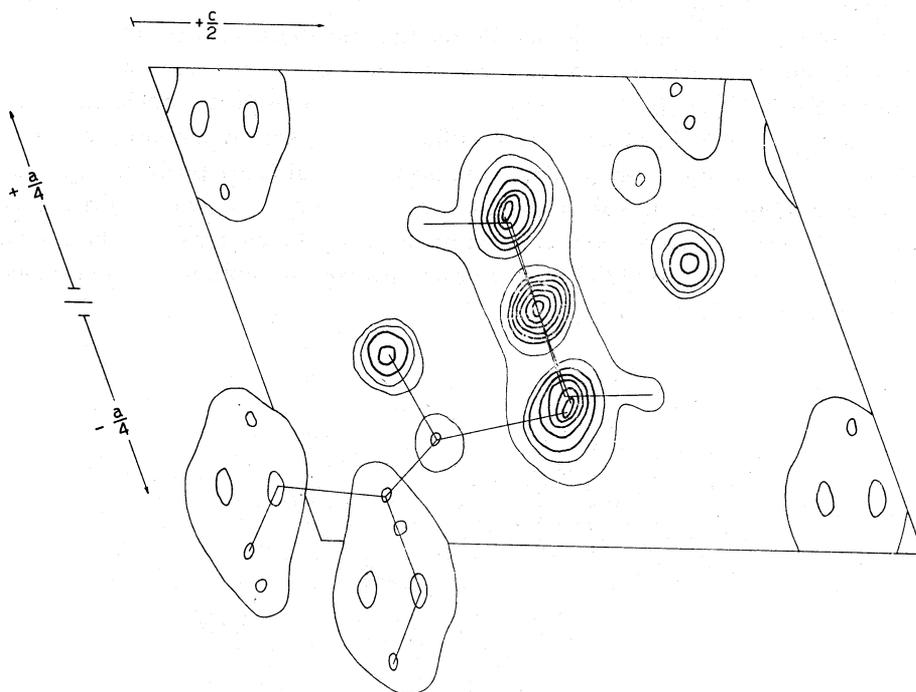


Fig. 4.

lungo l'asse binario, presentano invece numerose sovrapposizioni. Le posizioni approssimate di tali atomi sono state comunque determinate facilmente in base alle posizioni dei massimi di sovrapposizione ed ai valori noti per gli angoli e le distanze di legame nel radicale $S_2CN(C_2H_5)_2$ [5, 6]. Introducendo nel calcolo dei fattori di struttura tutti gli atomi presenti nella cella elementare, esclusi gli atomi di idrogeno, è stato stabilito il segno per tutti gli F_{h0l} osservati, si è calcolata una nuova proiezione di densità elettronica $\rho(xz)$ (fig. 4) e si sono determinate nuove coordinate x e z per gli atomi. A questo punto il calcolo dei fattori di struttura, usando fattori di temperatura isotropi diversi per i diversi atomi, ha dato $R_1 = 0,21$.

Si è quindi utilizzata la proiezione Patterson [100]: si sono ottenute le coordinate y e z degli atomi di cobalto e solfo e si è ripetuto lo stesso processo operativo utilizzato per ricavare la proiezione di densità elettronica $\rho(xz)$: per la proiezione $\rho(yz)$ il residuo è sceso al valore $R_1 = 0,23$.

Sono state quindi effettuate due sintesi delle differenze per ciascuna proiezione. Il residuo per l'insieme di tutte le riflessioni osservate $h0l$ e $0kl$ è sceso al valore $R_1 = 0,17$.

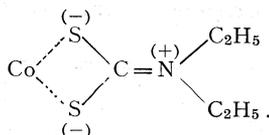
In tabella si riportano le coordinate ed i fattori di temperatura degli atomi, esclusi gli atomi di idrogeno, a questo stadio.

	x	y	z	B
Co	0,500	0,262	0,250	$2,3 \text{ \AA}^{-2}$
S ₁	0,372	0,406	0,225	2,5
S ₂	0,402	0,080	0,250	2,5
S ₃	0,449	0,277	0,112	2,5
N ₁	0,500	0,846	0,250	3,8
N ₂	0,297	0,455	0,063	3,6
C ₁	0,500	0,982	0,250	3,5
C ₂	0,405	0,763	0,233	3,5
C ₃	0,415	0,728	0,324	3,3
C ₄	0,359	0,374	0,123	3,3
C ₅	0,305	0,404	0,983	3,7
C ₆	0,193	0,505	0,056	3,7
C ₇	0,253	0,530	0,934	3,8
C ₈	0,131	0,633	0,031	3,3

DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA. — È attualmente in corso il raffinamento della struttura mediante dati tridimensionali. Per un esame accurato della struttura molecolare e per un confronto dei valori delle distanze e degli angoli di legame con quelli riscontrati, in composti analoghi, da altri autori, attendiamo il risultato di tale raffinamento.

La fig. 3 illustra la disposizione spaziale dei gruppi dietilditiocarbamici attorno al cobalto: gli atomi di solfo dei tre gruppi coordinati sono disposti ai vertici di un ottaedro; il valore medio delle distanze Co—S, allo stadio attuale del raffinamento, è di $2,26 \text{ \AA}$, in accordo coi valori dati da Pauling per il raggio covalente dello solfo ($1,04 \text{ \AA}$) e per il raggio covalente del cobalto in coordinazione ottaedrica ($1,22 \text{ \AA}$).

Per quanto riguarda la struttura molecolare del gruppo dietilditiocarbammico, già ora si può dire che il legame C—N presenta un grado notevole di doppio legame. Infatti le distanze interatomiche riscontrate per C₄—N₂ e C₁—N₁ sono rispettivamente 1,38 Å e 1,39 Å. Tali valori, pur essendo suscettibili di variazioni in sede di raffinamento, sono tuttavia nettamente inferiori al valore di 1,47 Å, che è la distanza di legame semplice C—N. È quindi evidente che esiste un notevole contributo da parte della struttura di risonanza:



Il valore preciso per l'indice di doppio legame di C—N e quindi un valore esatto per il contributo della forma di risonanza scritta sopra si potranno determinare solo in sede di raffinamento tridimensionale.

Gli indici dello spettro di polvere sono stati calcolati mediante un programma scritto dal prof. Franzini, che qui ringraziamo, per il calcolatore I.B.M. 7090 installato presso l'Università di Pisa. Il calcolo delle sintesi di Fourier e dei fattori di struttura è stato invece eseguito sulla Calcolatrice Elettronica Pisana (C.E.P.). Un vivo ringraziamento rivolgiamo al prof. Stefano Bonatti che ci ha costantemente indirizzati e seguiti durante lo svolgimento di questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] T. DERENZINI, *Sulla struttura cristallina dello xantogenato di cobalto*, «Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Memorie», 47, 114 (1938).
- [2] S. BONATTI e M. TROYSI, *Cristallografia dei dietilditiocarbammati di uranile*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 35, 236 (1963).
- [3] G. D. THORN e R. A. LUDWIG, *The dithiocarbamates and related compounds*, Elsevier publishing company, Amsterdam-New York (1962).
- [4] E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS e R. ROGERS, *The probability distribution of X-ray intensities*, «Acta Cryst.», 3, 210 (1950).
- [5] M. BONAMICO, G. DESSY, C. MARIANI, A. VACIAGO e L. ZAMBONELLI, *Structural studies of metal dithiocarbamates. The crystal and molecular structure of the α form of nickel diethyldithiocarbamate*, «Acta Cryst.», 19, 619 (1965).
- [6] M. BONAMICO, C. MAZZONE, A. VAGIACO e L. ZAMBONELLI, *Structural studies of metal dithiocarbamates. The crystal and molecular structure of zinc diethyldithiocarbamate*, «Acta Cryst.», 19, 898 (1965).
- [7] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, Ithaca, Cornell Univ. Press. (1960).