

22

NATTA G. E VECCHIA O.

**Struttura e polimorfismo
del cianuro di argento**

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 63. FASC. VI.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1933-XI

NATTA G. e VECCHIA O. — Struttura e polimorfismo del cianuro di argento.

La grande analogia nelle dimensioni geometriche degli ioni cianidrico-cloridrico e bromidrico, che presentano rispettivamente raggi ionici di 1,92, 1,81 ed 1,96 Å, ci aveva permesso in un precedente lavoro di interpretare lo stretto isomorfismo che sussiste tra i cianuri e gli alogenuri dei metalli alcalini ⁽¹⁾.

Tale isomorfismo era stato anche confermato dallo studio delle soluzioni solide tra cianuri e cloruri e tra cianuri e bromuri alcalini, le cui costanti reticolari seguono esattamente la legge di Vegard.

L'isomorfismo tra l'ione cianidrico e gli ioni bromidrico e cloridrico non appare limitato soltanto agli alogenuri appartenenti al gruppo spaziale O_h^5 (struttura tipo salgemma) ed i cianuri appartenenti al gruppo spaziale T' o Td' (tipo cianuro sodico), ma si deve ritenere del tutto generale, in quanto anche altri cianuri a diversa struttura ionica risultano isomorfi con i corrispondenti cianuri (vedi ad esempio l'isomorfismo tra cianuro e cloruro di cesio).

Nel reticolo dei cianuri a struttura ionica si è potuto dimostrare che l'ione cianogeno si presenta come una unità strutturale poco deformabile con dimensioni definite e praticamente costanti in tutti i composti considerati, indipendentemente dal gruppo spaziale al quale appartengono. Nei cianuri di sodio, potassio, rubidio e cesio si è osservato sempre lo stesso raggio apparente dell'ione cianogeno di 1,92 Å.

L'analogia con gli ioni alogenidrici si deve attribuire ad una analogia nella costituzione delle orbite elettroniche più esterne, che è resa possibile

⁽¹⁾ G. NATTA e L. PASSERINI, questa Gazzetta 61, 191 (1931).

di aghi esilissimi di cianuro di argento, ottenuti per ebollizione del cianuro di argento con soluzioni concentrate di carbonato sodico o potassico. Tali aghi appaiono romboedrici. Il romboedro elementare avrebbe un lato di 4,60 Å, un angolo di 81.14'. Esso corrisponderebbe ad una cella esagonale, avente un lato $a = 5,99 \pm 0,01$ Å ed un $c/a = 0,877$.

Secondo Braekken il romboedro elementare conterrebbe una sola molecola Ag CN e apparterebbe al gruppo spaziale C_3^5 .

La struttura proposta da Braekken per il cianuro di argento è una struttura a catena (« Kettengitter ») analoga ai reticoli stratificati (« Schichtengitter »).

Non vi è però accordo tra la densità sperimentale indicata nella letteratura (3.943 — 3.988) ⁽⁵⁾ e quella che si calcola dai dati da Braekken, ammettendo che la cella contenga una sola molecola ($d = 2.36$). Le divergenze comuni tra densità röntgenografiche e sperimentali sono sempre di senso opposto e non così forti.

Bisognerebbe ritenere, per trovare una possibilità di accordo con la densità sperimentale, che il romboedro elementare di Braekken contenga due molecole AgCN, cosa possibile con il gruppo spaziale C_{3v}^6 .

La densità calcolata risulta allora 4,72, il 18 % maggiore del più alto valore sperimentale.

Secondo il gruppo spaziale C_{3v}^6 la disposizione degli atomi nel reticolo sarebbe:

$$\begin{array}{l} \text{Ag: } u \ u \ u, \quad u + \frac{1}{2} \quad u + \frac{1}{2} \quad u + \frac{1}{2} \\ \text{C : } v \ v \ v, \quad v + \frac{1}{2} \quad v + \frac{1}{2} \quad v + \frac{1}{2} \\ \text{N : } z \ z \ z, \quad z + \frac{1}{2} \quad z + \frac{1}{2} \quad z + \frac{1}{2} \end{array}$$

La determinazione di u , v , z ed una conferma di questo tipo di struttura non è possibile in base ai dati sperimentali noti.

L'ipotesi però che la cella contenga due molecole è anche convalidata dal fatto che il volume molecolare del cianuro di argento risulta allora 46,8, intermedio tra quello del cloruro e del bromuro di argento.

Dalla tabella unita risulta infatti che tutti i cianuri studiati coi raggi X posseggono volumi molecolari intermedi tra quelli dei cloruri e dei bromuri corrispondenti e più vicini a questi ultimi.

Tabella dei volumi molecolari röntgenografici:

⁽⁵⁾ G. NATTA e L. PASSERINI, Soluzioni solide per precipitazione, questa Gazzetta 58, 9 (1928).

	Cloruro	Cianuro	Bromuro
Argento . . .	42,5	46,8	47,8
Sodio	44,6	49,5	53,0
Potassio . . .	61,8	69,0	71,5
Rubidio . . .	70,0	79,5	80,5
Cesio	69,4	76,7	78,8

SOLUZIONI SOLIDE AgCN—AgBr E MODIFICAZIONE CUBICA DEL CIANURO DI ARGENTO.

Tra la modificazione romboedrica del cianuro di argento ed il cloruro e bromuro di argento cubici le differenze tra le rispettive strutture reticolari sono notevoli, ma la grande vicinanza che sussiste tra i volumi molecolari di questi composti non rende a priori improbabile una solubilità allo stato solido, che permetta di prevedere un isodimorfismo sia pure parziale.

I nostri tentativi di ottenere soluzioni solide per precipitazione, metodo che uno di noi ha già applicato nello studio di numerosi altri sistemi (⁵), ha portato qui risultati positivi solo nel sistema AgCN—AgBr . In quello AgCN—AgCl non si è invece riusciti ad ottenere soluzioni solide a simmetria elevata.

Soluzioni a titolo noto di cianuro e bromuro potassico si sono mescolate nei rapporti voluti e si è prodotta la precipitazione istantanea di tutto il cloro e cianogeno presenti mediante aggiunta rapida di un forte eccesso di nitrato di argento. Il precipitato filtrato, lavato e seccato veniva esaminato ai raggi X col metodo delle polveri, con anticatodo di ferro. In qualche caso si è anche riesaminato dopo riscaldamento a 300° , poco al di sotto della temperatura di decomposizione.

Per ottenere una maggiore esattezza si è esaminata una serie di preparati di 0.4-0.6 mm. di diametro in tubo di carta esilissima (tab. I). Un'altra serie di fotogrammi è stata eseguita con preparati, ottenuti facendo aderire ad un sottile filo di vetro di circa 0.2 mm. di diametro un esilissimo strato della polvere da esaminare.

TABELLA I.

h k l	AgBr puro			Soluzioni solide AgBr—AgCN					
				I			II		
	Intens.	sen $\theta/2$	a	Intens.	sen $\theta/2$	a	Intens.	sen $\theta/2$	a
(1 1 1) AgCN	—	—	—	—	—	—	—	0,33053	—
(2 0 0) AgBr	f	0,3461	5,588	md	0,34658	5,580	md	0,34693	5,575
(2 2 0) »	m	0,4407	5,625	dd	0,44229	5,605	dd	0,43994	5,635
(2 2 0) »	ff	0,4848	5,641	m	0,48481	5,641	m	0,48481	5,642
(2 2 2) »	mf	0,5906	5,672	d	0,59061	5,672	d	0,59201	5,658
(4 0 0) »	m	0,6782	5,704	d	0,68008	5,688	d	0,68136	5,672
(4 0 2) »	ff	0,7564	5,717	md	0,75799	5,705	m	0,75984	5,691
(4 2 2) »	ff	0,8266	5,731	m	0,82904	5,714	m	0,82953	5,711
(4 4 0) »	mf	0,9505	5,755	md	0,95240	5,744	d	0,95605	5,724

In tutti i fotogrammi eseguiti sui precipitati di bromuro e cianuro di argento si è osservata una diminuzione degli angoli di riflessione, rispetto a quelli del bromuro di argento puro, tanto maggiore quanto maggiore era la percentuale di cianuro rispetto a quella di bromuro. Ciò denota la presenza di soluzioni solide di cianuro di argento nel reticolo del bromuro.

Tutte queste soluzioni solide si ordinano nel sistema cubico con costanti reticolari leggermente inferiori a quelle del bromuro di argento.

Nelle tabelle I e II sono paragonati i risultati del calcolo di fotogrammi del bromuro di argento puro con quelli di soluzioni solide, ottenute precipitando con nitrato di argento soluzioni di cianuro potassico e di bromuro potassico. La concentrazione delle soluzioni in ioni potassici era circa $1/2$ n.

TABELLA II.

h k l	AgBr puro			Soluzione solida III. AgBr—AgCN		
	Int.	sen $\theta/2$	a	Int.	sen $\theta/2$	a
2 2 2	dd	0,58960	5,681	dd	0,59482	5,632
4 0 0	dd	0,67687	5,715	dd	0,68200	5,672
4 0 2	d	0,75851	5,701	dd	0,76041	5,687
4 2 2	d	0,82904	5,714	dd	0,83293	5,686
4 4 0	dd	0,95213	5,745	dd	0,95931	5,702

La soluzione solida I fu ottenuta da soluzioni aventi una concentrazione doppia in bromuro rispetto al cianuro; quelle II e III da soluzioni aventi invece una concentrazione doppia in cianuro.

Nella tabella III sono raccolte le differenze tra le costanti reticolari, calcolate dai valori sperimentali corrispondenti alle ultime riflessioni. Si hanno contrazioni per il preparato I di circa 0,14 per il II e III di circa 0,26-0,32 Å.

La composizione delle soluzioni solide non è però omogenea e precipita sempre una certa quantità di cianuro di argento che è anche rilevabile dalla presenza di una o due linee non ordinabili nei fotogrammi dei prodotti contenenti maggiori quantità di cianuro di argento. Nettissima è ad esempio la riflessione (111) del cianuro nel fotogramma del preparato contenente 2/3 di AgCN.

TABELLA III.

Linee considerate h k l	Variazione del lato della cella delle soluzioni solide AgBr—AgCN rispetto al AgBr puro		
	I	II	III
4 0 0	0,016	0,032	0,043
4 0 2	0,012	0,026	0,014
4 2 2	0,017	0,020	0,028
4 4 0	0,011	0,031	0,043
Media	0,014	0,026	0,032

Data la non omogeneità delle soluzioni solide, non si può stabilire con esattezza la variazione della costante reticolare con la composizione, nè prevedere con sicurezza la costante della modificazione del bromuro di argento isomorfo col bromuro.

Approssimativamente si può ritenere che la differenza tra la costante del bromuro e quella del cianuro di argento sia di circa 0,06 Å.

Il lato della cella elementare del cianuro di argento cubico sarà perciò $5,69 \pm 0,03$ Å. Il volume della cella $184 \cdot 10^{-24}$ cc. Il volume molecolare 46,0 è pochissimo inferiore a quello della modificazione romboedrica (46,8). La densità: 4,80. E' probabile che il cianuro di argento cubico appartenga allo stesso gruppo spaziale (T' o Td') del cianuro potassico e di quello sodico.

La concordanza tra il volume molecolare della struttura cubica e della struttura romboedrica del cianuro di argento ha un riscontro nell'eguale volume molecolare di una delle modificazioni cubiche con quella esagonale dell'ioduro di argento (⁶). Anche per l'ioduro di argento vi è una modificazione cubica a struttura O_h^5 , stabile soltanto in soluzione solida (⁷).

(⁶) R. B. WILSEY, Phil. Mag. 42, 262 (1921); 46, 487 (1923); G. AMINOFF, Zeitschr. f. Krist. 57, 180 (1922); Geol. Fören. i Stockholm Förh. 44, 444 (1922); T. BARTH e G. LUNDE, Norsk Geol. Tidskr. 8, 281 (1925).

(⁷) T. BARTH e G. LUNDE, Zeitschr. f. Phys. Chem. 122, 293 (1926).

Non si può ritenere che le due modificazioni, una cubica, isomorfa con i cianuri alcalini, e l'altra romboedrica del cianuro di argento presentino differenti strutture molecolari, analogamente alla differenza che si ha nei composti organici tra nitrili e carbilamine. Infatti i volumi molecolari dei nitrili sono sensibilmente minori di quelli delle carbilamine, (densità dell'acetone nitrile: 0,791 ⁽⁸⁾, della metilcarbilamina 0,756 ⁽⁹⁾; del cianuro di etile 0,783 ⁽¹⁰⁾, della etilcarbilamina 0,744 ⁽¹¹⁾), mentre, come abbiamo visto, le due modificazioni del cianuro di argento presentano praticamente eguali volumi molecolari. Ammettendo per l'argento lo stesso raggio ionico che Goldschmidt ⁽¹²⁾ ha calcolato dal fluoruro di argento (1,13 Å), si calcola dal reticolo del cianuro d'argento cubico per l'ione cianogeno un raggio di 1,73 Å, molto più piccolo di quello calcolato per i cianuri alcalini (1,92 Å).

Si osserva così anche per il cianuro di argento cubico quella contrazione della distanza reticolare che Goldschmidt ha osservato per gli alogenuri di argento cubici e che è caratteristica per quelle sostanze che rappresentano un termine di passaggio tra le strutture ioniche e quelle di molecole, anche se il reticolo da loro posseduto risulta di un tipo in genere tipicamente ionico.

Molte proprietà fisiche del cianuro di argento vengono così giustificate, tra l'altro la solubilità che è in stretta relazione con la deformità degli ioni.

	Distanza argento-alogeno		Differenza	Solubilità ⁽¹³⁾	(16°)
	Osservata	Calcolata			
AgF	2,46	2,46	—	57,5	(15°)
AgCl	2,77	2,94	0,17	1,5.10 ⁻⁴	(20°)
AgCN	2,84	3,05	0,21	2,2.10 ⁻⁵	(20°)
AgBr	2,87	3,09	0,22	8,4.10 ⁻⁶	(20°)
AgJ	2,99	3,33	0,34	3,5.10 ⁻⁷	(20°)

(8) S. KILPI, Zeitschr. f. Phys. Chem. 86, 670 (1923).

(9) A. GAUTHIER, Annales de Chim. et Phys. (4), 17, 215 (1869).

(10) G. B. VESPIGNANI, questa Gazzetta 33, I, 77 (1903)

(11) A. GAUTHIER, Annales de Chim. et Phys. (4), 17, 235 (1869).

(12) V. M. GOLDSCHMIDT, loc. cit.

(13) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tab. I, 120. Berlino (1923).

Dalla contrazione della distanza reticolare si dovrebbe prevedere per il cianuro di argento cubico una solubilità intermedia tra quella del cloruro e del bromuro di argento e più vicina a quella del bromuro.

Noi non possiamo misurare sperimentalmente la solubilità della modificazione cubica meno stabile, ma solo quella della modificazione romboedrica, che essendo più stabile dovrebbe essere meno solubile. Essa ha una solubilità che è appunto intermedia tra quella del cloruro e del bromuro di argento.

Per precipitazione nelle condizioni ordinarie del cianuro d'argento da solo si deve perciò formare sempre la modificazione romboedrica a minore solubilità. Così pure, se si fa la precipitazione in presenza di ioni cloro, essendo il cloruro di argento più solubile del cianuro, precipiterà prima il cianuro di argento romboedrico, che potrà forse contenere del cianuro di argento in soluzione solida, ma non si formano soluzioni solide a reticolo cubico.

Precipitando invece in presenza di ioni bromo, si formano delle soluzioni solide del cianuro d'argento cubico (più solubile in acqua) nel reticolo del bromuro cubico (meno solubile). Le soluzioni solide, per la differenza di solubilità in acqua dei componenti, sono naturalmente più ricche in bromuro della soluzione liquida di partenza. Questo spiega la presenza di una parte del cianuro nella forma romboedrica, quando si precipitano delle soluzioni aventi una elevata concentrazione in cianuro rispetto al bromuro.

RIASSUNTO.

Il cianuro di argento risulta dimorfo.

La modificazione stabile di struttura romboedrica, già studiata da Braekken, deve contenere due molecole di AgCN nella cella elementare, invece di una molecola come ha supposto questo autore. (Gruppo spaziale probabile C_{3v}^6 invece di C_{3v}^5).

L'altra modificazione, cubica, (Gruppo spaziale T' o Td' come il cianuro sodico) è stata osservata solo in soluzione solida nel bromuro di argento.

La cella elementare della modificazione cubica, contenente 4 molecole, ha un lato di $5,69 \pm 0,03$ Å, calcolato per interpolazione.

Il volume molecolare e la densità risultano rispettivamente 46,8 e

4,72 per la modificazione romboedrica, 46,0 e 4,80 per la modificazione cubica.

Le proprietà fisiche del cianuro e degli alogenuri di argento ed in particolare la solubilità sono in relazione con la contrazione del raggio apparente dell'anione per l'azione polarizzante del catione.

Milano. — Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico. 26 Maggio 1933-XI.
