

83

REALE ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE E LETTERE
Estratto dai *Rendiconti* — Vol. LXVI - Fasc. XI-XV — 1933.

STRUTTURA E POLIFORMISMO
DEL CIANURO DI ARGENTO

Nota di G. NATTA e O. VECCHIA



ULRICO HOEPLI
LIBRAIO DEL R. ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE E LETTERE
—
MILANO
1933 — Anno XI

STRUTTURA E POLIFORMISMO DEL CIANURO DI ARGENTO

Nota di G. NATTA e O. VECCHIA

(Adunanza dell'8 giugno 1933)

Sunto. — 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^1 o T_d^1 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.

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 è 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 ai gruppi parziali O_h^5 (struttura tipo salgemma) ed i cianuri ap-

partenenti al gruppo spaziale T^1 o Td^1 (tipo cianuro sedico), 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 chimico-cristallografica cogli ioni alogenidrici si deve attribuire ad una analogia nella costituzione delle orbite elettroniche più esterne, che è resa possibile dal fatto che i nuclei degli atomi di azoto e carbonio risultano nell'ione cianogeno notevolmente avvicinati, almeno 0.3 Å in più di quanto corrisponde alla somma di raggi degli atomi neutri. Si è ritenuto che alcuni degli elettroni più esterni dell'azoto e del carbonio formino insieme all'elettrone di valenza un sistema stabile di 8 elettroni, avente così una costituzione analoga a quella dei sistemi di elettroni esterni degli anioni alogenidrici.

Se però noi cerchiamo di estendere questi risultati al di fuori degli alogenuri alcalini si incontrano alcune difficoltà. I cianuri di argento e di rame appaiono, sia fisicamente che chimicamente, ben diversi dai cianuri alcalini e dagli alogenuri di argento. E non soltanto per la bassa solubilità, che ha un riscontro negli alogenuri corrispondenti, ma anche per la diversa simmetria e per un diverso comportamento in alcune importanti reazioni organiche.

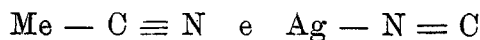
È noto infatti che il cloruro ed il bromuro di argento sono cubici e presentano una struttura ionica tipo salgemma mentre il cloruro ed il bromuro di rame pure cubici, presentano una struttura non ionica tipo blenda. I cianuri di rame ed argento non presentano invece simmetria cubica.

Nelle reazioni poi con gli ioduri alchilici, mentre dai cianuri alcalini si formano prevalentemente dei nitrili, dal cianuro di argento si formano in prevalenza delle carbilammine.

Resta da vedere se questo diverso comportamento si deve attribuire ad una diversa struttura del radicale cianogeno, già preesistente sul cianuro di argento, oppure ad altre cause.

Per analogia con le formule di costituzione dei nitrili e degli isonitrili si potrebbe essere indotti ad attribuire ai cianuri alea-

lini ed al cianuro di argento rispettivamente le seguenti diverse formule di costituzione:



che giustificerebbero il diverso comportamento nella reazione con gli alogenuri alchilici.

Ad i cianuri alcalini non è però possibile, in base ai dati röntgenografici, attribuire nessuna delle due formule di struttura, in quanto il catione non si trova nel reticolo cristallino T' del cianuro potassico legato in modo privilegiato ad alcuno dei due atomi, azoto e carbonio. L'aggruppamento cianogeno si comporta analogamente ad un ione monoatomico di forma praticamente sferica ed il reticolo T' dei cianuri potrebbe praticamente essere considerato come un reticolo O_h^5 di ioni K^+ e $(CN)^-$.

Le diverse proprietà dei cianuri di argento e rame potrebbero ancora venir attribuite alla presenza di una struttura non ionica. Secondo Goldschmidt anche il cloruro rameoso sarebbe un composto non ionico, come lo conferma la piccola solubilità ed il possedere un reticolo tipo blenda, che è posseduto per lo più da composti a struttura non ionica, Goldschmidt (2) attribuisce poi la scarsa solubilità degli alogenuri alla deformazione prodotta dall'ione argento sull'anione polarizzabile, che porta ad una contrazione della distanza tra gli atomi di argento ed alogeno, che è in relazione sia con la solubilità che con la simmetria. Nel fluoruro di argento l'ione fluoro è poco deformabile perchè piccolo, non ha luogo contrazione, si ha una elevata solubilità e simmetria cubica.

Il cloruro ed il bromuro di argento sono ancora cubici, ma per la deformazione degli anioni ha luogo una contrazione per la distanza alogeno-argento e la solubilità diminuisce. Nell'ioduro d'argento la forte deformabilità dell'ione iodio porta ad una contrazione maggiore, quindi ad una ancor minor solubilità e ad una diversa struttura reticolare.

Il Goldschmidt considera i reticoli degli alogenuri d'argento come il termine di passaggio tra la struttura ionica e quella non ionica.

Consideriamo ora il cianuro di argento: la solubilità del cianuro di argento è molto bassa: noi possiamo attribuirle o ad una elevata deformazione in una struttura ionica, come nel bromuro di argento, oppure all'esistenza di una struttura non ionica. L'ione cianogeno dovrebbe avere per le sue dimensioni una deformabilità minore dell'ione bromo e quindi il cianuro di argento

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 :

	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 Ag CN — Ag Br 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 molto grandi, 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 a risultati positivi solo nel sistema Ag CN — Ag Br. In quello Ag CN — Ag Cl 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 bromo e cianogeno presenti mediante aggiunta istantanea di un forte eccesso di nitrato di argento. Il precipitato filtrato, lavato e seccato veniva esaminato coi 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.

In tutti i fotogrammi eseguiti sui precipitati misti di bromuro e cianuro di argento si è osservato un aumento nella grandezza degli angoli di riflessione, rispetto a quelli del bromuro di argento puro e 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.

TABELLA I.

h k l	Ag Br puro		Soluzione solide Ag Br — Ag CN						
	Int.	sen 0/2	a	I			II		
				Int.	sen 0/2	a	Int.	sen 0/2	a
(111) AgCN	—	—	—	—	—	—	d	0,33053	—
(200) Ag Br	f	0,3461	5,588	md	0,34658	5,580	md	0,34693	5,575
(220) »	m	0,4407	5,625	dd	0,44229	5,605	dd	0,43994	5,635
(220) »	ff	0,4848	5,641	m	0,48481	5,641	m	0,48481	5,642
(222) »	mf	0,5906	5,672	d	0,59061	5,672	d	0,59201	5,658
(400) »	m	0,6782	5,704	d	0,68008	5,688	d	0,68136	5,672
(402) »	ff	0,7564	5,717	md	0,75799	5,705	m	0,75984	5,691
(422) »	ff	0,8266	5,731	m	0,82904	5,712	m	0,82953	5,711
(440) »	mf	0,9505	5,755	md	0,95240	5,744	d	0,95605	5,724

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

Nelle tabelle II e III 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 $\frac{1}{2}$ n.

TABELLA II.

h k l	Ag Br puro			Soluz. solida. Ag Br-Ag CN III		
	Int.	sen 0/2	a	Int.	sen 0/2	a
222	dd	0,58960	5,681	dd	0,59482	5,632
400	dd	0,67687	5,715	dd	0,68200	5,672
402	d	0,75851	5,701	dd	0,76041	5,687
422	d	0,82904	5,714	dd	0,83293	5,686
440	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 IV 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.

TABELLA III.

Linee considerate h k l	Variazione del lato della cella delle soluzioni solide Ag Br-Ag CN rispetto al Ag Br puro		
	I	II	III
400	0,016	0,032	0,043
402	0,012	0,026	0,014
432	0,017	0,020	0,028
440	0,011	0,031	0,043
media	0,014	0,026	0,032

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 $\frac{2}{3}$ di Ag CN.

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 $184,10^{-24}$ cc. Il volume molecolare 46,0 è pochissimo inferiore a quello della modificazione romboedrica (46,8). La densità: 4,80.

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_4^5 stabile soltanto in soluzione solida (7).

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) (8), 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 deformabilità degli ioni.

	Distanza argento-alogeno			Solubilità (13)	(t°)
	osservata	calcolata	Differenza		
Ag F	2,46	2,46	—	57,5	(15°)
Ag Cl	2,77	2,94	0,17	$1.5 \cdot 10^{-4}$	(20°)
Ag CN	2,84	3,05	0,21	$2.2 \cdot 10^{-5}$	(20°)
Ag Br	2,87	3,09	0,22	$8.4 \cdot 10^{-6}$	(20°)
Ag J	2,99	3,33	0,34	$3.5 \cdot 10^{-7}$	(20°)

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 di soluzione solida, ma non si formano soluzioni solide a reticolo cubico.

Precipitando invece in presenza di ioni bromo, si hanno delle soluzioni solide del cianuro d'argento cubico (leggermente più solubile) nel reticolo del bromuro cubico (meno solubile). Le soluzioni solide, per la notevole differenza di solubilità 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.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA e L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* **61**, 191 (1931).
 - (2) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geoch. Verteilung. der Elemente*, Norske Videnskab. Ak. VII Oslo (1926).
 - (3) G. R. LEVI, *Giorn. Chim. Ind. Appl.* **7**, 410 (1925).
 - (4) H. BRÆKKEN, Die Kristallstruktur von Silbercyanid. K. Norske Videnskab. Selskab. Bd. II Nr. 48 (1930)
 - (5) G. NATTA e L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* **58**, 9 (1928).
 - (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).
 - (8) S. KILPI, *Zeitschr. f. Phys. Chem.* **86**, 670 (1923).
 - (9) A. GAUTIER, *Annales de Chim. et Phys.* (4) **17**, 215 (1869).
 - (10) G. B. VESPIGNANI, *Gazz. Chim. Ital.* **33**, 1, 77 (1903).
 - (11) A. GAUTIER, *Annales de Chim. et Phys.* (4) **17**, 235 (1869).
 - (12) V. M. GOLDSCHMIDT, loc. cit.
 - (13) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Phys. Chem. Tab.* I^o, 120. Berlino 1923.
-