

NATTA G. E PASSERINI L.

La struttura dei cianuri alcalini ed il loro isomorfismo con gli alogenuri

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA VOL. 61, FASC. III.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1931-IX

NATTA G. e PASSERINI L. — La struttura dei cianuri alcalini ed il loro isomorfismo con gli alogenuri.

La notevole analogia tra alogenuri e cianuri in numerose proprietà fisiche e chimiche, che la sola eguaglianza di carica degli ioni non può da sola giustificare, deve ricercarsi soprattutto nella grande vicinanza nelle dimensioni geometriche dell'ione cianogeno con quelle di alcuni ioni alogeni.

Sappiamo che le dimensioni dei singoli ioni influiscono in modo fondamentale sulle proprietà fisiche dei composti ionici (ad es. sulla durezza, densità, punto di fusione, solubilità, forma cristallina, isomorfismo, ecc.) prevalendo su altri fattori di carattere puramente chimico. Spesso, anzi certe proprietà chimiche risultano dipendere dalle grandezze degli ioni (come ad es. la facoltà di formare idrati o complessi stabili secondo determinati numeri di coordinazione). Restando nel campo degli alogenuri si spiega ad esempio il notevole distacco dei fluoruri dagli altri sali, nella densità, fusibilità, forma cristallina, ecc. come causata dalla grande piccolezza dell'ione fluoro, che fa apparire molte proprietà dei fluoruri come anomale ed in spiccato contrasto con la regolarità con cui variano le proprietà fisiche degli altri alogenuri col variare del peso atomico dell'alogeno.

Le proprietà che appaiono in più immediata dipendenza con la grandezza degli atomi o degli ioni sono indubbiamente le proprietà cristallografiche. L'analogia nelle dimensioni dell'ione cianogeno con quelle degli ioni alogenidrici deve essere causa, se non di un vero isomorfismo tra cianuri ed alogenuri, per lo meno di una certa rassomiglianza tra le strutture reticolari di molti di essi, come si può osservare nel paragone delle costanti reticolari note del cianuro e del bromuro di potassio ⁽¹⁾.

All'ipotesi di un vero isomorfismo, che sarebbe appoggiata dalla possibilità di ottenere soluzioni solide tra cianuro e cloruro ⁽²⁾, si oppone da un lato la diversa forma cristallina dei sali di argento ⁽³⁾, dall'altro la difficoltà di concepire, almeno secondo le vecchie vedute, un isomorfismo perfetto tra un ione, costituito da un solo atomo, ed un altro formato da due atomi di peso e di volume atomico vicini, soprattutto nei casi, come

⁽¹⁾ Z. Kryst. Strukturbericht, 1913-1926, pag. 73 e 281.

⁽²⁾ W. TRUTHE, Zeitschr. anorg. allgem. Chem., 76, 129 (1912).

⁽³⁾ G. R. LEVI, Giorn. Chim. Ind. Appl., 7, 410 (1925).

quello in questione, in cui la sostituzione isomorfa non interessa solo una parte volumetricamente piccola dell'edificio molecolare.

Questo particolare tipo di isomorfismo verrebbe anche a contrastare certe definizioni di questo fenomeno e soltanto considerando l'ione cianogeno non come costituito da un insieme di due atomi sferici tra loro vicini, ma come un unico elemento costitutivo (ted. *bausteine*) del reticolo, avente dimensioni vicine a quelle dell'ione bromo, tali difficoltà potrebbero sembrare superate.

L'isomorfismo tra gli ioni cloro e cianogeno si può, sotto certi punti di vista, paragonare a quello dei cationi potassio ed ammonio, sebbene questi due ultimi ioni non risultino perfettamente isomorfi che quando sono uniti ad aggruppamenti molecolari di volume notevole, quali gli allumi. Risultano anche isomorfi, ma solo a temperatura elevata, il cloruro ed il bromuro potassico con quelli di ammonio. Questi ultimi presentano invece alla temperatura ordinaria una struttura simile a quella del cloruro di cesio, contrariamente a quello che si dovrebbe prevedere dalle dimensioni apparenti dell'ione ammonio, che risultano intermedie a quelle degli ioni potassio e rubidio (⁴).

Nulla sappiamo sinora con certezza sulla struttura dell'ione cianogeno. Soprattutto incerta è la struttura elettronica perchè non sappiamo quale orbita venga a possedere l'elettrone di valenza. Dei cianuri alcalini è stato studiato sinora coi raggi X da Cooper (⁵) e da Bozorth (⁶) solo il cianuro potassico. La sua esatta struttura reticolare non si può però ritenere sinora nota con certezza, per quanto riguarda la posizione degli atomi di azoto e di carbonio nel reticolo. Resta ancora in dubbio se il cianuro potassico appartenga al gruppo spaziale T^4 come la ullmannite ($NiSbS$), la cobaltina ($CoAsS$) e la gersdorffite ($NiAsS$), oppure al gruppo T^1 (o T_d) (⁷).

Solo se si considera nel reticolo il radicale (CN) come una entità unica, la struttura del cianuro potassico appare dello stesso tipo di quella del salgemma (⁸) e l'ione (CN) appare comportarsi come un ione alogenidrico, avente raggio intermedio tra quello del cloro-ione (1,81 Å) e del bromo-ione (1,96 Å) (⁹), ma più vicino a quest'ultimo.

(⁴) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geoch. Verteilungsgesetze d. Elemente VII*, pag. 20, Oslo, 1926.

(⁵) A. COOPER, *Nature*, 107, 745 (1921); 110, 544 (1922).

(⁶) R. M. BOZORTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 317 (1922).

(⁷) Z. Krystall. Strukturbericht, 1913-1926, pag. 269.

(⁸) W. G. WYCKOFF, *The Structure of Crystals*, pag. 327, New York, 1924.

(⁹) V. M. GOLDSCHMIDT, loc. cit.

All'infuori del cianuro potassico nessun altro cianuro monovalente ci risulta sia stato esaminato coi raggi X, eccezion fatta del cianuro d'argento ⁽¹⁰⁾ che possiede però una bassa simmetria, diversa quindi da quella del cianuro potassico. La sua struttura reticolare non è però ancora nota.

Sono stati inoltre studiati il cianuro di mercurio tetragonale ⁽¹¹⁾ ed alcuni cianuri complessi, ma non è stato affrontato in questi casi il problema della struttura dell'ione cianogeno, essendosi generalmente considerato, nella determinazione della struttura reticolare di questi composti, il radicale (CN) come un'unica entità strutturale. Solo per il cianuro doppio di potassio e zinco, $K_2Zn(CN)_4$, che possiede una cella cubica avente una struttura del tipo degli spinelli ⁽¹²⁾ ed un lato di 12,54 Å, sono state calcolate le intensità di numerose riflessioni, ammettendo una distanza tra gli atomi di carbonio e di azoto di $0,06 \cdot \sqrt{3 \cdot 12,54} = 1,3$ Å. Le intensità calcolate si accordano qualitativamente in un modo discreto con le sperimentali, ma una determinazione esatta della posizione dell'azoto e del carbonio non potè essere fatta ⁽¹³⁾.

Interessante può perciò ora apparire l'esame coi raggi X dei cianuri più leggeri (di sodio, litio, ammonio) perchè per tali composti, nel caso che presentino una struttura semplice, dovrebbe risultare la determinazione della posizione dell'azoto e del carbonio nel reticolo più facile che per il cianuro potassico, sull'intensità delle cui riflessioni prevale l'azione del più pesante ione metallico. Inoltre appare interessante l'esame del cianuro di cesio, per stabilire se possiede, come il cianuro potassico, una struttura del tipo faccie centrate, oppure, come il cloruro di cesio, una struttura del tipo corpo centrato.

Dalla cristallografia classica i cianuri alcalini appaiono relativamente poco noti. Si hanno solo alcune osservazioni ⁽¹⁴⁾ sul cianuro sodico, che appare cubico, e sul cianuro potassico, che può cristallizzare dopo fusione in cubi, dalle soluzioni acquose in ottaedri. I cianuri di litio, rubidio e cesio sono pochissimo noti. Quelli di litio e cesio furono preparati solo da pochi anni ⁽¹⁵⁾ ma non sono stati esaminati i loro caratteri cristallografici.

Anche il cianuro d'ammonio cristallizza in cubi, che fondono a temperatura di poco superiore all'ordinaria e sublimano facilmente dissociandosi in forte grado.

⁽¹⁰⁾ G. R. LEVI, loc. cit.

⁽¹¹⁾ O. HASSEL, Z. Kryst., 64, 218 (1926).

⁽¹²⁾ P. GROTH, Chemische Krystallographie I, pag. 203, Leipzig, 1906.

⁽¹³⁾ R. G. DICKINSON, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 774.

⁽¹⁴⁾ R. W. G. WYCKOFF, The Structure of Crystals. New York, 1924.

⁽¹⁵⁾ J. MEYER, Z. anorg. allgem. Chemie, 115, 203 (1921).

Noi abbiamo ora esaminato coi raggi X e col metodo delle polveri i cianuri di litio, sodio, potassio, rubidio, cesio, ammonio. Soltanto per il cianuro di litio, che è molto instabile nelle condizioni ambientali, non abbiamo sinora ottenuto fotogrammi calcolabili. Per il cianuro di ammonio, che possiede alla temperatura ordinaria una sensibile tensione di vapore, abbiamo preferito operare a temperature basse (a -30° ed a -170°). Per poter meglio stabilire le relazioni di isomorfismo tra cianuri ed alogenuri abbiamo inoltre esaminato i sistemi NaCN-NaCl, NaCN-NaBr e NaCN-NaI.

Descriviamo in questa nota i risultati ottenuti dall'esame röntgenografico di detti sistemi e dei cianuri semplici di sodio, potassio, rubidio, cesio. Sul cianuro di ammonio, riferiremo in altra occasione.

ESAME COI RAGGI X DEL CIANURO DI SODIO.

Secondo Groth ⁽¹⁶⁾ il cianuro sodico cristallizza difficilmente in cristalli cubici, che secondo Truthe ⁽¹⁷⁾ mostrano una facile sfaldabilità secondo l'esaedro. Diversi autori ⁽¹⁸⁾ hanno anche osservato nel cianuro sodico commerciale una molto debole birifrangenza che è stata diversamente interpretata.

Abbiamo preparato del cianuro di sodio ad uno stato di sufficiente purezza per reazione del sodio metallico con una soluzione di acido cianidrico, in benzolo anidro, e per evaporazione del solvente in essiccatore. Abbiamo sempre operato in assenza di umidità per evitare che il cianuro si idrolizzi.

Per l'analisi coi raggi X col metodo delle polveri, per evitare che il preparato venga alterato dall'umidità o dall'anidride carbonica dell'aria, i cilindretti per l'esame furono avvolti da una fine carta resa perfettamente impermeabile con un velo di bakelite. Come sorgente per raggi X si è usato un tubo Philips ad elettroni, con anticatodo di ferro elettrolitico. Si è usato per questo, come per gli altri cianuri, lo stesso tipo di camera che è stata descritta in una precedente nota ⁽¹⁹⁾.

I fotogrammi presentano numerose linee, tutte ordinabili per una

⁽¹⁶⁾ P. GROTH, loc. cit.

⁽¹⁷⁾ W. TRUTHE, Z. anorg. Chem., 76, 129 (1912).

⁽¹⁸⁾ E. POSNJAK e H. E. MERWIN, Journ. Washington Akad., 9, 29 (1919); E. W. GUESNSEY e M. S. SCHERMAN, J. Am. Chem. Soc., 47, 1939 (1925).

⁽¹⁹⁾ G. NATTA e L. PASSERINI, Questa Gazzetta, 58, 597 (1928).

struttura cubica, per una cella avente $5,83 \text{ \AA} \pm 0,005$ di lato, come risulta dalla tabella I, nella quale sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma. I simboli della tabella hanno il significato noto. Non essendo state fatte ai sen $\theta/2$ le correzioni per il diametro e l'opacità del preparato, assumiamo per a il valore medio limite per θ tendenti a 180° .

TABELLA I.

FOTOGRAMMA DELLE POLVERI DEL NaCN. ANTIC. DI Fe.

h k l	sen $\theta/2$	d	a	I. oss.	$\frac{nS^2}{h^2 + k^2 + l^2}$				
					Struttura b)				Struttura a)
					u = 0.05	u = 0.065	u = 0.08	u = 0.125	
1 1 1	0,2940	3,293	5,70	m	67	1	131	9 280	1.920
2 0 0	0,3074	2,853	5,71	d	—	—	—	—	—
2 0 0	0,3377	2,866	5,73	ff	10.087	8.760	2.400	2.400	2.905
2 0 1	0,3767	2,567	5,74	ddd	5	5	19	0	0
1 1 2	0,4120	2,347	5,75	dd	80	108	225	16	0
2 2 0	0,4305	2,037	5,76	d	—	—	—	—	—
2 2 0	0,4741	2,040	5,77	ff	8.230	6.530	4.705	2.400	12.720
3 0 0 } 2 2 1 }	0,5020	1,926	5,78	dd	{ 6 864	{ 11 1.665	{ 11 3.083	{ 6 3.654	{ 0 0
3 0 1	0,5285	1 831	5,79	dd	406	778	1.500	1.622	0
1 3 1	0,5533	1,748	5,80	md	370	1.257	3.490	1.055	1.572
2 2 2	0,5778	1,674	5,80	m	3.080	2.163	1.667	1.066	1.291
3 0 2	0,6020	1,606	5,79	ddd	13	17	7	0	0
4 0 0	0,6665	1,452	5,81	md	1 175	1.260	121	54	3.173
3 1 3	0,7241	1,336	5,82	md	727	1.460	2.020	4.400	910
2 0 4	0,7417	1,303	5,83	m	3.370	1.645	941	1.920	2 323
2 2 4	0,8131	1,189	5,83	md	2.624	1.522	1.089	1.600	8.470
1 5 1 } 3 3 3 }	0,8600	1,124	5,84	md	{ 1.423 249	{ 3.200 385	{ 4.480 475	{ 440 137	{ 640 213

Nei fotogrammi oltre alle linee ad indici tutti pari o tutti dispari, che risultano le più forti, si osservano, a differenza di quanto si verificherebbe per la struttura del salgemma, anche alcune linee ad indici misti: (201), (112), (300)-(221), (301).

Il volume della cella elementare risulta $198,2 \times 10^{-24}$ cc. Supposto che la cella contenga 4 molecole NaCN e che il peso dell'atomo di idrogeno sia $1,65 \times 10^{-24}$ gr., si calcola una densità di 1,624.

ESAME COI RAGGI X DEL CIANURO POTASSICO.

Il cianuro potassico era già stato esaminato coi raggi X da Cooper e da Bozorth ⁽²⁰⁾. Noi abbiamo ripetuto l'esame col metodo delle polveri con anticatodo di ferro e con lo stesso dispositivo usato per il cianuro sodico. I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella II.

TABELLA II.

FOTOGRAMMA DELLE POLVERI DEL KCN. ANTICAT. DI FE.

h k l	$\sin \theta/2$	d	a	I. oss.	$\frac{nS^2}{h^2 + k^2 + l^2}$				
					Struttura b)				Struttura a)
					u = 0.05	u = 0.065	u = 0.08	u = 0.125	
1 1 1	0,2652	3,649	6,32	m	4.485	3.460	4.935	24.060	7.285
2 0 0 β	0,2770	3,165	6,33	d	—	—	—	—	—
2 0 0	0,3052	3,171	6,34	ff	20.880	18.820	8.670	8.670	9.600
1 1 2	0,3733	2 593	6,35	dd	80	108	225	16	0
2 2 0 β	0,3897	2,252	6,37	d	—	—	—	—	—
2 2 0	0,4283	2,258	6,39	ff	18.140	15.620	12 680	8.670	24.600
3 0 0 } 2 2 1 }	0,4535	2,133	6,40	dd {	6 864	11 1.665	11 3.083	6 3.654	0
1 3 1	0,5000	1,935	6,42	mf	5.240	7.860	12.600	7.420	6.285
2 2 2	0,5204	1,858	6,44	mf	7.210	5.770	4.930	3.860	4.267
4 0 0	0,5986	1,615	6,46	md	3.183	3.325	1.093	865	6.150
3 1 3	0,6514	1,483	6,47	m	4.547	6.190	7.290	11 300	3.637
2 0 4	0,6663	1,451	6,49	m	9.500	6.390	4.890	6.930	7.680
2 2 4	0,7288	1,327	6,50	m	7.569	5 625	4 761	5.776	16.400
1 5 1 } 3 3 3 }	0,7718	1,252	6,51	m {	5.140 1.328	8.190 1.330	10.570 1.712	3.024 1.008	2.560 853
3 5 1	0,8788	1,100	6,51	m	7 920	9.900	8.340	12.370	3.950

(20) A. COOPER, loc. cit.; R. M. BOZORTH, loc. cit.

Il cianuro potassico da noi usato, essendo quello del commercio prevalentemente costituito da cianuro sodico, è stato preparato facendo reagire del potassio metallico con una soluzione di acido cianidrico anidro in benzolo.

La costante reticolare da noi osservata per il sale puro, risulta un poco diversa da quella trovata da Bozorth e precisamente $a = 6,51 \text{ \AA} \pm 0,005$.

Il volume della cella contenente 4 molecole risulta $275,9 \times 10^{-24} \text{ cm.}$, la densità 1,557, mentre il valore determinato sperimentalmente risulta dalla letteratura 1,52. Per il cianuro potassico si nota quindi una densità minore che per il cianuro sodico, in pieno accordo con quanto si osserva per gli altri composti ionici di potassio e di sodio.

ESAME COI RAGGI X DEL CIANURO DI RUBIDIO.

Il cianuro di rubidio era stato preparato da T. Reissig ⁽²¹⁾ che lo ottenne in piccoli cubi per reazione dell'idrato di rubidio con acido cianidrico. Fu in seguito preparato con lo stesso metodo da Meyer ⁽²²⁾.

Per evitare l'idrolisi noi lo abbiamo preparato facendo reagire, entro un essiccatore, del rubidio metallico con una soluzione in benzolo anidro di acido cianidrico.

Il cianuro di rubidio così ottenuto è stato esaminato coi raggi X entro un tubetto di carta bakelizzata.

Il fotogramma, ottenuto con antikatodo di ferro, è molto simile a quello del cianuro potassico. Tutte le linee si ordinano nel sistema cubico e si calcola per il lato della cella elementare $a = 6,82 \text{ \AA} \pm 0,005$.

Molto più deboli che nel cianuro sodico appaiono le linee ad indici misti. Sono invece fortissime le prime linee ad indici tutti pari: (200) e (220).

Nella tabella III sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma ottenuto con antikatodo di ferro.

Il volume della cella elementare risulta $317,2 \times 10^{-24} \text{ cmc.}$ La densità, per una cella contenente 4 molecole, risulta 2,32.

ESAME COI RAGGI X DEL CIANURO DI CESIO.

Anche il cianuro di cesio, come quello di rubidio, era stato preparato per la prima volta nel 1921 da J. Meyer ⁽²³⁾ facendo reagire dell'idrato di cesio con dell'acido cianidrico.

⁽²¹⁾ T. REISSIG, Ann. d. Chem. u. Pharm., 127, 33 (1863).

⁽²²⁾ J. MAYER, loc. cit.

⁽²³⁾ Loc. cit.

TABELLA III.

FOTOGRAMMA DELLE POLVERI DEL RbCN. ANTICAT. DI FE.

h k l	sen $\theta/2$	d	a	I. oss.	$\frac{nS^2}{h^2 + k^2 + l^2}$				
					Struttura b)				Struttura a)
					u = 0.05	u = 0.065	u = 0.08	u = 0.125	
1 1 1	0,2503	3,870	6,70	m	34.080	31.100	32.280	70.600	40.000
2 0 0 ₃	0,2614	3,354	6,71	d	—	—	—	—	—
2 0 0	0,2877	3,362	6,72	ff	54.150	50.800	32.850	32.040	34.700
1 1 2	0,3524	2,745	6,73	ddd	80	108	225	16	0
2 2 0 ₃	0,3683	2,383	6,74	d	—	—	—	—	—
2 2 0	0,4051	2,387	6,76	ff	49.700	45.900	40.370	32.840	60.000
3 0 0 } 2 2 1 }	0,4286	2,256	6,77	dd	{ 6 864	{ 11 1.665	{ 11 3.083	{ 6 3.654	{ 0
1 3 1	0,4725	2,047	6,79	mf	31.950	38.050	47.900	36.830	32.700
2 2 2	0,4940	1,962	6,79	mf	20.630	18.130	16.580	14.600	15.390
4 0 0	0,5688	1,701	6,80	md	10.080	10.450	5.950	5.405	16.000
3 1 3	0,6190	1,562	6,81	m	22.020	25.470	27.670	35.260	18.920
2 0 4	0,6347	1,520	6,81	mf	31.100	25.250	22.200	26.270	27.700
2 2 4	0,6946	1,392	6,82	m	25.281	21.609	19.881	21.904	40.000
1 5 1 } 3 3 3 }	0,7372	1,312	6,82	mf	{ 19.475 5.570	{ 25.070 5.730	{ 28.480 6.490	{ 15.030 5.010	{ 13.300 4.433
3 5 1	0,8405	1,151	6,80	mf	30.860	33.820	30.850	32.280	20.510
6 0 0 } 2 4 4 }	0,8516	1,134	6,81	m	{ 2.900 15.880	{ 1.968 14.600	{ 2.400 15.610	{ 3.653 14.600	{ 3.850 15.400
6 0 2	0,8972	1,077	6,82	md	10.940	8.940	8.930	13.140	24.000
3 5 3	0,9295	1,040	6,82	md	12.225	12.720	12.230	9.440	8.360

Per ottenere un prodotto più puro e perfettamente anidro noi abbiamo preferito prepararlo facendo reagire del cesio metallico con una soluzione benzolica perfettamente anidra di acido cianidrico. Il cesio metallico viene attaccato molto lentamente alla temperatura ordinaria e si ottiene così il cianuro sotto forma di minuti cristallini bianchi cubici.

Essendo noi partiti da piccole quantità di metallo (circa 0,3 gr.) ed essendo il cianuro di cesio estremamente deliquescente, abbiamo dovuto

operare con molta cautela per ottenere un preparato adatto per l'analisi coi raggi X col metodo delle polveri. Il cianuro di cesio si è prima filtrato al di fuori del contatto dell'aria e liberato dal benzolo in essiccatore a vuoto, si è poi introdotto nel tubetto di carta bakelizzata operando in atmosfera essiccata con anidride fosforica.

Il fotogramma, ottenuto con antikatodo di ferro, presenta numerose linee alquanto punteggiate, indicando che il sale esaminato era nettamente cristallino.

Tutte le linee si ordinano nel sistema cubico per un lato della cella elementare di $4,25 \text{ \AA} \pm 0,005$ come risulta dalla tabella IV.

Il volume della cella risulterebbe di $76,76 \times 10^{-24} \text{ cc.}$

TABELLA IV.

FOTOGRAMMA DELLE POLVERI DEL CLORURO E DEL CIANURO DI CESIO. ANTIC. DI FE.

h k l	CsCl				CsCN				
	$\text{sen}\theta/2$	d	a	I. oss.	$\text{sen}\theta/2$	d	a	I. oss.	I. calc.
1 0 0	0,2437	3,971	3,97	d	0,2362	4,090	4,09	d	9.600
1 1 0	0,3420	2,830	4,00	mf	0,3305	2,925	4,14	mf	27.750
1 1 1	0,4170	2,321	4,02	d	0,4035	2,399	4,16	m	4.050
2 0 0	0,4802	2,015	4,03	d	0,4633	2,088	4,18	md	13.875
1 2 0	0,5328	1,813	4,06	d	0,5150	1,877	4,20	m	7.680
1 2 1	0,5820	1,661	4,07	f	0,5627	1,718	4,21	mf	18 520
2 2 0	0,6730	1,437	4,07	md	0,6468	1,494	4,23	mf	6.940
1 2 2 } 0 0 3 }	0,7108	1,360	4,08	md	0,6845	1,412	4,24	md	{ 4.270 1.067
1 3 0	0,7489	1,291	4,08	f	0,7229	1,337	4,23	md	11.100
1 1 3	0,7848	1,232	4,09	d	0,7570	1,277	4,23	d	3.490
2 2 2	0,8191	1,181	4,10	d	0,7912	1,222	4,23	d	3.084
2 0 3	0,8507	1,137	4,10	d	0,8225	1,176	4,24	d	2.953
2 1 3	0,8805	1,098	4,11	ff	0,8526	1,134	4,24	f	15.850
4 0 0	0,9415	1,027	4,11	dd	0,9106	1,062	4,25	dd	1.735
1 0 4 } 3 2 2 }	—	—	—	—	0,9372	1,032	4,26	f	{ 2.256 2 256

Il fotogramma presenta un aspetto notevolmente diverso da quelli degli altri cianuri alcalini e contiene, a differenza del cianuro di rubidio, numerose linee corrispondenti a faccie aventi indici misti. Inoltre il lato della cella è notevolmente più piccolo di quelli degli altri cianuri. Infatti, solo ammettendo che la cella elementare contenga una sola molecola CsCN , si ottiene per la densità calcolata un valore (2,93) attendibile.

Ritenendo che il cianuro di cesio presenti analogie strutturali con il cloruro di cesio, abbiamo esaminato anche quest'ultimo a scopo di confronto.

Il cloruro di cesio, come è noto, presenta una struttura cubica, corpo centrato, con cella elementare di 4,11 Å di lato ⁽²⁴⁾, contenente una sola molecola.

Nella tabella IV sono confrontati i dati relativi al calcolo dei fotogrammi delle polveri, ottenuti entrambi con antikatodo di ferro, dei due sali di cesio. Si osservano delle notevoli analogie sia nelle distanze reticolari che nelle intensità delle linee corrispondenti.

La discussione delle dimensioni della cella elementare e del gruppo spaziale viene fatta a parte.

RELAZIONI TRA LE DIMENSIONI RETICOLARI DEI CIANURI DI SODIO, POTASSIO E RUBIDIO.

Dai dati röntgenografici precedentemente esposti risulta che i cianuri di sodio, potassio, rubidio, posseggono tutti una struttura cubica con celle elementari contenenti quattro molecole MeCN .

I tre cianuri considerati appaiono tra loro isomorfi, come lo dimostra la variazione regolare del lato della cella elementare, che è funzione del raggio dell'ione metallico, e la corrispondenza nelle intensità, nei diversi fotogrammi, delle linee aventi gli stessi indici.

Trascurando per ora le poche linee ad indici misti, del resto tutte debolissime, si nota che presentano maggiori intensità, a pari numero di piani cooperanti, le linee aventi indici tutti pari. Passando dal cianuro di sodio a quello di rubidio si osserva che con l'aumentare del peso del catione aumenta l'intensità delle linee ad indici tutti dispari.

Questo comportamento corrisponderebbe ad una struttura O_h^5 , quale quella del salgemma. La serie dei cianuri considerati si comporta quindi

(24) Zeitschr. f. Krystall. Strukturbericht, 1913-1906, pag. 75.

come una serie di alogenuri alcalini, corrispondenti ad un ipotetico ione alogenidrico di peso intermedio tra quello del fluoro e del cloro e di diametro ionico intermedio tra quello del cloro e del bromo.

Difatti ammettendo che i cationi monovalenti, sodio, potassio rubidio, presentino nei cianuri il raggio ionico calcolato da Goldschmidt ⁽²⁵⁾ dagli alogenuri ed ammettendo la tangenza tra gli ioni metallici e l'ione cianogeno, supposto per ora sferico, si viene a calcolare per quest'ultimo un valore per il raggio (1,92 Å), che si mantiene praticamente costante per tutti tre i cianuri considerati.

TABELLA V.

	<i>a</i>	D	R	Raggio del (CN) ⁻
Na CN . .	5,83	2,92	0,98	1,94
KCN . .	6,51	3,25	1,33	1,92
RbCN . .	6,82	3,41	1,49	1,92

Nella unita tabellina sono appunto raccolti i lati delle celle elementari, le distanze D tra i centri degli ioni, i raggi R dati da Goldschmidt per i cationi ed i valori del raggio dell'ione cianogeno che risultano ammettendo la sfericità di quest'ultimo. Sebbene le costanti reticolari dei cianuri corrispondano esattamente a quelle di composti del tipo AB, appartenenti al gruppo spaziale O_h^s , ove si ammetta per A il raggio noto del catione metallico e per B un raggio di 1,93 Å, cionondimeno l'esame delle intensità delle linee dei fotogrammi si oppone all'ipotesi semplicistica che l'azoto ed il carbonio nei cianuri alcalini occupino la stessa posizione dell'alogeno negli alogenuri, ma permette di supporre, come ha osservato Bozorth per il cianuro potassico, che occupino posizioni molto vicine.

DISCUSSIONE DEL TIPO DI STRUTTURA DEI CIANURI DI SODIO, POTASSIO E RUBIDIO.

Per un composto cubico del tipo A X Y, avente una cella elementare contenente 4 molecole, supponendo che i quattro atomi A siano tra loro

(25) W. M. GOLDSCHMIDT, loc. cit.

(O_h^4). Tale relazione tra i valori di u e di w era stata ammessa già da Bozorth e possiamo supporla ora anche per gli altri cianuri, in via di prima approssimazione, date le analogie nelle dimensioni degli atomi di azoto e di carbonio neutri.

Il tipo di struttura della pirite differisce da quello del carburo di calcio per il fatto che le linee ($h k 0$), se h e k sono entrambi numeri dispari, presentano per il gruppo spaziale T_h^6 fattore di struttura eguale a zero. Per entrambi i tipi di struttura le linee ($h k 0$) se $h + k$ è un numero dispari devono presentare intensità nulla.

Nei fotogrammi dei cianuri di potassio e di rubidio non si riesce ad individuare con certezza nessuna linea avente tali indici.

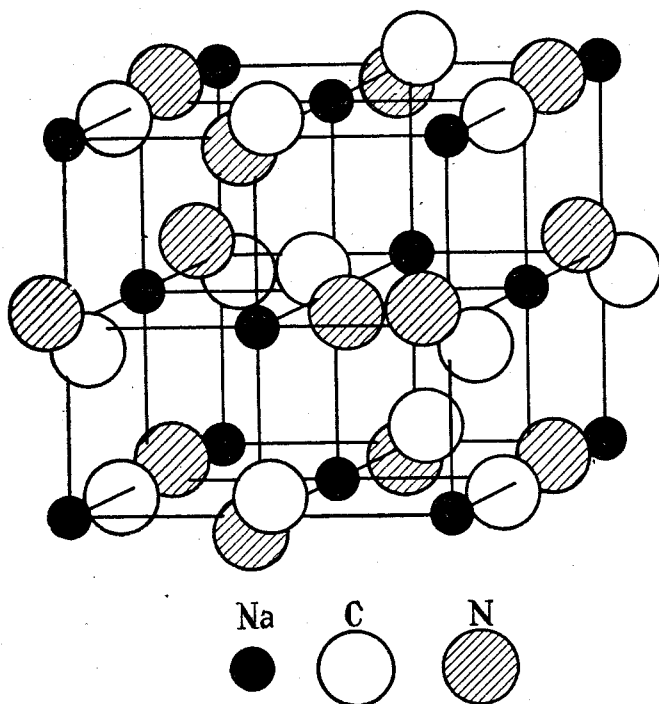


Fig. 2.

Per stabilire a quale dei due gruppi spaziali appartengano i cianuri considerati non possiamo perciò che basarci sulla presenza nel fotogramma del cianuro di sodio della debole linea (310). Il cianuro sodico appare quindi appartenere al gruppo spaziale T^1 , perchè secondo il gruppo spaziale T^4 e per valori di w eguali ad $1/2 - u$, la linea (310) dovrebbe avere fattore di struttura eguale a zero.

Date le notevoli analogie esistenti nelle strutture dei cianuri di sodio, di potassio e di rubidio possiamo ritenere che anche questi due ultimi cianuri appartengano al gruppo spaziale T^1 . L'assenza nei loro fotogrammi della (310), che è già debole nel cianuro sodico, deve attribuirsi,

secondo noi, al predominare, sull'intensità delle linee, dell'influenza del più pesante ione metallico.

Dobbiamo però rilevare che, secondo le ipotesi ultimamente esposte, non dovrebbe nei fotogrammi essere presente la linea (210), che invece ritroviamo, sia pure estremamente debole, per il cianuro sodico. Tale linea si può attribuire al diverso numero di elettroni degli atomi di azoto e di carbonio ed a una piccola differenza nel valore di w da quello che risulterebbe dall'ipotesi, precedentemente fatta, di $w = 1/2 - u$.

La grande debolezza delle linee ad indici misti, la quasi loro completa scomparsa per i cianuri dei metalli più pesanti, dimostrano che le posizioni dei cationi nel reticolo corrispondono ad una distribuzione faccie centrate. Si deve perciò porre $u = 1/4$ per la disposizione *b*), $u = 0$ per la *c*).

Per stabilire i valori di v e di w abbiamo calcolato i fattori di struttura per diversi valori di tali parametri. Mentre il valore, trovato per essi da Bozorth per il cianuro potassico, appare accordarsi abbastanza bene per quello di rubidio, lo stesso non si verifica per il cianuro di sodio. Per quest'ultimo si hanno delle notevoli divergenze tra intensità calcolate e sperimentali, che in parte scompaiono per valori di v leggermente maggiori, come si può osservare dalla tabella I.

In base alle precedenti considerazioni possiamo ritenere che i cianuri di sodio, di potassio e di rubidio appartengano tutti al gruppo spaziale T^1 (o Ta^1), avendo la posizione degli atomi nella cella elementare definita dalle coordinate esposte in *b*), dove v abbia un valore vicino a 0,05 per i cianuri di potassio e di rubidio ed alquanto superiore per il cianuro sodico, mentre w differisca di poco dal valore che risulterebbe ammettendo $w = 1/2 - v$. Tale struttura è rappresentata in fig. 1. La figura 2 rappresenta quale sarebbe la struttura dei cianuri secondo il gruppo spaziale T^4 per gli stessi valori di v e di w .

STRUTTURA DEL CIANURO DI CESIO.

Il lato della cella che risulterebbe dal fotogramma delle polveri e le intensità delle linee del fotogramma stesso farebbero prevedere per il cianuro di cesio il tipo di struttura del cloruro di cesio. Infatti dal calcolo del fattore di struttura, ammettendo che la cella contenga una sola molecola, che l'ione cesio occupi i vertici e che l'ione (CN) — il centro del cubetto elementare, si ha un ottimo accordo tra intensità sperimentale ed intensità calcolata, come risulta dalla tabella IV, dove appaiono anche confrontate le intensità del cianuro con quelle del cloruro di cesio.

Questa ipotesi di struttura si può accettare soltanto se si considera l'ione (CN)— come una unica entità strutturale. Se prendiamo invece in considerazione la simmetria interna dell'ione cianogeno, ossia se consideriamo l'atomo di azoto e quello di carbonio occupare nel reticolo delle posizioni distinte, la cella contenente una sola molecola non risulta più compatibile con la simmetria cubica. La reale cella elementare deve perciò avere un lato almeno doppio di quello che risulta dal fotogramma delle polveri e precisamente di 8,50 Å.

In tale cella la posizione degli atomi di cesio risulterebbe definita dalle coordinate:

$$1) \quad \begin{array}{cccc} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4}; & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4}; & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4}; & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4}; & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4}; & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4}; & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{array}$$

oppure dalle seguenti coordinate che corrispondono ad una disposizione equivalente alle precedenti:

$$2) \quad \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0; & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0; & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2}; & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}; & 0 & 0 & \frac{1}{2}; & 0 & \frac{1}{2} & 0; & \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{array}$$

Numerose sono le possibili posizioni degli atomi di carbonio ed azoto che soddisfano alla simmetria, appartenenti ai gruppi spaziali T^3 , T^5 , T_h' , T_h^2 , T_h^6 , T_d^3 , T_d^4 , O' , O^2 , O^6 , O^7 , O_h' , O_h^4 .

Ammettendo però che l'azoto ed il carbonio di ogni gruppo (CN)— debbano occupare posizioni molto vicine a quelle, che corrisponderebbero per una cella di lato $1/2$ ad una struttura tipo cloruro di cesio, ed inoltre che ogni celletta di lato $1/2$ debba contenere solo un atomo di carbonio ed uno di azoto, ed ammettendo inoltre che tutti gli atomi di cesio siano tra loro equivalenti, anche rispetto agli atomi di azoto e di carbonio che li attorniano, risultano probabili soltanto le strutture che corrispondono alle seguenti coordinate, [quando si ammettano per il cesio le coordinate esposte in ⁽²⁾]:

$$a) \quad \begin{array}{cccc} u & u & u; & u & \bar{u} & \bar{u}; & \bar{u} & u & \bar{u}; & \bar{u} & \bar{u} & u \\ \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u; & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u; & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u; & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u \end{array}$$

corrispondenti ai gruppi spaziali T^3 , T_d^3 , T_d^4 .

$$b) \quad \begin{array}{cccc} u & u & u; & \frac{1}{2}-u & u & \bar{u}; & u & \bar{u} & \frac{1}{2}-u; & \bar{u} & \frac{1}{2}-u & u & u \\ \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}; & \bar{u} & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u; & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u & \bar{u}; & \frac{1}{2}-u & \bar{u} & \frac{1}{2}+u \end{array}$$

corrispondenti al gruppo spaziale T^5 .

Se il parametro u definisce la posizione del carbonio, quella dell'azoto resterebbe definita dalle stesse coordinate sostituendo ad u un nuovo parametro v che dovrebbe avere un valore vicino ad $1/2-u$.

Il metodo delle polveri non ci permette qui di stabilire i valori dei parametri u e v e nemmeno di distinguere a quale delle due distribuzioni $a)$ e $b)$ corrispondano effettivamente le posizioni degli atomi di carbonio e di azoto. Permette soltanto di stabilire le posizioni dell'ione cesio, dalle quali soltanto dipende praticamente l'intensità delle linee, dato l'alto numero di elettroni posseduti dall'ione metallico.

E' interessante notare che nel reticolo del cianuro di cesio l'ione cianogeno presenta esattamente il medesimo raggio, osservato negli altri cianuri alcalini, pur possedendo questi diversa struttura.

Infatti dalle costanti della cella del cianuro di cesio risulta, ammettendo per il raggio dell'ione cesio il valore di 1,65 Å dato da Goldschmidt ⁽²⁶⁾, un raggio per l'ione cianogeno.

$$R = 1,91 \text{ Å}$$

praticamente eguale al valore (1,92 Å) calcolato dalle costanti dei cianuri di potassio e di rubidio.

ESAME COI RAGGI X.

DEI SISTEMI NaCN—NaCl, NaCN—NaBr, NaCN—NaJ.

Si era già accennato nell'introduzione alla possibilità di un perfetto isomorfismo tra cianuri ed alogenuri, che apparirebbe probabile esaminando le dimensioni dell'ione cianogeno (intermedie tra quelle degli ioni cloro e bromo) e le notevoli analogie che esistono nelle dimensioni reticolari dei cianuri e degli alogenuri alcalini.

Nella letteratura risulta già studiato con l'analisi termica il sistema cianuro e cloruro sodico, che fornisce soluzioni solide in tutti i rapporti. La curva inferiore, che dà la temperatura dell'inizio di fusione in funzione delle concentrazioni, risulta concava verso l'asse delle concentrazioni. I cristalli però appaiono, secondo Truthe ⁽²⁷⁾, intorbidarsi per raffreddamento a 200-300° e ciò potrebbe essere effetto di una trasformazione o di una scissione dei cristalli misti.

⁽²⁶⁾ W. M. GOLDSCHMIDT, loc. cit.

⁽²⁷⁾ W. TRUTHE, Z. anorg. allgem. Chem., 76, 129 (1912).

Non ci risulta che siano stati studiati sinora, nemmeno coi metodi termici, altri sistemi tra cianuri ed alogenuri alcalini, eccettuato quello KCN—KCl che presenta, analogamente a quello NaCN—NaCl ⁽²⁸⁾, una serie continua di soluzioni solide.

Noi abbiamo studiato coi raggi X i tre sistemi: NaCN—NaCl, NaCN—NaBr, NaCN—NaJ, esaminando tanto le miscele temprate che quelle ricotte. Per ottenere una rapida tempera le miscele, fuse in crogiolo metallico, sono state immerse, per raffreddarle bruscamente, in un bagno di mercurio.

Questo rapido raffreddamento è risultato necessario per mantenere inalterate alla temperatura ordinaria le soluzioni solide, formatesi ad alta temperatura, tra cianuro e bromuro di sodio, che altrimenti si smisterebbero nei sali puri.

Per il sistema NaCN—NaCl le soluzioni solide si mantengono inalterate anche dopo ricottura a circa 200-300°.

Infatti i fotogrammi delle polveri presentano per i sistemi NaCN—NaCl e NaCN—NaBr, per le miscele temprate, un solo sistema di linee, aventi posizioni intermedie a quelle dei sali puri ed ordinantisi tutte nel sistema cubico.

TABELLA VI.

SISTEMA NaCN—NaCl.

h k l	NaCN 25%—NaCl 75%				NaCN 50%—NaCl 50%				NaCN 75%—NaCl 25%			
	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 1 1	0,3028	md	3,193	5,53	0,2993	md	3,233	5,60	0,2950	md	3,280	5,68
2 0 0	0,3484	f	2,776	5,55	0,3443	f	2,811	5,62	0,2370	ff	2,870	5,74
2 2 0	0,4878	f	1,983	5,62	0,4848	f	1,995	5,65	0,4771	ff	2,027	5,74
1 1 3	0,5707	d	1,694	5,62	0,5667	d	1,707	5,66	0,5580	d	1,732	5,75
2 2 2	0,5948	md	1,625	5,63	0,5919	md	1,632	5,66	0,5821	md	1,661	5,75
4 0 0	0,6858	d	1,409	5,64	0,6794	d	1,422	5,69	0,6716	d	1,440	5,76
3 1 3	0,7463	d	1,296	5,65	0,7335	d	1,309	5,71	0,7307	d	1,323	5,77
2 0 4	0,7640	f	1,266	5,66	0,7560	mf	1,278	5,72	0,7489	md	1,291	5,77
2 2 4	0,8356	f	1,157	5,67	0,8270	mf	1,169	5,73	0,8197	md	1,179	5,78
1 5 1 3 3 3 }	0,8846	d	1,093	5,68	0,8765	d	1,103	5,73	0,8697	d	1,112	5,78

⁽²⁸⁾ W. TRUTHE, loc. cit.

TABELLA VII.

SISTEMA NaCN—NaBr.

SOLUZIONE SOLIDA: 50 % NaCN—50 % NaBr.

h k l	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 1 1	0,2014	md	3,318	5,75
2 0 0	0,3338	mf	2,897	5,79
2 2 0	0,4697	f	2,060	5,83
1 1 3	0,5490	d	1,761	5,84
2 2 2	0,5706	mf	1,696	5,88
4 0 0	0,6573	mf	1,472	5,89
3 1 3	0,7170	d	1,348	5,88
2 0 4	0,7349	f	1,316	5,89
2 2 4	0,8038	f	1,203	5,895
1 5 1 } 3 3 3 }	0,8530	d	1,133	5,89
4 4 0	0,9271	md	1,043	5,895

Per il sistema NaCN—NaBr dopo ricottura varia l'aspetto dei fotogrammi e le linee risultano sdoppiate, comparendo nelle loro posizioni im-
mutate tanto le linee dell'alogenuro che quelle del cianuro sodico.

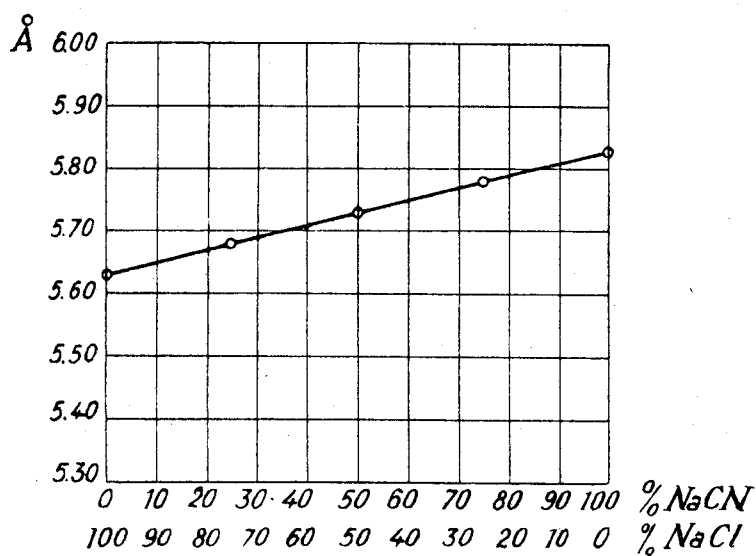


Fig. 3.

Per entrambi i sistemi il lato della cella varia regolarmente con il variare della composizione seguendo la legge di Vegard.

Nella tabella VI sono raccolti i risultati del calcolo dei fotogrammi di miscele tembrate, contenenti il 25, 50, 75 % di cloruro sodico e rispettivamente 75, 50, 25 % di cianuro sodico. I dati non sono corretti dall'errore dovuto allo spessore ed all'opacità del preparato. Assumiamo quindi come costante reticolare il valore limite per θ tendenti a 180° .

Le costanti reticolari delle soluzioni solide del sistema NaCN—NaCl sono rappresentate in funzione della composizione nella fig. 3.

Per il sistema NaCN—NaBr riportiamo nella tabella VII soltanto i dati corrispondenti alla miscela contenente il 50 %, perchè, data la piccola differenza tra le costanti reticolari dei sali puri, le miscele a diversa composizione presentano spostamenti del lato della cella molto piccoli.

Dalle tabelline VIII e IX annesse si osserva che le costanti reticolari delle soluzioni solide corrispondono esattamente ai valori teorici.

TABELLA VIII. SISTEMA NaCN—NaCl.

Composizione della miscela	Trovato	Teorico	V	d
100 % NaCN	5,83	—	198,15	1,642
75 % NaCN-25 % NaCl . . .	5,78	5,78	193,10	1,740
50 % NaCN-50 % NaCl . . .	5,73	5,73	188,13	1,843
25 % NaCN-75 % NaCl . . .	5,68	5,68	183,25	1,951
100 % NaCl	5,63	—	178,45	2,063

TABELLA IX. SISTEMA NaCN—NaBr.

Composizione	Trovato	Teorico	V	d
100 % NaCN	5,83	—	198,15	1,642
50 % NaCN-50 % NaBr . . .	5,895	5,895	204,35	2,473
100 % NaBr	5,96	—	211,70	3,230

Per il sistema NaCN—NaJ si sono osservate nei fotogrammi soltanto le linee dei sali puri, non spostate, e tra esse appaiono più intense quelle dell'ioduro sodico per il suo maggiore peso molecolare. Non si osserva nes-

suna deformazione del reticolo e questo dimostra che non si formano soluzioni solide, o per lo meno che non si mantengono alla temperatura ordinaria. Ciò d'altronde era quasi prevedibile perchè la differenza tra i raggi degli ioni cianogeno ed iodio, espressa come percentuale della costante minore, risulta del 14,6 % e quindi assai vicina al limite del 15 %, che il Goldschmidt fissa come massimo per permettere una sostituzione isomorfa tra composti ionici binari ⁽²⁹⁾.

La differenza invece tra i raggi degli ioni cloro e cianogeno risulta eguale al 6 % circa del raggio del cloro, quella tra bromo e cianogeno è ancora minore. Ciò giustifica la completa miscibilità allo stato solido dei corrispondenti sali alcalini.

LA STRUTTURA ELETTRONICA DEI CIANURI ALCALINI.

Molte proprietà ed in particolare i calori di formazione, dai metalli e dal cianogeno, che per i cianuri alcalini sono abbastanza vicini a quelli degli ioduri ⁽³⁰⁾, permettevano già di prevedere per i cianuri alcalini una costituzione ionica.

La divergenza nei calori di reazione tra i metalli alcalini e gli idracidi liberi, a seconda che si tratti dell'acido cianidrico o di un acido alo-genidrico, deve attribuirsi in gran parte al piccolissimo grado di dissociazione dell'acido cianidrico ed alla influenza quindi del suo calore di dissociazione.

L'analisi coi raggi X conferma l'ipotesi che i cianuri alcalini presentino, allo stato solido, una struttura ionica. Infatti l'incremento del lato della cella elementare, nel passare dall'uno all'altro dei cianuri alcalini di una serie isomorfa, risulta esattamente:

$$\Delta a = - 2 (RA_1 - RA_2)$$

dove RA_1 e RA_2 rappresentano i valori già noti dei raggi ionici dei cationi. Inoltre la formazione di soluzioni solide tra cianuri e bromuri e tra cia-

⁽²⁹⁾ W. M. GOLDSCHMIDT, *Geoch. Verteilungsgesetze d. Elemente*, VII, pag. 83, Oslo, 1926.

⁽³⁰⁾ Il calore di formazione del cianuro sodico dal sodio metallico e dal cianogeno è di 60,4 cal. (A. JANNIS, *Ann. Chim. Phys.*, (5), 26, 485, 1882), mentre quello dell'ioduro sodico dagli elementi solidi è di 69,08 cal. secondo J. THOMSEN, (*Thermochemische Untersuchungen*, vol. 3°, pag. 352, Leipzig, 1883) e di 76,5 secondo R. DE FORCRAND, (*Comptes rend.*, 152, 1557, 1911) dal sodio solido e dall'iodio gassoso.

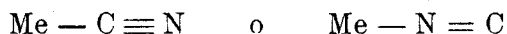
nuri e cloruri alcalini conferma in modo indiscutibile che il metallo si trova in tali cianuri sotto forma di ione positivo.

Risulterebbe ora interessante conoscere la struttura dell'ione cianogeno e la posizione dell'elettrone di valenza. Resta escluso che l'elettrone di valenza venga acquistato da uno solo degli atomi del radicale cianogeno (dal carbonio o dall'azoto) perchè in tal caso difficilmente si spiegherebbe la costanza del raggio apparente dal gruppo cianogeno in composti a diversa struttura e la loro alta simmetria. Inoltre la grande vicinanza dei centri degli atomi di carbonio e di azoto nel reticolo dei cianuri alcalini, che abbiamo osservato dal calcolo del fattore di struttura, non permette di supporre che il carbonio (o l'azoto) si trovi sotto forma di ione, perchè il passaggio da atomo neutro ad ione negativo è sempre accompagnato da un aumento di diametro notevole e tale certo da impedire una così grande vicinanza tra i centri degli atomi costituenti il gruppo cianogeno.

Bisogna quindi ritenere che l'elettrone di valenza possessa una orbita tale da avvolgere nel suo interno entrambi gli atomi di carbonio e d'azoto. Infatti il raggio apparente dell'ione cianogeno (1,92 Å) è notevolmente maggiore della somma dei raggi degli atomi neutri carbonio ed azoto (1,45 ÷ 1,50 Å) e deve quindi dipendere dalla larga orbita dell'elettrone di valenza.

Naturalmente queste considerazioni valgono soltanto per quei cianuri che, come gli alcalini, posseggono struttura ionica. Risulta invece probabile che il cianuro di argento e quello di mercurio non siano composti ionici. Questo spiegherebbe la diversa struttura cristallina del cianuro di argento da quello di sodio, pur avendo gli ioni sodio e argento raggi molto vicini, ed il diverso comportamento nella reazione con gli alogenuri alchilici, che porta per il cianuro di argento prevalentemente alla formazione di isonitrili.

Non si può quindi dare ai cianuri alcalini nessuna delle due formule di struttura:



dove si intendano tutte le valenze segnate di natura elettronica. L'esame röntgenografico ci mostra che il metallo non si trova legato in modo privilegiato con nessuno dei due atomi, carbonio ed azoto, ma che il gruppo cianogeno si comporta come un ione singolo, avente una forma apparentemente sferica o quasi.

LA STRUTTURA DELL'IONE CIANOGENO.

La struttura dell'ione cianogeno per quanto riguarda il legame tra azoto e carbonio può venire interpretata secondo le ipotesi di Lewis e di Langmuir ⁽³¹⁾, secondo le quali in certi composti non polari, quando due atomi sono combinati, le loro strutture si frammischiano in modo tale che alcuni elettroni restano comuni ai due atomi.

Queste ipotesi appaiono ora accordarsi con certe recenti misure röntgenografiche delle distanze tra gli atomi componenti le molecole di certi gas solidificati.

Dalle strutture reticolari, determinate da Vegard ⁽³²⁾, dell'azoto e dell'ossido di carbonio solidi risulta che i due atomi di ogni molecola sono tra loro molto più vicini di quanto si potrebbe prevedere dai raggi noti dei singoli elementi. Inoltre i centri delle molecole N₂ e CO formano rispettivamente dei reticoli cubici, faccie centrate, analogamente ai gruppi (CN) nei cianuri.

Anche dai reticoli dei cianuri si è calcolata per la distanza tra i centri degli atomi carbonio e azoto di ogni gruppo (CN) un valore che è di circa del 30 % inferiore alla somma dei raggi noti degli atomi carbonio e azoto. Questa contrazione non può essere giustificata nè dalla polarizzabilità di questi atomi dato il loro piccolo diametro nè dell'esistenza di legami di carattere polare.

Dobbiamo piuttosto ritenere che alcuni elettroni dell'azoto o del carbonio allarghino le loro orbite racchiudendo entrambi i nuclei, che possono così risultare ravvicinati, e possiamo quindi supporre che due elettroni del carbonio e tre dell'azoto siano comuni ai due atomi ed insieme all'elettrone di valenza completino, per ciascuno dei due atomi, un sistema stabile di 8 elettroni.

RIASSUNTO.

1) Sono stati esaminati coi raggi X col metodo delle polveri i cianuri di sodio, potassio, rubidio e cesio.

2) I cianuri di sodio, potassio e rubidio risultano isomorti; cristal-

⁽³¹⁾ G. N. LEWIS, J. Am. Chem. Soc., 38, 762 (1916); I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc., 41, 868 (1919).

⁽³²⁾ L. VEGARD, Zeitschr. f. Physik, 61, 185 (1930).