

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

colari all'orizzontale $a a'$ sono proporzionali alle durate di cristallizzazione a 570°.

La miscela fusa a 75 mol. % di fluoruro deposita eutettico puro a 554°; questo a 60 mol. % ha brevissima durata e scompare a 55, per estrapolazione dalla curva di durate eutettiche, queste si riducono a zero a 56.5 mol. % di fluoruro, e questa concentrazione può essere assunta come limite di miscibilità allo stato solido. Le durate dell'arresto a 570 si riducono a zero al fluoruro puro e si può dedurre che da miscele oltre 80 % si depositi fluoruro puro.

Si noti che in questa parte del diagramma l'eutettico $Pb Cl_2 \cdot Pb Fl_2$ — $Pb Cl_2 \cdot 4 Pb Fl_2$ si presenta ancora alla concentrazione del sale doppio $Pb Cl_2 \cdot 4 Pb Fl_2$.

Chimica. — *Sopra un isomero del prussiato rosso* (1). Nota di I. BELLUCCI e G. SABATINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1899 Loke ed Edwards (2) hanno descritto un ferricianuro potassico verde della formula $FeCy_6K_3 \cdot H_2O$, la quale differisce, come vedesi, da quella del prussiato rosso $FeCy_6K_3$ soltanto per il contenuto in più di una molecola d'acqua.

Gli autori suddetti hanno contraddistinto con le lettere α e β i due ferricianuri, chiamando:

α ferricianuro, il prussiato rosso $FeCy_6K_3$

β ferricianuro, il prussiato verde $FeCy_6K_3 \cdot H_2O$,

ed hanno fatto oggetto di accurato studio questo nuovo ferricianuro, il quale attirava subito l'attenzione per il suo colorito tanto diverso da quello rosso del comune prussiato.

I risultati delle ricerche compiute in proposito da Loke ed Edwards possono così brevemente riassumersi nei seguenti capitoli:

1. Il β ferricianuro prende origine dall' α ferricianuro quando sulla soluzione acquosa di quest'ultimo agisce in determinate condizioni lo ione idrogeno (vennero però sperimentati soltanto HCl , H_2SO_4 , acido acetico ed ossalico; nel miglior modo agisce l'acido cloridrico). Non occorre che vi sia tra l'acido aggiunto e l' α ferricianuro alcun rapporto molecolare, avvenendo la trasformazione stessa, in un tempo più o meno lungo, anche con quantità molto limitata di acido, quasi che questo agisse cataliticamente: la velocità di trasformazione è, a parità di concentrazione, proporzionale al grado di ionizzazione dell'acido impiegato.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Americ. Chem. Journ., 21, 193, 413.

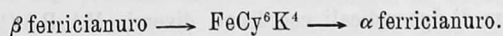
2. Il β ferricianuro si presenta come una sostanza polverosa, color verde oliva, di struttura microcristallina, in aghi allungati visibili al microscopio, e dei quali è stato possibile riprendere nette microfotografie che pongono in luce la sua forma cristallina diversa da quella del prussiato rosso. Non vi ha alcun dubbio che trattisi realmente di una sostanza unica e ben definita e non di un miscuglio.

Il β ferricianuro è molto più solubile in acqua dell' α ferricianuro; la sua soluzione acquosa, verde violacea per trasparenza, è relativamente stabile, però col tempo si decompone gradualmente. È possibile tuttavia con speciali cautele di ottenerlo cristallizzato dall'acqua.

3. L' α ed il β ferricianuro si comportano diversamente di fronte alle soluzioni saline di parecchi metalli; però i β ferricianuri insolubili generatisi per doppio scambio si convertono con grande facilità negli α ferricianuri corrispondenti. È degno di nota che il solo α ferricianuro genera un precipitato con soluzione di nitrato di bismuto, e tale fatto costituisce una utile differenziazione nello studio dei due ferricianuri.

4. La molecola di acqua contenuta nel β ferricianuro $\text{FeCy}^6\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$ non può riguardarsi come acqua di costituzione. Difatti con soluzione di nitrato di argento il β ferricianuro precipita quantitativamente un sale di argento anidro FeCy^6Ag^3 , fioccoso, bruno, differente cioè per il colorito da quello che dà l' α ferricianuro, fioccoso, rosso aranciato. Il β ferricianuro di argento si trasforma facilmente, per debole riscaldamento in seno alla stessa soluzione, nel ferricianuro di argento comune. Questa trasformazione del gruppo ferricianogeno del β sale di argento in quello dell' α sale è stata trovata quantitativa.

5. Il β ferricianuro può a sua volta quantitativamente ritrasformarsi nell' α -prussiato originario. Trattando infatti con amalgama di sodio in soluzione alcalina il β ferricianuro, questo si riduce al comune ferrocianuro, il quale a sua volta, riossidato con permanganato potassico passa a ferricianuro normale:



Questa trasformazione si svolge *quantitativamente*, risultando con ciò che i sei gruppi (CN) del β sale vanno integralmente ed unicamente a formare i sei gruppi (CN) dell' α sale, e servendo nello stesso tempo a dare una conferma analitica sicura della formula $\text{FeCy}^6\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$ che compete al β sale.

6. Dal complesso dei fatti osservati, specialmente dalle facili e mutue trasformazioni ora accennate, è evidente che il β ferricianuro è un isomero del comune prussiato rosso, o, per esprimersi più esattamente, il β ferricianuro è il rappresentante di una serie di prussati isomeri con i comuni ferricianuri.

Ecco in breve riassunti i risultati cui sono giunti Locke ed Edwards con le loro accurate ricerche. Malgrado i numerosi fatti constatati questi autori non hanno però emesso alcuna conclusione circa le cause che possono determinare l'isomeria di questi due prussati, mancando loro in realtà la necessaria base sperimentale. A tale proposito essi si esprimono anzi nel modo seguente⁽¹⁾: « In regard to the constitution of the β -ferricianic group we have little to state. Any attempt to assign a definite structural formula to it would, for the present, be pure speculation. The suggestion offers itself that one of the two isomers contains isonitril groups, the other nitril groups. But this view, at least, is absolutely refuted by the identical behavior of the two on reduction. So far as we can find, there are no cases known where isomers containing respectively the —CN and —NC groups yield the same product with nascent hydrogen ». Vedremo, più oltre, come sia priva di fondamento questa asserzione dei due chimici americani, in base alla quale si verrebbe ad escludere un'isomeria di struttura per il solo fatto che i due ferricianuri isomeri trattati in soluzione acquosa con idrogeno nascente danno lo stesso ferrocianuro.

Dimodochè questo caso di isomeria ha esistito fino ad oggi non chiarito nella letteratura chimica, tantochè il Werner nell'ultima parte del suo trattato⁽²⁾, nella quale riassume tutti i mirabili studi compiuti nel campo delle isomerie inorganiche, pone l'isomeria dei due ferricianuri fra i pochi casi non ancora spiegabili di fronte ai moltissimi che egli è riuscito a chiarire e disciplinare, così esprimendosi in proposito: « Dieser Isomeriefall ist seither nicht mehr untersucht worden. Eine erneute Untersuchung wäre sehr wünschenswert, da die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen keinerlei Aufschluss über die Natur der Isomerie geben ».

A quale causa può pertanto essere dovuta una simile isomeria, date le conoscenze che oggi si hanno?

Non può trattarsi di fenomeno stereochimico, perchè nei complessi MA_6 , per tutte le cognizioni che finora si hanno, è a tale uopo necessario per lo meno la presenza di due radicali coordinati diversi (MA_4B_2)⁽³⁾. Non si tratta

⁽¹⁾ Loc. cit., pag. 205.

⁽²⁾ Neuere Anschauung. auf dem Gebiete der Anorgan. chemie, 2^a ed., pag. 291.

⁽³⁾ Briggs (Journ. of the Chem. Soc., 93, 1564, 1908), prendendo in esame alcuni punti della teoria della coordinazione, ha tuttavia creduto di potere teoricamente spiegare la causa dell'isomeria dei due prussati in questione, legando in vario modo i tre atomi di potassio ai sei gruppi cianogeno che, nel caso del radicale $Fe(CN)_6$ vengono posti ai sei vertici dell'ottaedro Werneriano. Il Briggs in tal modo svisa i concetti che per opera del Werner hanno ormai trovato sì larga e feconda estensione e, mentre per il resto l'applica integralmente, non fa che modificare, senza alcun nuovo fondamento, una delle basi della teoria Werneriana, che cioè i radicali ionizzabili di un sale complesso devono immaginarsi collegati a tutto l'insieme del radicale complesso e non ora all'uno ora all'altro dei gruppi coordinati.

di un caso di polimeria, perchè, come più oltre vedremo, le esperienze crioscopiche che noi abbiamo eseguite sulla soluzione acquosa del β -ferricianuro (soluzione che si mantiene inalterata durante l'esperienza) dimostrano che questo sale subisce in soluzione acquosa lo stesso grado di dissociazione elettrolitica dell' α -sale.

Non rimane perciò, a spiegare il caso in questione, altro che l'isomeria di struttura, vale a dire ammettere che uno dei radicali ferricianici abbia costituzione nitrilica $[\text{Fe}(\text{CN})^e]'''$, l'altro quella isonitrilica $[\text{Fe}(\text{NC})^e]'''$.

Era necessario pertanto di provare sperimentalmente che trattasi in realtà di tale isomeria, la qual cosa urtava contro la difficoltà che non si posseggono finora reazioni generiche, sicure, per differenziare nettamente la costituzione nitrilica od isonitrilica dei cianuri metallici, soprattutto per la grande trasformabilità del gruppo — NC in quello — CN. Dando infatti uno sguardo generale ai numerosi tipi di reazione che può offrire un solo cianuro metallico si ha che alcuni di essi parlano per la forma nitrilica, altri per la forma isonitrilica, alcuni altri invece concordano bene con entrambe le forme.

Non è qui certo nostra intenzione di addentrarci in un esame puranco molto superficiale della letteratura che si ha in proposito, letteratura tanto estesa quanto piena di dati controversi. Prima di procedere oltre non possiamo però trascurare di dar cenno di alcune ricerche le quali presentano un carattere più generico delle altre e sembrerebbero quindi a prima vista potersi adattare anche all'esame del caso da noi preso in considerazione.

Sono queste soprattutto le esperienze di alcolizzazione eseguite dal Guillemard (¹), il quale sottoponendo molti cianuri metallici a vari agenti di alcolizzazione (ioduro, solfato, solfovinato alchilico), ha osservato che in generale dai cianuri metallici si ha formazione di carbilamine se la reazione ha luogo a bassa temperatura; si hanno invece nitrili se la temperatura oltrepassa un certo limite. Il Guillemard discutendo questo risultato per risalire alla struttura dei cianuri metallici, ammette che nelle condizioni accennate i nitrili non prendono origine direttamente da questi cianuri, ma devono interpretarsi come prodotti di isomerizzazione delle carbilamine formatesi inizialmente a bassa temperatura. Perciò il Guillemard, per il fatto che i cianuri metallici semplici danno origine a bassa temperatura a carbilamine, in accordo con le vedute che Nef ha esposto in una sua ben nota Memoria (²), ritiene che tali cianuri corrispondano per lo meno a questa temperatura alla formula isonitrilica $\text{Me} - \text{N} \equiv \text{C}$.

Oltre a numerosi cianuri semplici il Guillemard ha sottoposto a vari agenti di alcolizzazione anche dei cianuri complessi, tra cui per l'appunto i ferro e ferricianuri. I ferrocianuri di potassio, di piombo e di argento, trattati

(¹) Bull. Soc. Chim., 37, I, 269, 530 (1907); Compt. Rendu, 143, 1158; 144 141, 326.

(²) Liebig's Annalen. 287, 265 (1895).

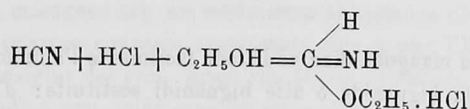
con ioduro d'etile danno origine al ferrocianuro d'etile, il quale si dissocia a 80° in un miscuglio di nitrile e di carbilamina, in cui la proporzione di carbilamina passa per un massimo, poi tende verso zero a misura che la temperatura si eleva. I ferricianuri di potassio e di argento si comportano come i precedenti, con la differenza che il nitrile non prende origine che a partire da 140°. Sebbene il Guillemard in linea generale sia propenso a considerare i cianuri metallici come isocianuri, la costituzione di questi sali non resta decisamente chiarita con le sue indagini, giacchè egli ha ottenuto da essi miscugli di nitrili e di carbilamine, variabili con le condizioni sperimentali (temperatura), con la natura del metallo e financo con quella dell'agente aleoolizzante.

Vanno parimenti ricordate le ricerche compiute da K. A. Hofmann e Bugg⁽¹⁾, sempre allo scopo di portar luce sulla costituzione dei cianuri metallici. Questi autori, affrontando il problema da un altro punto di vista, hanno posto a confronto i nitrili e le carbilamine nel comportamento verso i sali metallici. Tenendo presente che i cianuri metallici sono fra i sali quelli che hanno una massima tendenza a dare composti di addizione, essi hanno sperimentato i nitrili e gli isonitrili in rapporto alla loro facoltà di legarsi con i sali metallici. Con ciò sono giunti alla conclusione che i sali metallici hanno tendenza notevole a combinarsi con le carbilamine, dando composti doppi molto stabili e del tipo dei cianuri complessi, mentre non hanno alcuna o pochissima tendenza a combinarsi con i nitrili. Può perciò dirsi, in linea generale, che le carbilamine solo e non i nitrili imitano i cianuri metallici nella grande facoltà di formare composti di addizione, il che logicamente porterebbe ad ammettere i cianuri metallici costituiti secondo il tipo delle carbilamine e non dei nitrili. Evidentemente questo metodo di indagine non porta parimenti a risultati sicuri, sia perchè da esso non si traggono che deduzioni molto indirette, sia perchè esistono anche composti ben cristallizzati, derivati dai nitrili, ad es.: $\text{Cl}^2 \text{Pt}(\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{N})^2$ e $\text{Cl}^2 \text{Pt}(\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{N})^2$, i quali, per quanto sieno molto meno stabili di quelli corrispondenti alle relative carbilamine, escludono la possibilità di dare conclusioni decisive e nette. Tuttavia anche Hofmann e Bugg, come il Guillemard, sono portati, come si è visto, a ritenere la costituzione dei cianuri metallici secondo il tipo isonitrilico.

Adottando questi metodi di indagine ognuno vede adunque come non poteva da parte nostra trarsi alcun criterio sicuro da applicare allo studio dei due prussati isomeri, ed è solo percorrendo una nuova via che crediamo di essere riusciti *nel caso speciale* a dare una dimostrazione palese della isomeria nitrilica ed isonitrilica che a questi compete.

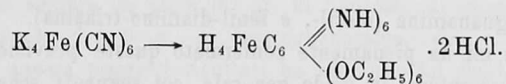
(¹) Berichte, 40, 1772, 3759 (1907).

È ben nota la reazione scoperta da Pinner (¹), consistente nella trasformazione dei nitrili in imidoeteri. Facendo agire HCl gassoso ben secco sopra un nitrile in presenza di un alcool anidro si forma l'imidoetere corrispondente sotto forma di cloridrato. Così ad es.: nel caso dell'acido cianidrico e di alcool etilico si ha il cloridrato del formimidoetere:



Più tardi Freund ha applicato questa reazione di Pinner ai gruppi CN contenuti nel ferro e ferricianuro di potassio, ottenendo un risultato tanto importante per quanto singolare (²). Egli trovò cioè che tanto il ferro come il ferricianuro di potassio sono capaci di dare la reazione di Pinner, estensibile a tutti i sei gruppi CN contenuti in ognuno di essi.

Così ad es. per il prussiato giallo si ha:



L'edificio molecolare dei due prussati resiste come vedesi nel suo tipo, giacchè sono soltanto i sei gruppi CN che entrano in reazione, manifestando con ciò una certa indipendenza, contro l'ipotesi antiche di forme cicliche ammesse nella struttura dei prussati stessi. Prende in tal modo origine questo singolare imido etere del ferro che cristallizza splendidamente dalla soluzione alcoolica.

Noi abbiamo voluto sperimentare se il prussiato verde isomero ottenuto da Loke ed Edwards, posto in condizioni perfettamente identiche fosse in grado come il prussiato rosso di formare il ferro-imidoetere; tanto più che la reazione stessa di Pinner si compie blandamente, senza elevazione di temperatura, in ambiente anidro, vale a dire in condizioni favorevoli ad evitare trasformazioni isomeriche.

È perciò che abbiamo intrapreso le ricerche che verranno esposte nella Nota sotto indicata.

Chimica. — *Sopra un caso di isomeria di struttura nei cianuri metallici.* Nota di I. BELLUCCI e G. SABATINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(¹) Berichte, 10, 1889, (1877).

(²) Berichte, 21, 931, (1888).