

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

Chimica. — *Sopra un caso di isomeria di struttura nei cianuri metallici* ⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e G. SABATINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In prosecuzione della Nota precedentemente pubblicata: *Sopra un isomero del prussiato rosso* ⁽²⁾, esponiamo le ricerche da noi eseguite sui due ferricianuri di potassio isomeri.

Il β -ferricianuro è stato da noi preparato secondo le indicazioni di Loke ed Edwards ⁽³⁾. La polvere microcristallina verde-oliva, ottenuta pura per ripetute e parziali precipitazioni con alcool, venne per più giorni mantenuta nel vuoto su acido solforico, fino a costanza di peso. Alle determinazioni analitiche a cui l'abbiamo sottoposta fornì risultati concordanti con la formula $\text{FeCy}_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, attribuitagli dagli autori succitati, ed anche il sale d'argento, ottenuto per doppio scambio, risultò possedere la formula anidra FeCy_6Ag_3 .

Tuttavia, prima di procedere oltre, per meglio caratterizzare il β -ferricianuro, abbiamo compiuto su di esso, sempre in parallelo con l' α -ferricianuro, delle prove iodometriche circa il grado di ossidazione, nonchè delle determinazioni crioscopiche in acqua, esperienze che non erano state eseguite dai due autori americani.

Determinazioni iodometriche:

	Iodio %	
	Trovato	Calcolato
α -ferricianuro	38,60	38,46
β -ferricianuro	36,41	36,55

La quantità di iodio posta in libertà dal β -ferricianuro corrisponde nettamente a quella che si calcola per il sale $\text{FeCy}_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nel passaggio dell'anione $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ a quello $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$.

Determinazioni crioscopiche in acqua. — La soluzione acquosa del β -prussiato si conserva, come abbiamo già detto, inalterata a temperatura ordinaria, per un tempo più che sufficiente per le determinazioni crioscopiche.

	Conc. %	Abb. osserv.	P. m. trovato
α -ferricianuro	0,540	0,11	85
	0,895	0,19	87
	1,676	0,34	90
β -ferricianuro	0,952	0,20	86
	1,227	0,25	89
	1,580	0,30	97

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

⁽²⁾ Vedi questi Rendiconti, fascicolo precedente.

⁽³⁾ Americ. Chem. Journal, 21, 193, 413.

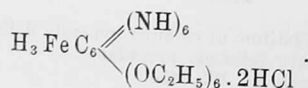
Da questi dati si desume che i due prussati subiscono a forte diluizione acquosa la stessa dissociazione ionica; vale a dire sono quasi completamente dissociati in quattro ioni (calcolato 82).

Formazione del ferroimidoetere. — Come sopra si è detto, entrambi i prussati isomeri sono stati da noi sottoposti in parallelo alla reazione di Pinner, nelle medesime condizioni di temperatura, di concentrazione e di durata di esperienza.

α -ferricianuro. — L'operazione veniva da noi compiuta con le necessarie precauzioni per evitare l'umidità atmosferica. Il sale ben polverizzato, previamente seccato nel vuoto su acido solforico, veniva sospeso nella quantità di alcool etilico assoluto necessaria per la formazione del ferroimidoetere. All'inizio del passaggio del gas cloridrico ben secco, l'alcool sovrastante assumeva un colore debolmente giallo, nel mentre veniva formandosi una sostanza polverosa bianca (KCl). Per evitare elevazioni di temperatura, il palloncino in cui si compiva l'esperienza era tenuto in acqua corrente. Trascorsa un'ora, durante la quale la corrente di gas cloridrico non fu mai sospesa, e il colore giallo rossastro del prussiato era completamente scomparso, si filtrò rapidamente alla pompa. (Introducendo poi acqua nel palloncino che aveva servito per l'esperienza, si è avuta un'intensa colorazione bleu, dovuta alla decomposizione dell'imidoetere). Sul filtro si raccolse il cloruro potassico, che presentava una leggera colorazione bluastra, dovuta ad un po' di imidoetere rimastovi frammisto, e decomposto dall'umidità atmosferica. Dal filtrato alcoolico si separò ben presto abbondantemente il ferroimidoetere in cristalli aghiformi, i quali rapidamente raccolti e lavati con alcool assoluto, vennero posti subito in essiccatore su calce sodata. Quando la massa cristallina apparve ben secca, fu sottoposta a determinazioni analitiche. Il ferro fu dosato allo stato di Fe_2O_3 , come residuo di cauto riscaldamento della sostanza: il cloro venne determinato sia col metodo Carius, sia debolmente riscaldando un dato peso di sostanza in tubo ad U in corrente d'aria secca, e raccogliendo opportunamente i vapori d'acido cloridrico: l'azoto col metodo Kjeldahl.

	Trovato				Calcolato per $C_{18}H_{41}N_6O_6FeCl_2$
	I	II	III	IV	
Fe	9,41	—	—	—	9,90
Cl	—	13,70	13,36	—	12,57
N	—	—	—	14,32	14,94

I risultati analitici da noi ottenuti concordano con le percentuali che si calcolano per il ferroimidoetere già descritto e analizzato da Freund (loc. cit),



È interessante notare subito come le condizioni *anidre* in cui si effettua la reazione di Pinner permettano che il prussiato rosso sopporti l'azione dell'acido cloridrico gassoso senza trasformarsi nell'isomero verde: per cui il ferroimidoetere che ne risulta, riflette realmente la struttura dei sei gruppi cianogeno in quello contenuti.

β-ferricianuro. — Il *β*-ferricianuro, ben secco e polverizzato, fu sottoposto in identiche condizioni alla reazione di Pinner. Sotto l'azione del gas cloridrico, il *β*-prussiato rimase in gran parte indecomposto, ed in parte separò cloruro di potassio, come deposito biancastro. Dal filtrato alcoolico non si ebbe, nemmeno dopo lungo tempo, alcuna separazione di cristalli di ferroimidoetere. (Il palloncino in cui si era fatta l'esperienza, a differenza del caso precedente, lavato all'ultimo con acqua, non dette la caratteristica colorazione bleu intensa, denotante la decomposizione del ferroimidoetere). Parecchie prove ripetute con differenti preparazioni di *β*-sale, dettero sempre eguale risultato negativo. Il *β*-ferricianuro non dà adunque la reazione di Pinner, a differenza dell'*α*-ferricianuro.

Interpretando questo fatto nel modo più semplice e più logico, si è portati a ritenere che l'*α*-ferricianuro, il quale dà così nettamente la reazione di Pinner (trasformazione di un nitrile in imidoetere), abbia in tutti i suoi gruppi cianogeno una costituzione nitrilica, e che, al contrario, i sei gruppi cianogeno del *β*-ferricianuro posseggano la costituzione isonitrilica.

Questa nostra semplice interpretazione è a parer nostro validamente corroborata dall'interessante comportamento differenziale che noi abbiamo potuto constatare nei due isomeri trattati con agenti ossidanti. I due prussati rispettivamente scaldati in soluzione acquosa con eccesso di persolfato potassico, si decompongono entrambi: l'*α*-sale dà abbondante sviluppo di acido cianidrico; il *β*-sale svolge invece copiosamente vapori di acido isocianico. Questa differenza di comportamento, nettamente rivelabile prima che la demolizione del sale si sia spinta troppo oltre con una prolungata ebollizione, è appunto in stretta relazione con la maggiore facilità ad ossidarsi dei gruppi isonitrilici — $N = C$, da noi attribuiti al *β*-ferricianuro, in confronto a quella dei gruppi nitrilici — $C \equiv N$ dell'*α*-ferricianuro.

Abbiamo perciò che:

l'*α*-ferricianuro: 1°, dà la reazione di Pinner estensibile a tutti i sei gruppi CN; 2°, i suoi gruppi cianogeno non hanno tendenza marcata ad ossidarsi al tipo cianico per ebollizione con persolfato potassico:

il *β*-ferricianuro: 1°, non dà la reazione di Pinner; 2°, i suoi gruppi cianogeno hanno marcata tendenza ad ossidarsi ad acido cianico.

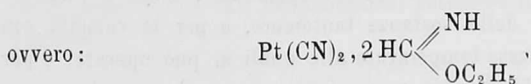
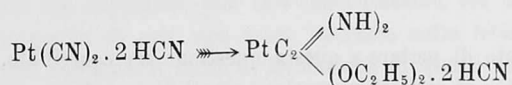
Questo insieme di fatti, a parer nostro, si concilia soltanto ammettendo, come già si è indicato, la costituzione nitrilica $Fe(C \equiv N)_6 K_3$ per l'*α*-ferricianuro, e quella isonitrilica $Fe(N = C)_6 K_3$ per il *β*-ferricianuro. Ed invero, tutto

in entrambi i sensi. Questo mutuo passaggio racchiude in sè la trasformazione di un tipo nitrilico (α -prussiato) in isonitrilico (β -prussiato), la qual cosa riesce singolare pensando che generalmente si ammette sieno soltanto le carbilamine a trasformarsi in nitrili.

Il β -ferricianuro rappresenta la forma labile dei due prussati, ed in corrispondenza con ciò offre una maggiore solubilità a confronto dell' α -ferricianuro.

Sarebbe interessante indagare se l'alterazione che subiscono i cristalli di prussiato rosso da lungo tempo esposti alla luce in recipienti di vetro incolore sia in relazione col fenomeno di isomeria di cui ci siamo occupati nella Nota presente. Ognuno ha veduto che tali cristalli, specialmente appartenenti a vecchi campioni di sale, si ricoprono di un leggero strato finemente polveroso, di color verde, strato che l'acqua scioglie facilmente pure con colorazione verde, ripristinando il sottostante aspetto rosso del comune prussiato. Non potrebbe la luce effettuare lentamente quella stessa trasformazione isomerica dal prussiato rosso al prussiato verde che abbiamo visto compiersi così facilmente per via chimica?

Terminiamo da ultimo facendo osservare come la blanda reazione di Pinner, la quale ha portato così notevole contributo nelle nostre ricerche, potrà probabilmente estendersi, e con vantaggio, all'indagine della costituzione di altri cianuri metallici. Freund l'ha soltanto applicata al ferro e ferricianuro potassico, ed al platocianuro potassico, ottenendo per quest'ultimo sale un risultato anche più interessante. Egli ha difatti notato che, dei quattro gruppi cianogeno contenuti nel platocianuro $\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{K}^2$, due soltanto danno la reazione di Pinner:



la qual cosa ben può spiegarsi ammettendo che in uno stesso cianuro doppio possano intervenire gruppi cianogeno di tipo nitrilico (reazione di Pinner) ed altri di tipo isonitrilico, ed ognuno vede da ciò quale fecondo campo di studio potrebbe essere riservato a questo ordine di ricerche.

Speriamo tra breve di poter comunicare altri dati sperimentali intorno a questa singolare isomeria dei due prussati.