

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

colla quale rigorosamente si possa paragonare, e specialmente per la ricchezza in ferro e per la povertà in zinco, credo lo si debba considerare come specie minerale nuova. Ad essa mi riservo di dare il nome il giorno, nel quale con nuove indagini si arriverà a trovare altra sostanza, che permetta una più rigorosa analisi, un'analisi almeno di controllo, per vedere se le percentuali calcolate debbano essere conservate, e più ancora per vedere, se in essa esistano delle lievi quantità di Si_2 , di Al_2O_3 , di CaO di MgO , ecc., che compariscono nella *psittacinite* e nella *mottramite*, o si debbano effettivamente considerare quelle piccole quantità come vere impurità.

Chimica. — *Studi sulla capacità degli ossidrili alcoolici a formare complessi* (1). Nota I di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In alcune esperienze che sono in corso di pubblicazione ho osservato che l'ossidrile alcoolico degli ossiacidi della serie grassa non solo non restano indifferenti nella salificazione, ma vi possono partecipare saturando anche valenze principali. Ho voluto intraprendere lo studio sistematico del comportamento di questi acidi per vedere in modo preciso se la funzione dell'ossidrile si limitasse a rafforzare solamente il grado di acidità dell'H carbonilico, oppure si estendesse anche alla sostituzione di valenze primarie o secondarie.

Già Paul Calame (2) aveva osservata l'anormale dissociazione del lattato di rame il quale è meno dissociato dell'acetato di rame non ostante che l'acido acetico fosse più debole dell'acido lattico. Questo è stato spiegato ammettendo una diversità di costituzione senza fare ulteriori ricerche.

H. Ley e O. Erler (3) hanno esaminati i sali di rame degli acidi fenol-solfonici e ossibenzoici ed hanno constatato che i sali normali di questi acidi sono fortemente dissociati, e che per azione dell'ammoniaca essi danno origine a sali complessi in cui il rame ora è componente dell'anione, ora del catione, ma questo è in intima relazione con la posizione dell'ossidrile. Gli autori per spiegare questi fenomeni sono stati obbligati ad ammettere la partecipazione dell'ossidrile alla formazione dei sali.

Io ho incominciato con lo studio di sali che gli acidi glicolico e lattico formano col cromo.

La preparazione di questi sali è semplicissima, ma la loro purificazione è stata molto difficile; essa mi ha portato via una grande quantità di tempo,

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

(2) Z. f. phys. Ch. 27, 407.

(3) Z. f. anorg. Ch. 56, 401.

di questo facilmente ci si persuade se si pensa che le loro soluzione nella concentrazione non cristallizzano, ma divengono masse dense dell'aspetto della pece.

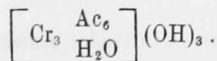
Ho preso l'idrato di cromo di fresco precipitato e lavato e l'ho sciolto a b. m. negli acidi lattico e glicolico finchè è stato possibile. Assicuratomi che $\text{Cr}(\text{OH})_3$ non passava più in soluzione, ho filtrato e portato a secco su H_2SO_4 nel vuoto. Le masse solide così ottenute, polverizzate, sono state sottoposte a un prolungato lavaggio con alcool e con etere per allontanare le tracce di acidi rimaste eventualmente incluse. Ma non riuscendo allo scopo con questo mezzo, ho ripetutamente precipitato il sale dell'acido glicolico da soluzione acquosa con alcool e quello dell'acido lattico da soluzione alcoolica con etere. Infine le rispettive soluzioni dei sali così purificati furono portate a secco su H_2SO_4 nel vuoto e polverizzate. Sono masse amorfe, verde-cupo, fortemente igroscopiche, solubilissime in acqua; assorbono con tanta avidità e rapidità l'umidità che lasciate all'aria dopo poco tempo le masse solide diventano sciroppose. Questo era un gravissimo inconveniente che mi impediva di fare pesate esatte, ma ho superate le difficoltà soddisfacentemente disponendo ogni volta tutto in modo da poter pesare esattamente e rapidamente.

I due sali risultarono dall'analisi della stessa composizione: $\text{Cr}_4\text{Ac}_7(\text{OH})_5$, in cui Ac è il radicale acido. Dei sette Ac solo uno è allo stato ionico e può essere sostituito con altri radicali acidi; infatti quello dell'acido lattico l'ho sostituito per mezzo dell'acido nitrico fumante con NO_3 dando luogo al sale $\text{Cr}_4\text{Ac}_6\text{NO}_3(\text{OH})_5$.

Che i sali si scindano in due ioni l'ho potuto dedurre dalla conducibilità molecolare e dai dati crioscopici. Ma prima di esporre i risultati sperimentali e poi l'interpretazione data alla costituzione del radicale complesso tetracromico è indispensabile premettere alcune notizie sui sali complessi del cromo preparati da Weinland e Werner.

R. F. Weinland ⁽¹⁾ trattando a caldo l'acido cromico con l'acido acetico ottenne dei sali ben cristallizzati di un verde più o meno cupo, i quali per tre atomi di cromo trivalente, contenevano sette radicali di acido acetico e 1, o, 2 molecole di acido cromico. Essi con un sale di piombo solubile davano cromato di piombo, ma non precipitavano $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nè con ammoniaca all'ebollizione, nè con soluzione di soda a freddo; con questa soltanto dopo lunga ebollizione si separava tutto il $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Esaminati questi sali il Weinland ritenne che fossero cromato-acetati di una esacetato-tricromobase triacida:



⁽¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. 41, 3236.

Di questa preparò un biacetato, un cloruro-acetato, un bicromato-acetato, un cloroplatinato-acetato, ecc., cioè sali primari, secondari e terziari. Ottenne anche la base libera trattando il cloruro-acetato con ossido di argento; e osservò essere una base molto poco stabile, che appena preparata ha reazione alcalina e forma con l'acido cloroplatinico il cloroplatinato caratteristico.

Anche il Werner (1) sciogliendo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in acidi formico, acetico, propionico ecc., ottenne sali primari di questa base. Egli però riteneva i due ossidrili come facenti parte del catione complesso.

Ulteriormente il Weinland (2) ha dimostrato con più sicurezza la pluriacidità di questa base preparandone dal biacetato, ottenuto dal cromato-acetato e acetato di piombo, il monoacetato e il triacetato. Quest'ultimo l'ottenne trattando il biacetato secco con acido acetico glaciale privo d'acqua in etere assoluto.

Al catione di questi sali Weinland attribuisce alcune molecole di acqua, però quante in realtà ne contenga non è ancora ben definito.

Essendo quindi fuori dubbio l'esistenza di un catione di questo tipo, mi è sembrato logico il ritenere che i miei sali avessero la stessa costituzione. Quindi io ho ammesso che tre atomi di Cr, sei radicali acidi e 2OH formassero il catione al quale fosse addossata una molecola di $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e il settimo radicale acido formasse l'anione.

Che il $\text{Cr}(\text{OH})_3$ stia attaccato al catione è fuori dubbio, poichè il lattato dell'esalattato-tricromo-base con acidi nitrico fumante a b. m. sostituisce NO_3 solamente e semplicemente al radicale dell'acido lattico ionico senza punto alterare il catione complesso.

Inoltre questi sali precipitano $\text{Cr}(\text{OH})_3$ solo se bolliti lungamente con soluzione concentrata di NaOH, la quale a freddo lascia le loro soluzioni completamente limpide.

La costituzione data sarebbe giustificata anche dal fatto che essi si ottengono in modo completamente analogo a quelli del Weinland e del Werner.

Ora come si potrebbe spiegare questo addossamento della molecola di $\text{Cr}(\text{OH})_3$ al catione complesso?

I sei radicali acidi che fanno parte del catione contengono sei ossidrili, i quali debbono necessariamente conferire a tutto il complesso tale carattere acido che non solo impedisce alla base la formazione di sali secondari e terziari, ma fa sì che un'altra molecola di $\text{Cr}(\text{OH})_3$ possa essere fortemente legata ad esso. Quindi gli ossidrili alcoolici di questi acidi oltre a partecipare alla formazione di un complesso interno con gli ossidrili basici, sono capaci di attaccarsi con una base pluriacida. Se questo attacco ora avvenga

(1) B. d. d. Ch. Ges. 41, 3447.

(2) B. d. d. Ch. Ges. 42, 2997.

con eliminazione di acqua o no io non posso concludere, poichè l'acqua potrebbe formarsi e restare legata al sale, come del resto i citati autori hanno trovato in complessi simili, nei quali alcune molecole di acqua fanno parte del catione.

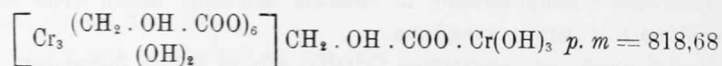
In fine trovo opportuno far notare, che altri radicali elettronegativi, come gli alogeni (Cl, Br) non sono capaci di simile comportamento; infatti i cloro- e bromo-derivati dell'acido acetico danno, secondo quanto dice il Werner (loc. cit.) complessi come quelli dell'acido acetico.

GLICOLATO BASICO DELL'ESAGLICOLATO-TRICROMO-BASE.

Si è ottenuto, come già si è detto, sciogliendo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in acido glicolico e poi precipitando la soluzione acquosa con alcool. È un sale verde scuro, che sciolto in acqua dà soluzioni verdi tendenti al violetto; è insolubile in alcool e in etere. Non precipita nè con NH_3 , nè con soda a freddo; quest'ultima solo dopo prolungata ebollizione. Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

0,1117 gr. di sostanza	dettero	Cr %	25,50
0,2341 " "	" "	" "	25,39
0,0892 " "	" "	C %	20,67; H % 3,35
0,0691 " "	" "	" "	20,13

Calcolato per la formola



Cr % 25,47; C % 20,52; H % 3,20.

Questo sale in soluzione acquosa diluita è scisso in due ioni come si deduce dai seguenti dati crioscopici e di conducibilità elettrica:

- gr. 0,0944 di sostanza in 21,35 gr. di H_2O dettero un abbassamento di $0,02^\circ$ da cui si calcola un peso molecolare 409, la metà di 818;
gr. 0,6613 di sostanza in 27,84 gr. di H_2O dettero un abbassamento di $0,105^\circ$ da cui si calcola un peso molecolare 418,5.

Avendo sciolto 0,2993 gr. di sostanza in cm^3 100 di H_2O bidistillata, corrispondente alla diluizione di gr. 818,68 in litri 257,56, si calcola una conducibilità molecolare di 57,43 cioè dell'ordine di grandezza di un sale biionico.

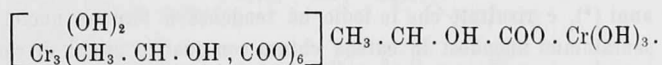
LATTATO BASICO DELL'ESALATTATO-TRICROMO-BASE.

Si ottenne come il precedente. È un sale verde, solubile in acqua e in alcool; la soluzione acquosa è verde-cupo. Verso la soda e l'ammoniaca

si comporta come il glicolato. È molto igroscopico tanto che io non sono riuscito per questo sale ad ottenere percentuali esattamente corrispondenti a quelle calcolate per la formola anidra; esse corrispondono a quelle del sale con circa 5H₂O:

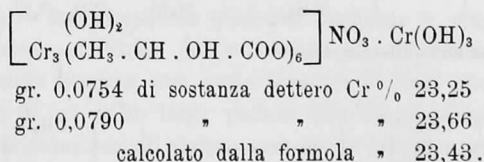
	Trovato	Calcolato pel sale anidro
gr. 0,0972 di sostanza dettero	Cr % 20,85	Cr % 22,74;
gr. 0,1200 " " "	" " 24,73	Cr % 27,49;
	H % 4,11	H % 4,39

Però il rapporto tra gli atomi di Cr e di C ottenuto è coincidente quasi col teorico; infatti questo è 5,25, il trovato è 5,15. Quindi ho concluso che a questo sale spetta la stessa costituzione del precedente



Data la sua igroscopicità non ho potuto fare misure crioscopiche e di conducibilità.

Ma di questo lattato ho ottenuto un nitrato, trattandolo con HNO₃ fumante a b. m. non solo per vedere se Cr(OH)₃ fosse o no legato al catione, ma per confermare anche la formola del lattato. Infatti il nitrato è meno igroscopico di questo, si comporta nello stesso modo; è solubilissimo in acqua e dà soluzioni violacee. Su acido solforico nel vuoto si è ottenuto il sale in tali condizioni che esaminato corrisponde alla formola:



Concludendo gli ossidrili alcoolici, almeno in questi sali, partecipano direttamente alla salificazione, mentre altri radicali elettronegativi come Cl e Br non fanno che aumentare la forza dell' H carbossilico.

Per la generalizzazione di questo comportamento ho in corso molte altre esperienze che spero di pubblicare presto.