

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

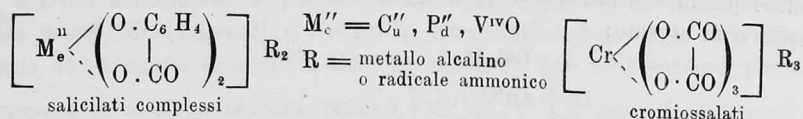
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *L'acido cromisalicilico e i suoi derivati ammoniacali* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

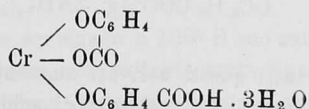
In una Nota (3) precedente ho cercato d'interpretare la costituzione di alcuni salicilati complessi, avvicinandola a quella dei cromiossalati, cioè attribuendo all'acido salicilico lo stesso valore di coordinazione dell'acido ossalico.



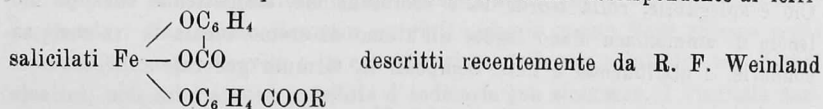
Ho trovato una conferma di tale interpretazione nello studio dei composti descritti nella presente Nota.

Facendo reagire, in determinate condizioni, l'allume di cromo con un salicilato alcalino, ho ottenuto una sostanza polverosa giallastra, insolubile nell'acqua e nei comuni solventi organici, solubile nelle soluzioni degli idrati e dei carbonati alcalini, nell'ammoniaca e nella piridina.

I risultati che diede all'analisi concordano con la formula



Si tratterebbe dunque di un acido cromisalicilico corrispondente ai ferri-



e A. Herz (4).

Speciale interesse presentano i derivati ammoniacali dell'acido cromisalicilico.

Dalle soluzioni di questo acido nell'ammoniaca concentrata si separa lentamente una sostanza roseo-violetta, cristallizzata in aghi finissimi micro-

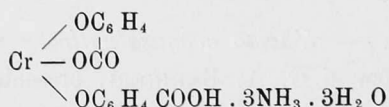
(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Rend. Accad. Lincei, XXIV, 1° sem., 435.

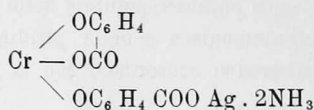
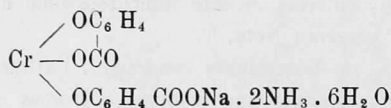
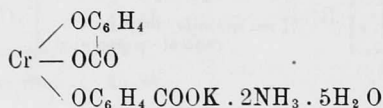
(3) Rend. Accad. Lincei XXIII, (1914), 2° sem., 408.

(4) Liebigs Ann. 400, 219 (1913).

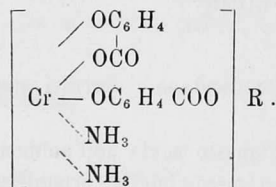
scopici, che all'analisi risulta come il prodotto della combinazione dell'acido cromisalicilico con tre molecole di ammoniaca:



Questo composto deve contenere una sola molecola di ammoniaca allo stato ammonico, perchè, trattata in soluzione con cloruro di potassio, cloruro di sodio, nitrato di argento, dà i seguenti sali cristallizzati che differiscono dalla sostanza di partenza, oltre che per l'acqua di cristallizzazione, anche per la sostituzione di un gruppo NH_4 con un atomo di potassio o di sodio o di argento:

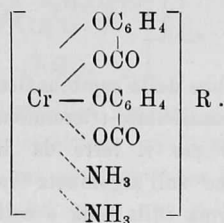


Esiste dunque in tutti questi derivati ammoniacali un complesso formato da un atomo di cromo, due molecole di acido salicilico e due molecole di ammoniaca, che rimane inalterato nelle reazioni di doppio scambio. Ciò è spiegabile, colla teoria della coordinazione, ammettendo che due molecole di ammoniaca siano legate all'atomo di cromo mediante valenze secondarie, e attribuendo a detti composti la formula generale:



Ma siccome il numero di coordinazione del cromo è sei, e il cromo dà di regola composti coordinativamente saturi, e d'altra parte il sale di argento è anidro e quindi l'acqua contenuta negli altri sali non fa parte del-

l'anione complesso, è forza ammettere che una valenza secondaria legghi l'atomo di cromo al carbossile impegnato col metallo alcalino, com'è espresso dalla formula

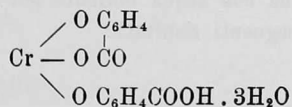


I derivati ammoniacali dell'acido cromisalicilico appartengono quindi al tipo dei tetracidodiamminosali, e, secondo la nomenclatura proposta da A. Werner, sono da chiamarsi disalicilato-diammin-cromiati. Essi corrispondono perfettamente ai diossalo-diammin-cromiati $\left[\text{Cr} \left(\text{C}_2\text{O}_4 \right)_2 \right] \text{R}$ descritti da Clève ⁽¹⁾ e da Pfeiffer e Basci ⁽²⁾, e ai diossalo-diammin-cobaltiati $\left[\text{Co} \left(\text{C}_2\text{O}_4 \right)_2 \right] \text{R}$ descritti da Sorensen ⁽³⁾.

Da tale analogia viene confermata l'equivalenza, dal punto di vista della coordinazione, dell'acido salicilico con l'acido ossalico.

Trattando i disalicilato-diammin-cromiati con acidi diluiti, si mette in libertà l'acido $\left[\text{Cr} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{COO} \end{array} \right\rangle \right)_2 \right] \text{H}$ insolubile in acqua. Lo stesso acido può venir ottenuto anche scaldando a 100° il suo sale di ammonio. A questa temperatura, viene eliminata non soltanto tutta l'acqua di cristallizzazione, ma anche, per dissociazione termica, l'ammoniaca contenuta allo stato ammonico.

Quanto alla costituzione della sostanza dalla quale, con ammoniaca, si preparano i disalicilato-diammin-cromiati e che in questa Nota chiamo acido cromisalicilico per brevità e in considerazione della sua solubilità nei liquidi alcalini, non mi è ancora possibile d'indicarla con sicurezza. I risultati analitici concordano tanto con la formula

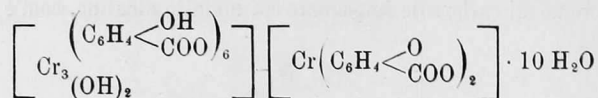


⁽¹⁾ K. Vet. Akad. Handl. 6, n. 4, pag. 24 (1865).

⁽²⁾ Liebigs. Ann. 346, 8 (1906).

⁽³⁾ Gmelin-Kraut Friedheim Handb., Anorg. Ch. V, 1599.

quanto con la formula



secondo la quale si tratterebbe della combinazione di una molecola di acido cromisalicilico con una di esasalicilato-tricromibase. Anche un composto di questo tipo è stato descritto per il ferro da R. F. Weinland e A. Herz (loc. cit.). Forse porterà luce sull'argomento lo studio dei composti che l'« acido cromisalicilico » forma colla soda e colla potassa. Essi sono verdi, estremamente solubili e difficilmente cristallizzabili. Io non ho ancora potuto ottenerli allo stato di purezza.

PARTE SPERIMENTALE

Acido cromisalicilico.

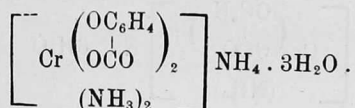
Facendo reagire in soluzione e a caldo un sale di cromo, p. es. allume di cromo e potassio con salicilato alcalino, nel rapporto di tre molecole di salicilato per un atomo di cromo, si ottiene un prodotto verdastro, insolubile nell'acqua, che a caldo ha l'aspetto di una massa molle e vischiosa, e a freddo diventa friabile. In questo prodotto sono contenute almeno due sostanze, perchè, trattandolo con alcool o, meglio, con acetone, si scioglie una sostanza verde e resta una polvere giallastra insolubile in alcool e nei comuni solventi organici. Questa polvere giallastra è l'acido cromisalicilico. Si scioglie nelle soluzioni degli idrati e dei carbonati alcalini con colorazione verde; nell'ammoniaca e nella piridina, con colorazione violetta.

L'acido cromisalicilico è quasi l'unico prodotto della reazione tra l'allume di cromo e i salicilati alcalini quando si operi nelle condizioni seguenti. In una capsula di porcellana si sciolgono gr. 10 di allume di cromo in 250 cc. di acqua: si scalda all'ebullizione e poi si aggiungono gr. 8 di acido salicico e, a goccia a goccia, una soluzione di 3 gr. di carbonato sodico in poca acqua, sempre agitando il liquido e mantenendo all'ebullizione. Si deposita una polvere gialla che viene separata per filtrazione alla pompa dal liquido, e lavato prima con acqua bollente poi con alcool più volte.

All'analisi diede i seguenti risultati:

| | Calcolato per | Trovato |
|----|--|-----------------------|
| | $\text{Cr} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \cdot \text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | |
| Cr | 13,72 | 13,60 - 13,71 - 13,77 |
| C | 44,31 | 44,13 |
| H | 3,99 | 4,08 |

Disalicilato-diammin-cromiato di ammonio.

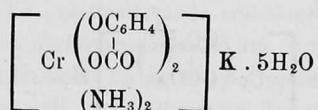


Gr. 40 di acido cromisalicilico vengono sciolti, a caldo, in 200 cc. di ammoniaca al 15 % circa: si ottiene un liquido violetto, dal quale, per raffreddamento, cristallizza una sostanza rosea in aghi finissimi microscopici. Dall'acqua madre, continua, per circa una settimana, a separarsi sempre nuovo prodotto. In tutto se ne ottengono circa 30 grammi.

| Calcolato per | | Trovato |
|--|-------|---------------|
| $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2 \\ \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{NH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | |
| Cr | 12,10 | 12,31 - 12,25 |
| N | 9,77 | 9,70 |
| C | 39,05 | 38,94 |
| H | 5,62 | 5,56 |

Il disalicilato - diammin - cromiato di ammonio è poco solubile in acqua. Le sue soluzioni, appena preparate, sono violette; dopo alcun tempo, e specialmente a caldo, diventano verdastre, ma ritornano violette per aggiunta di ammoniaca. La solubilità di questo composto viene diminuita dalla presenza di un sale di ammonio. Se si aggiunge cloruro di ammonio in sostanza ad una soluzione ammoniacale del composto, questo si separa in gran parte dalla soluzione allo stato cristallino.

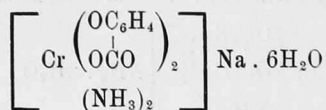
Disalicilato-diammin-cromiato di potassio.



Se ad una soluzione, abbastanza concentrata e fortemente ammoniacale, del disalicilato - diammin - cromiato di ammonio, si aggiunge una soluzione satura di cloruro di potassio, si ha tosto un precipitato roseo caseoso che a primo aspetto sembra amorfo ma che, esaminato al microscopio, risulta formato di aghetti finissimi.

| Calcolato per | | Trovato |
|---|-------|---------------|
| $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2 \\ \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{K} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | | |
| Cr | 10,67 | 10,58 - 10,68 |
| K | 8,02 | 7,61 - 7,87 |
| C | 34,48 | 34,34 |
| H | 4,96 | 4,75 |
| N | 5,75 | 5,56 |

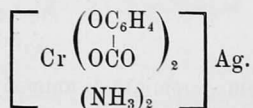
Disalicilato-diammin-cromiato di sodio.



Questo sale rassomiglia a quello di potassio e a quello di ammonio, e si ottiene trattando quest'ultimo in soluzione ammoniacale con cloruro o con solfato di sodio.

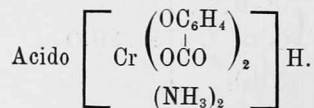
| | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| Cr | 10,63 | 10,73 |
| Na | 4,70 | 4,49 |
| C | 34,34 | 34,60 |
| H | 5,36 | 5,48 |
| N | 5,73 | 5,87 |

Disalicilato-diammin-cromiato di argento.



Gr. 5 del sale di ammonio vennero fatti digerire per alcun tempo in una soluzione di nitrato di argento al 2%. Il sale di ammonio, mantenendo apparentemente inalterato il suo aspetto cristallino, si trasforma nel sale di argento. Il prodotto sottoposto all'analisi era stato seccato nel vuoto su P₂O₅ sino a peso costante.

| | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| Cr | 11,16 | 10,90 |
| Ag | 23,15 | 23,27 |



Le soluzioni dei disalicilati - diammin - cromati alcalini, per aggiunta di acidi diluiti, danno un precipitato roseo-pallido che assai difficilmente si può separare per filtrazione. Lo si ottiene in polvere meno fine trattando in un mortaio il sale di ammonio solido colla quantità calcolata di acido solforico diluito, o, meglio, scaldando il sale di ammonio in stufa a 100° sino a peso costante.

È una polvere rosea, insolubile in acqua, solubile, con colorazione violetta, nell'ammoniaca diluita.

| | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| Cr | 14,48 | 14,39 |
| C | 46,78 | 46,52 |
| H | 4,21 | 4,36 |
| N | 7,81 | 7,47 |