

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

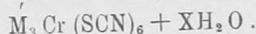
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Chimica. — *Acido cromisolfocianico e cromisolfocianati.*
Nota di GINO SCAGLIARINI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

J. Roesler ⁽²⁾ trattando l'allume di cromo coi solfocianati alcalini ottenne dei sali della formula generale:



Analogamente potè preparare i cromisolfocianati di bario, piombo, argento. Dal sale di argento lo stesso autore con idrogeno solforato volle liberare l'acido cromisolfocianico. Ma la soluzione di colore rosso-vinoso, nella quale presumibilmente è contenuto l'acido, evaporata a bagno maria svolge acido cianidrico e lascia depositare solfocianato di cromo. Il Roesler non potè ottenere altri cromisolfocianati in causa della loro grande solubilità. In seguito Cioci ⁽³⁾, Rosenheim e Cohn ⁽⁴⁾ si occuparono di tale argomento specialmente per decidere della quantità di acqua di cristallizzazione contenuta nei sali alcalini.

Mi parve però interessante riprendere tale studio per rendere più completa la serie dei cromisolfocianati, e per ottenere l'acido cromisolfocianico.

Per avere i sali di metalli bivalenti ricorsi, come già avevo fatto altra volta, alla esametilentetramina che, come è risaputo, si combina facilmente cogli idrati dei sali in soluzione formando dei complessi assai stabili ed insolubili. In tal modo potei ottenere i cromisolfocianati di manganese, cobalto, nickel, magnesio, calcio, zinco, cadmio e stronzio, dei quali analizzai soltanto i primi cinque come quelli che si prestavano meglio essendo i più puri. Questi sali di un bel colore rosso-vinoso sono naturalmente fra loro isomorfi ed hanno la formula generale:



Vennero ottenuti partendo dal cromisolfocianato di ammonio con un sale solubile del metallo di cui si vuole preparare il cromisolfocianato aggiungendo quindi una soluzione concentrata di esametilentetramina oppure, assai meglio, trattando il cromisolfocianato di bario con la quantità calcolata di solfato del metallo bivalente e trattare poscia il liquido con una soluzione concentrata di esametilentetramina.

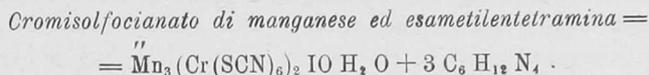
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Liebigs, *Annalen*, 141, 185.

⁽³⁾ Z. Anorg. Chem., 19, pag. 314.

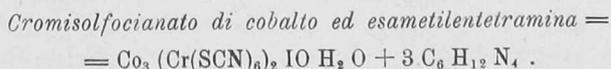
⁽⁴⁾ Ibid., 27, pag. 294 (1911).

Per ottenere l'acido corrispondente si approfittò della sua estrema solubilità in solventi organici facilmente volatili come, ad esempio, l'etere solforico e per distillazione di esso si potè avere l'acido libero.



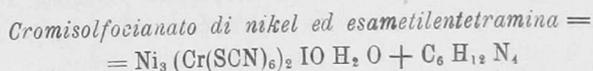
Si ottiene, trattando una soluzione concentrata di cromisolfocianato di bario (una molecola) con un'altra pure concentrata di solfato manganoso (tre molecole circa). La soluzione filtrata per separare il liquido dal solfato di bario formatosi per doppio scambio, viene trattata con una soluzione satura a freddo di esametilentetramina (una molecola di base per un atomo di manganese). Si vanno separando così piccoli cristalli di colore rosso-vinoso, che filtrati e lavati con poca acqua, vennero messi ad asciugare fra carta da filtro. Non si poterono ricristallizzare senza alterazione. I risultati analitici sono qua sotto riportati:

Calcolato per		Trovato
$\text{Mn}_3(\text{Cr}(\text{SCN})_6)_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		
Mn	10.52	10.20 - 10.32
Cr	6.64	6.35 - 6.40
N	21.50	21.60 - 21.48
S	24.54	23.75
C	22.96	22.58 - 22.70
H	3.60	4.20 - 4.02



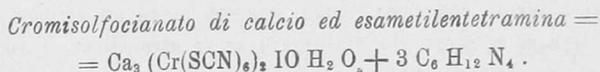
Cristalli ben formati, colorati in rosso a riflessi metallici più colorati di quelli di manganese coi quali al microscopio presentano somiglianza nella struttura cristallina. Si ottiene collo stesso procedimento seguito per il sale di manganese.

Calcolato per		Trovato
$\text{Co}_3(\text{Cr}(\text{SCN})_6)_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		
Co	11.21	10.80
Cr	6.59	6.10
M	21.28	21.50
S	25.43	25.00
C	22.80	23.02
H	3.54	4.05



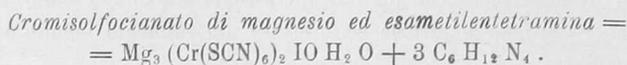
Cristalli ben formati, colorati in rosso a riflessi metallici. Si ottiene alla stessa maniera dei precedenti.

Calcolato per		Trovato
$\text{Ni}_3 (\text{Cr}(\text{SCN})_6)_2 \cdot 10 \text{H}_2 \text{O} + \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_4$		
Cr	6.59	6.12
N	21.28	21.45
S	25.48	24.90
C	22.80	22.60
H	3.54	4.10



Si ottiene trattando una soluzione abbastanza concentrata di cromisolfocianato di ammonio (2 molecole) con un'altra di cloruro di calcio (3 atomi di metallo) a cui venne in precedenza aggiunta una soluzione di esametilentetramina (3 molecole) di concentrazione tale da impedire la formazione del cloruro di calcio ed esametilentetramina. Piccoli cristalli rossi che, filtrati alla pompa e lavati con poca acqua, vennero seccati fra carta da filtro e sottoposti ad analisi:

Calcolato per		Trovato
$\text{Ca}_3 (\text{Cr}(\text{SCN})_6)_2 \cdot 10 \text{H}_2 \text{O} + 3 \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_4$		
Ca	7.90	7.55
Cr	6.79	6.44
S	25.26	25.00
N	22.12	22.10



Si ottiene nello stesso modo di quelli manganese, cobalto ecc. Cristallini rossi.

Calcolato per		Trovato
$\text{Mg}_3 (\text{Cr}(\text{SCN})_6)_2 \cdot 10 \text{H}_2 \text{O} + 3 \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_4$		
Mg	4.95	4.62
Cr	7.06	7.28
S	26.07	25.45
N	22.83	22.47



L'acido cromisolfocianico si ottiene assai bene trattando una soluzione concentrata e fredda di cromisolfocianato di ammonio o meglio di bario con un'altra soluzione di acido solforico diluita al 10 % circa nel rapporto di 3 molecole di acido solforico per una di sale di bario. Durante la reazione conviene raffreddare con acqua ghiacciata. Il solfato di bario formatosi venne per filtrazione separato ed il liquido acquoso trattato ripetutamente con etere fino a che l'etere non si colorava più in rosso, ciò che significava che tutto l'acido cromisolfocianico era passato nella soluzione eterea. La soluzione eterea contenente l'acido cromisolfocianico ripetutamente lavata con acqua fino ad eliminazione completa dell'acido solforico e seccata con solfato sodico anidro, venne evaporata a bagno-maria e meglio ancora a pressione ridotta. Si ottenne così un olio di color rosso vivo che neppure a bassa temperatura (miscela eutectica di ghiaccio e sale) solidifica. In esso olio venne determinato il rapporto $\frac{Cr}{S}$ che risultò uguale a $\frac{1}{6}$ come stanno a dimostrare le analisi qua sotto riportate, e che è appunto il rapporto secondo il quale si trovano cromo e zolfo nell'acido cromisolfocianico.

$Cr_2 O_3$ trovato = gr. 0.7310	$Cr_2 O_3$ trovato = gr. 0.6583
S " = " 1.86	S " = " 1.70

L'acido cromisolfocianico non si decompone affatto ad una temperatura inferiore a 40° circa, ma portato a temperatura superiore incomincia a svolgere acido prussico e vapori di odore agliaceo. È un acido abbastanza energico quasi paragonabile agli acidi minerali. Difatti la sua soluzione normale intacca energicamente molti metalli, come, ad esempio, la limatura di zinco con la quale reagisce anche a freddo con svolgimento di idrogeno. Le sotto-riportate determinazioni di conducibilità eseguite alla temperatura di 25° sulla sua soluzione equivalente a diverse diluizioni danno una idea del grado di dissociazione dell'acido cromisolfocianico:

l'equivalente in	10 litri	89
"	100 "	116
"	1000 "	124

Questi valori di poco superiori a quelli che si ottengono colle soluzioni equivalenti di acido fosforico ci danno la misura della energia dell'acido cromisolfocianico.