

Proprietà delle soluzioni acquose di acido solfammino e di alcuni suoi sali (*)

BRUNO MAZZA (**) & AMELIA ALBERTI-OGGIONI

Istituto di Chimica-Fisica, Elettrochimica e Metallurgia - Politecnico di Milano
Laboratorio del Gruppo di Ricerca per gli Elettroliti e processi elettrochimici (CNR)

*Lavoro eseguito con il contributo del CNR
Testo ricevuto il 28 luglio 1965*

1 - Introduzione.

Data la scarsità di dati, riscontrata in letteratura [1], circa le proprietà delle soluzioni acquose di acido solfammino e dei suoi sali, le quali presentano, peraltro, un rilevante interesse applicativo; si è ritenuto opportuno intraprendere uno studio sistematico di alcune delle proprietà stesse, in particolare: densità, viscosità, tensione superficiale, conducibilità.

2 - Parte sperimentale.

Per la preparazione delle soluzioni si è fatto uso di acido e di sali purissimi per scopi analitici B.D.H. (1).

L'impiego di un supertermostato Bühler ha garantito la costanza della temperatura entro il decimo di grado.

(*) Lavoro presentato dal Prof. ROBERTO PIONTELLI, O. di chimica fisica, Politecnico, Milano.

(**) B. MAZZA ha fruito di un sussidio concesso dalla Ditta « Oronzio De Nora, Impianti Elettrochimici », Milano.

(1) Le soluzioni dei vari solfammini (esclusi quelli di Fe(II) e d'ammonio) sono state ottenute partendo dai rispettivi carbonati e da acido solfammino (nel caso del solfammino d'ammonio: da acido ed ammoniaca). Per la preparazione delle soluzioni di solfammino ferroso, si è invece partiti da polvere di Fe ed acido solfammino, operando in ambiente di H₂. In tutti i casi, il pH delle soluzioni era quello corrispondente alla neutralità stechiometrica.

Le misure di densità sono state effettuate col metodo areometrico. Per gli altri tipi di misure si è fatto uso di un viscosimetro di Ubbelohde ⁽²⁾ [2], uno stalagmometro di Traube ⁽³⁾ [3] ed un ponte di conducibilità (di Jones) Leeds e Northrup ⁽⁴⁾.

3 - Risultati.

I risultati delle misure sono illustrati in Tab. 1-4 e Fig. 1-8 ⁽⁵⁾.

La densità a 25 °C cresce con legge pressoché lineare, al crescere della concentrazione molare; mentre la sua diminuzione con la temperatura (a pari concentrazione) è molto piccola. Nella determinazione delle viscosità a 50 °C, si sono perciò impiegati i valori di densità a 25 °C.

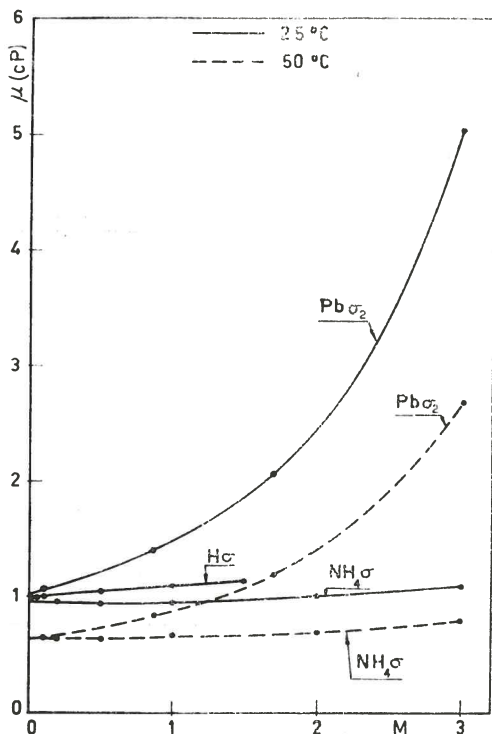


FIG. 1 - Viscosità delle soluzioni acquose di: $H\sigma$, $NH_4\sigma$ e $Pb\sigma_2$, in funzione della molarità.

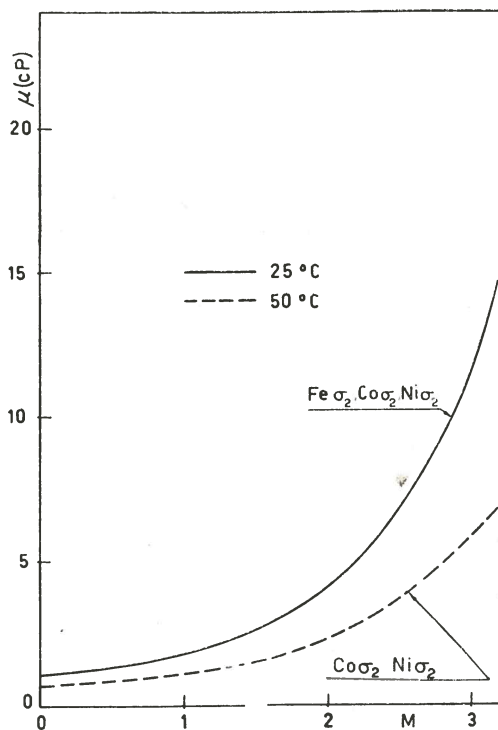


FIG. 2 - Curve interpolatrici dei dati di viscosità relativi a soluzioni acquose di: $Fe\sigma_2$, $Co\sigma_2$, $Ni\sigma_2$; deviazione massima: $\pm 5\%$.

A parità di concentrazione e temperatura, le soluzioni di $NH_4\sigma$ e $Pb\sigma_2$ presentano, rispetto a quelle degli altri sali: più elevati valori di conducibilità, e valori più bassi di viscosità.

⁽²⁾ La taratura dello strumento ha dato:

$\nu = 0,00999 t$, essendo ν la viscosità cinematica (cSt) e t il tempo di efflusso (s).

⁽³⁾ La taratura a 25 °C dello strumento ha dato: $\gamma = 1875 \rho/N$, essendo: γ la tensione superficiale (dine/cm); ρ la densità (g/cm^3) ed N il numero di gocce che si staccano dallo stalagmometro, in corrispondenza ad una determinata variazione di volume del liquido in esso contenuto.

⁽⁴⁾ Precisione dal ponte: $\pm 0,02\%$. Costante di cella: $0,572 (cm^{-1})$.

⁽⁵⁾ Per brevità, l'anione solfamminico ($NH_2SO_3^-$) è stato indicato nel seguito con: σ^- .

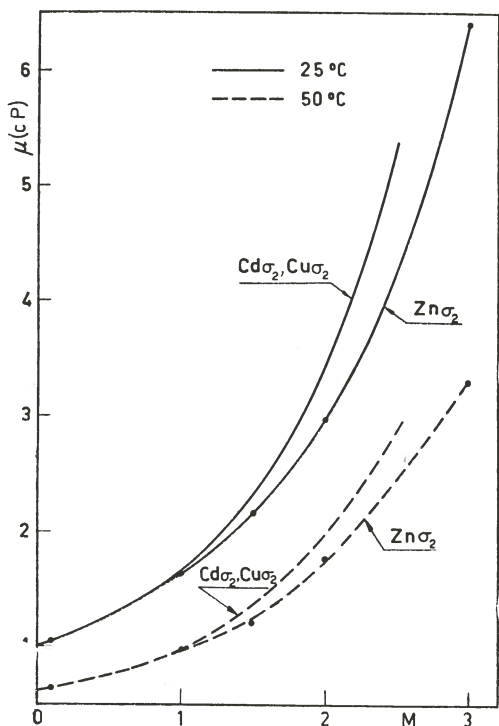


FIG. 3 - Viscosità delle soluzioni acquose di: $Cd\sigma_2$, $Cu\sigma_2$, $Zn\sigma_2$. I risultati relativi a $Cd\sigma_2$ e $Cu\sigma_2$ sono stati interpolati mediante un'unica curva; deviazione massima: $\pm 5\%$. Il limite di solubilità di $Cu\sigma_2$ in H_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$ è ~ 2 mol/l.

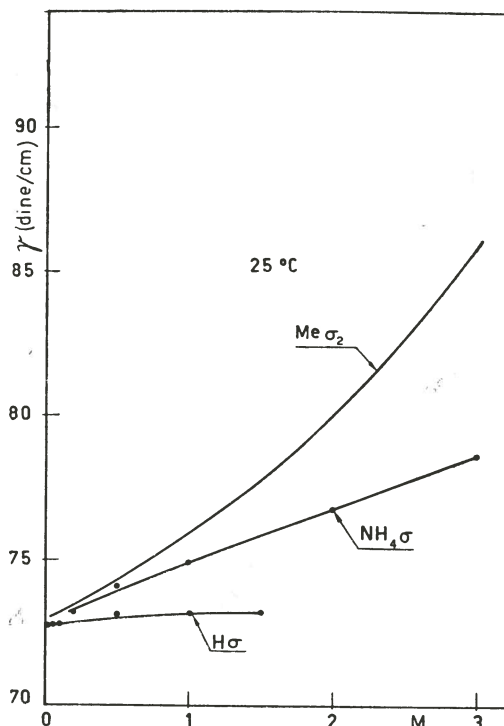


FIG. 4 - Tensione superficiale delle soluzioni acquose di $H\sigma$ e di alcuni suoi sali, in funzione della molarità. La curva superiore interpola i risultati relativi a soluzioni di $Me\sigma_2$, con $Me = Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Co$; deviazione massima: $\pm 2,5\%$.

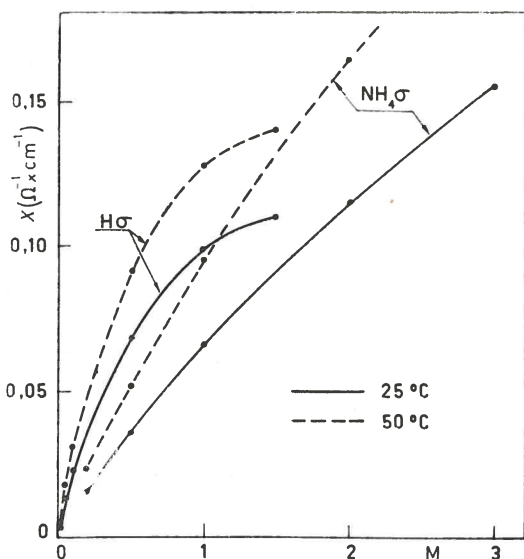


FIG. 5 - Conducibilità delle soluzioni acquose di $H\sigma$ ed $NH_4\sigma$, in funzione della molarità.

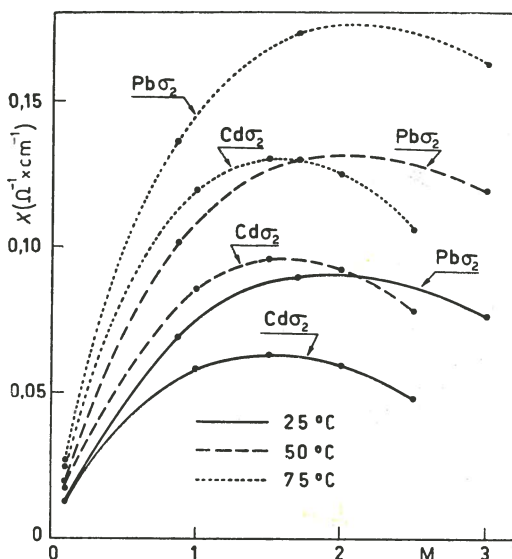


FIG. 6 - Conducibilità delle soluzioni acquose di $Pb\sigma_2$ e $Cd\sigma_2$, in funzione della molarità.

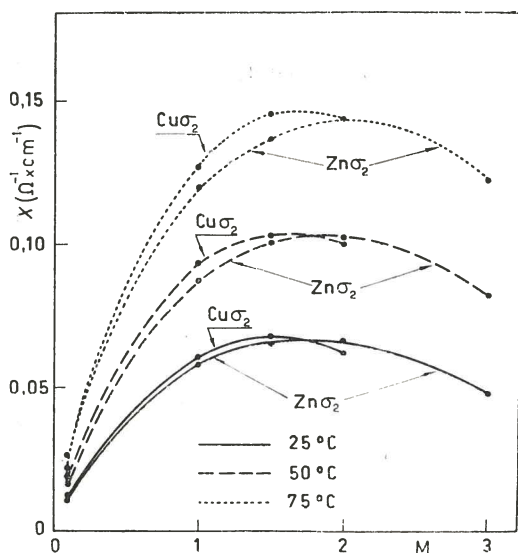


FIG. 7 - Conducibilità delle soluzioni acquose di $Zn\sigma_2$ e $Cu\sigma_2$, in funzione della molarità.

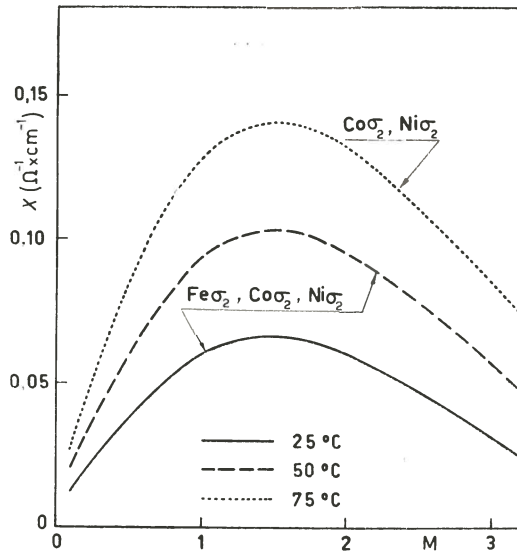


FIG. 8 - Curve interpolatrici dei dati di conducibilità relativi a soluzioni acquose di: $Fe\sigma_2$, $Co\sigma_2$, $Ni\sigma_2$; deviazione massima: $\pm 10\%$

TABELLA 1 - Densità (g/cm^3) delle soluzioni acquose di acido solfamminico e di alcuni suoi sali, a diverse temperature (θ in $^{\circ}C$) e molarità (M).

Y	θ	M									
		0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3
$H\sigma$	25	1,00	1,00	1,00	—	1,025	1,050	1,075	—	—	—
$NH_4\sigma$	25	—	—	—	1,015	1,035	1,060	—	1,105	—	1,150
$Pb\sigma_2$	25	—	—	1,040	—	—	1,280 (a)	1,530 (b)	—	—	1,960
$Cd\sigma_2$	25	—	—	1,030	—	—	1,235	1,340	1,450	1,570	—
$Zn\sigma_2$	25	—	—	1,030	—	—	1,180	1,255	1,330	—	1,485
$Cu\sigma_2$	25	—	—	1,025	—	—	1,195	1,280	1,375	—	—
$Fe\sigma_2$	25	—	—	—	1,030	1,075 (c)	1,220 (d)	—	1,375	—	—
$Ni\sigma_2$	25	—	—	1,030	—	—	1,205	1,290	1,365	—	1,600 (e)
$Co\sigma_2$	25	—	—	1,025	—	—	1,205	1,266	1,385	—	1,554
	50	—	—	1,015	—	—	1,200	1,265	—	—	1,553
	75	—	—	0,980	—	—	1,190	1,255	—	—	—
(a) M = 0,875		(b) M = 1,71		(c) M = 0,45		(d) M = 1,15		(e) M = 3,3			

TABELLA 2 - Viscosità (cP) delle soluzioni acquose di acido solfamminico e di alcuni suoi sali, a diverse temperature e molarità.

Y	M θ	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3
		Hσ . .	25	1,00	1,00	1,01	—	1,06	1,10	1,155	—
NH ₄ σ . .	25	—	—	—	0,945	0,94	0,955	—	1,03	—	1,11
	50	—	—	—	0,64	0,63	0,67	—	0,72	—	0,805
Pbσ ₂ . .	25	—	—	1,08	—	—	1,42 (a)	2,07 (b)	—	—	5,06
	50	—	—	0,658	—	—	0,855 (a)	1,21 (b)	—	—	2,68
Cdσ ₂ . .	25	—	—	1,07	—	—	1,71	2,33	3,45	5,38	—
	50	—	—	0,64	—	—	1,01	1,34	1,88	2,95	—
Znσ ₂ . .	25	—	—	1,07	—	—	1,64	2,15	2,94	—	6,4
	50	—	—	0,65	—	—	0,99	1,20	1,75	—	3,3
Cuσ ₂ . .	25	—	—	1,04	—	—	1,58	2,31	3,38	—	—
	50	—	—	0,645	—	—	1,02	1,41	2,00	—	—
Feσ ₂ . .	25	—	—	—	1,15	1,21 (c)	1,96 (d)	—	3,85	—	—
Niσ ₂ . .	25	—	—	1,07	—	—	1,76	2,40	3,75	—	17,0(e)
	50	—	—	0,65	—	—	1,025	1,46	2,06	—	7,0(e)
Coσ ₂ . .	25	—	—	1,06	—	—	1,74	2,60	4,11	—	11,2
	50	—	—	0,64	—	—	1,02	1,46	2,22	—	6,1

(a) M = 0,875 (b) M = 1,71 (c) M = 0,45 (d) M = 1,15 (e) M = 3,3

TABELLA 3 - Tensione superficiale (dine/cm) delle soluzioni acquose di acido solfamminico e di alcuni suoi sali, a 25 °C e per diverse molarità.

Y	M θ	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3
		Hσ . .	25	72,75	72,75	72,75	—	73,2	73,2	73,2	—
NH ₄ σ . .	25	—	—	—	73,2	74,2	75,0	—	76,8	—	78,5
Pbσ ₂ . .	25	—	—	73,5	—	—	75,5(a)	78,5(b)	—	—	84,0
Cdσ ₂ . .	25	—	—	73,5	—	—	76,5	78	80,5	83,0	—
Znσ ₂ . .	25	—	—	74,0	—	—	75,2	77,7	79,1	—	84,5
Cuσ ₂ . .	25	—	—	73,0	—	—	75,9	77,5	80,5	—	—
Niσ ₂ . .	25	—	—	73,0	—	—	77,0	78,8	80,0	—	89,5 (e)
Coσ ₂ . .	25	—	—	72,6	—	—	76,5	76,6	80,5	—	87,9

(a) M = 0,875 (b) M = 1,71 (c) M = 3,3

TABELLA 4 - *Conducibilità ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) delle soluzioni acquose di acido solfamminico e di alcuni suoi sali, a diverse temperature e molarità.*

Y	δ	M									
		0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3
H σ	25	0,00333	0,0133	0,0231	—	0,0682	0,0989	0,1100	—	—	—
	50	0,00444	0,0178	0,0310	—	0,0910	0,1275	0,1400	—	—	—
NH $_4\sigma$	25	—	—	—	0,0156	0,0357	0,0659	—	0,1145	—	0,1550
	50	—	—	—	0,0232	0,0525	0,0955	—	0,1640	—	0,2200
Pb σ_2	25	—	—	0,0129	—	—	0,0690 ^(a)	0,0895 ^(b)	—	—	0,0762
	50	—	—	0,0194	—	—	0,1011 ^(a)	0,1297 ^(b)	—	—	0,1190
	75	—	—	0,0268	—	—	0,1365 ^(a)	0,1735 ^(b)	—	—	0,1635
Cd σ_2	25	—	—	0,0117	—	—	0,0585	0,0630	0,0590	0,0485	—
	50	—	—	0,0181	—	—	0,0855	0,0955	0,0925	0,0783	—
	75	—	—	0,0250	—	—	0,1190	0,1297	0,1245	0,1060	—
Zn σ_2	25	—	—	0,0107	—	—	0,0579	0,0651	0,0659	—	0,0480
	50	—	—	0,0165	—	—	0,0869	0,1005	0,1020	—	0,0819
	75	—	—	0,0220	—	—	0,1195	0,1360	0,1435	—	0,1220
Cu σ_2	25	—	—	0,0119	—	—	0,0603	0,0675	0,0618	—	—
	50	—	—	0,0188	—	—	0,0928	0,1025	0,1005	—	—
	75	—	—	0,0257	—	—	0,1265	0,1448	0,1435	—	—
Fe σ_2	25	—	—	—	0,0196	0,0365 ^(c)	0,0610 ^(d)	—	0,0602	—	—
	50	—	—	—	0,0293	0,0550 ^(c)	0,0955 ^(d)	—	0,0938	—	—
Ni σ_2	25	—	—	0,0121	—	—	0,0590	0,0635	0,0595	—	0,0244 ^(e)
	50	—	—	0,0186	—	—	0,0910	0,0988	0,0955	—	0,0447 ^(e)
	75	—	—	0,0254	—	—	0,1245	0,1365	0,1297	—	0,0699 ^(e)
Co σ_2	25	—	—	0,0130	—	—	0,0625	0,0682	0,0610	—	0,0273
	50	—	—	0,0205	—	—	0,0989	0,1061	0,0972	—	0,0540
	75	—	—	0,0265	—	—	0,1335	0,1435	0,1335	—	0,0830

(^a) M = 0,875 (^b) M = 1,71 (^c) M = 0,45 (^d) M = 1,15 (^e) M = 3,3

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] K. WINKELBLECH: « Über amphotere Electrolyte und innere Salze », in *Z. phys. Chem.*, **36**, 546-595 (1901).
- A. HANTZSCH & B. C. STUER: « Neue Reaktionsproducte aus Ammoniak und Sulfurylchlorid », in *Ber.*, **38**, 1022-1043 (1905).
- M. E. CUPERY: « Sulfamic acid, a new industrial chemical », in *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 627-631 (1938).
- A. F. SCHMELZLE & J. E. WESTFALL: « The relative viscosity of aqueous solutions of sulfamic acid and of some of its salts at 25 °C », in *J. Phys. Chem.*, **48**, 165-168 (1944).
- J. E. RICCI & B. SELIKSON: « Aqueous solubilities of some sulfamates, and the system: ammonium sulfamate-sulfamic acid-water at 25 °C », in *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 995-998 (1947).
- E. G. TAYLOR, R. P. DESCH & A. J. CATOTTI: « The conductance of sulfamic acid and some sulfamates in water at 25 °C and conductance measurements of some long chain sulfamates in water and in water-acetone mixtures at 25 °C », in *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 74-77 (1951).
- E. J. KING & G. W. KING: « The ionization constant of sulfamic acid from electromotive force measurement: », in *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1212-1215 (1952).
- M. SPIRO: « The determination of large dissociation constants from conductances », in *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1746-1752 (1959).
- S. VENKATACHALAM: « Electrodeposition of copper from the sulphamate bath », in *J. Sci. Industr. Res.*, **21** D, 145-149 (1962). Per ulteriori Rif. Bibl. cfr.: P. PASCAL: *Nouveau traité de chimie minérale*, 13 p. 1602 et seq. (Paris, Masson C., 1961). *Gmelins Handbuch anorg. Chemie*: Schwefel, B, 3, p. 1593 et seq. (Weinheim, Verlag Chemie, 1963).
- [2] J. R. VAN WAZER et al.: *Viscosity and flow measurement*, capitolo 4: Capillary viscometers (New York, Interscience Publishers, 1963).
- [3] C. B. YOUNG F. & K. W. COONS: *Surface active agents*, capitolo 2: Determination of surface tension (Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1945).
- A. W. ADAMSON: *Physical chemistry of surfaces*, capitolo 1, paragrafo 6: The drop weight method (New York, Interscience Publishers, 1960).

RIASSUNTO

Proprietà delle soluzioni acquose di acido solfamminico e di alcuni suoi sali.

(Lavoro scientifico originale)

Si sono studiate: densità, viscosità, tensione superficiale e conducibilità delle soluzioni acquose di acido solfamminico e di alcuni suoi sali di interesse applicativo.

La riproduzione del Riassunto è autorizzata, citando l'autore e il periodico.

RÉSUMÉ

Propriétés des solutions aqueuses de l'acide sulfamique et de quelques sulfamates.

(Mémoire scientifique original)

On a étudié: densité, viscosité, tension superficielle et conductivité des solutions aqueuses de l'acide sulfamique et de quelques sulfamates.

La reproduction du Résumé est autorisée, en faisant référence à l'auteur et au périodique.

SUMMARY

Properties of aqueous solutions of sulfamic acid and of some sulfamates.

(Original scientific paper)

Density, viscosity, surface tension and conductivity of aqueous solutions of sulfamic acid and of some sulfamates have been determined.

The reproduction of the Summary, mentioning author and periodical, is authorized.

ZUSAMMENFASSUNG

Eigenschaften von wässrigen Lösungen von Amidoschwefelsäure und von einigen amidoschwefelsauren Salzen.

(Wissenschaftliche Originalarbeit)

Es wurden die Dichte, die Viskosität, die Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen von Amidoschwefelsäure und von einigen amidoschwefelsauren Salzen studiert.

Die Wiedergabe der Zusammenfassung mit Quellenangabe (Verfasser und Zeitschrift) ist gestattet.