

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Sull'isomeria di struttura. Preparazione di seleniti asimmetrici* (1). Nota di L. MARINO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

La teoria di Werner, estendendo il concetto di isomeria ai composti inorganici, permise di conoscere e classificare un numero non piccolo di isomeri appartenenti per lo più a combinazioni molto complesse. Però, dei vari tipi di isomeria, meno noto è senza dubbio quello dell'isomeria di struttura, mentre probabilmente esso comprende quei casi più semplici che meglio potrebbero prestarsi allo studio delle trasposizioni molecolari.

Secondo il mio modo di vedere, la ragione per cui si è poco sviluppato un tale studio, deve ricercarsi nella erronea credenza che il prodotto di reazione sia per le combinazioni inorganiche indipendente dalla natura dei suoi componenti. Il solfato di bario, si dice ad es., ha la stessa composizione e la stessa struttura, sia che esso provenga dall'azione dell'anidride solforica sull'ossido di bario, sia da quella dell'anidride solforosa sul perossido: ossia mancherebbe nelle combinazioni inorganiche, come dice Van t' Hoff (2) quella particolare rigidità che conserva al prodotto l'impronta della sua origine. Ora, da quanto è detto in seguito risulterebbe che anche fra esse, come fra i composti organici una certa dipendenza esista, per cui è assai probabile che si debba solo alla insufficienza dei nostri metodi di indagine, alla difficoltà di fissarne le condizioni genetiche, se ci troviamo spesso nell'impossibilità di far risaltare le differenze dei singoli e nuovi individui chimici.

Per illustrare sperimentalmente questa mia osservazione, ho iniziato una ricerca di cui pubblico in questa Nota i primi risultati, confermantissimi finora le idee suesposte, nonchè un caso di isomeria che mi par degno di esser conosciuto.

Dalle considerazioni esposte in un mio lavoro (3), sul risultato ottenuto per la reazione: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_3 + \text{O}$, deducevo che al solfito doveva spettare la struttura asimmetrica. Ora è noto come alcuni acidi semplici ad es.: HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_3 (4), siano tautomeri: possano quindi dare derivati isomeri.

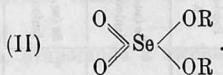
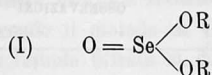
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Van t' Hoff, Vorles. über teor. und phys. Chem., p. II, pag. 79. Braunschweig 1903.

(3) Marino, Z. f. an. chem. Bd. 56 (1907), pag. 234.

(4) Hantzsch, Z. f. elektr. 8, 484. Vedi anche Palazzo, Rendic. Accad. Lincei, vol. XVII, 432.

Se però di queste sostanze si conoscono i rispettivi derivati alchilici, non è possibile preparare da essi sali metallici isomeri, che corrispondano ai rispettivi eteri, forse perchè, come dice Hantzsch (1), il metallo più fortemente positivo tende a trasformare energicamente l'acido tautomero nel senso dell'aggruppamento atomico più negativo. Ora se è vero quanto io affermavo per l' H_2SO_3 , anche per l' H_2SeO_3 si dovrebbe giungere ad un selenito asimmetrico. E siccome coi metodi ordinari di preparazione i sali dell'acido selenioso hanno la struttura simmetrica, perchè danno origine ad uno e medesimo etere (2), noi dovremmo ottenere in questo caso derivati isomeri corrispondenti ad una formola tautomera (II):



Nell'

Azione dell'acido selenioso sul biossido di piombo,

il risultato è diverso, a seconda delle condizioni in cui si opera. Se l'acido è diluito, la riduzione non ha luogo neppure per prolungata ebollizione. Per concentrazioni medie, si ha il selenito ordinario simmetrico con piccole quantità di seleniato. Per forti concentrazioni insieme col selenito ordinario si ha un sale giallo, purificabile nel modo più avanti descritto. La riduzione si eseguiva, come per l'acido solforoso, in presenza di biselenito sodico. Il biossido si impiegava umido, giacchè quello secco reagisce solo lentissimamente e per fortissime concentrazioni. Il biossido si lasciava su carta da filtro, fino ad avere una massa appena umida; su una piccola quantità di essa si determinava la quantità reale di PbO_2 nel modo solito, e venivano quindi pesate le quantità da impiegarsi nei differenti saggi, calcolando da esse le quantità necessarie di SeO_2 . L'anidride seleniosa venne sublimata due volte, dopo aver precedentemente allontanato le tracce di H_2SO_4 mediante $Ba(OH)_2$ (3).

Le fasi della reazione si seguivano nel seguente modo: in una bevutina si scioglieva SeO_2 in pochi cc. di acqua, indi poco alla volta si aggiungeva tanto $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ da combinare la più gran parte di SeO_2 come biselenito sodico; e poi il PbO_2 umido, ed il tutto si scaldava all'ebollizione fino a scomparsa del perossido. Dopo raffreddamento si filtrava il prodotto ottenuto (A), e nel filtrato (B) veniva dosato l'acido selenico. A questo scopo nella soluzione acida per acido acetico, si fa passare gas solfidrico per eliminare l' H_2SeO_3 . Nel liquido filtrato si determina l' H_2SeO_4 , dosando il se-

(1) Hantzsch, Berl. Ber. 35, 2717 (1902).

(2) Michaelis und Landmann, Lieb. Ann. 241, 150. Vedi anche Palazzo, loc. cit.

(3) Thomson, Berl. Ber. 2, 598.

lenio secondo il metodo di Gooch e Peirce (¹). Per dosare l'ac. selenico presente come seleniato di piombo nel composto (A), questo si faceva bollire con carbonato sodico e nel liquido filtrato diluito con acqua si operava come sopra.

TABELLA I.

PbO₂ umido gr. 2 (= gr. 0,92 PbO₂ reale) — SeO₂ gr. 1,6. — Esp. 1 e 2 con gr. 1,3 di Na₂CO₃ · 10H₂O. — Esp. 3 e 4 con solo H₂SeO₃. — Esp. 5, in pres. di gr. 0,52 di carbonato ammonico.

N. d'ord.	H ₂ O cc.	Prodotto A	Se (ac. selenico) B	Se (ac. selenico) A	Ossigeno %	100 PbO ₂ danno gr. Ossig.	OSSERVAZIONI
1	4	1,292	0,1895	0,0203	4,6	6,69	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto colorato in giallognolo.
2	6	1,2432	0,1864	traccie	4,1	"	Riscaldato a b. m.: prodotto colorato in giallognolo.
3	8	1,2260	0,1729	"	3,80	"	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto colorato in giallognolo.
4	16	1,2361	0,0545	0,1789	5,13	"	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto bianco; in alcuni punti giallognolo.
5	15	1,228	0,1698	0,0709	5,29	"	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto quasi del tutto bianco.

La quantità di ossigeno messa in libertà è dunque inferiore a quella calcolata per la scomposizione di PbO₂ in PbO + O. Essa si avvicina tanto più al calcolato, quanto meno il prodotto è giallo. Da quanto è detto in seguito, e notando che in qualche caso ho potuto osservare lo sviluppo di traccie di ossigeno, si comprende come si possa spiegare questa piccola differenza. L'analisi qualitativa rivela intanto la presenza di selenito di piombo ed un sale giallo Pb₂Se₂O₇, isolato e purificato nel modo seguente:

Preparazione del sale Pb₂Se₂O₇.

In una bevuta di circa 100 cc. alla soluzione di gr. 25 di SeO₂ in 25 cc. di acqua, si aggiungono a poco a poco gr. 20 di Na₂CO₃ · 10H₂O e poi gr. 30 di PbO₂ umido (2 gr. = 0,94 PbO₂): si scalda cautamente a fuoco diretto fino alla temperatura di ebollizione (²), agitando con una bacchetta di vetro

(¹) Gooch e Peirce, Z. f. an. chem. II, 249 (1896).

(²) Giacchè non trovo alcun accenno sui danni che le soluzioni di H₂SeO₃, specialmente concentrate, arrecano, se vengono a contatto con la pelle, faccio notare che per aver tenuto bagnato alcuni minuti l'estremità del dito mignolo sotto l'unghia con soluzione di H₂SeO₃ (30 %) contenente H₂SeO₄ (8 %) ho dovuto riscontrare su me fenomeni generali di avvelenamento con vertigini e dolori acutissimi locali. L'ustione riscontrata era di 2° grado e la sensibilità tattile non ritornò che lentamente dopo circa 2 mesi. Localmente si depose selenio rosso.

fino a far scomparire ogni più piccolo grumo di biossido e finchè la massa non sia divenuta di un bellissimo color giallo. Allora si lascia deporre, e si lava per decantazione ripetutamente fino ad eliminazione della massima parte di acido selenioso. Il prodotto giallo si fa allora digerire a freddo per circa un'ora con 250 cc. di HNO_3 dil. (7-8%) agitando di frequente; si lava per decantazione prima due volte con HNO_3 , indi con acqua fino ad eliminazione completa dell' HNO_3 . Quest'ultimo separa completamente dal sale giallo, tanto il selenito ordinario come le piccolissime quantità di seleniato. Si sprema poi alla pompa il prodotto ottenuto e si secca a 100° . Per determinare la composizione, dosai selenio e piombo. Il selenio fu pesato come tale su filtro tarato e seccato a 100° dopo averlo messo in libertà con HCl e KI secondo il metodo di Gooch e Peirce.

Nel liquido filtrato si dosava il piombo, evaporando a secchezza, scacciando con HNO_3 (1:1) tutto lo iodio e poi con HCl tutto l' HNO_3 . Dopo aver portato nuovamente a secco, ripresi con la quantità di acqua bollente sufficiente a tenere in soluzione il cloruro di piombo, acidificando, ove occorra, con qualche goccia di HCl . Da questo liquido, dopo aggiunta di acetato sodico, vien precipitato il piombo come cromato e poi raccolto e pesato su filtro seccato a 100° . In qualche caso si dosò per controllo il piombo sotto forma di solfato. Si ebbero i seguenti risultati:

- I. gr. 0,7334 di sale giallo diedero di selenio gr. 0,1710 e di PbCrO_4 gr. 0,6875.
- II. gr. 0,9630 di sale giallo diedero di selenio gr. 0,2231 e di PbCrO_4 gr. 0,9070 (altra preparazione).
- III. gr. 0,8800 di sale giallo diedero di selenio gr. 0,2045 e di PbCrO_4 gr. 0,829 (preparazione diversa).
- IV. gr. 0,9472 di sale giallo diedero di Se gr. 0,2180 e $\left\{ \begin{array}{l} \text{preparaz. preced.} \\ \text{gr. 1,1276 " " " PbSO}_4 \text{ " 0,9962} \end{array} \right.$

da cui:

Calcolato per		Trovato %			
$\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$		I	II	III	IV
$\text{Pb}_2 = 158,2$	60,43	60,54	60,32	60,29	60,35
$\text{Se}_2 = 413,8$	23,10	23,31	23,16	23,23	23,01
$\text{O}_7 = 112,0$	16,47	—	—	—	—
	684,0				
	100,00				

Questo composto è una finissima polvere cristallina, di un bel colore giallo di zolfo, praticamente insolubile in acqua, in HNO_3 e H_2SO_4 diluiti.

In HCl di concentrazione media si scioglie con sviluppo di cloro.

Bollito a lungo con HNO_3 conc. da selenito ordinario, e per aggiunta di acqua si ha una soluzione limpida.

Da una soluzione di KI acida anche solo per ac. acetico, mette istantaneamente lo iodio in libertà.

Con K_2CO_3 (10-15 %) dà lentamente biossido di piombo, subito se si porta il liquido all'ebollizione.

Negli idrati alcalini KOH, NaOH si scioglie completamente.

L' H_2S lo decompone precipitando tutto il piombo e tutto il selenio sotto forma di solfuro, mentre nel liquido non si riscontra traccia di H_2SeO_4 .

Con soluzione di $H_2C_2O_4$ svolge per la temperatura dell'ebollizione quantitativamente CO_2 , agendo così da energico ossidante.

Non contiene acqua di cristallizzazione e scaldato per varie ore fra 200-250° non perde che tracce minime di acido selenioso.

Queste reazioni provano che si tratta di un composto definito e non di un miscuglio di selenito o seleniato di piombo. Che quest'ultimo non sia presente vien confermato anche dalla seguente esperienza:

- gr. 1,00 di $PbSeO_4$ si sciolgono in pochi minuti in cc. 40 di soluzione di NH_3 al 2,7‰ dopo aggiunta di gr. 6 di tartrato ammonico.
- gr. 1,00 di $Pb_2Se_2O_7$ trattati nell'identico modo, non lasciano passare in soluzione se non tracce piccolissime, dovute forse ad un principio di decomposizione.

Il prodotto rimasto indisciolto, lavato prima con acqua e tartrato ammonico e poi con acqua sola, raccolto su filtro e seccato a 100° ha la stessa composizione del sale da cui si è partiti.

Azione del Carbonato potassico sul $Pb_2Se_2O_7$.

Circa 1 gr. di composto l'ho fatto digerire per 4-5 ore con gr. 2 di K_2CO_3 in 50 cc. di acqua. Raccolto poi su filtro il PbO_2 e lavatolo con acqua, dosai, facendo agire l'HCl, volumetricamente nel modo solito lo iodio da esso messo in libertà nel ioduro di potassio, mediante una soluzione N_{10} di iposolfito sodico. Si ebbe il seguente risultato:

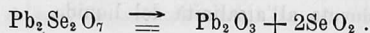
gr. 1,0583 di $Pb_2Se_2O_7$, trasformato in PbO_2 liberò con HCl tanto iodio dal KI da richiedere di Iposolfito N_{10} cc. 28,9;
per cui:

	Trovato %	Calcolato %
PbO_2	32,8	36,25

ossia una molecola di $Pb_2Se_2O_7$ dà una molecola di PbO_2 e una molecola di PbO. Questo vien confermato anche dalla

Azione degli alcali caustici.

Dalla soluzione limpida del $Pb_2Se_2O_7$, in NaOH 15%, l'HNO₃ diluito (4-5%) precipita del sesquiossido (*), ciò che mostra essere avvenuta la scissione seguente:



Trasformazione del $Pb_2Se_2O_7$ nel suo isomero.

Il composto $Pb_2Se_2O_7$, fino a 180° rimane inalterato; solo il colore giallo è divenuto temporaneamente più intenso. Dopo 180° il colore giallo lentissimamente diminuisce, e dopo circa 6 ore a 200° dà un corpo cristallino bianchissimo di eguale composizione centesimale. Infatti

gr. 0,8330 di sostanza diedero di Se gr. 0,1908 e di PbC_2O_4 gr. 0,7890.

Da cui

	Trovato	Calcolato per $Pb_2Se_2O_7$
Pb	60,67	60,43
Se	22,91	23,10

Il sale bianco ottenuto si differenzia anche per le seguenti reazioni:

Si scioglie in HNO₃ diluito a freddo.

Bollito coi carbonati alcalini non dà più PbO_2 .

Se in quest'ultimo caso si filtra il liquido ottenuto ed al filtrato si aggiunge acido acetico, indi H₂S, solo una parte del selenio precipita, mentre l'altra parte rimane nel liquido sotto forma di ac. selenico. [gr. 0,9804 di $Pb_2Se_2O_7$ già scaldato a 200° e bianco diedero di Se (quale H₂SeO₄)

gr. 0,1078 a cui corrisponde di $PbSeO_4$, 48,63%. Calc. 51,17].

Ogni molecola di $Pb_2Se_2O_7$ dà dunque una molecola di selenito ed una molecola di seleniato di piombo, per azione dell'H₂S.

Con H₂C₂O₄ il sale bianco non svolge più, per la temperatura di ebollizione, CO₂: quindi ha perduto le sue proprietà ossidanti.

Che il sale non si sia decomposto in un miscuglio di selenito e seleniato di piombo, lo prova la seguente esperienza:

gr. 0,9863 di sale bianco (200°) furon fatti digerire per 72 ore con 6 gr. di tartrato ammonico e 40 cc. di soluzione di NH₃ al 2,7‰. Il residuo, posto su filtro e lavato con tartrato ammonico, fu sciolto in HCl e fatto bollire in presenza di eccesso di KI.

Si ebbero così gr. 0,170 di Se, ossia Se = 17,23%, mentre il calcolato è 23,10.

(*) Sulla composizione e sulla struttura di questo sesquiossido, riferirò in una prossima Nota.

Lasciando a contatto il sale con il tartrato ammonico ammoniacale per sole 4-5 ore, si ha $\text{Se} = 22,2\%$, mentre il calcolato è 23,10.

In identiche condizioni, da un miscuglio equimolecolare di PbSeO_3 e PbSeO_4 si asporta subito tutto quanto il seleniato. La differenza in meno deve dunque ascriversi, più che ad una parziale solubilità, ad un principio di decomposizione dovuta all'alcalinità del liquido.

Azione del permanganato di potassio sui due isomeri.

A fine di confermare la costituzione che le anzidette reazioni farebbero attribuire a questi nuovi composti, ho determinato la quantità di ossigeno che il sale poteva fissare per ossidazione. A questo scopo serve bene il permanganato.

Per 0,8 — 0,95 di sostanza, i numeri più costanti si ebbero operando nelle seguenti condizioni: gr. 0,8250 di sale bianco sospeso in cc. 150 di H_2O contenente 9 cc. di H_2SO_4 conc. furono fatti digerire per circa mezz'ora a 40-50°, agitando di frequente con 50 cc. di $\text{KMnO}_4 \text{N}_{10}$. Si aggiunsero allora 50 cc. di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{N}_{10}$ e nel liquido filtrato si titolò (per 50-60°) l'eccesso di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con $\text{KMnO}_4 \text{N}_{10}$. Si consumarono perciò di $\text{KMnO}_4 \text{N}_{10}$ cc. 26. Da cui:

Trovato	Calcolato O %
2,52	2,34

Il sale giallo in tali condizioni è invece stabile; col lungo riscaldamento a 80° in presenza di KMnO_4 e H_2SO_4 si libera però H_2SeO_3 ed allora si richiedono 2 atomi di ossigeno per l'ossidazione. Infatti:

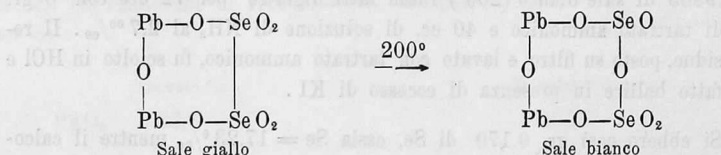
gr. 0,9035 di $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, giallo consumarono di $\text{KMnO}_4 \text{N}_{10}$ cc. 48; donde:

Trovato	Calcolato O_2 %
4,20	4,67

La differenza in meno deve ricercarsi nelle piccole quantità di sale giallo non ancora decomposto.

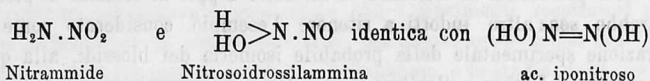
Sulla costituzione dei due isomeri.

L'insieme di tutte queste reazioni qualitative e quantitative induce a ritenere come assai probabili le seguenti formole di costituzione:

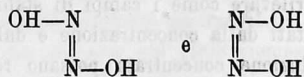


Esse spiegano assai bene l'origine dei vari prodotti di demolizione ottenuti per mezzo degli alcali caustici, dei carbonati alcalini, dell'idrogeno solforato, del permanganato.

Da esse risulta chiaramente a che cosa è dovuta l'isomeria dei due sali, e come la loro genesi sia collegata coll'asimmetria dell'acido selenioso. L'azione degli alcali caustici sul sale giallo e del permanganato sul sale bianco sono soprattutto interessanti, perchè con la 1^a resta fissata la struttura dell'aggruppamento atomico Pb_2O_3 , onde, data la presenza di solo H_2SeO_3 e le altre reazioni, si deve ammettere come assai probabile l'altro aggruppamento — $SeO_2 - SeO_2$ —. Con la 2^a resta comprovata l'avvenuta trasposizione intramolecolare di un solo atomo di ossigeno, con relativa diminuzione del grado di valenza del selenio. Se poi si consideri che Pb_2O_3 si scioglie in HCl senza sviluppo di cloro (1), al pari dell'anidride seleniosa SeO_2 , e che nel composto giallo non vi è contenuto seleniato, si comprende facilmente come le proprietà ossidanti dianzi osservate siano da attribuirsi esclusivamente alla presenza dell'acido selenioso asimmetrico. Si devono perciò ritenere i due sali studiati come un primo esempio di vera isomeria inorganica di struttura, e tanto più interessante in quanto che essi sono derivabili da due forme isomere di uno stesso acido. Esempi di questo tipo non erano finora noti in chimica inorganica, ove si prescinda dal discusso caso di isomeria fra (2)



composti che Hantzsch (3) vorrebbe considerare come stereoisomeri



Quest'ipotesi di Hantzsch è però poco probabile, come già Angeli (4) ebbe a notare, perchè la nitrammide è un derivato dell'acido nitrico e come tale i due atomi di ossigeno debbono trovarsi uniti ad uno e medesimo atomo di azoto, ed anche perchè la nitrammide con diazometano dà come prodotto principale la dimetilnitrammina $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ (5), per cui i due composti possono ritenersi quali isomeri di struttura.

Il caso qui studiato si presta poi ad un'altra interessante considerazione. Quando si fa reagire PbO_2 con soluzioni poco concentrate di H_2SeO_3 , si ottiene soprattutto l'ordinario $PbSeO_3$ accanto a poco $PbSeO_4$ e tracce

(1) Seidel, I. pr. Chem. [2], 20-200; Dammer, II, Bd. II, th. 577.

(2) Werner, N. Anschauungen auf d. Geb. der Anorg. Chem. Braunschweig (1905), pag. 176.

(3) Hantzsch, Liebig Ann. 291, 317.

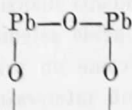
(4) Angeli, Ueber einige Sauerstoffhaltige Verbind. des Stickstoff, Ahrens Sammlung Chem. Vorträge (1908), pag. 43.

(5) Heinke, Berl. Ber. 31-1395.

di $Pb_2Se_2O_7$. Si avrebbe allora un caso analogo a quello osservato fra PbO_2 e SO_2 e quindi una nuova conferma in favore della probabile formula di struttura (1) ammessa



Quando però, il biossido reagisce con una soluzione assai concentrata di H_2SeO_3 in presenza di $NaHSeO_3$, allora da due molecole di PbO_2 si elimina un solo atomo di ossigeno, ed entra in combinazione con l' H_2SeO_3 l'aggruppamento atomico:



quale si è dedotto dalle sopradescritte reazioni. Questo comportamento fa pensare alla possibilità di esistenza di molecole doppie di biossido di piombo, e si sarebbe senz'altro indotti a ritenere l'esempio considerato come una dimostrazione sperimentale della probabile isomeria dei biossidi, alla quale già accennavano Luther e Schilow (2) nel loro interessantissimo lavoro sulla sistematica e sulla teoria dei processi coniugati di ossidazione e riduzione.

Interessa però far rilevare come i campi di stabilità delle due forme isomere vengano delimitati dalla concentrazione e dal potere riducente dell'acido, quasicchè in soluzione concentrata possano reagire soltanto molecole doppie Pb_2O_4 ed in soluzione più diluita molecole semplici PbO_2 (3).

Sono in corso di studio altre esperienze, le quali tendono ad illustrare meglio queste interessanti relazioni e ad estendere ad altri casi quanto è stato accennato nella presente Nota.

(1) Marino, Z. f. an. chem. 56 (1907), pag. 343.

(2) Zeitschr. f. phys. Chem. 46 (1903), 810.

(3) Data l'insolubilità di tutti questi composti nei solventi ordinari, non ho ancora potuto stabilire la loro grandezza molecolare, che senza dubbio chiarirebbe assai meglio le suddette reazioni.