

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sull'esistenza di un nuovo tipo di biossidi. (Reazione fra acido selenioso e biossido di manganese)* (1). Nota di L. MARINO e V. SQUINTANI, presentata dal Socio R. NASINI.

In un precedente lavoro uno di noi (2) ha studiato l'azione dell'acido solforoso sul biossido di manganese e sul biossido di piombo deducendo dai risultati sperimentali che i due biossidi sono da considerarsi come appartenenti a due tipi differenti (3). Questa conclusione è avvalorata dal fatto che essi con acido selenioso danno prodotti diversi fra loro, e per composizione e per struttura. Biossido di piombo e acido selenioso danno infatti il composto $Pb_2Se_2O_7$, mentre da biossido di manganese e acido selenioso si ottiene invece un prodotto di addizione che le esperienze finora eseguite farebbero ritenere come il corrispondente sale di biossido.

Già il Laugier (4) ebbe ad occuparsi, vari anni fa, dell'azione dell'acido selenioso sul biossido di manganese, ed ottenne dei prodotti che egli considerò quali derivati del sesquiossido. Operava però in condizioni differenti dalle nostre, giacchè per avere un prodotto completamente esente da biossido di manganese, scaldava in tubo chiuso a 140° per otto ore un equivalente di $MnO_2 \cdot 4H_2O$ seccato all'aria con sei equivalenti di anidride seleniosa sciolti in 500 gr. di acqua, ottenendo così un corpo molto più rosso di quello che si ha in vaso aperto per la temperatura ordinaria.

Come dimostrano le esperienze riportate in questa Nota il composto che si forma è selenito di biossido, e gli altri prodotti ottenuti dal Laugier proverrebbero dalla decomposizione di esso.

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

(2) Marino, Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 234 (1907).

(3) Nell'Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1908, H. Marshall riassumendo il mio lavoro trova inadeguata la ragione addotta da me per ritenere diversa la costituzione dei due biossidi e ammetterebbe come semplice spiegazione che MnO_2 formi un solfito normale $Mn(SO_3)_2$ il quale si trasforma in ditionato manganoso, mentre il biossido di piombo forma un solfito basico $PbOSO_3$ il quale si trasforma nel solfato di piombo $PbSO_4$.

Il dott. Marshall rilegga attentamente la mia Memoria e si persuaderà che non è la formazione di acido ditionico la sola ragione che induce ad ammettere la diversa costituzione per i due biossidi, ma anche la formazione intermedia del solfito di piombo, il quale si trasforma a solfato per ulteriore ossidazione. Come si può pensare alla formazione di un solfito basico $PbOSO_3$ che si trasforma in $PbSO_4$ se ho potuto separare sperimentalmente il solfito neutro $PbSO_3$ con sole tracce di $PbSO_4$?!

L. MARINO.

(4) Laugier, Bulletin de la Soc. Chim. de Paris [2] XLVII, 915 (1887).

Non può sfuggire l'importanza di questo nuovo composto stabilissimo all'aria, sia perchè i sali di biossido di manganese sono poco conosciuti (¹), sia perchè esso possiede proprietà ossidanti che possono con vantaggio trovare impiego in molte ossidazioni di composti organici, come dimostreremo in un altro lavoro.

Preparazione del selenito di biossido di Manganese.

In un palloncino di circa 200 cc. si fanno reagire gr. 25 di biossido di manganese ancora umido con 70 gr. di anidride seleniosa disciolti in circa 50 cc. di acqua. Si scalda cautamente a fuoco diretto fino alla temperatura di ebollizione, agitando finchè tutta la massa è diventata un bel rosso aranciato.

Dopo raffreddamento si lava varie volte per decantazione in modo da eliminare la massima parte di acido selenioso. Il prodotto ottenuto si fa digerire a freddo per circa un'ora con 200-250 cc. di acido nitrico diluito (7-8 %), si lava ancora due volte con altro acido e poi con acqua. Si raccoglie su filtro il sale giallo-arancio e si secca a 100°.

Il biossido impiegato era ottenuto per azione di cloruro manganoso su permanganato potassico in soluzione diluita. Perchè esso reagisca istantaneamente deve essere preparato di recente. Impiegando un biossido preparato da un anno e mantenuto sotto l'acqua, si arriva ad un prodotto che si priva assai difficilmente delle ultime quantità di biossido.

Per stabilire la composizione del sale ottenuto si dosò il selenio e il manganese.

Siccome evitando certe cautele, ad es. l'eliminazione del selenio prima della determinazione del manganese, si possono avere dei risultati erronei, diamo alcuni particolari sul modo come deve essere eseguita la determinazione. La sostanza pesata si scioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico concentrato a freddo; si diluisce subito con il doppio volume di acqua, e si aggiunge una soluzione acquosa di cloridrato d'idrazina in piccolissimo eccesso. Completata a caldo la reazione si raccoglie su filtro tarato, e seccato a 100°, il selenio deposto, si lava con acqua bollente, si secca nuovamente a 100° e si pesa.

Il metodo volumetrico (²) con permanganato in soluzione alcalina non è qui applicabile perchè il composto è insolubile in acido solforico.

Il metodo di Peirce (³) di precipitare cioè il selenio con ioduro di potassio non è consigliabile, giacchè si mette in libertà del cloro, il quale libera tale un eccesso di iodio da formare nel riscaldamento una soluzione

(¹) Dammer, Handbuch anorg. Chem. Bd. III, 267; Moissan, Traité de Chimie minérale, IV, 540.

(²) Marino, Gazzetta Chim. It. Anno XL, pag. 210 (1910).

(³) Peirce, Amer. Journal of Science (2) I (416).

solida di selenio e iodio ⁽¹⁾ che, per raffreddamento solidifica e perde difficilmente lo iodio anche in presenza di un grande eccesso di ioduro di potassio. Si hanno infatti valori oscillanti che differiscono dal calcolato di 1.21 a 13.75 %.

Il liquido filtrato nella determinazione del selenio si concentra a bagnomaria; si aggiunge acqua di bromo. Cessato lo sviluppo gassoso si scaccia l'eccesso di bromo e si precipita nel solito modo con carbonato ammonico il Manganese.

Si ebbero così i seguenti valori:

- I. Gr. 0.7870 di sostanza dettero di Se gr. 0.4021 e di Mn_2O_4 gr. 0.1991 e di $MnSO_4$ gr. 0.3876.
 II. Gr. 0.7397 di sostanza dettero di Se gr. 0.3754 e di Mn_2O_4 gr. 0.1856.
 III. Gr. 0.8176 di sostanza dettero di Se gr. 0.4190.
 IV. Gr. 0.9841 di sostanza dettero di Se gr. 0.5032 e di Mn_2O_4 e gr. 0.2438.
 da cui si ha:

Calcolato per $MnSe_2O_6$		Trovato			
		I	II	III	IV
Mn =	55.00 17.78	17.93	18.07	—	17.84
Se ₂ =	158.40 51.20	51.09	50.75	51.24	51.13
O ₆ =	96.00 31.02				
	<u>309.40</u> <u>100.00</u>				

Il composto analizzato è una polvere cristallina di colore giallo aranciato, praticamente insolubile in acqua; in acido nitrico e solforico diluiti. Nell'acido cloridrico concentrato e diluito si scioglie sviluppando cloro.

Dalle soluzioni di ioduro di potassio acide per acido acetico libera istantaneamente iodio.

Coi carbonati e con gli idrati alcalini libera biossido di manganese.

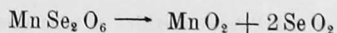
Con una soluzione di acido ossalico svolge quantitativamente anidride carbonica.

Ossida i sali mercuriosi a mercurici, i sali rameosi a ramici, il ferrocianuro di potassio a ferricianuro, l'acido arsenioso ad acido arsenico.

Per comprendere il modo di reagire del nuovo composto è interessante conoscere qual'è l'

Azione degli alcali caustici sul sale $MnSe_2O_6$.

Essi, aggiunti in piccolo eccesso, decompongono quantitativamente il composto secondo lo schema.



(¹) Pellini, Gazz. Chim. Ital. 1908.

difatti:

Gr. 0.1985 di sostanza dettero di SeO_2 gr. 0.1423 da cui

Calcolato per %	Trovato
SeO_2 71.90	71.68

Il residuo è costituito da biossido di manganese, svolge cloro che titolato iodometricamente richiede di $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_3$ $\text{N}/_{10}$ cc. 12,6 corrispondenti a gr. 0.05481 di MnO_2 (calc. gr. 0.056).

Secondo questa decomposizione il composto sarebbe dunque da considerarsi come selenito di biossido. Siccome non era da escludersi *a priori* la formazione di un acido del selenio corrispondente all'acido ditionico, così abbiamo tentato di mettere in evidenza l'eventuale formazione di questo nuovo acido. I tentativi riuscirono infruttuosi, perchè anche tentando di eterificare il composto con solfato di metile, intervengono fenomeni di ossidazione a complicare l'andamento della reazione. Oltre all'etere metilico ⁽¹⁾ (riconoscibile al grato odore etereo, alla solubilità in acqua, alla solubilità in acido solforico, dal quale si sviluppa per aggiunta di acqua, alla formazione di un liquido incolore per forte raffreddamento) si ottiene un liquido denso, oleoso con odore pungente che ricorda l'aldeide formica insieme ad una massa cristallina avidissima di acqua, formata in prevalenza da acido selenioso. Vi è però presente una sostanza che per tracce di umidità si decompone dando selenio rosso, e che per le grandissime difficoltà incontrate nella purificazione non ci è stato ancora possibile di identificare in modo sicuro.

Caratteristica è anche la

Decomposizione del sale MnSe_2O_6 col calore.

Scaldando il selenito alla temperatura di circa 400° per la pressione atmosferica quasi tutto il selenio si separa sotto forma di anidride seleniosa, e il manganese rimane sotto forma di Mn_3O_4 . Infatti:

Gr. 1.000 di sostanza dettero di Se (dall'anidride seleniosa sublimata) gr. 0.4752 da cui si ha:

Calcolato per %	Trovato
Se 51.20	47.52

La differenza in meno è da ascrivere alle piccole quantità di selenio che rimangono costantemente combinate nel residuo.

La decomposizione avviene però in due fasi, le quali restano sperimentalmente comprovate nella maniera seguente: La sostanza, posta in un pic-

⁽¹⁾ Data la facilità con cui l'alcool metilico si trasforma in etere in presenza del nostro composto, sono in corso diverse esperienze sulla sua influenza catalitica potendosi vantaggiosamente impiegare il selenito di biossido per la preparazione di grandi quantità di eteri dai differenti alcool.

colo palloncino dal collo molto lungo, a cui è saldato un tubo di vetro allo scopo di collegarlo eventualmente con una pompa a mercurio, si riscalda a una determinata temperatura mediante una piccola stufa formata da terra refrattaria ed amianto.

A traverso il tappo del palloncino passa un tubetto di quarzo entro cui sta una coppia termoelettrica platino-platino-rodio per la misura della temperatura. Dopo alcune ore di riscaldamento sulle parti più fredde del palloncino si depono l'anidride seleniosa che si produce nella scissione. La massa da rossa diviene bianca per seleniato manganoso mentre si sviluppa ossigeno.

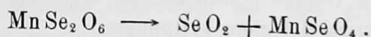
Nella prima fase della reazione si ebbe infatti:

- I. Gr. 0.9944 di sostanza dettero di SeO_2 (dall'anidride seleniosa sublimata) gr. 0.226 corrispondenti a gr. 0.1609 di selenio.
- II. Gr. 0.9944 di sostanza dettero di SeO_2 (dai composti di selenio ottenuti lisciviando con acqua il residuo) gr. 0.2348 corrispondenti a gr. 0.1690 di selenio.

Si calcola così:

	Calcolato per %	Trovato
Se (da SeO_2)	25.59	16.19
Se (da SeO_3)	25.59	16.99

I valori mostrano così che la decomposizione può esprimersi col seguente schema:



La differenza in meno per l'acido selenioso è anche qui dovuta a piccole quantità di selenio fissate nel residuo in seguito a reazione secondaria.

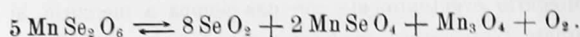
Continuando più a lungo il riscaldamento o innalzando la temperatura anche il seleniato manganoso si decompone, ma rimane sempre del selenio combinato al manganese residuo in una forma da precisarsi con altre esperienze. Facciamo però notare che è piccola la quantità di seleniato che rimane. Difatti nella seconda fase:

- I. Gr. 0.9972 di sostanza dettero di SeO_2 da SeO_2 sublimato gr. 0.4537 corrispondenti a gr. 0.3231 di selenio e gr. 0.0162 di selenio (da acido selenico) da cui

	Calcolato per %	Trovato
Se	51.20	32.41

Facendo il vuoto nell'apparecchio con una pompa a mercurio allo scopo di misurare la quantità di ossigeno che si sviluppa abbiamo stabilito che

la sostanza si decompone in queste condizioni secondo l'equazione:



Infatti:

- Gr. 1.000 di sostanza dettero di ossigeno cc. 13 a 0° e 760^{mm}.
 Gr. 1.000 di sostanza dettero di selenio ottenuto dall'acido selenioso gr. 0.4661.
 Gr. 1.000 di sostanza dettero di selenio ottenuto da acido selenioso e acido selenico gr. 0.4682.
 Gr. 1.000 di sostanza dettero di $\text{Mn}_3 \text{ O}_4$ gr. 0.2854.
 da cui si ha:

	Calcolato per %	Trovato
O	2.00	1.856
Se (da Se O_2)	40.95	46.61
Se ($\text{Se O}_2 + \text{Se O}_3$)	51.20	46.82
$\text{Mn}_3 \text{ O}_4$	14.80	28.54

I valori più alti ottenuti per l'acido selenioso provano che interviene anche la decomposizione del seleniato manganoso con formazione di anidride seleniosa e ossido misto. Se si calcola, infatti, la quantità di ossido misto che corrisponde al seleniato manganoso e secondo la suddetta equazione si trova esser 9.80 %, per cui si ottiene in definitiva 24.60 di $\text{Mn}_3 \text{ O}_4$ che differisce dal residuo trovato 28.54 della quantità corrispondente al selenio fissato dal residuo.

Che realmente il residuo è formato da $\text{Mn}_3 \text{ O}_4$ lo si deduce dalla determinazione iodometrica del cloro sviluppato.

Infatti:

- Gr. 1.000 di sostanza dettero di residuo gr. 0.2854.

Questo può spostare tanto iodio da richiedere cc. 26.3 di iposolfito $\text{N}/_{10}$ a cui corrisponde gr. 0.0789 di cloro. Se tutto il residuo fosse dato da $\text{Mn}_3 \text{ O}_4$ si otterrebbe di cloro gr. 0.088. La piccola differenza è dovuta alla presenza del selenio.

Da tutte le esperienze eseguite risulta dunque che il composto $\text{Mn Se}_2 \text{ O}_6$ è da considerarsi come selenito di biossido di manganese. Per definirne la costituzione è necessario indagare prima se esso debba considerarsi come derivato dell'acido selenioso asimmetrico.

Qualunque possa essere però la sua struttura ci sembra interessante far rilevare che anche con l'acido selenioso, come con l'acido solforoso, biossido di manganese e biossido di piombo reagiscono differentemente, ciò che comprova sempre più l'ipotesi ammessa da uno di noi ⁽¹⁾ che essi abbiano una diversa costituzione.

⁽¹⁾ Marino, Zeitschr. f. Anorg. Chem. 56, 234 (1907).