
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, MARIO ELLI

Sintesi idrotermali di tellururi da tellurio e da ossidi di metalli o metalloidi. Nota II

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 241–244.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_241_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

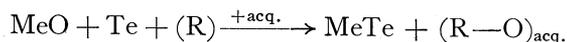
Chimica minerale. — *Sintesi idrotermali di tellururi da tellurio e da ossidi di metalli o metalloidi* (*). Nota II di LIVIO CAMBI e MARIO ELLI, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

SUMMARY. — The processes of hydrothermal synthesis, which have been described in the first paper of this series, have been extended to metal and non-metal tellurides, prepared from mixtures of oxides and tellurium powder. The already studied reaction for selenides, consisting of a concurrent action of sulphur and base, quantitatively leading to metal or non-metal telluride and to alkali sulphate, have been particularly applied.

Complex tellurides as AgInTe_2 and CuInTe_2 were also obtained. The same process may be realized when sulphur is replaced by organic reducing agents such as alkali formates.

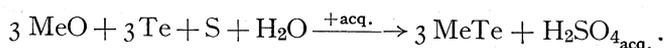
I. PROCESSI DI SINTESI. — La Nota I ⁽¹⁾ riguardava l'estensione dai solfuri ai seleniuri, dei processi da noi individuati, che diciamo idrotermali ⁽²⁾; la presente riguarda il proseguimento delle nostre ricerche nel campo dei tellururi.

Le nostre sintesi dei tellururi sono affatto analoghe a quelle dei seleniuri ⁽³⁾; si attuano cioè nelle stesse condizioni, in autoclave, in presenza di vapore acqueo da 10 a 150 atm e da 180° a 343° C, a seconda dei casi, agendo su miscele di tellurio in polvere e di ossidi di metalli o di metalloidi, in presenza di un riducente adeguato. Il processo rientra nel tipo generale ⁽⁴⁾:



Il riducente più saliente è il solfo, non mai considerato prima delle nostre esperienze.

Il solfo, sotto l'azione del vapor d'acqua, si ossida ad acido solforico, secondo lo schema ideale:



In presenza di una base l'acido solforico genera solfato, come già verificammo per i solfuri e i seleniuri. Abbiamo usato in genere ossido di magnesio

(*) Ricerche eseguite presso il Laboratorio del « Consorzio L. Cambi » per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzioni del C.N.R.

(**) Nella seduta del 12 novembre 1966.

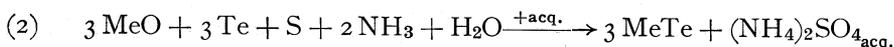
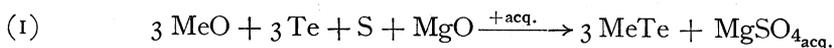
(1) « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), XL, 553 (1966).

(2) Per le nostre ricerche in merito, rimandiamo alla letteratura riportata nella Nota I sopra citata.

(3) Le sintesi dei tellururi rientrano nella Domanda di Brevetto Italiano, depositata da L. Cambi il 29 marzo 1966, n° 16131.

(4) Con MeO indichiamo un ossido di metallo bivalente generico; il processo, come gli analoghi illustrati in precedenza, si attua in generale con ossidi di metalli o di metalloidi di diversa valenza; con R indichiamo un riduttore in generale.

oppure ammoniacca:



In luogo del solfo, con risultati analoghi, impiegammo anche in questo caso composti ossigenati inferiori del solfo, ad esempio iposolfiti alcalini. Tra i riducenti organici usammo soprattutto il formiato di sodio:



Verificammo l'analogo processo con l'ossalato sodico.

Abbiamo ottenuto in tutti i casi studiati, tellururi ad alta purezza e nettamente definiti dal lato cristallografico.

TABELLA I.

COMPOSIZIONE	Minerale	Sistema	Gruppo spaziale	Tipo di struttura
Ag ₂ Te	Hessite	Monoclino	C _{2h} ⁵ - P _{21/n}	—
PbTe	Altaite	Cubico	O _h ⁵ - Fm _{3m}	B1 - cloruro di sodio
HgTe	Coloradoite	Cubico	T _d ² - F _{43m}	B3 - sfalerite
ZnTe(*)	—	Cubico	T _d ² - F _{43m}	B3 - sfalerite
CdTe(*)	—	Cubico	T _d ² - F _{43m}	B3 - sfalerite
Bi ₂ Te ₃	Tellurobismutite	Esagonale	D _{3d} ⁵ - R _{3m}	C33 - tetradimite: Bi ₂ Te ₂ S
Sb ₂ Te ₃ (*)	—	Esagonale	D _{3d} ⁵ - R _{3m}	C33 - tetradimite: Bi ₂ Te ₂ S
NiTe ₂	Melonite	Esagonale	D _{3d} ³ - P _{3m1}	C6 - ioduro di cadmio
CoTe(*)	—	Esagonale	D _{6h} ⁴ - P _{63/mmc}	B8 - niccolite: NiAs
CoTe ₂ (*)	—	Ortorombico	D _{2h} ¹² - Pnnm	C18 - marcasite: FeS ₂
AgInTe ₂ (*)	—	Tetragonale	D _{2d} ¹² - I _{42d}	E11 - calcopirite: CuFeS ₂
CuInTe ₂ (*)	—	Tetragonale	D _{2d} ¹² - I _{42d}	E11 - calcopirite: CuFeS ₂

(*) Tellururi non noti in natura.

2. PREPARAZIONE. - Abbiamo impiegato gli stessi apparecchi da noi già descritti⁽⁵⁾. Le sintesi vennero attuate con solfo o con formiato sodico, che recano agli stessi prodotti; con il formiato verificammo maggiore velocità del processo.

I prodotti vennero tutti analizzati; per alcuni procedemmo alla fusione in atmosfera inerte, ed all'analisi termica, per il confronto con i risultati delle

(5) « La Chimica e l'Industria », 47, 136 (1965).

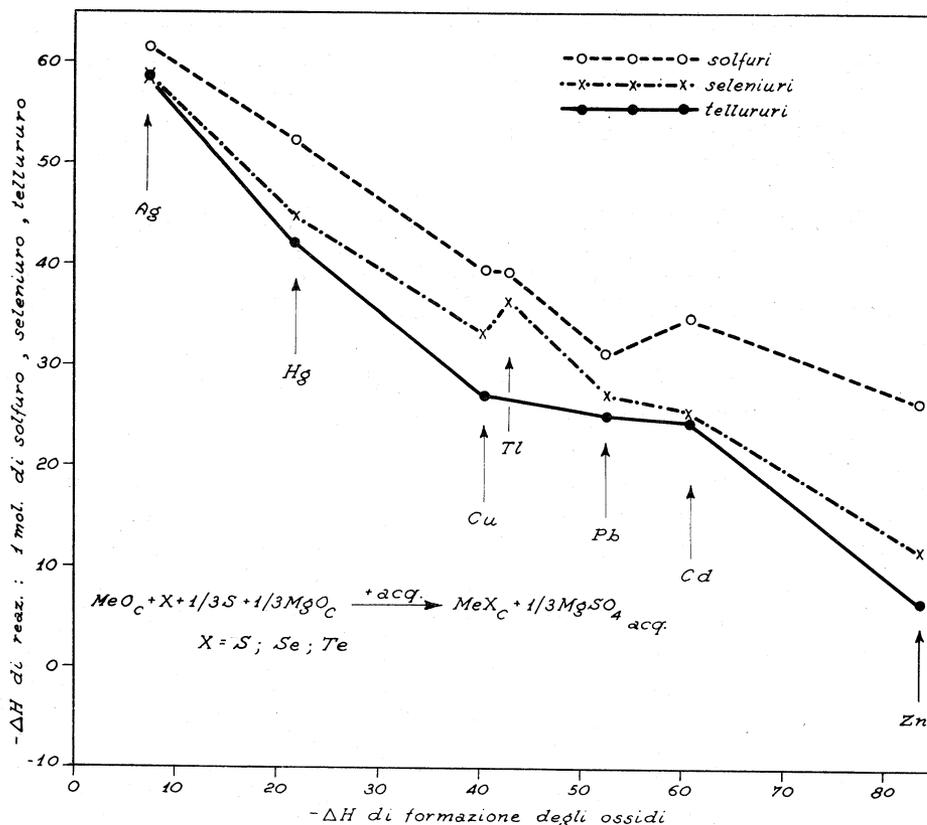


Fig. 1.

analisi termiche relative ai sistemi binari corrispondenti, indagati per fusione dagli Autori che ci hanno preceduto.

Nel campo del nostro processo abbiamo riscontrato finora alcune deviazioni: dagli ossidi di rame non ottenemmo un tellururo puro, ma miscele contenenti oltre a Te e Cu_2O , i due tellururi di rame *rickardite*, $Cu_{4-x}Te_2$ (tetragonale) e *weissite*, $Cu_{2-x}Te$ (pseudocubico); inoltre, dall'ossido di nichel è risultato il solo $NiTe_2$, corrispondente al minerale *melonite*, ma non osservammo finora $NiTe$; per contro con l'ossido di cobalto avemmo sia $CoTe$ che $CoTe_2$, entrambi non riscontrati finora in natura.

Infine abbiamo avviato le ricerche sui tellururi complessi; risultarono puri i derivati dell'indio: $Ag_2Te \cdot In_2Te_3$; $Cu_2Te \cdot In_2Te_3$, tetragonali, dello stesso gruppo spaziale ($D_{2d}^{12} - I_{42d}$) della calcopirite, anche questi non noti in natura ma ottenuti da H. Hahn e coll. per via termica (6).

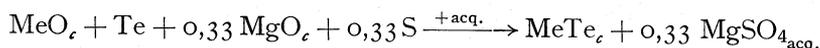
I prodotti che presentiamo sono stati tutti controllati mediante esame diffrattometrico a raggi X.

La Tabella I reca l'elenco dei tellururi da noi finora ottenuti allo stato puro, definito.

(6) «Zeit. anorg. allg. Chemie», 271, 153 (1953).

3. LA TONALITÀ TERMICA DELLE SINTESI IDROTERMALI DEI TELLURURI. - Abbiamo calcolato la tonalità termica delle nostre sintesi, analogamente a quanto già riferito per i seleniuri nella Nota I: valgono anche in questo caso le riserve già da noi espresse per i seleniuri stessi.

Il diagramma I riguarda la tonalità termica del processo:



Il calcolo venne effettuato impiegando i calori di formazione, a pressione e temperatura ambiente, dei tellururi e degli ossidi cristallini, e del solfato di magnesio acquoso, desunti dalle *Landolt-Börnstein Tabellen* (6° ed., 2° vol., 4^a parte), da *Thermochimie en Metallurgie* di Kubaschewski ed Evans, e dai *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* del National Bureau of Standard.

Nel diagramma riportiamo per confronto le tonalità termiche dello stesso processo per i solfuri e i seleniuri. È logico il decorso dei dati per i tellururi, decrescenti nella serie S, Se, Te: il tellurio è l'elemento a più spiccato carattere metallico.

L'argomento termodinamico è oggetto, come già avvertito, di nostre ulteriori ricerche.