

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *I tellururi d'argento* (1). Nota di G. PELLINI e E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In questa Nota noi esponiamo i primi risultati di uno studio sui tellururi semplici e doppi di argento e d'oro che abbiamo in corso. Lo scopo di tali ricerche non è solo quello di definire dal punto di vista chimico il comportamento alla fusione dei tre elementi Te, Ag, Au, quando si assoggettano all'azione del calore combinati, in rapporti variabili, a due a due (Te-Ag; Te Au), oppure in miscela ternaria, ma anche ed in particolar modo queste ricerche hanno lo scopo di chiarire possibilmente la costituzione dei numerosi minerali, che dopo quelli dell'oro nativo, costituiscono i principali giacimenti naturali dell'oro.

Sono noti infatti i minerali: Hessite Ag_2Te ; Calaverite $AuTe_2$, specie rara che frequentemente contiene argento; i minerali Silvanite e Krennerite che i naturalisti raggruppano nel tipo $(Au, Ag)Te_2$ e le Petziti che corrispondono al tipo $(Au, Ag)_2Te$. La composizione chimica di questi minerali non è tuttavia così semplice, ed è perciò che noi abbiamo creduto di poter contribuire alla esatta conoscenza della loro costituzione, facendo l'analisi termica del sistema ternario Te, Ag, Au, nella supposizione che la natura abbia scelto nella formazione di questi minerali una delle vie più comuni, la via termica.

Usando della nota rappresentazione triangolare per il sistema Te-Ag-Au, occorre nel caso nostro conoscere dapprima i diagrammi di equilibrio dei due sistemi binari Te-Ag e Te-Au.

Questi due sistemi erano già stati studiati dal Pélabon (2): ma sia perchè il Pélabon si è limitato a rendere noti soltanto i dati più caratteristici dei sistemi, sia per poter avere dei valori più confrontabili con le nostre ulteriori ricerche, abbiamo voluto, secondo il costume, studiarli di nuovo.

IL SISTEMA BINARIO Te-Ag.

Il Pélabon afferma che la curva di fusibilità delle miscele di argento e tellurio può essere costruita completamente. A partire dal punto di fusione

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) C. R. 143, 295 (1906).

del tellurio (452°) la temperatura di solidificazione si abbasserebbe regolarmente fino a 345° dove si avrebbe un primo punto eutectico; poi la temperatura crescerebbe rapidamente fino a 955°, punto di fusione del tellururo d'argento Ag_2Te . Di poi la linea di fusibilità terminerebbe per due tratti pressochè rettilinei che si tagliano in un punto corrispondente a un secondo eutectico che fonde verso 825°. Sono questi gli unici dati forniti dal Pélabon, da cui si desume l'esistenza di un solo composto. Tuttavia egli avrà probabilmente eseguito diverse esperienze, per poter dare la rappresentazione grafica che risulta dalla figura annessa alla sua pubblicazione. Da essa si può calcolare approssimativamente la concentrazione dei due eutectici. Quello a 345° corrisponde a 33 % in peso Ag, cioè 36,7 atomi % Ag; quello a 825° corrisponde a 77 % in peso d'argento, cioè 80 atomi % Ag.

Le nostre determinazioni dimostrano che i dati del Pélabon erano forse troppo scarsi per poter cogliere tutte le caratteristiche del sistema, perchè oltre al composto Ag_2Te , se ne ha un altro della composizione verosimile AgTe che a temperatura più bassa subisce una trasformazione: di più la concentrazione degli eutectici è diversa da quella di Pélabon specie per quello $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Te}$, e così pure è diversa (circa 47°) la temperatura corrispondente a quest'ultimo eutectico.

Facciamo osservare che il Puschin ⁽¹⁾ determinando le differenze di potenziale delle pile a concentrazione $\text{Ag} | \frac{1}{7} \text{ norm. AgNO}_3 | \text{AgTe}_x$ conferma l'esistenza del composto Ag_2Te .

Per via umida il composto si prepara facendo reagire la soluzione di tellururo di sodio con quella di acetato d'argento ⁽²⁾, oppure la soluzione di nitrato d'argento col tellurio metallico, o la soluzione ammoniacale di cloruro d'argento col tellurio metallico ⁽³⁾.

Le esperienze vennero eseguite nel solido modo, servendoci di un termoelemento Pt-PtRd, e di un galvanometro di Siemens e Halske.

Le leghe vennero protette dall'ossidazione mediante un'atmosfera di azoto. Le leghe fondenti ad alta temperatura vennero studiate in provette di porcellana riscaldate in un forno elettrico a resistenza di Heraeus, leggendo la temperatura ogni 5".

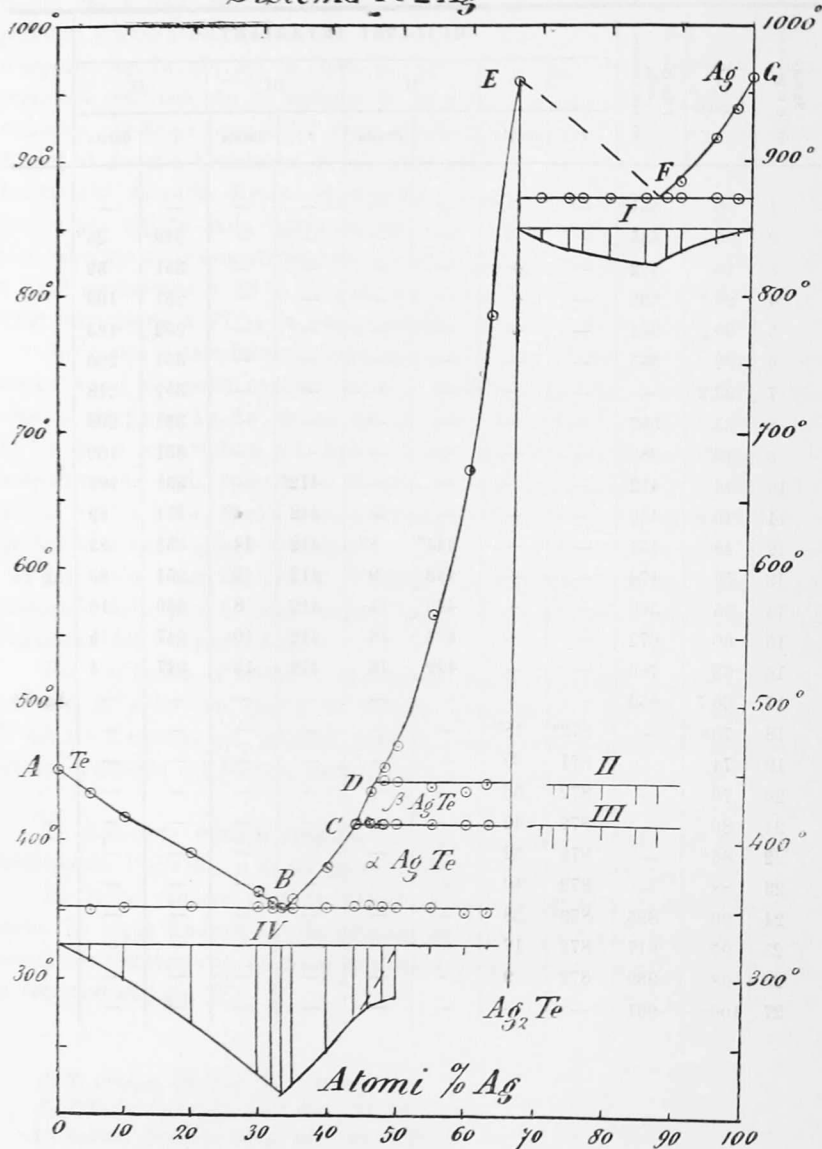
⁽¹⁾ Z. anorgan. Chemie, 56, 1 (1907).

⁽²⁾ Tibbals, Jour. am. chem. Soc., 31, 902 (1909).

⁽³⁾ Lenher, Chemical News, 101, 123 (1910).

Numero delle esperienze	Atomi % Argento	Principio della cristallizzazione	EQUILIBRI INVARIANTI							
			I		II		III		IV	
			t	durata	t	durata	t	durata	t	durata
1	0	451°	—	—	—	—	—	—	—	—
2	5	435	—	—	—	—	—	—	349°	23''
3	10	422	—	—	—	—	—	—	351	52
4	20	392	—	—	—	—	—	—	351	109
5	30	364	—	—	—	—	—	—	352	185
6	32	355	—	—	—	—	—	—	351	200
7	33,3	—	—	—	—	—	—	—	351	218
8	35	357	—	—	—	—	—	—	351	209
9	40	380	—	—	—	—	—	—	351	160
10	44	412	—	—	—	—	412°	—	351	105
11	46	436	—	—	—	—	412	4''	351	89
12	48	454	—	—	444°	8''	412	14	351	85
13	50	470	—	—	443	9	412	13	351	80
14	55	566	—	—	440	11	412	8	350	16
15	60	672	—	—	436	14	412	10	347	15
16	63	786	—	—	442	13	412	13	347	4
17	66,7	959	—	—	—	—	—	—	—	Ag ₂ Te
18	70	—	872°	18''	—	—	—	—	—	—
19	74	—	871	30	—	—	—	—	—	—
20	76	—	872	36	—	—	—	—	—	—
21	80	—	872	42	—	—	—	—	—	—
22	85	—	872	52	—	—	—	—	—	—
23	88	—	872	40	—	—	—	—	—	—
24	90	885	872	33	—	—	—	—	—	—
25	95	917	873	17	—	—	—	—	—	—
26	98	939	872	9	—	—	—	—	—	—
27	100	961	—	—	—	—	—	—	—	—

Sistema Te - Ag



Dal punto di fusione A del tellurio (451°) la curva di cristallizzazione discende fino a 351° in un punto eutectico B della concentrazione di 33,3 atomi % Ag, poi sale rapidamente fino a E (959°) punto di fusione del composto Ag₂Te. La curva ascendente presenta però nettamente due gomiti,

l'uno D alla temperatura di circa 444°, l'altro C a 412°. A queste due temperature corrispondono due equilibri invariati.

Ciò è messo in evidenza dalla forma delle curve di raffreddamento delle leghe delle concentrazioni limiti 44-66,7 atomi % Ag. E precisamente le curve di raffreddamento delle concentrazioni 44-47 presentano un primo rallentamento e due arresti, il primo a 412°, il secondo alla temperatura eutectica 351°: le curve di raffreddamento delle concentrazioni 47-66,7 presentano un primo rallentamento e tre arresti a 444°, 412° e 351°. Gli arresti a 444° e 412° avvengono generalmente con soprafusione in ispecie per quelli a 444°: infatti questa temperatura non è raggiunta esattamente che in un solo caso.

Costante per quanto alle volte con soprafusione è la temperatura di 412°. Gli arresti corrispondenti sono sempre troppo piccoli perchè si possano valutare esattamente le loro grandezze relative. Perciò da essi non si possono dedurre dati sicuri sulla natura delle reazioni che avvengono a 444° e 412°.

Non è ora facile il decidere la natura delle due fasi solide a cui corrispondono i due punti ora detti. La prima supposizione che potrebbe farsi è che si tratti di due successive modificazioni polimorfiche del tellururo Ag_2Te : tale supposizione deve però essere tosto abbandonata perchè gli arresti relativi dovrebbero in tal caso avere un massimo alla concentrazione Ag_2Te e proseguire anche oltre: mentre, come si dirà in seguito, ciò non accade.

Non resta quindi altra ipotesi possibile che quella che si tratti di un nuovo composto, con massimo coperto. La composizione di esso non può, per quanto fu detto sopra, essere rigorosamente determinata dalle durate degli arresti a 444°. Nemmeno può essere sicuramente dedotta, come in genere si fa, dal punto dove terminano gli arresti eutectici a 351°, come diremo subito. Noi crediamo però che si possa con grande verosimiglianza ritenere trattarsi del composto AgTe il quale si forma a 444° e subisce una trasformazione a 412°.

Una difficoltà nascerebbe dal prolungarsi degli arresti eutectici a 351° al di là della conc. 50 atomi % Ag. Infatti tali durate dopo aver raggiunto il massimo in corrispondenza dell'eutectico B, diminuiscono sensibilmente dapprima e poi rallentano verso le conc. 50 atomi % Ag. Sorpassata questa concentrazione diminuiscono bruscamente e si mantengono piccolissime fino a 63 atomi % Ag, dove un arresto eutectico è appena osservabile.

Senonchè il caso nostro è perfettamente preveduto dalla teoria e fu trattato dal Tammann e dal Ruer⁽¹⁾, e trova poi un esempio pratico nelle ricerche sperimentali di R. Sahmen⁽²⁾ sulle leghe di rame e cadmio.

(1) Ruer, *Metallographie in elementarer Darstellung*, 1907, pag. 126.

(2) R. Sahmen, *Zeit. anorg. Chemie*, 49, 301 (1906).

Le durate eutectiche a 351° dovrebbero teoricamente finire alla conc. di 50 atomi % Ag. Soltanto che la reazione di formazione del composto AgTe a 444° non corrisponde ad un caso di equilibrio completo, perciò le durate eutectiche si prolungano oltre la conc. del composto AgTe e di conseguenza le durate rappresentanti i calori di formazione del composto espresse graficamente, danno luogo a un diagramma supplementare II senza un massimo netto. Si deduce quindi dalle considerazioni su esposte, la formazione di un composto AgTe con massimo coperto. Lungo la curva ED si compie la cristallizzazione di Ag_2Te che a 444° reagisce con la massa fusa per formare il composto AgTe.

Più difficile risulta l'interpretazione degli arresti termometrici a 412° . Il loro diagramma III non presenta, come nel caso precedente, nessun massimo netto, sebbene verso la conc. di 50 atomi % Ag vi siano due valori elevati, ed ai lati due valori più bassi. Bisogna considerare tanto l'ipotesi della formazione di un nuovo composto, quanto quella di una trasformazione del composto AgTe. Questa seconda supposizione appare tuttavia la più probabile.

Il nuovo composto per corrispondere ad una altra formola possibile dovrebbe essere p. es. Ag_3Te_2 con 60 atomi % Ag. Ora a questa concentrazione non si ha una durata massima di formazione, come dovrebbe essere anche perchè l'arresto corrispondente a 351° è piccolissimo. Si tratta dunque verosimilmente di una trasformazione del composto AgTe, il quale esiste in due modificazioni: l'una β AgTe che cristallizza lungo la curva DC, l'altra α AgTe che cristallizza lungo la curva CB.

Il composto Ag_2Te presenta un punto di massimo assai netto. La curva di raffreddamento corrispondente osservata fino a bassa temperatura non presenta che il solo arresto a 959° . Ciò esclude che gli arresti a 444° e 412° possano attribuirsi a trasformazioni polimorfe del composto Ag_2Te .

La formola Ag_2Te corrisponde al minerale Hessite che cristallizza nella forma cubica. Si è creduto di rinvenire dei cristalli naturali incompleti corrispondenti a una modificazione rombica del tellururo d'argento. Il Groth⁽¹⁾ pone però in dubbio la reale esistenza di tale modificazione. L'analisi termica non riscontra, entro i limiti dell'esperienza, la supposta modificazione dell'Hessite.

A partire dalla concentrazione del composto Ag_2Te fino all'argento puro non si osserva altro che un punto eutectico alla conc. di circa 86-87 atomi % Ag, che cristallizza a 872° . Però le leghe delle conc. 66,7-87 atomi % Ag presentano un'anomalia; non è stato possibile osservare nessun inizio di cristallizzazione, operando nelle condizioni sperimentali più diverse, cioè agitando la massa o lasciandola in riposo, raffreddando lentamente o rapidamente, operando infine su una massa variabile da circa gr. 15 a gr. 40.

(¹) Groth, Chemische Kristallographie, I Teil, 136.

Invece dalla conc. 88 a 100 atomi di Ag si osserva distintamente l'inizio della cristallizzazione. La temperatura eutectica è sempre la stessa fra 66,7-100 atomi Ag, e le durate eutectiche sono regolari. Ciò esclude che la mancanza di cristallizzazione iniziale possa dipendere da qualche fenomeno diverso da quello di un solo eutectico $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}$. Una spiegazione plausibile si potrebbe trovare invece nel comportamento del composto Ag_2Te nell'atto della sua formazione. Il calore di formazione è stato trovato, con l'analisi termica, assai piccolo. Nulla di più naturale che diminuendo la concentrazione del composto col regolare crescere della concentrazione in argento, il calore sviluppato all'inizio della cristallizzazione e dovuto al composto, sia tanto piccolo da non essere osservabile col termoelemento. Noi abbiamo perciò soltanto tratteggiato quel ramo di curva che scende da E fino a F.

RISULTATI.

L'argento e il tellurio formano, nelle condizioni sperimentali, due composti Ag_2Te e Ag_3Te . Il primo non era noto finora.

Il composto Ag_2Te si forma a 444° , è decomponibile a temperatura più elevata, e verosimilmente subisce una trasformazione polimorfa a 412° . Esiste quindi come $\alpha \text{Ag}_2\text{Te}$ e $\beta \text{Ag}_2\text{Te}$.

Il composto Ag_3Te fonde senza decomposizione a 959° , cioè a una temperatura di due gradi più bassa dell'argento puro: corrisponde nella composizione al minerale Hessite.

L'analisi termica non svela la supposta modificazione polimorfa dell'Hessite.

Nel diagramma si rinvencono due punti eutectici: il primo a 33,3 atomi % Ag che cristallizza a 351° ; il secondo a 86-87 atomi % Ag che cristallizza a 872° .

Le leghe hanno aspetto metallico cristallino: grigie quelle ricche in tellurio, biancastre quelle ricche in argento. La fragilità va diminuendo dal tellurio all'argento. Il composto Ag_2Te è grigio cristallino a struttura raggiata, fragile.

Il diagramma di equilibrio del sistema Ag-Te da noi determinato, pur coincidendo in vari punti con quello dato da Pélabon e non diversificando molto nella forma generale da esso, ne differisce però notevolmente in alcuni punti, segnatamente in ciò che si riferisce ai punti 444° e 412° da lui non osservati.