

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



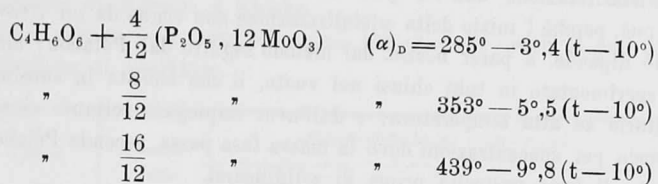
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

si sono avuti per l'azione dell'acido tartrico sul fosfomolibdico (prodotto di Kahlbaum: la soluzione fu polarizzata appena preparata), di cui riportiamo qui una serie di misure.



Studi in questa direzione proseguono nel nostro laboratorio.

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

In continuazione alle ricerche iniziate in una Nota pubblicata su questi Rendic., vol. XIX, 2° sem., pag. 415, abbiamo ripetuto lo studio del comportamento alla fusione dei due elementi tellurio e oro, studio che venne già eseguito da K. Rose ⁽²⁾ e dal Pélabon ⁽³⁾.

La ripetizione di tale ricerca era per noi necessaria, perchè dovendo studiare il sistema ternario Te, Ag, Au, occorreva, per avere dati esattamente confrontabili, conoscere l'andamento dei sistemi binari con lo stesso materiale e metodo di esperienza da noi impiegato.

Le due ricerche di Rose e Pélabon conducono allo stesso risultato: cioè fra oro e tellurio si forma un solo composto AuTe₂. I dati principali trovati dai due autori sono riportati nella seguente tabella:

	ROSE		PÉLABON	
	t	atomi % Au	t	atomi % Au
Te	440°	—	452°	—
Te + AuTe ₂ (eutectico) . . .	397	14.3	415 (405)	11.3
AuTe ₂	452	33.3	472	33.3
Au + AuTe ₂ (eutectico) . . .	432	50	452	45.1
Au	1064	100	1065	100

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

⁽²⁾ K. Rose, *The alloys of Gold and Tellurium*. Trans. Inst. Min. Metall. Brit. 17, pag. 285 (1907-1908). L'indicazione di questa Nota di K. Rose noi l'abbiamo rinvenuta in uno studio sui tellururi di V. Lenher (Chem. News. 101, 149 (1910)); mentre che non è riportata, nè sui C. B. di Berlino, nè sui Bulletin della S. ch. di Parigi, nè sul J. ch. Soc. (Abstract) di Londra.

⁽³⁾ C. R. 148, 1176 (1909).

Oltre le differenze che si osservano nella tabella, i due autori non si accordano in questo: che mentre K. Rose può tracciare la curva dello inizio della cristallizzazione dall'oro puro all'eutectico $Au + AuTe_2$, il Pélabon non lo può, perchè l'inizio della cristallizzazione non venne da lui riscontrato.

Ciò dipende, a parer nostro, dal metodo seguito dal Pélabon: cioè dall'aver sperimentato in tubi chiusi nel vuoto, il che facilita la sublimazione del tellurio ad alta temperatura; e dall'aver impiegato soltanto circa gr. 5 di miscela per concentrazioni dove la massa fusa passa, secondo Pélabon, per uno stato di forte pastosità prima di solidificarsi.

K. Rose osserva che le leghe dal tellurio fino all'eutectico $Te + AuTe_2$ presentano marcatissimo il fenomeno della sopraffusione.

Tanto il Rose che il Pélabon non riportano le durate di cristallizzazione eutectiche.

Le nostre esperienze ci permettono di tracciare un diagramma completo. Esso conferma nel suo complesso i risultati di K. Rose, pur differendone in alcuni punti per ciò che riguarda le temperature e le concentrazioni eutectiche.

IL SISTEMA Au-Te.

Le esperienze vennero eseguite in due differenti modi: per le leghe ricche in tellurio, da 100 a 40 atomi Te, si fondeva insieme i due elementi: invece per le leghe ricche in oro, da 100 a 60 atomi Au, si fondeva prima l'oro, e poi si aggiungeva il tellurio in piccoli pezzi: in tal modo si evitava la sublimazione del tellurio: di poi la stessa lega poteva fondersi di nuovo senza che si alterasse la sua concentrazione.

Per le leghe a forte concentrazione in oro si impiegarono fino a gr. 50 di miscela per poter ottenere delle curve di raffreddamento complete: essendo che le leghe delle conc. 50-65 atomi % Au offrono delle difficoltà a presentare un punto iniziale di cristallizzazione, e per la sola lega a 60 atomi % Au non si è avuto un dato sicuro, tanto che il principio della cristallizzazione per tale composizione non è stato riportato.

Come bene osserva il Pélabon le leghe ricche in oro sono pastose appena che la cristallizzazione della massa si inizia. Però il principio della cristallizzazione fu osservato con molta chiarezza per le conc. 98, 95, 90, 80, 70 atomi % Au, e la pastosità si osserva tosto che si deposita la fase solida. Sopra il punto iniziale di cristallizzazione la massa è perfettamente liquida. Tale pastosità è quella che necessariamente influisce sui dati della cristallizzazione iniziale. Del resto questo fenomeno è comune alla maggior parte delle leghe, soltanto che nel caso presente si osserva con maggiore intensità.

Per le leghe molto ricche in tellurio non abbiamo osservato la notevole sopraffusione che ha reso in questa parte incerto il diagramma di K. Rose.

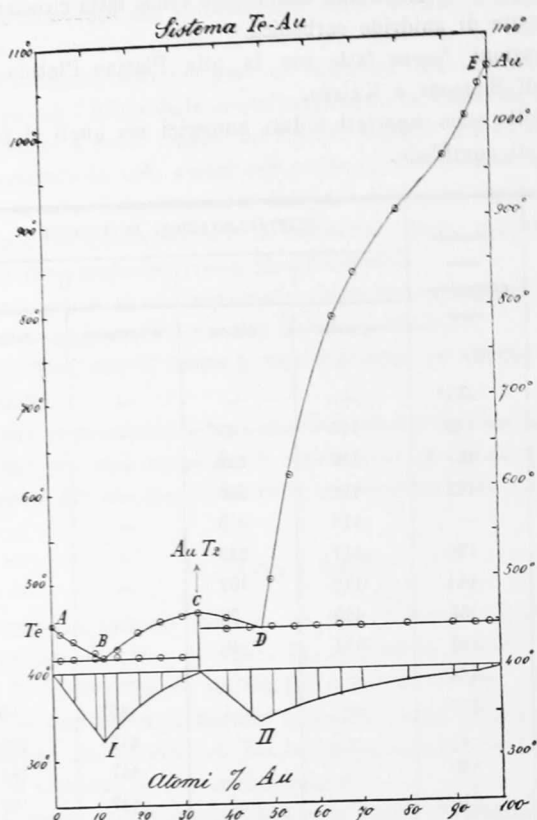
Per proteggere la massa dall'ossidazione venne fatta circolare nelle provette una corrente di anidride carbonica.

Le osservazioni furono fatte con la pila Platino Platino Rodio e un galvanometro di Siemens e Kalske.

Nella tabella sono riportati i dati numerici coi quali si può costruire il diagramma di equilibrio.

Numero delle esperienze	Atomi % di oro	Principio della cristallizzazione	CRISTALLIZZAZIONI EUTECTICHE				
			I		II		
			temperatura	tempo	temperatura	tempo	
1	0	451°	—	—	—	—	Au Te ₂
2	2	443	415°	43''	—	—	
3	5	435	416	120	—	—	
4	10	422	416	238	—	—	
5	12	—	416	313	—	—	
6	15	426	417	243	—	—	
7	20	444	416	137	—	—	
8	25	455	415	79	—	—	
9	30	461	414	48	—	—	
10	33.3	464	—	—	—	—	
11	40	457	—	—	446°	93''	
12	45	—	—	—	447	208	
13	50	500	—	—	447	180	
14	55	615	—	—	447	163	
15	60	?	—	—	447	135	
16	65	791	—	—	447	115	
17	70	839	—	—	447	67	
18	80	908	—	—	447	49	
19	90	967	—	—	447	40	
20	95	1010	—	—	447	22	
21	98	1045	—	—	447	8	
22	100	1064	—	—	—	—	

Partendo dal tellurio per aggiunta di oro, il punto di fusione viene abbassato fino a un eutectico $\text{Te} + \text{Au Te}_2$ che cristallizza a 416° e ha la concentrazione di 12 atomi % Au. Poi la curva di cristallizzazione sale lentamente fino a un massimo alla conc. 33.3 atomi % Au ed alla temperatura di 464°. Le durate eutectiche (I) di questa parte del diagramma si annullano in corrispondenza del punto di massimo che rappresenta il punto di fusione del composto Au Te₂.



Da 464° si scende fino a 447° con un secondo eutectico della conc. di circa 47 atomi % Au: poi la curva iniziale di cristallizzazione sale rapidamente fino al punto di fusione dell'oro a 1064°.

Come già si disse, la sola lega a 60 atomi % Au non presenta un punto netto iniziale di cristallizzazione: tuttavia la cristallizzazione e la durata eutectica sono in perfetto accordo con le leghe di concentrazione vicina: anche per questa concentrazione si depositò prima l'oro puro, fino a raggiungere la temperatura dell'eutectico $AuTe_2 + Au$.

Il composto $AuTe_2$ corrisponde al minerale *Calaverite*.

Fra le specie cristallografiche è descritto anche un tellururo d'oro Au_2Te corrispondente ai minerali Hessite Ag_2Te e Argentite Ag_2S . Il composto Au_2Te non si rinviene in natura; secondo il Margottet (1) si potrebbe preparare tutte le volte che i vapori di tellurio vengono fatti passare ad alta

(1) C. R. 85, 1142 (1877).

temperatura sull'oro, nel vuoto. Il composto cristallizzerebbe in ottaedri regolari.

Il diagramma di equilibrio da noi studiato non presenta un punto di massimo alla composizione Au_2Te : ma ivi cristallizza una miscela di oro e dell'eutectico $AuTe_2 + Au$.

Le condizioni sperimentali di preparazione del Margottet sono corrispondenti alle nostre; perciò la reale esistenza di tale composto come specie cristallografica, appare molto dubbia e merita di essere nuovamente studiata.

Giova poi far osservare come l'analisi termica dia nel caso della Calaverite una indicazione plausibile sul modo con cui si è formata in natura. Dice il Groth ⁽¹⁾ che questo minerale non è stato preparato artificialmente. Infatti per via umida non si è ancora preparato. Secondo V. Lenher ⁽²⁾ il tellurio precipita l'oro dalle soluzioni del cloruro d'oro, e il tellurio si trasforma in tetracloruro. Identico risultato si ha quando si fa reagire l'idrogeno tellurato gassoso sulla soluzione di tricloruro d'oro, o quando secondo Tibbals ⁽³⁾ si fa agire sulla stessa soluzione il tellururo di sodio.

Invece per preparare il composto $AuTe_2$ basta fondere insieme nelle volute proporzioni i due elementi. Il minerale Calaverite potrebbe quindi essersi formato in natura per processo di fusione.

RISULTATI.

Il tellurio e l'oro formano un solo composto $AuTe_2$ che si riscontra in natura nel minerale *Calaverite*. Fonde a 464° senza decomposizione.

L'eutectico tellurio- $AuTe_2$ cristallizza a 416° e ha la conc. 12 atomi $\%$ Au. L'eutectico oro- $AuTe_2$ cristallizza a 447° e ha la conc. 47 atomi $\%$ Au.

La specie cristallografica preparata artificialmente dal Margottet, non venne osservata nelle condizioni sperimentate: a questa composizione corrisponde un miscuglio di oro e di $AuTe_2$.

⁽¹⁾ Groth, *Chemische Kristallographie*, vol. I, pag. 155.

⁽²⁾ *Chem. News*, 101, pp. 123 e 149 (1910).

⁽³⁾ *Journal Am. chem. Society*, 31, 902 (1909).