Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Livio Cambi, Mario Elli

Sintesi idrotermali di seleniuri da selenio ed ossidi di metalli o metalloidi. Nota I

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **40** (1966), n.4, p. 553–557.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_553_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/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1966.

Chimica minerale. — *Sintesi idrotermali di seleniuri da selenio ed ossidi di metalli o metalloidi* (*). Nota I di LIVIO CAMBI e MARIO ELLI, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

SUMMARY. — A new hydrothermal procedure for preparation of high purity microcrystals of metallic and non metallic selenides is reported. The process is performed by reaction of selenium and metallic or non metallic oxides, reducing by sulphur or organic reactans.

1 – PREMESSE. – *Sintesi idrotermali di solfuri e solfosali.* I processi che presentiamo si collegano alle sintesi idrotermali di solfuri e solfosali da noi già pubblicate (1).

Le solforazioni cui accenniamo si attuano in sospensioni, o soluzioni acquose, di ossidi, idrati, sali, in presenza di solfo pure disperso nel mezzo acquoso, operando in autoclave, in presenza cioè di acqua o vapore surriscaldati, a seconda dei casi da 180°C a 343°C ed alle pressioni corrispondenti da 10 a 150 atm.

Il processo nel fondamento teorico può riportarsi alla *auto-ossiriduzione* del solfo, operata dall'acqua in presenza degli ossidi che vi intervengono; in schema:

$$4\,S + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,H_2S + H_2SO_4.$$

Procede in modo quantitativo con numerosi ossidi, idrati, sali di metalli o di metalloidi, attuandosi la reazione complessiva schematica:

$$(1) \qquad 4\,MeO + 4\,S \longrightarrow 3\,MeS + MeSO_4,$$

dove Me rappresenta un elemento bivalente, ma avvertiamo che il processo si applica in generale a metalli o metalloidi a valenze diverse.

La solforazione si verifica, e talvolta con maggiore velocità, in presenza di ossidi, basi o sali alcalini a più elevata basicità degli ossidi o composti

(*) 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 16 aprile 1966.

(1) Il processo fondamentale per i solfuri risale al Brevetto Italiano di L. Cambi, depositato il 1° luglio 1963, rilasciato il 6 dicembre 1965, n. 699.264.

Per le successive pubblicazioni rimandiamo a: L. CAMBI e M. ELLI, « La Chimica e l'Ind. » Nota I, *46*, 1275 (1964); L. CAMBI e M. ELLI, ibid., Nota II, *47*, 136 (1965); L. CAMBI e M. ELLI, ibid., Nota III, *47*, 282 (1965); L. CAMBI, M. ELLI e I. TANGERINI, ibid., Nota IV, *47*, 703 (1965); M. ELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », Nota V, (8), XXXIX, 1 (1965); L. CAMBI e M. ELLI, « La Chimica e l'Ind. », Nota VI, *47*, 1196 (1965); M. ELLI e E. GIUDICI, ibid., *48*, 126 (1966); L. CAMBI e M. ELLI, ibid., *48*, 219 (1966).

generanti il solfuro. Ad esempio procede con rese quantitative il processo:

$$3\,ZnO+4\,S+MgO \longrightarrow 3\,ZnS+MgSO_4 \tag{2}$$

sempre nel mezzo idrotermale. L'ammoniaca può intervenire analogamente, come:

$$3\,ZnO+4\,S+2\,NH_3+H_2O \longrightarrow 3\,ZnS+(NH_4)_2SO_4\,. \tag{3}$$

Le reazioni di cui sopra si estendono a intere serie di ossidi di metalli e di metalloidi; generano solfuri oppure solfosali: ad esempio operando con miscele di ossido metallico e Sb_2O_3, si ottengono i diversi solfoantimoniti.

Caratteri generali sono la cristallinità e la purezza dei prodotti idrotermali.

I processi che richiamiamo, prima delle nostre ricerche erano ignorati. A parte l'aspetto applicativo, pratico, interessano dal lato cinetico e termodinamico, su cui stiamo sperimentando.

2. SINTESI IDROTERMALE DI SELENIURI [2]. – Il nostro metodo idrotermale si sposta per i seleniuri su un piano diverso, rispetto a quello dei solfuri.

Abbiamo osservato che il processo analogo a quello (1) sopra riportato per i solfuri, in schema:

$$4\,MeO+4\,Se \longrightarrow 3\,MeSe+MeSeO_4 \tag{4}$$

non si attua nettamente: può arrestarsi anche a selenito; segue in generale un andamento più complesso e, in ogni caso, sotto l'aspetto tecnico economico presenta il problema del recupero del selenio passato nelle forme ossidate.

Siamo ricorsi perciò a processi di riduzione, del tipo generale:

$$MeO+Se+R \longrightarrow MeSe+R{-}O \tag{5}$$

ove con R indichiamo il riduttore.

Processo analogo venne impiegato da H. Hahn e coll. [3], riducendo sali di metalli, in presenza di anidride seleniosa o di biossido di tellurio, con anidride solforosa in mezzo ammoniacale, operando anche fino a 900° C–1000° C in piccole bombe di quarzo. Inoltre S. M. Kulifay, di recente [4] ha impiegato l'idrazina come riducente di sali metallici, particolarmente di metalli nobili, a 100° C, in presenza di antimoniati, arseniati o tellurati solubili. Si ottengono con ciò composti intermetallici microcristallini, unicamente però da ossidi o sali di metalli o metalloidi riducibili nelle condizioni indicate.

Noi abbiamo applicato il nostro metodo idrotermale, operando in genere da 180° C a 312° C ed alle pressioni corrispondenti da 10 a 100 atm, con tre

(2) I processi riguardanti i seleniuri sono stati coperti da domanda di brevetto a nome di L. Cambi, depositata il 29 marzo 1966, n° 16131.

(3) H. HAHN e G. FRANK, «Zeit. anorg. allg. Chemie», *269*, 227 (1952); H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. D. MEYER, G. STÖRGER, «Zeit. anorg. allg. Chemie», *271*, 153 (1953).

(4) S. M. KULIFAY, «J. Am. Chem. Society», *83*, 4916 (1961).

tipi principali di riducenti, atti a fissare l'ossigeno dell'ossido metallico o metalloidico, ma può estendersi a molti altri reagenti a funzione analoga. Le esperienze che esponiamo riguardano l'intervento, in presenza di selenio, di:

A) solfo; tiosali, fra cui tiosolfato e ditionito.
B) formiato; ossalato alcalino e analoghi.
C) aldeide formica e derivati.

A) *Processo al solfo.*

In effetto è analogo a quello generale (2) su accennato per i solfuri. Si attua in presenza di basi atte a fissare il solfo solforico, secondo lo schema seguente, interessante anche dal lato teorico:

(6) $$3\,MeO+\left\{\begin{matrix}3\,Se\\S\end{matrix}\right\}+MgO \longrightarrow 3\,MeSe+MgSO_4.$$

Consideriamo per semplicità il caso della magnesia ma, come detto, abbiamo ottenuto ottimi risultati anche con altre basi e con l'ammoniaca, secondo lo schema generale, analogo a (3):

(7) $$3\,MeO+\left\{\begin{matrix}3\,Se\\S\end{matrix}\right\}+2\,NH_3+H_2O \longrightarrow 3\,MeSe+(NH_4)_2SO_4.$$

Per i solfosali alcalini citiamo l'esempio del tiosolfato, in schema:

(8) $$3\,MeO+\left\{\begin{matrix}3\,Se\\Na_2S_2O_3\end{matrix}\right\}+2\,NH_3+H_2O \longrightarrow 3\,MeSe+\{Na_2SO_3+(NH_4)_2SO_4\}.$$

Abbiamo applicato il metodo con il solfo o con i solfosali, a quasi tutti gli ossidi dei metalli pesanti, compreso ZnO, e lo abbiamo esteso a Sb_2O_3 ed analoghi, sempre con risultati soddisfacenti.

B–C *Processi con riduttori organici.*

Con i formiati e gli ossalati alcalini ottenemmo, con rese quantitative, seleniuri puri cristallini, ad esempio:

(9) $$ZnO+Se+NaO\cdot COH \longrightarrow ZnSe+NaHCO_3$$

(10) $$ZnO+Se+Na_2C_2O_4+H_2O \longrightarrow ZnSe+2\,NaHCO_3.$$

La formaldeide, in assenza di alcali, agisce analogamente.

3. LA TONALITÀ TERMICA DELLE SINTESI DI SELENIURI. – I processi per i solfuri sopra ricordati sono ovviamente determinati dalle energie libere di formazione degli ossidi dei metalli da un lato, in congiuntura con quelle di formazione dei solfuri e del solfato della base presente dall'altro. Analogamente per i seleniuri, dall'energia di formazione di questi e del solfato che si genera.

Ci occupiamo delle determinazioni esatte, cinetiche e termodinamiche, riguardanti le nostre sintesi; in esse entrano in gioco ovviamente anche le pressioni del vapore acqueo e le relative temperature.

Quale ricognizione preliminare approssimata, abbiamo considerato i calori di formazione degli ossidi, dei seleniuri e dei solfati (questi ultimi *acquosi*)

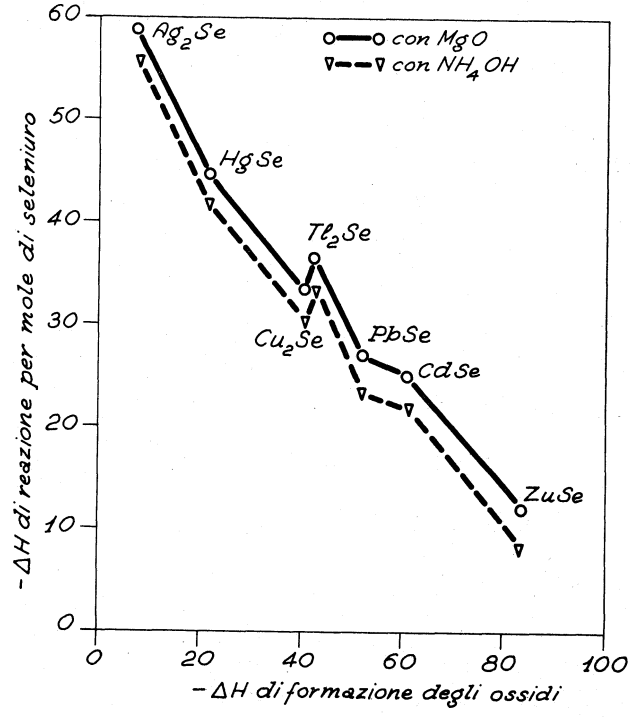

Fig. 1.

a temperatura e pressione ambiente [5], e calcolate le tonalità termiche delle singole reazioni, precisamente nei processi alla magnesia e all'ammoniaca:

$$MeO_{(c)} + Se + 0{,}33\ S + 0{,}33\ MgO_{(c)} \rightarrow MeSe_{(c)} + 0{,}33\ MgSO_{4\,(acq)}$$

$$MeO_{(c)} + Se + 0{,}33\ S + 0{,}66\ NH_4OH_{(acq)} \rightarrow MeSe_{(c)} + 0{,}33\ (NH_4)_2SO_{4\,(acq)} + 0{,}33\ H_2O_{(liq.)}.$$

Il diagramma di fig. 1 riporta i dati della tonalità termica in questione.

L'energia libera di formazione degli ossidi è dominante: dobbiamo osservare che per gli ossidi di più elevata stabilità (nel diagramma riportiamo in via approssimata i calori di formazione), le sintesi si attuano quantitativamente,

(5) Abbiamo assunto i calori di formazione più recenti per gli ossidi e i solfati, ricavandoli da *Selected Values of Chemical Thermodinamic Properties* del National Bureau of Standard.

Per i seleniuri, ci siamo riferiti ai dati riportati nelle *Landolt-Börnstein Tabellen*, 6ª ediz., II vol., 4ª parte, e nei grandi trattati più recenti.

pure decrescendo sensibilmente le velocità di reazione, per le più elevate energie di attivazione richieste.

I seleniuri di argento, mercurio, rame e piombo (Ag_2Se; HgSe; Cu_2Se; PbSe) ad esempio, si formano con velocità da 6 a 3 volte superiori rispetto al seleniuro di zinco ZnSe.

4. ESPERIENZE. – Vennero eseguite con il nostro dispositivo già descritto [6] per i solfuri e i solfosali. Comunicheremo in seguito il dettaglio delle nostre esperienze, e descriveremo i caratteri dei seleniuri ottenuti.

Nella tabella seguente riportiamo i seleniuri e selenosali da noi preparati e già esaminati per via diffrattometrica a raggi X, coincidenti con quelli già noti.

COMPOSIZIONE	Minerale	Sistema	Gruppo spaziale	Tipo di struttura
Cu_2Se	berzelianite	cubico	$Fm3m$ (O_h^5)	cloruro di sodio B1
PbSe	clausthalite	cubico	$Fm3m$ (O_h^5)	cloruro di sodio B1
HgSe.....	tiemannite	cubico	$F\bar{4}3m$ (T_d^2)	sfalerite B3
ZnSe	—	cubico	$F\bar{4}3m$ (T_d^2)	sfalerite B3
Bi_2Se_3	paraguanajuatite	esagonale	$R\bar{3}m$ (D_{3d}^5)	tellurobismuto C33
CdSe	—	esagonale	$P6_3mc$ (C_{6v}^4)	wurtzite B4
Sb_2Se_3	—	ortorombico	$Pbnm$ (D_{2h}^{16})	stibnite $D5_8$
Ag_2Se.....	naumannite	monoclino (?)	$B2_1/c$ (C_{2h}^5)	acantite $P2_1/n$
$Ag_2Se \cdot Sb_2Se_3$ ..	—	cubico	$Fm3m$ (O_h^5)	cloruro di sodio B1
$Ag_2Se \cdot Bi_2Se_3$ ..	—	romboedrico	$P\bar{3}m$ (D_{3d} (5)	matildite —

(6) L. CAMBI e M. ELLI, « La Chimica e l'Ind. », *47*, 139 (1965).