

4  
NATTA G. E PASSERINI L.

---

# Sull'arseniuro di alluminio

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, ANNO LVIII. FASC. VII.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA  
GENERALE ED APPLICATA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154  
1928 - VI.

NATTA G. e PASSERINI L. — Sull'arseniuro di alluminio.

Il sistema arsenico-alluminio non è stato sinora oggetto di studi accurati. Winkler <sup>(1)</sup> non ha osservato nessuna solubilità dell'arsenico nell'alluminio fuso ed al di fuori della preparazione di Wöhler <sup>(2)</sup> non si ha nella letteratura altro accenno all'unico composto sinora conosciuto tra alluminio ed arsenico: l'arseniuro di alluminio  $AlAs$ . Questo composto, secondo Wöhler, si può facilmente preparare arroventando una miscela di arsenico e di alluminio in polvere, che così si combinano con vivace reazione per dare una polvere bruno-grigia, che lentamente si decompone per azione dell'umidità dell'aria in idrogeno arsenicale ed ossido di alluminio.

Uno di noi <sup>(3)</sup> ha studiato alcuni anni or sono il comportamento dell'arseniuro di alluminio rispetto ad alcune sostanze organiche ossigenate, ma per la preparazione delle arsine a partire dagli alcoli abbiamo ora preferito l'impiego dell'arseniuro di magnesio, che reagisce con maggiore facilità ed a più bassa temperatura.

Sull'arseniuro di alluminio nessuna analisi ci risulta sia stata fatta per accertarne la costituzione. Noi lo abbiamo preparato per sintesi diretta, riscaldando in un tubo di porcellana sino a circa  $800^{\circ}$  una miscela degli elementi contenente un lieve eccesso di arsenico, che sublima alla temperatura di reazione lasciando un residuo di arseniuro di alluminio fuso. Così ottenuto si presenta come una massa grigia lucente di aspetto metallico, abbastanza fragile, tanto che la si può polverizzare in un mortaio.

La abbiamo analizzata sciogliendola in acido nitrico concentrato per trasformare tutto l'arsenico in acido arsenico, scacciando per evaporazione la maggior parte dell'acido nitrico e precipitando con idrogeno solforato l'arsenico dalla soluzione resa cloridrica. L'arsenico è stato determinato come piroarseniato di magnesio, l'alluminio come ossido. Risulta:

Arsenico trovato	73,60 %	(calcolato per $AsAl$	73,541 %).
Alluminio »	26,41 »	»	» 26,459 »

<sup>(1)</sup> *Jarb. Prakt. Chem.*, 91, 206 (1864).    <sup>(2)</sup> *Pogg. Ann.*, 11, 61 (1827).  
<sup>(3)</sup> *Natta G.*, *Atti del II Congresso Nazionale di Chimica pura ed appl.*, 1326 (1926).  
*Giorn. di Chimica ind. ed appl.*, 8, 367 (1926).

Abbiamo determinato alcune proprietà fisiche di questo composto che non erano ancora note come la densità e la struttura cristallina.

La densità è stata misurata in un picnometro a toluolo, perchè l'acqua reagisce lentamente anche a freddo con l'arseniuro di alluminio. Risulta come media di due determinazioni  $D = 3,598$ .

La struttura cristallina non si poté determinare con i vecchi metodi cristallografici perchè l'arseniuro di alluminio ottenuto secondo Wöhler si presenta al microscopio come una polvere amorfa, grigia ed opaca. Quello ottenuto da noi allo stato fuso pur avendo un aspetto microcristallino non conteneva cristalli singoli individuabili di dimensioni sufficienti per poter essere studiati. Lo abbiamo potuto solo esaminare coi raggi X con il metodo delle polveri, usando le radiazioni emesse dall'anticatodo di rame di un tubo ad elettroni Philips del tipo ad anticatodi intercambiabili.

I fotogrammi delle polveri presentano poche linee, abbastanza allargate per la trasparenza del preparato, facilmente ordinabili secondo una struttura monometrica. Nella tabella unita sono indicati i seni degli angoli di riflessione, le intensità osservate, le distanze reticolari e gli indici delle faccie che hanno prodotto riflessioni visibili, infine i valori delle intensità calcolate per una ipotesi di struttura tipo blenda.

h k l	$\lambda$	sen $\theta/2$	d	a	I. osservata	I. calcolata
2 0 0	$\alpha$	0,284	2,710	5,42	d	182
2 0 2	$\alpha$	0,388	1,984	5,61	f	364
1 3 1	$\alpha$	0,454	1,694	5,62	f	461
0 0 4	$\alpha$	0,547	1,405	5,62	d	132
1 3 3	$\alpha$	0,601	1,281	5,58	m	461
4 2 2	$\alpha$	0,670	1,148	5,63	mf	728
1 5 1	} $\alpha$	0,716	1,075	5,58	md	{ 461
3 3 3						
4 4 0	$\alpha$	0,775	0,993	5,62	md	364
3 5 1	$\alpha$	0,810	0,951	5,62	mf	922
2 6 0	$\alpha$	0,868	0,887	5,61	m	728
3 5 3	$\alpha$	0,898	0,857	5,62	md	461

Il lato della cella elementare risulta  $a = 5,62 \text{ \AA}$ , il volume  $V = 177,5 \cdot 10^{-24}$  cmc. Dividendo per quest'ultimo valore il peso molecolare dell'arseniuro di alluminio, moltiplicato per il peso assoluto dell'atomo di idrogeno e per il numero  $n$  di molecole contenute nella cella elemen-

tare, si ha la densità teorica. Assumendo  $n$  eguale a 4 risulta  $D = 3,81$  valore solo leggermente superiore a quello sperimentale.

Non si hanno che due tipi di struttura probabili per una sostanza cubica del tipo AB avente una cella elementare contenente 4 molecole e cioè la struttura tipo cloruro di sodio e quella tipo blenda.

Abbiamo calcolato l'intensità per entrambi le ipotesi che sono caratterizzate dalle seguenti posizioni degli atomi nella cella elementare:

$$1) \text{ Al} = (0 \ 0 \ 0); (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0); (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}); (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}).$$

$$\text{As} = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0); (0 \ \frac{1}{2} \ 0); (0 \ 0 \ \frac{1}{2}); (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}).$$

$$2) \text{ Al come in 1)}$$

$$\text{As} = (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}); (\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4}); (\frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}); (\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4}).$$

Si ha un buon accordo tra le intensità sperimentali e quelle calcolate soltanto per il tipo 2). Questo è infatti il tipo di struttura che si presenta più frequentemente per i composti non ionici, quale appare essere l'arseniuro di alluminio. La distanza infatti tra i centri degli atomi di alluminio ad arsenico risulta  $2,44 \text{ \AA}$ , mentre la somma dei raggi degli atomi neutri arsenico ed alluminio calcolati da Goldschmidt <sup>(4)</sup> è soltanto leggermente superiore ed eguale a  $2,59 \text{ \AA}$ .

Viene così dimostrato che l'arseniuro di alluminio cristallizza nel sistema cubico, classe della blenda. Viene ad essere perciò isomorfo con l'antimoniuro di alluminio che ha reticolo analogo <sup>(5)</sup> e lato della cella soltanto leggermente superiore ( $6,13 \text{ \AA}$ ) <sup>(6)</sup>.

#### RIASSUNTO.

L'arseniuro di alluminio è stato preparato allo stato puro per sintesi diretta dagli elementi. Il prodotto ottenuto per fusione ha una densità  $D = 3,60$ , temperatura di fusione superiore a  $1200^\circ$ .

Cristallizza nel sistema monometrico, classe della blenda. Ha una cella elementare di lato  $a = 5,62 \text{ \AA}$ , contenente 4 molecole AlAs. La densità calcolata risulta 3,81. Ha una struttura non ionica.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

<sup>(4)</sup> Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII. Oslo (1926).  
<sup>(5)</sup> Owen e Preston, *Proc. of Am. Acad. London*, 36, 341 (1924). <sup>(6)</sup> Durante la stampa di questa nota ci giunse il fascicolo VIII del *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente* di Goldschmidt, nel quale è accennato che l'arseniuro di alluminio ha una struttura tipo blenda con un lato della cella elementare di  $5,628 \pm 0,003 \text{ \AA}$ , valore che accorda con quello trovato da noi. Tale pubblicazione non contiene però dati sperimentali dimostrativi.