

ING. GIULIO NATTA

ISTITUTO DI CHIMICA GENERALE DEL R. POLITECNICO. — MILANO

---

*Un nuovo metodo per la preparazione di com-  
posti organici alifatici del selenio, del tellurio  
e dell'arsenico*

---

Estratto dagli *Atti del II. Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata*

Palermo. - Maggio 1926

---



ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

GENERALE ED APPLICATA

Via IV Novembre, 154

1926

ING. GIULIO NATTA

*Istituto di Chimica generale del R. Politecnico - Milano*

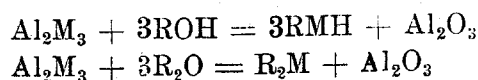
## UN NUOVO METODO PER LA PREPARAZIONE DI COMPOSTI ORGANICI ALIFATICI DEL SELENIO, DEL TELLURIO E DELL'ARSENICO

Il processo, qui esposto, per la sintesi dei selenidrati, dei seleniuri, tellururi alchilici e delle alchilarsine si basa sulla azione di composti organici alifatici ossigenati su alcuni seleniuri, tellururi ed arseniuri metallici. Condizione necessaria per la sostituzione dell'ossigeno col metalloide è che il metallo, a questo combinato, abbia con l'ossigeno una forte affinità, notevolmente superiore di quella che possiede verso il metalloide. Si prestano bene perciò i composti di alluminio e di magnesio. Come composti organici ossigenati ho impiegato gli alcoli e gli eteri.

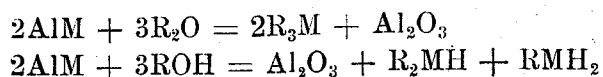
La reattività dell'ossidrile alcoolico è però inferiore a quella dell'ossidrile dell'acqua. Mentre tali seleniuri, tellururi, ... metallici si decompongono rapidamente in presenza di umidità, rispettivamente con sviluppo di idrogeno seleniato, tellurato, ecc. anche alla temperatura ordinaria, l'ossidrile alcoolico non reagisce che a temperature superiori.

La reazione avviene secondo lo schema:

1° per i composti dei metalloidi bivalenti ( $M = S, Se, Te$ ), chiamando con  $R$  il radicale alchilico



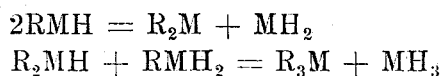
per i composti dei metalloidi trivalenti ( $M = P, N, As$ )



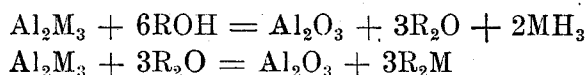
Reazioni del tutto analoghe si ottengono con i composti del magnesio, che reagiscono anche con maggiore facilità.

Composti completamente sostituiti del tipo  $R_2M''$  e  $R_3M'''$  si possono però ottenere, specialmente se la temperatura è sufficientemente alta,

anche partendo dagli alcoli. La loro formazione si potrebbe spiegare con una decomposizione pirogenica dei composti prima formati:



oppure ammettendo che ad alta temperatura la reazione di disidratazione dell'alcool ad etere preceda quella di sostituzione del metalloide con l'ossigeno:



Essendo la reazione tra eteri e tali composti di alluminio meno pronta di quello che non sia per gli alcoli e non trovandosi eteri, che in quantità minime, nei prodotti della reazione, questa ultima interpretazione appare meno probabile.

A temperatura più bassa, a cui la reazione avviene con maggiore lentezza, l'eccesso di alcool si può combinare con l'ossido metallico, nell'istante della sua formazione, producendo l'alcoolato. Se ne evita completamente la formazione elevando la temperatura di reazione.

La temperatura migliore per la reazione col seleniuro e col tellururo di alluminio varia dai 250° ai 300° per gli alcoli, dai 300° ai 350° per gli eteri.

Non si può operare a temperatura superiore perchè può aver luogo la decomposizione pirogenica sia degli alcoli che dei composti metallorganici. Per la maggior parte degli alcoli ed eteri tale decomposizione è piccola a temperature inferiori ai 300 gradi.

L'arseniuro di alluminio reagisce con maggior difficoltà e a temperature superiori ai 300°. La facile decomponibilità delle arsine impedisce di estendere questa reazione oltre i primi termini della serie degli alcoli alifatici. Perciò ho sperimentato la reazione tra alcoli ed arseniuro di magnesio, che avviene con maggiore facilità ed a temperatura molto più bassa che non per l'arseniuro di alluminio, senza che abbiano luogo le decomposizioni su accennate.

Questo metodo generale per la produzione di seleniuri alchilici, tellururi, ecc. credo che possa sostituire convenientemente gli altri processi sinora usati per la semplicità della reazione, per la facilità con cui ognuno può prepararsi i composti tra alluminio ed i metalloidi indicati, per i buoni rendimenti e la relativa purezza dei prodotti. Non è necessario l'impiego di alcoli ed eteri anidri perchè l'acqua eventualmente presente viene prontamente decomposta in idrogeno seleniato, tellurato o arsenicale senza molto influire sulla purezza dei prodotti. In questi si ritrova però in generale parte dell'alcool o dell'etere inalterato che si può eliminare ripetendo la reazione.

## PARTE SPERIMENTALE.

Il dispositivo usato consta di un tubo di vetro o di porcellana, riscaldato in un forno elettrico a resistenza a più segmenti. Nella prima parte, scaldata moderatamente, si volatilizza l'alcool o l'etere introdotto goccia a goccia con velocità regolabile. La corrente di vapore passa lentamente (velocità di 2-4 cm. al secondo) attraverso ad uno strato di 30-40 cm. del composto di alluminio in pezzi, mantenuto alla temperatura voluta regolando il riscaldamento con una resistenza ausiliaria.

La temperatura deve essere controllata rigorosamente con dei termometri, che giungono nella parte centrale della massa reagente, perchè con variazioni di temperatura anche piccole si altera notevolmente l'andamento della reazione.

I vapori sono condensati in un refrigerante ad acqua ed eventualmente in un successivo refrigerante a ghiaccio e sale. I gas non condensati di odore sgradevole sono fissati in una torre di assorbimento ripiena di pomice imbevuta di una soluzione alcalina di permanganato.

Essendo breve il tempo in cui le sostanze reagenti stanno fra loro a contatto, si ottengono così risultati diversi e prodotti migliori, meno alterati, di quelli che si otterrebbero facendo avvenire la reazione in tubo chiuso (Carius).

I composti tra selenio, tellurio, arsenico ed alluminio sono stati sinora pochissimo studiati: il sistema tellurio-alluminio e selenio-alluminio solo recentemente (Masumi Chikashige and Jitsuzo Nosé Mem. Sci. Kyoto 1917, 2, 227-32, recensito dal Journal Chem. Society 1918, ii, 114). L'arseniuro di alluminio fu ottenuto da Wöhler (Pogg. 11 (1827) 161). Nessuno ne studiò sinora l'azione sui composti organici. L'arseniuro di magnesio preparato già da Parkinson nel 1867 (J. Chem. Soc. (2), 5, 309) che corrisponde alla formula  $Mg_3As_2$  neppure è stato ulteriormente studiato.

Preparai il seleniuro di alluminio per sintesi diretta, provocando in un punto l'accensione della miscela degli elementi, mescolati non troppo intimamente, mediante una spirulina metallica riscaldata elettricamente. Si evita così che la reazione fortemente esotermica proceda con violenza esplosiva. Il tellururo  $Al_2Te_3$  e l'arseniuro  $AlAs$  furono ottenuti scaldando fuori dal contatto dell'aria in tubo di porcellana, a temperatura di 800-900° la miscela degli elementi. Molto lenta è la reazione dell'arsenico con l'alluminio mentre è violentissima quella col magnesio.

Descrivo ora i risultati di alcune prove eseguite con tali composti.

1° *Azione del seleniuro di alluminio sugli eteri.* — Usai etere etilico che avevo purificato per distillazione sul sodio metallico. Ne furono fatti passare nel tubo di reazione in lenta corrente 30 cmc. Durata dell'operazione un'ora e trenta 1'.

Nel primo refrigerante si condensò un liquido giallo limpidissimo, mentre i gas sfuggenti ricchi di idrogeno seleniato vennero condotti in una torre di assorbimento. Il liquido condensato è composto per la maggior parte di seleniuro etilico. Per distillazione e rettificazione ho separato ed individuato i vari componenti. La composizione del prodotto condensato corrisponde all'incirca ai seguenti dati: Etere inalterato 3 gr., seleniuro etilico 15 gr., di seleniuro etilico 3 gr., perdite 9 gr.

Il seleniuro etilico è un liquido quasi incolore leggermente giallognolo bollente per la maggior parte verso i 110 gradi. Esso è stato preparato da Rathke (A. 152, 210) per ebollizione di una soluzione concentrata di potassa caustica ed etilsolfato di potassio con penta-seleniuro di fosforo: processo molto meno semplice di quello da me seguito. Il diseleniuro da me ottenuto appare come un liquido di un bel colore giallo arancio limpidissimo, non rosso come precedentemente descritto (Rathke loc. cit), bollente a 137, che solidifica nell'aria liquida e fonde da  $-90^{\circ}$  a  $-98^{\circ}$ .

2<sup>o</sup> Azione del seleniuro di alluminio sugli alcoli. — Con alcool etilico alla temperatura di  $250^{\circ}$ - $300^{\circ}$  si condensa un liquido giallo, che fornisce per distillazione come prima frazione una miscela di seleno-mercaptano e di alcool etilico inalterato. Trattandosi di sostanze già note mi accontentai della loro identificazione qualitativa attraverso i loro composti di addizione senza procedere ad una purificazione ulteriore.

Non risultandomi invece noti il selenidrato ed il seleniuro isopropilici ne ho tentato la preparazione con lo stesso metodo.

La reazione tra alcool isopropilico e seleniuro di alluminio si inizia a  $240^{\circ}$ . Da  $260^{\circ}$  a  $270^{\circ}$  la formazione di selenomercaptano avviene già con buona resa e non si hanno che perdite minime per decomposizione pirochimica. A  $260^{\circ}$  -  $270^{\circ}$ , con una velocità di vapori di 2-3 cm. al secondo, si decompone in prodotti gassosi non condensabili più della metà dell'alcool impiegato. Alla temperatura di  $290^{\circ}$ - $300^{\circ}$  si condensano solo poche gocce di liquido, mentre a temperature superiori ai  $300^{\circ}$  si ha la decomposizione completa in prodotti gassosi.

Il liquido condensato nella reazione a  $270^{\circ}$ - $280^{\circ}$  contiene circa: 15% di alcool isopropilico inalterato; 60% di selenomercaptano isopropilico; 20% di seleniuro e di diseleniuro isopropilici; inoltre piccole quantità di residuo bollente sopra i  $215^{\circ}$ .

Il prodotto della reazione a  $260^{\circ}$ - $270^{\circ}$  è composto di un liquido in due strati: l'inferiore giallo, il superiore limpido incolore.

Più del 30% dell'alcool si ritrova inalterato, il rimanente è trasformato quasi quantitativamente in selenidrato isopropilico: il seleniuro e il diseleniuro sono qui presenti solo in tracce.

Il selenidrato purificato per semplice distillazione si presenta come un liquido incolore bollente entro  $70^{\circ}$ - $75^{\circ}$ .

Il diseleniuro isopropilico è un liquido rosso bollente verso i  $210^{\circ}$ ; si ottennero solo piccole quantità di seleniuro molto impuro.

3° *Azione del tellururo di alluminio sugli alcoli e sugli eteri* — Dalle prime prove preliminari risulta: con l'alcool metilico (25 cmc. im-  
piegati) si ottiene a 320°-335° 20 cmc. di un liquido giallo arancio conte-  
nente ancora parte dell'alcool inalterato. Nella frazione bollente tra 80°  
e 90° ho identificato il tellururo dimetilico ossidandolo nella base  
 $\text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$  e precipitando con HJ l'ioduro  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2 \text{J}_2$  rosso mattone.  
Tale composto corrisponde all'  $\alpha$ -diioduro (R.H. Vernon Journal Chem.  
Soc. T. 1920, 899).

L'alcool etilico comincia a reagire sul tellururo d'alluminio già a  
240°-260°. Credo di aver ottenuto in questa reazione il telluridrato etili-  
co, liquido facilmente ossidabile all'aria e bollente a temperatura poco  
diversa da quella dell'alcool. Tale esperienza è tutt'ora in corso.

Nessun telluridrato alchilico della serie alifatica mi risulta sinora  
noto.

Gli eteri reagiscono invece con grande difficoltà e solo a tempera-  
ture superiori ai 380 gradi; a tale temperatura si inizia già la decompo-  
sizione pirochimica dell'etere che passa pertanto in gran parte inalterato.

4° *Azione dell'arseniuro di alluminio sugli alcoli*. L'arseniuro di  
alluminio reagisce molto meno facilmente del seleniuro e del tellururo  
Esso è anche più stabile rispetto all'umidità dell'aria, con l'acqua svol-  
ge arsine solo per riscaldamento. Con gli alcoli non reagisce che a tem-  
peratura superiore ai 300°. Questa constatazione impedisce di applicarlo  
per la preparazione delle arsine alchiliche degli alcoli superiori essendo  
queste poco stabili a quella temperatura.

La reazione, che avviene bene con l'alcool metilico, deve essere con-  
dotta fuori del contatto dell'aria, perchè con essa il liquido condensato  
limpidissimo rapidamente si intorbida ed i vapori fumano fortemente.

Con l'alcool metilico a 310°-360° ottenni un liquido composto per il  
15% di alcool metilico inalterato, 45% di trimetilarsina bollente da 68°  
a 73°, 25% di un liquido bollente tra 95-98°, contenente arsenico, non an-  
cora identificato, inoltre poca dimetilarsina raccolta quasi totalmente  
nel refrigerante a ghiaccio e sale.

Nella parte meno calda del tubo di reazione è sublimata una sostanza  
nera costituita da un composto probabilmente di costituzione  $(\text{CH}_3\text{As})_x$ .

Un prodotto analogo, forse  $(\text{As C}_2\text{H}_5)_x$ , si ottiene per azione del-  
l'etere etilico a 300-350° sull'arseniuro di alluminio, reazione che av-  
viene con maggiore difficoltà che non con l'alcool.

Con gli alcoli superiori l'arseniuro di alluminio reagisce pure, ma  
le archilarsine che dovrebbero formarsi non sono stabili alla tempera-  
tura di reazione e si decompongono dando in parte prodotti condensati  
solidi e un forte sviluppo di prodotti gassosi, idrocarburi e idrogeno ar-  
senicale.

Per evitare queste decomposizioni ho sostituito all'arseniuro di al-  
luminio l'arseniuro di magnesio che reagisce a temperatura notevolmente  
inferiore. Con l'alcool etilico purissimo (99,8% Kahlbaum) l'arseniuro

di magnesio reagisce lentamente già alla temperatura di ebollizione dell'alcool, si forma però contemporaneamente alle arsine dell'etilato di magnesio.

Facendo reagire a 280-295° dell'alcool etilico ottenni una miscela di etilarsina, dietilarsina e alcool inalterato e solo tracce di trietilarsine. La dietilarsina bolle a temperatura poco diversa da quella dell'alcool e non si può separare per semplice rettificazione.

Da prove qualitative eseguite sull'azoturo di alluminio e sul fosfuro di magnesio ottenni con gli alcoli nelle stesse condizioni sperimentali ammine e fosfine alifatiche.

### CONCLUSIONE.

È esposto un nuovo metodo per la preparazione dei selenidrati, seleniuri e tellururi alchilici fondato sulla azione degli alcoli ed eteri sul seleniuro e tellururo di alluminio o di magnesio. Analogamente la dimetil e trimetil arsina è stata preparata per azione dell'alcool metilico sull'arseniuro di alluminio, mentre per la preparazione delle mono e dialchilarsine è utilizzata la reazione tra gli alcoli e l'arseniuro di magnesio.

Sono stati preparati il selenomercaptano e il diseleniuro isopropilici che non mi risultano precedentemente noti.

Il metodo qui descritto, per la semplicità, per la purezza relativa dei prodotti, per i buoni rendimenti, può vantaggiosamente sostituire i vecchi metodi usati per la preparazione dei selenidrati, dei seleniuri, tellururi e delle arsine alchilici.