

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *Cristalli misti fra zolfo e tellurio* (1). Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente (Questi Rendiconti, vol. XVIII, ser. 5ª, 1º sem., fasc. 12) avente per titolo: *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra il tellurio e lo zolfo*, ho dimostrato mediante l'analisi termica che il tellurio e lo zolfo non formano nessun composto fra loro.

Però diversi indizî mi hanno convinto che la porzione del diagramma delle curve di congelamento dalla parte dello zolfo meritava uno studio più accurato. Avendo notato che le soluzioni diluite di tellurio nello zolfo ottenute per fusione sono di color rosso-arancio trasparenti e che da essa si ottengono dei cristalli aciculari monoclini trasparenti e rossi, ho pensato che lo zolfo rosso osservato da parecchi autori fosse costituito da cristalli misti di zolfo e tellurio. Infatti, estraendo la massa fusa col solfuro di carbonio si ottiene una soluzione limpida rossa, dalla quale si depositano dei bellissimi cristalli trasparenti, assai più lucenti che non quelli dello zolfo puro: essi contengono del tellurio e la colorazione rossa è più o meno intensa, a seconda del contenuto in tellurio. Anche il selenio in soluzione solida con lo zolfo colora la massa in rosso. Tuttavia la colorazione dei cristalli misti di selenio e zolfo a piccola concentrazione in selenio è di color giallo-aranciato, mentre che i cristalli misti di zolfo e tellurio ad uguale concentrazione sono colorati in rosso aranciato. Tali cristalli misti presentano le seguenti caratteristiche:

1. Quelli ottenuti per raffreddamento della massa fusa hanno abito monoclinico, come è stato dimostrato con osservazioni cristallografiche (2).

2. Quelli ottenuti per estrazione con solfuro di carbonio dalla massa fusa, sono trimetrici. Riporto qui le costanti cristallografiche di confronto fra lo zolfo naturale ed artificiale ed i cristalli misti da me preparati contenenti gr. 0,557 di tellurio in 100 gr. di cristalli misti.

Lo zolfo puro (sistema trimetrico) possiede, in base alle misure fatte da Rokscharow [Dana, System of Mineralogy, 1892, pag. 8] sui cristalli naturali, le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0,81309 : 1 : 1,90339.$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova e comunicato nella Sez. X dell'VIII Congresso di Chimica applicata.

(2) Devo ringraziare il prof. Billows dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Padova, che si è gentilmente prestato ad eseguire le ricerche cristallografiche sui diversi cristalli misti, da me preparati. Il resoconto di tale studio comparirà fra breve nella Rivista di Mineralogia, diretta dal prof. R. Panebianco. Vol. 38.

Le misure di Brezina (1) sui cristalli artificiali danno le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0,8108 : 1 : 1,9005.$$

In confronto, i cristalli misti di zolfo e tellurio hanno le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0,81316 : 1 : 1,86929.$$

Si deve perciò concludere che la variazione delle costanti è piccola e parziale, nel senso che varia sensibilmente il solo parametro c ; e ciò è una conferma cristallografica della esistenza di isomorfismo tra il tellurio e lo zolfo.

3. Analizzando la composizione complessiva della parte delle miscele fuse estratta dal solfuro di carbonio, si deduce che i cristalli misti del tipo monoclino possiedono una composizione media di 1,9 %, mentre che l'eutectico trovato alla concentrazione atomica di 1 % di tellurio, corrisponde alla concentrazione in peso di 3,86 %.

4. I cristalli ricchi in tellurio estratti dalle masse fuse si alterano rapidamente separando tellurio e zolfo amorfo, insolubile in solfuro di carbonio.

Anche le soluzioni concentrate depositano tellurio. Quando la composizione dei cristalli misti è discesa a 1,2 % di tellurio i cristalli non sono più alterabili. Si tende perciò verso uno stato di equilibrio determinato dalla diminuzione di solubilità a più basse temperature. Venne pure osservato che anche dalle soluzioni limpide in solfuro di carbonio e provenienti dalla estrazione delle masse fuse, si deposita col tempo una sostanza amorfa giallorossastra, il che induce a ritenere probabile l'esistenza di una modificazione solubile nel solfuro di carbonio.

5. Costantemente le masse fuse, per quanto la concentrazione in tellurio sia piccola, non sono solubili del tutto nel solfuro di carbonio. Rimane indietro una sostanza amorfa di colore giallo-rosso, che è costituita da una soluzione solida amorfa di tellurio e zolfo: la composizione in tellurio di una di tali masse amorfie risultò 1,54 %. La composizione di tale soluzione solida amorfa tende perciò ad avvicinarsi a quella dei cristalli misti. Ciascun miscuglio a composizione fissa e a percentuale inferiore all'eutectica, fuso completamente e mantenuto a fusione per lungo tempo fra 150°-200°, fornisce sempre la stessa quantità di residuo insolubile in solfuro di carbonio.

Trasformazione dei cristalli misti allo stato solido.

È noto che lo zolfo ha un punto di trasformazione a 95°,5 passando da monoclino a trimetrico a più bassa temperatura. Tale punto di trasfor-

(1) Groth. Chem. Kristallographie, pag. 25 e seguenti

mazione è abbassato dal tellurio. Le esperienze vennero eseguite con dei dilatometri, osservando le variazioni del volume a diverse temperature.

Il liquido dilatometrico impiegato fu un olio minerale.

Miscugli	Per cento Te	Intervallo di trasformazione
1	0,232	93°,5-94°,5
2	0,833	90°-93°
3	1,178	89°-92°

Dai dati ora riportati si ottiene il diagramma disegnato nella fig. 1.

Vi sono però dati positivi i quali dimostrano che la curva di trasformazione dei cristalli misti deve discendere rapidamente tendendo a divenire parallela all'asse delle temperature. Le prove vengono fornite dalle soluzioni dei cristalli misti nel solfuro di carbonio. Una di tali soluzioni venne concentrata alla temperatura di ebullizione del solvente, poi lasciata evaporare a temperatura ordinaria, finchè tutto il solvente fu eliminato. Dopo alcuni giorni, aderenti alla massa dei grossi cristalli trasparenti e trimetrici, si osservarono alcuni cristalli isolati giallo-rossastri opachi. Questi pochi campioni, insufficienti per una determinazione del loro contenuto in tellurio, vennero misurati al goniometro. Essi sono monoclini — modificazione β dello zolfo. Ma poichè sono opachi nella loro massa, vuol dire che a temperatura ordinaria si sono trasformati in un aggregato di cristallini trimetrici. Si tratta di un caso evidente di paramorfosi. Mi riservo di studiare più dettagliatamente le condizioni precise della loro formazione. La quantità media percentuale di tellurio nei cristalli trimetrici risultò di gr. 0,56. Quella dei cristalli monoclini deve necessariamente essere più elevata.

Infine, a completare dal punto di vista teorico il diagramma dal lato dello zolfo è stato segnato anche il campo di esistenza (non sperimentato) dei cristalli misti, che si possono ottenere dalla fusione dello zolfo trimetrico. Poichè il punto di fusione dello zolfo trimetrico viene abbassato, il limite di solubilità dei cristalli misti risulta spostato verso sinistra, come lo indica la parte punteggiata della fig. 1. La temperatura eutectica trimetrica potrebbe essere ritenuta, in base ai dati sperimentali, in media 99°,5.

Cristalli misti per soluzione.

Lo zolfo è solubile in molti solventi nei quali il tellurio non è praticamente solubile: soltanto il ioduro di metilene scioglie, secondo Retgers, una piccola quantità di tellurio (0,1 %); tuttavia la questione è controversa, e Standenmeyer e Gutbier⁽¹⁾ ritengono che si formi una combinazione fra

(¹) Zeit. anorg. Chemie, 33, 42 (1902).

iodio e tellurio. Ma analogamente a quanto si osserva per i cristalli misti di zolfo e selenio, io ho trovato che le soluzioni di zolfo in solfuro di carbonio, benzolo ecc., hanno la proprietà di facilitare la soluzione del tellurio, per quanto in grado assai minore del selenio.

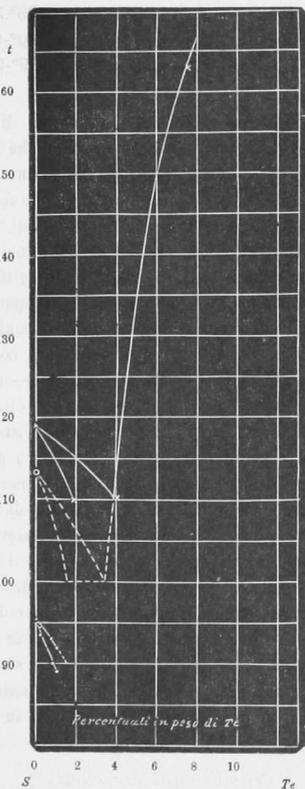


FIG. I.

Una soluzione satura a 25° di zolfo in solfuro di carbonio, cui si aggiunse del tellurio ottenuto per precipitazione, dopo una continuata ebullizione per dieci giorni, divenne evidentemente rossa. Così dicasi per una soluzione di zolfo nel benzolo.

I cristalli depositi a 25° dal solfuro di carbonio sono di colore rosso-arancio e contengono gr. 0,174 % di tellurio. I cristalli depositati a 25° dal benzolo, sono di colore giallo-rossastro e contengono gr. 0,104 % di tellurio.

Inoltre, i cristalli misti anche a forte percentuale di tellurio, si sciolgono facilmente in tutti i solventi dello zolfo. Dal ioduro di metilene cristallizzano di nuovo con colorazione giallo-intensa: ma la cristallizzazione non è netta. Sotto il campo del microscopio si osservano anche delle masse nerastre, dovute ad una scomposizione. Il presentarsi dei cristalli misti con colorazione gialla per quanto più marcata di quella dei cristalli di puro zolfo, il fatto che la soluzione del tellurio nelle soluzioni di zolfo nei diversi solventi richiede un tempo assai lungo, unito alla poca stabilità del ioduro di metilene spiegano sufficientemente l'errore del Retgers, che affermò che, sotto il campo del microscopio lo zolfo ed il tellurio cristallizzano separati.

Degno di nota è pure il comportamento dei cristalli misti nel bromuro di etilene (p. di ebullizione 131°6).

Se una soluzione concentrata e bollente viene rapidamente raffreddata, si depositano una quantità di sottilissimi aghi cristallini; essi sono monoclino perchè mostrano estinzione inclinata rispetto all'allungamento fra nicol incrociati a luce parallela. Si trasformano rapidamente a temperatura ordinaria e tale trasformazione è seguibile sotto il campo del microscopio, perchè scompare l'estinzione.

Vennero infine preparati dei cristalli misti di zolfo e tellurio aventi la composizione del campione di zolfo rosso del Giappone analizzato da Divers e Scimidzu (0,17 % Te), e dei cristalli misti di selenio e zolfo nelle proporzioni di detto campione (0,06 % Se) ed altri nella proporzione uguale a quella in tellurio (0,17 % Se). Dalla osservazione delle singole colorazioni sotto uguale spessore, si deduce che la colorazione rossa è prevalentemente da attribuirsi al tellurio.

CONCLUSIONI.

1. Lo zolfo ed il tellurio, in base ai dati dell'analisi termica e nelle condizioni sperimentali da me seguite, non formano nessun composto fra loro: danno luogo ad una serie di cristalli misti verosimilmente dalla sola parte dello zolfo.
2. Il tellurio forma cristalli misti isomorfi con lo zolfo tanto nel sistema trimetrico che nel monocliino.
3. Esiste una soluzione solida amorfa di tellurio e zolfo insolubile in solfuro di carbonio: inoltre dalle soluzioni in solfuro di carbonio si deposita oltre a cristalli misti, anche una miscela solida amorfa.
4. I cristalli misti si formano oltre che per fusione anche per soluzione.

5. Lo zolfo rosso del Giappone è verosimilmente una miscela isomorfa dei tre elementi: zolfo, selenio, tellurio.

6. La posizione del tellurio nel gruppo sesto del sistema periodico, riceve da questo primo caso constatato di isomorfismo fra esso e lo zolfo, un nuovo appoggio. L'isomorfismo dei tre elementi S, Se, Te è definitivamente stabilito.

Chimica. — *Influenza delle impurità sui limiti inferiori della cristallizzazione.* Nota di M. PADOA e L. MERVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.