

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Ricerche sul gruppo dei tellururi di bismuto* ⁽¹⁾.
Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Accanto al solfuro di bismuto Bi_2S_3 rombico (bismutina), al seleniuro Bi_2Se_3 rombico (guanaiutate), ed al tellururo Bi_2Te_3 romboedrico (tetradimite) esistono in natura e presentano uno speciale interesse un gruppo di minerali di forma romboedrica costituiti di bismuto e di tellurio insieme a zolfo e talora a selenio.

Con il nome *tetradimite* si indica, infatti, oltre al comune tellururo puro di bismuto, Bi_2Te_3 , quei minerali che accanto al tellururo contengono una quantità variabile di corrispondente solfuro, Bi_2S_3 , giungendo nella composizione ad una quantità massima all'incirca del rapporto 1S:2Te. Questa composizione è abbastanza comune nei minerali naturali, e corrisponderebbe a quella di un composto $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$.

Lo zolfo ed il tellurio si accompagnano al bismuto anche nella *grunlingite* la cui composizione si avvicina alla formula $3\text{Bi S} \cdot \text{Bi Te}$.

La *joseite* oltre al bismuto, tellurio e solfo contiene una rilevante quantità di selenio ed ha una composizione prossima alla formula $\text{Bi}_3\text{Te}(\text{S}, \text{Se})$.

La natura di questi minerali non è ben nota, ed il problema si presenta assai interessante soprattutto in ciò che riguarda le tetradimiti.

Infatti, mentre Berzelius ⁽³⁾ ritenne l'esistenza di un tellururo Bi_2Te_3 , e di un solfotellururo $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{Te}_3$, Rose ⁽⁴⁾ e Rammelsberg ⁽⁵⁾ considerarono il tellururo puro e gli altri minerali di composizione mista come miscele isomorfe delle forme romboedriche degli elementi Bi, Te, S e Se.

Genth ⁽⁶⁾, ammettendo l'esistenza di un composto del tipo Bi_2M_3 , diede alle tetradimiti e alla joseite una composizione variabile secondo la formula $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S}, \text{Bi})_3$. Questo autore avrebbe osservato forme cristalline rombiche di tetradimite.

Muthmann e Schröder ⁽⁷⁾ attribuirono alle tetradimiti da loro studiate la costituzione $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$; alla grunlingite la costituzione $3\text{Bi S} \cdot \text{Bi Te}$.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 30 luglio 1915.

⁽³⁾ Pogg. Ann. (1824), I, 271.

⁽⁴⁾ Gibb. Ann. 72, 196 (1822).

⁽⁵⁾ Mineralch. (1860), 4; (1875), 4; (1895), 4.

⁽⁶⁾ Zeit. f. Kryst. 12, 487 (1887); Am. Journ. Sc. 40, 114 (1890).

⁽⁷⁾ Zeit. f. Kryst. 29, 144 (1898).

Anche il Groth ⁽¹⁾ considerò da principio il tellururo come una miscela isomorfa di bismuto e di tellurio; in seguito riconobbe la possibilità dell'esistenza del tellururo e del composto solfotellururo, entrambi di forma romboedrica, non escludendo, in base ai dati di Genth, la possibilità che tellururo e solfotellururo possano cristallizzare in forma rombica, isomorfi al seleniuro ed al solfuro; caratteri cristallini assai prossimi alla tetradimite attribuiti alla joseite, $\text{Bi}_3\text{Te}(\text{S}, \text{Se})$ e alla grunlingite, $\text{Bi}_4\text{S}_3\text{Te}$. Ultimamente ⁽²⁾ il Groth ammette potersi trattare per la grunlingite di soluzioni solide di BiTe e BiS ; per le tetradimiti conferma l'esistenza del composto $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$, di forma romboedrica, mentre ritiene che non si possa fare alcuna precisa affermazione sulla forma cristallina del tellururo puro: egli si augura nuove ricerche su questo gruppo di minerali, la cui natura non è ben definita.

Il Dana ⁽³⁾ attribuisce alle varie tetradimiti, $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{S})_3$, forma cristallina romboedrica e ne distingue due varietà: l'una che non contiene solfuro Bi_2Te_3 , l'altra che contiene solfuro $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$; alla joseite, di composizione dubbia, e alla grunlingite, $\text{Bi}(\text{Te}, \text{S})$, attribuisce caratteri cristallini simili a quelli delle tetradimiti.

L'Hintze ⁽⁴⁾ pure riunisce in un sol gruppo le diverse specie di tetradimite, la joseite e la grunlingite, non essendo possibile, come afferma, una precisa classificazione.

Quantunque appaia di per sè da rigettare l'ipotesi considerante la tetradimite come miscela isomorfa degli elementi, ricorderò che anche recenti studi termici, come vedremo più avanti, hanno dimostrato che nessun rapporto di isomorfismo esiste tra bismuto da una parte e solfo, selenio, tellurio dall'altra. In tutti e tre i casi si nota invece la formazione di un composto del tipo Bi_2M_3 ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); questo composto è dello stesso tipo di quelli che si trovano in natura, nella bismutina, nella guanaiutate, nelle tetradimiti.

A questo proposito è opportuno fin d'ora osservare che non si ha alcun accenno a formazione di composti del tipo BiM o del tipo Bi_3M_2 , i quali sarebbero i presunti componenti binari della grunlingite e della joseite: ciò non esclude *a priori* la possibilità che i composti ternarii corrispondenti si possano formare nel sistema ternario.

Per quanto riguarda il comportamento reciproco dei solfuri, seleniuri e tellururi in genere ricorderò che mentre tra i due primi esiste generalmente isomorfismo perfetto, tra essi ed il tellururo l'isomorfismo ha luogo in rapporti assai limitati. Nel caso dei derivati del bismuto, ciò potrebbe

(1) Tabell. Uebersicht (1874), 8, 73; (1882), 12; (1889), 14; (1898), 18.

(2) Chemische Krystall. I, 143, 150 (1906).

(3) System of Mineralogy 1892, 39; First Appendix 1899, 31.

(4) Handbuch der Mineralogie, I, 402 (1899).

presumersi ad esempio anche dalla stessa forma cristallina che è rombica per il solfuro ed il seleniuro, romboedrica per il tellururo.

Le tetradimiti che accanto al tellururo contengono il solfuro, potrebbero essere ritenute costituite da miscele isomorfe di tellururo con solfuro dovute ad un isodimorfismo dei componenti: certo i limiti di miscibilità appaiono troppo lati.

Più verosimile sarebbe ritenere l'esistenza di un composto tra solfuro e tellururo di bismuto $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$: questa composizione infatti, è quella che più comunemente si incontra nei solfotellururi naturali.

Ammessa l'ipotesi della formazione del composto $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ dobbiamo chiederci in quale relazione esso si trova con componenti ed in special modo con il tellururo, e di quale natura sieno quei minerali di composizione intermedia al tellururo ed al composto. Se si vogliono considerare come miscele isomorfe non potrebbero esserlo tra tellururo e solfuro, ma tra tellururo e composto.

Passando alla grunlingite e alla joseite si deve notare che questi minerali si scostano nella loro composizione dalle tetradimiti e si avvicinano a quella di altri presunti composti; tuttavia, come generalmente vien fatto osservare, essi hanno caratteri cristallini assai prossimi a quelli delle tetradimiti. Per la grunlingite e per la joseite dovremmo in parte ripetere quanto abbiamo osservato per le tetradimiti: nell'isomorfismo che in genere si nota tra solfuri e seleniuri si può avere per la joseite una spiegazione della parziale sostituzione tra solfo e selenio.

Per cercare di risolvere le questioni che abbiamo posto, ho istituito una serie di ricerche tendenti a stabilire la natura di questi minerali e le loro possibili condizioni di formazione.

Per circostanze ovvie, indipendenti dalla mia volontà, ho dovuto interrompere il lavoro iniziato, ma credo opportuno non tardare a far conoscere alcuni risultati ottenuti esponendo in questa Nota ciò che riguarda la formazione della tetradimite dai componenti $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ per solidificazione ed i rapporti di isomorfismo fra solfuro e tellururo.

Altre ricerche riguardanti buona parte del sistema ternario Bi-Te-S ho portato a termine: mi riservo di pubblicare queste ricerche insieme ad altre sullo stesso argomento.

La formazione dei due componenti della tetradimite alla solidificazione venne già studiata in ricerche termiche e micrografiche.

Mönkemeyer⁽¹⁾ per il sistema bismuto-tellurio stabilì la formazione del composto Bi_2Te_3 caratterizzato da un massimo nella curva di solidificazione: la temperatura di cristallizzazione fu determinata a 573.

(¹) Zeit. f. an. Chem. 46, 419 (1905).

Aten ⁽¹⁾ per il sistema bismuto-solfo non riuscì ad uno studio completo, perchè per le temperature elevate che si devono raggiungere per la fusione lo zolfo in parte sublima. Dal bismuto puro potè giungere a una concentrazione di 52,5 % S (inizio cristallizzazione: 760°). Le sue ricerche termiche e micrografiche mostrano però che, quantunque non si possa raggiungere la formazione e la cristallizzazione del composto Bi_2S_3 puro, si può ritenere che esso si formi e si separi dalle miscele fuse studiate; la temperatura di cristallizzazione del solfuro puro è superiore a 800°. La parte del sistema solfo-solfuro non venne studiata per la sublimazione dello zolfo prima della fusione delle miscele.

Ricerche da me eseguite e non ancora pubblicate sul sistema bismuto-selenio provano anche per questo la formazione del composto Bi_2Se_3 che cristallizza puro, caratterizzato da un massimo, a 690°.

Mentre la solubilità fra tellururo e tellurio allo stato fluido è completa, la solubilità fra seleniuro e selenio è limitata per modo che si ha formazione di due strati liquidi. È verosimile che ciò avvenga anche tra solfuro e solfo: questo comportamento è infatti abbastanza comune per i seleniuri e solfuri metallici. La temperatura che si deve raggiungere per portare a fusione entrambi gli strati liquidi e la facile distillazione dello zolfo impedirebbero di studiare anche parzialmente quella parte del sistema zolfo-bismuto che si riferisce allo zolfo-solfuro di bismuto.

Il tellururo di bismuto adoperato in queste ricerche veniva preparato per fusione dei due elementi e cristallizzava a 575°.

Il solfuro di bismuto veniva ottenuto mescolando i due elementi nel rapporto voluto; venne anche impiegato il trisolfuro ottenuto per precipitazione.

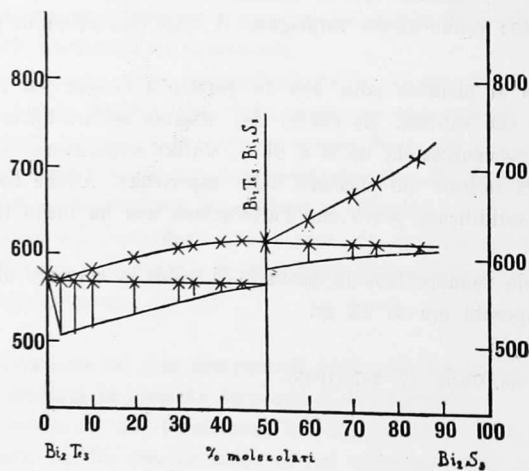
Il solfuro di bismuto puro non fu portato a fusione per la accennata scomposizione che subisce. Lo studio del sistema solfuro-tellururo fu però possibile per concentrazioni da 0 a 85 % solfuro senza avere una decomposizione tale da influire sui risultati delle esperienze. Anche l'analisi delle masse fuse e solidificate provò che l'alterazione non ha luogo in modo apprezzabile.

Le miscele vennero fuse in provette di vetro in corrente di gas azoto. La massa adoperata era di 25 gr.

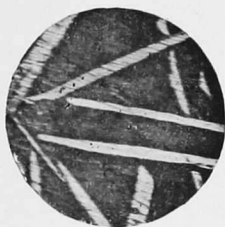
(¹) Zeit. f. an. Chem. 47, 387 (1905).

TABELLA.

% peso Bi_2S_3	% molec. Bi_2S_3	INIZIO di cristallizza- zione	ARRESTO EUTETTICO	
			Temperatura	Durata per 25 gr.
0	0	575°	—	—
1.94	3	—	570°	370"
3.93	6	?	570	350
6.65	10	584	570	290
13.83	20	598	570	200
21.57	30	610	570	130
24.30	33.3	612	570	70
29.96	40	614	570	50
34.43	45	615	570	20
39.10	50	615	—	—
49.04	60	642	614	170
59.96	70	670	614	120
65.82	75	685	614	90
78.43	85	712	612	50
100	100	?	—	—



Le ricerche termiche provono la formazione di un composto in rapporti equimolecolari fra il telluro ed il solfuro di bismuto: $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$.



I

90 % mol. Bi_2Te_3
10 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.



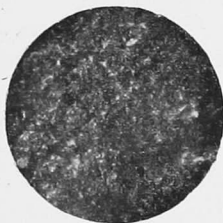
II

66.66 % mol. Bi_2Te_3
33.33 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.



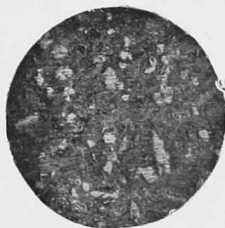
III

55 % mol. Bi_2Te_3
45 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.



IV

50 % mol. Bi_2Te_3
50 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 70 diam.



V

40 % mol. Bi_2Te_3
60 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.



VI

15 % mol. Bi_2Te_3
85 % mol. Bi_2S_3
Ingrandimento: 35 diam.

La temperatura di solidificazione del composto è 615° : esso forma con il tellururo un miscuglio eutettico che ha la composizione di circa 3 % mol. Bi_2S_3 e solidifica a 570° ; con il solfuro forma un miscuglio eutettico che ha una composizione ed una temperatura di solidificazione assai prossima alla propria. L'eutettico composto-tellururo si estende all'incirca fino ai componenti. L'eutettico composto-solfuro si estende dal composto verso il solfuro; nell'ultimo tratto lo studio del sistema non fu compiuto per la scomposizione del solfuro nelle miscele; è tuttavia presumibile dalle durate dell'arresto eutettico che questi si approssimi assai al solfuro.

Nessun'altra variazione termica si osservò nel raffreddamento fino a 200° si da presupporre un qualche fenomeno in seno alla massa solidificata, come ad esempio trasformazioni, scomposizione o formazione di altro composto.

Le ricerche micrografiche fatte sulle masse solidificate confermano quanto risulta dalle ricerche termiche ed è stato sopra esposto.

I masselli non si prestano molto bene ad essere levigati, perchè assai teneri e facilmente sfaldabili: caratteristica questa comune anche ai minerali naturali. L'intacco fu eseguito con soluzioni di cloruro ferrico in acido cloridrico aumentandone le concentrazione con l'aumento in contenuto di solfuro nelle miscele.

L'aspetto delle leghe così intaccate è assai evidente anche ad occhio nudo o con piccolo ingrandimento con lente. L'ingrandimento delle micrografie a luce riflessa di cui è dato l'aspetto fotografico nella tavola finale è di 70 diametri per la micrografia del composto, di 35 diametri per le rimanenti.

La micrografia della miscela a 50 % mol. ha un aspetto omogeneo di cristalli di $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$. Nelle micrografie a 10, 33.33, 45 mol. Bi_2S_3 si nota il deposito primario del composto accanto al deposito eutettico composto-tellururo. Le micrografie a 60, 85 % mol. Bi_2S_3 mostrano il deposito primario del solfuro, e il deposito eutettico composto-solfuro.

CONCLUSIONI.

Le ricerche termiche e micrografiche sulle miscele di tellururo e di solfuro mostrano che tra il tellururo Bi_2Te_3 ed il solfuro Bi_2S_3 non si hanno rapporti di isomorfismo, ma formazione di un composto $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$: pure tra questo composto ed i componenti non esistono rapporti di isomorfismo. Nelle condizioni di esperienza seguite non si ha alcun accenno a formazione di un composto $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ o di cristalli misti in genere, che si possa presumere dello stesso tipo delle tetradimiti naturali.