

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

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

La ricerca termica e micrografica delle miscele di trisolfuro e tritellururo di bismuto riterita in una Nota precedente (2) ha mostrato come in quelle condizioni di esperienza, non si formi il solfotellururo naturale, tetradimite, ma un composto di natura diversa, cioè secondo rapporti equimolecolari.

A complemento di quelle ricerche ho studiato termicamente altre miscele di Bi—S—Te: esse riguardano quella parte del sistema ternario che interessa allo scopo delle nostre ricerche e che comprende le composizioni di altri solfotellururi naturali. Lo studio è perciò limitato alle miscele che contengono più del 40 % atom. di bismuto, vale a dire al campo Bi—Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

I tre sistemi binari che limitano questa parte del sistema ternario sono noti.

Il sistema Bi—Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> fa parte del sistema bismuto-tellurio studiato da Mönkemeyer (3): Bi solidifica a 267°, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a 573°; essi formano un miscuglio eutettico che solidifica a 261° ed ha la composizione 3 % Bi.

Il sistema Bi—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fa parte del sistema bismuto-solfo studiato da Aten (4): Bi solidifica a 277°, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> non fonde inalterato perchè prima di raggiungere la fusione lo solfo in parte sublima: non si può perciò ottenere tale composto per solidificazione di masse di composizione corrispondente: il complesso delle ricerche termiche e micrografiche mostra tuttavia l'esistenza di questo composto la cui temperatura di solidificazione sarebbe superiore a 800°.

Il sistema Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> è quello da me studiato e riferito precedentemente: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> solidifica a 575°: lo studio del sistema si estende dal tellururo solo fino a miscele con 85 % Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, per la accennata scomposizione del solfuro in miscele più ricche. Si forma il composto Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> che solidifica a 615°: questo solfotellururo con Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> forma un eutettico che ha la composizione e la temperatura di solidificazione praticamente uguale a quella del solfotellururo, 614°; con Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> forma un eutettico prossimo nella composizione e nella temperatura di solidificazione al tellururo (97 % Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a 570°).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Questi Rendiconti, XXIV, 2° sem., pag. 200 (1915).

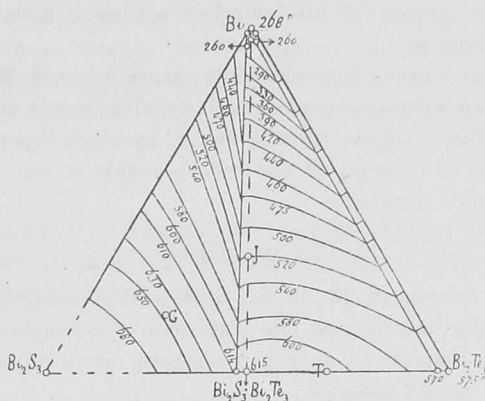
(3) Zeit. f. anorg. Chemie, 46, 415 (1905).

(4) Zeit. f. anorg. Chemie, 47, 386 (1905).

Fa parte del sistema ternario anche il pseudobinario  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}$ . I dati termici riferentisi a questo sistema sono intercalati agli altri nella tabella complessiva: essi si possono facilmente rilevare essendo nelle miscele relative uguale la quantità di tellurio e di solfo: risulta la formazione di un eutettico pseudobinario che solidifica a  $260^\circ$ , di composizione assai prossima a quella del bismuto: il bismuto solidifica a  $268^\circ$ .

TABELLA.

	% atomici			Inizio di cristallizzazione	Eutettico binario	Eutettico ternario	Durata degli arresti per 25 gr.
	Bi	S	Te				
40	60	—	?	—	—	—	
"	51	9	712	612	—	50	
"	45	15	685	614	—	90	
"	42	18	670	614	—	10	
"	36	24	642	614	—	170	
"	30	30	615	—	—	—	
"	27	33	615	570	—	20	
(T) "	24	36	614	570	—	50	
"	20	40	612	570	—	70	
"	18	42	610	570	—	130	
"	12	48	598	570	—	200	
"	6	54	584	570	—	290	
"	3.6	56.4	?	570	—	350	
"	1.8	58.2	—	570	—	370	
"	0	60	575	—	—	—	
45	44	11	680	560	256	20	
"	33	22	648	578	258	25	
"	27.5	27.5	600	258	—	20	
"	22	33	604	508	256	30	
"	11	44	582	540	258	20	
"	42.5	7.5	670	496	258	40	
50	37.5	12.5	648	534	260	50	
(G) "	30	20	610	558	260	50	
"	25	25	576	260	—	50	
"	20	30	578	450	258	40	
"	10	40	560	520	256	40	
"	36	9	638	468	258	50	
55	22.5	22.5	540	260	—	60	
"	15	30	544	448	260	60	
"	30	10	610	476	260	80	
"	24	15	576	505	260	120	
(J) "	20	20	520	260	—	120	
"	13.33	26.66	516	418	260	100	
"	8	32	508	458	258	70	
"	8	32	574	412	258	130	
70	25	5	538	455	260	170	
"	20	10	472	260	—	190	
"	15	15	472	260	—	140	
"	10	20	465	372	260	140	
"	5	25	458	420	260	130	
"	5	25	495	388	260	210	
80	15	5	495	388	260	230	
"	12	8	470	418	260	230	
"	8	12	425	274	260	260	
"	5	15	416	350	260	230	
90	7.5	2.5	458	310	260	300	
"	5	5	360	260	—	330	
"	2.5	7.5	332	276	260	290	
100	0	0	268	—	—	—	



Nella tabella sono riportati nuovamente i dati termici che si riferiscono al sistema  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e costituiscono le miscele a 40 % Bi.

Ho ritenuto inutile ripetere lo studio dei sistemi binari studiati da Mönkemeyer e da Aten; dei dati di questi autori mi sono valso per la costruzione del diagramma: le temperature di solidificazione del bismuto e del tellururo di Mönkemeyer coincidono con le mie: alquanto superiore è la temperatura di solidificazione del bismuto di Aten, ma questa differenza ed altre eventuali della stessa natura non portano differenze notevoli nel complesso.

Nelle miscele ternarie si nota in tutte l'inizio di cristallizzazione, la deposizione dell'eutettico binario e la deposizione dell'eutettico ternario.

Nel diagramma è rappresentato l'andamento generale del sistema; sono date per semplificazione le isoterme di cristallizzazione e linee di separazione dei depositi eutettici.

Gli eutettici binari si riuniscono in due eutettici ternari che nella temperatura di solidificazione e nella composizione poco differiscono dal bismuto puro.

La linea di separazione dell'eutettico binario  $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  corre assai prossima a quella di separazione del tellururo; la linea di separazione dell'eutettico binario  $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  praticamente coincide con quella di separazione del composto.

Nel diagramma, per maggior chiarezza della rappresentazione, le curve di separazione degli eutettici binari tra composto e tellururo e tra composto e solfuro sono tracciate più distanti dalle linee di separazione del tellururo e del composto di quanto in realtà sia. Così pure la posizione degli eutettici binari e ternari intorno al bismuto è molto più prossima alla concentrazione del bismuto di quanto non appaia nel diagramma; devesi inoltre osservare che la loro posizione reciproca segnata nella figura è arbitraria, poichè non

può venir stabilita dalle esperienze, trattandosi di un campo assai ristretto che ha una composizione ed una temperatura di solidificazione assai prossime a quelle del bismuto.

Nella tabella e nel diagramma sono segnate con T, G, J le composizioni cui corrispondono la tetradimite, la grunlingite e la ioseite. Come nelle precedenti, anche in queste ricerche non si ha alcun fenomeno che accenni alla formazione di composti ad esse corrispondenti, o che comunque spieghi la natura di detti minerali.

#### CONCLUSIONI.

I singoli componenti Bi,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ed il composto  $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{Te}_3$  si separano dalle miscele fuse allo stato puro o in semplici miscugli eutetici; non si ha formazione di nuovi composti, nè esiste alcun rapporto di miscibilità tra queste sostanze.

Nelle condizioni di esperienza seguite, per via termica, si può affermare che non si hanno fenomeni ai quali si possa attribuire la formazione di sostanze analoghe alla tetradimite, alla grunlingite e alla ioseite.

#### MEMORIE

##### DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

SABATINI V. — *Il rilievo vulcanico generato da uno o da due punti esplosivi*. Pres. a nome del Socio VIOLA.

FUMAIOLI G. — *Studi critici di esegesi virgiliana antica*. Pres. a nome del Socio VITELLI e del Corrisp. SAVIGNONI.

#### RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Corrisp. CASTELNUOVO, relatore, a nome anche del Socio REINA, legge una Relazione con la quale si propone la inserzione negli Atti accademici, della Memoria del dott. F. P. CANTELLI, intitolata: *Sullo schema lexiano della dispersione ipernormale*.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni pervenute in dono all'Accademia, segnalando quelle del Socio PIROTTA: *Il Parco nazio-*