

Metallographische Untersuchung ueber das System von Wismut und Selen.

VON

Naojiro Tomoshige.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Ueber die Schmelzmasse von Wismut und Selen gibt es schon eine analytische Untersuchung von Little¹ und eine thermoelektrische von Becquerel², ebensowie von Hutchins³. Rössler⁴ glaubt ein Selenid unbestimmter Zusammensetzung, vielleicht mit der Formel Bi_2Se dargestellt, zu haben. Das Pélabon'sche Schmelzdiagramm verläuft nur sehr undeutlich, und spricht wirklich fast für nichts, wenn es auch die Existenz dreier Verbindungen von Bi_3Se , BiSe und Bi_2Se_3 zu behaupten scheint. Dann hat Parravano⁶ im Jahre 1913 das System auszuarbeiten sich bestrebt, um die bisherigen Widersprüche beiseitigen zu können. Er konnte wohl die Existenz zweier Verbindungen von BiSe und Bi_2Se_3 nachweisen, doch blieb noch viel Wichtiges über das System unbemerkt. Um die Lücke ausfüllen zu können, nahm ich das vorliegende Thema wieder zur Untersuchung vor.

Materialien.

Reinigung des Wismuts.—Das aus fast reinem Metalle durch Auflösen in Salpetersäure erhaltene und umkristallisierte Wismutnitrat

¹ Lieb. Ann. **112**, 211 (1859).

² Ann. chim. phys. [4] **8**, 389 (1866).

³ Sill. Am. Journ. Sci. **48**, 226 (1894).

⁴ Zs. anorg. Chem. **9**, 31 (1895).

⁵ C.R. **137**, 648 (1903).

⁶ Gazz. chim. ital. **43**, 201 (1913).

wurde mit Salzsäure durch Verdunnen ins Chlorid verwandelt, aus welchem das Oxychlorid durch Wasser gefällt, filtriert und dann wohl gewaschen wurde. Das letzte, welches nochmals in Salzsäure gelöst wurde, wurde dann mit Ammoniak behandelt, um das Metallhydroxyd niederschlagen zu lassen. Das sorgfältig gewaschene Hydroxyd wurde getrocknet und durch Wasserstoff im elektrischen Ofen von Heraeus reduziert.

So dargestelltes Wismut schmilzt bei 267° und hat das spezifische Gewicht von 9.8.

Reinigung des Selens.—Das käufliche Selen wurde in Salpetersäure gelöst und nach dem Verdunnen der Säure durch Einleiten der schwefligen Säure zu rotem Pulver reduziert. Es wurde nochmals auf demselben Wege behandelt, filtriert und gewaschen. Nach dem Trocknen wurde es im Strom von Wasserstoff zu metallischem Zustande geschmolzen.

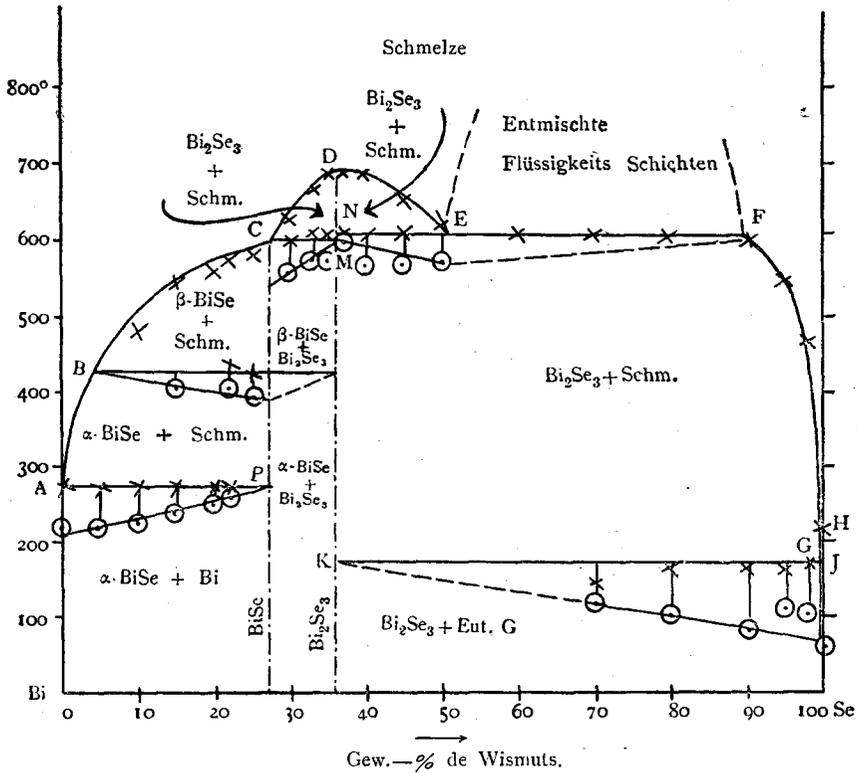
Das so erhaltene Selen schmilzt bei 217° und hat das spezifische Gewicht von 4.5.

Thermische Analyse.

Weil die spezifischen Gewichte der beiden Elemente sehr verschieden von einander sind, wog ich immer bei jedem Versuche das Gemenge im genötigten Gewichtprozente in solcher Weise, dass es nach dem Schmelzen stets das Volum von ca. 2 c.c. zeigen würde. Es wurde im Porzellanschmelzrohr unter einem langsamen Strome von Kohlensäuregas mittels einer Bunsenflamme geschmolzen. Nach dem sorgfältigen Umrühren geschah die Messung, wie bekannt, für jede Schmelze zweimal, sodass die Mittelwerte für die Temperaturen und Zeitdauer genommen wurden. Es war vielleicht nötig, für alle Reguli durch Analyse gegen die Verluste des Selens Korrigieren zu machen. Das konnte ich aber nicht ausführen, dadurch scheint der etwaige unregelmässige Verlauf der Kurve von Zeitdauern verursacht zu sein.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund deren wurde das Zustandsdiagramm, wo die Temperaturen nach dem Maasstabe von $100^{\circ}=10$ mm., und die Zeitdauer für 2 eutektischer Horizontalen nach dem Maasstabe von 100 Sek.=1 mm., und sonst nach dem Maasstabe von 20 Sek.=1 mm. gemessen sind, entworfen.

Se-Gehalt im Gew.-%	Temp. d. prim. Krist. in °C	Ausscheidung d. Bi_2Se_3		Bildung d. BiSe		Umwandlung		Eutek. Kris.	
		Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.
0	Schmelzpt. d. Bi: 267°; Zeitd. d. Krist.: 424''								
5	420							267	510
10	479							269	440
15	541					404	40	270	255
20	557					—		266	215
22	573					435	40	270	175
25	575					427	45		
30	628			599	80				
33	665			605	60				
35	687			602	60				
37	688	602	10						
40	688	603	70						
45	651	609	70						
50	618	609	65						
60		605	—						
70		603	—						
80		602	—						
90		598	—						
95	545								
98	462								
100									
Schmelzpt. d. Se: 217°; Zeitd. d. Krist.: 960''									



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, gibt es zwei chemische Verbindungen, BiSe und Bi₂Se₃, in dem Systeme von Wismut und Selen.

Die Verbindung Bi₂Se₃ wird durch ein Maximum, das im Gebiete zwischen 35%—40% Se liegt, gekennzeichnet, während die Formel 36·24% Se erfordert. Dass der Regulus mit dieser Zusammensetzung eine bestimmte Verbindung ist, wird auch noch dadurch wohl constatiert, dass alle Horizontalen, NF, CM, BL, und KJ, gerade bei der Konzentration gleicherweise die Nullwerte für die Zeitdauer zeigen. Die Verbindung besteht aus Prismen weisser Farbe und schmilzt bei 688°.

Mit dem Ueberschuss von Wismut mischt sich wohl die Verbindung im geschmolzenen Zustande, und scheidet sich primär aus der Schmelze bei der Abkühlung, bis die Schmelze endlich die Konzentration von 27·42% Se und die Temperatur von 602° erreicht. Bei diesem Punkte reagiert die Verbindung Bi₂Se₃ mit freiem Wismut, um die zweite Verbindung β-BiSe so zu bilden, wie die folgende Gleichung zeigt:—



Infolge dessen hat man im Gebiete von 27·42%—36·24% Se bei der Temperatur von 602° eine Horizontale, wobei die Zeitdauer allmählich nach der Seite der Konzentration der zweiten Verbindung zuzunehmen neigt.

Die eben erwähnte zweite Verbindung BiSe mit 27·42% Se wird nicht durch ein Maximum, sondern durch ein Knick auf der Schmelzkurve gekennzeichnet. Sie wird ungefähr bei 602° bei Wärmentziehung aus der Schmelze ausgeschieden; dagegen bei Erhitzung über 602° zersetzt sie sich ins Wismut und Bi₂Se₃. Sie tritt sich in zwei allotropischen Formen auf, indem die β-Form zwischen der Bildungstemperatur und 422°, und die α-Form unter der letzten ihre Existenz hat. Dass der Regulus mit 27·42% Se eine Verbindung ist, wird dadurch bestätigt, dass die Horizontale CM bei der Bildung der Verbindung durch Zusatz des Wismuts zu Bi₂Se₃ ebensowie die Horizontale LO bei der Umwandlung des β in α ihre Maxima der Zeitdauerkurve gleichfalls bei der Konzentration des Regulus hat. Noch muss man auch erwähnen, dass die eutektische Horizontale AP bei dieser Zusammensetzung eben Null wird.

Unter 602° mischt sich die β-Verbindung gut in der Schmelze mit Wismut, und scheidet sich bei Wärmentziehung primär entlang

der Kurve CB, bis das Magma die Temperatur von 422° erreicht, aus. Bei der letzten Temperatur wird das β in α umgewandelt, und darnach wird das α primär ausgeschieden, bis es die Temperatur des Eutektikums, welches praktisch nichts anderes als der Schmelzpunkt des Wismuts ist, erreicht.

Nun kommen zur rechten Seite der ersten Verbindung Bi_2Se_3 zurück. Sie bildet mit ungefähr 14% von Selen eine homogene Lösung in der Schmelze, und lässt sich bei der Abkühlung, bis die Schmelze die Temperatur von 604° und die Zusammensetzung von 51% Se erreicht, primär ausscheiden. Die mit 14% von Selen gesättigte Flüssigkeit E der Verbindung Bi_2Se_3 steht nun mit einer anderen Flüssigkeit F, wo das Selen mit ungefähr 9% von Wismut gesättigt ist, im Gleichgewicht. Bei weiterer Wärmeentziehung wird sich die Verbindung Bi_2Se_3 ausscheiden lassen, bis die Schmelze E gänzlich aufgezehrt wird. Darauf wird die hinterbliebene Schmelze F bei der Wärmeentziehung bis auf die Konzentration G die Verbindung Bi_2Se_3 primär und, bei der Konzentration von G bis auf J das Selen primär auskristallisieren lassen. Der Rest der Schmelze wird dann bei der Temperatur von 161° sich ganz als das Eutektikum G erstarren lassen.

Ausser diesen zwei Verbindungen gibt es in dem Systeme die verschiedenen Konglomerate, von denen das von A bis P aus $\alpha\text{-BiSe} + \text{Bi}$, das von O bis L aus $x\text{-BiSe} + \text{Bi}_2\text{Se}_3$, das von K bis G aus $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Eutek. G}$, und das von G bis J aus $\text{Se} + \text{Eutek. G}$ besteht.

Diese thermoanalytischen Resultate werden vollkommen durch die mikroskopischen Untersuchungen unterstützt. So zeigt Fig. 1, Taf. 1 das Lichtbild des Regulus mit 28% Se und Fig. 2, Taf. 1, das des Regulus mit 37% Se. Beidenfalls sieht man da, wie erwartet, die homogenen Strukturen der Verbindungen. Fig. 3, Taf. 1, zeigt das Lichtbild des Konglomerats mit 15% Se, wo die hellen Kristalle der Verbindung $\alpha\text{-BiSe}$ und die dunklen dem Wismut entsprechen.

Zusammenfassung :

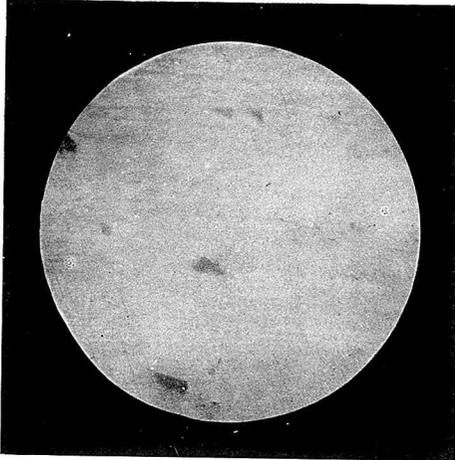
1. Im System Bi—Se existieren 2 Verbindungen, Bi Se (mit Zersetzungsp. 602°) und Bi_2Se_3 (mit Schmelzpt. 688°).
2. Die Verbindung BiSe tritt in 2 allotropischen Formen auf. Der Umwandlungspunkt liegt ungefähr bei 422° .
3. Zwischen den Konzentrationen von 51% Se bis 90% Se

mischen die Verbindung Bi_2Se_3 und Selen in der Schmelze sich nicht mit einander, sodass sie zwei Flüssigkeitsschichten bilden.

4. Das Eutektikum A besteht praktisch nur aus Wismut schmelzend bei 267° , und das Eutektikum G mit dem Schmelzpunkt 161° aus Bi_2Se_3 und Se.

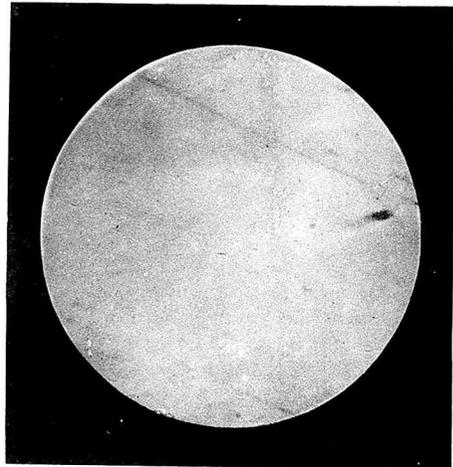
Schliesslich spreche ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige bei der Ausführung dieser Arbeit für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank aus.

Fig. 1.



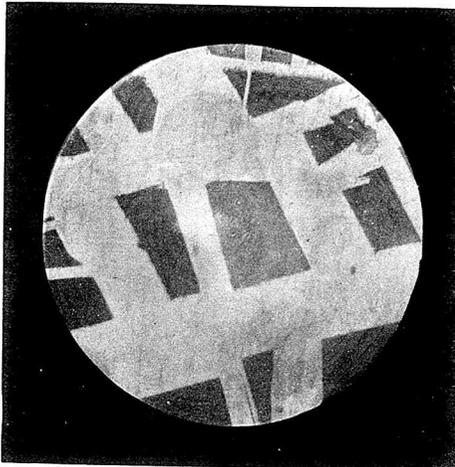
Regulus mit 28% Se; mit Verd. HNO_3
geätzt. 250 f. Verg.

Fig. 2.



Regulus mit 37% Se; mit verd. HNO_3
geätzt. 250 f. Verg.

Fig. 3.



Regulus mit 15% Se; mit verd. HNO_3
geätzt. 250 f. Verg.