

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

MARIA FIORENTINI POTENZA, MARIO ELLI

## Solfogermanati cuprosi

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.2, p. 185–191.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1962\\_8\\_32\\_2\\_185\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_2_185_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica inorganica.** — *Solfogermanati cuprosi*. Nota di MARIA FIORENTINI POTENZA e MARIO ELLI (\*), presentata (\*\*) dal Socio L. CAMBI.

Le ricerche su cui riferiamo costituiscono il proseguimento delle indagini dirette dal prof. L. Cambi. Rimandiamo alle nostre precedenti comunicazioni, riguardanti il sistema  $\text{GeS}_2\text{—Ag}_2\text{S}$  (1).

#### I. — PREPARAZIONI ED ANALISI TERMICHE DI M. ELLI.

Il  $\text{Cu}_2\text{S}$  ed il  $\text{GeS}_2$  impiegati, puri e cristallini, vennero preparati: il primo direttamente dal metallo e solfo per riscaldamento a  $1000^\circ$  sotto  $\text{N}_2$  secco, il secondo riscaldando molto lentamente fino a  $750\text{—}800^\circ$  il  $\text{GeS}_2$  amorfo preparato per via umida.

La miscela dei due solfuri così preparati, veniva posta in navicella di grafite, all'interno di un tubo di quarzo riscaldato esternamente mediante resistenza elettrica, sotto lenta corrente di  $\text{N}_2$  puro, previamente saturato di vapori di  $\text{GeS}_2$ .

Durante la preparazione la temperatura veniva mantenuta leggermente inferiore a quella approssimata della fusione, per limitare le perdite di  $\text{GeS}_2$  per volatilizzazione.

La miscela sinterizzata così ottenuta, con aggiunta di poco solfo, veniva quindi portata all'analisi termica.

Le analisi termiche vennero eseguite sotto A, in tubo verticale chiuso di quarzo, in forno riscaldato elettricamente e con rivestimento isolante tale da consentire lenti raffreddamenti.

Le miscele vennero fuse in crogiuoli di porcellana del diametro di 12 mm ed altezza di 100 mm.

Le termocoppie impiegate (Pt/Pt—Rh) erano protette con guaine di porcellana Pythagoras del diametro di 6 mm; per le registrazioni delle temperature venne usato inoltre un apparecchio potenziometrico della Leeds—Northrup.

Per ogni saggio di fusione si impiegarono 15–20 gr di miscela sinterizzata.

(\*) Lavori eseguiti presso l'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università di Milano, e presso il Laboratorio L. Cambi: Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale della stessa Università, con sovvenzioni C.N.R.

(\*\*) Nella seduta del 10 febbraio 1962.

(1) L. CAMBI e M. ELLI, questi « Rend. » (8), XXX, 1, 11 (1961); M. FIORENTINI POTENZA, idem (8), XXX, 1, 16 (1961); M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, idem, (8), XXX, 6 902 (1961).

Per le *analisi chimiche* venne operato l'attacco con  $\text{HNO}_3$  fumante, portando in soluzione il rame e parte del germanio; si filtrava via il  $\text{GeO}_2$  precipitato e si dosava il rame per elettrolisi.

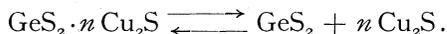
Per la determinazione del germanio si seguì invece il metodo della disgregazione con miscela  $\text{Na}_2\text{O}_2$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e successiva distillazione del  $\text{GeCl}_4$  sotto corrente di  $\text{HCl}$  gassoso; la decomposizione del tetracloruro ad ossido era poi operata seguendo i metodi noti.

Il solfo venne infine dosato gravimetricamente nel residuo della distillazione cloridrica.

\* \* \*

L'indagine del sistema ha presentato le stesse difficoltà di quelle dell'analogo sistema  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{SiS}_2$  rilevate da L. Cambi e G. Monselise<sup>(2)</sup>.

Le miscele alla temperatura di fusione già presentano elevata tensione di vapore per la dissociazione



L'indagine venne perciò limitata al tenore massimo del 40% mol di  $\text{GeS}_2$ . Si deve notare che le miscele contenenti oltre il 30% in moli del bisolfuro di germanio sono sensibili alla umidità atmosferica decomponendosi lentamente, con sviluppo di  $\text{H}_2\text{S}$ .

Le masse fuse fino a circa il 10% mol di  $\text{GeS}_2$  presentano colore ardesia chiara, molto simile a quello del  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; oltre detta percentuale di bisolfuro il colore diviene nero-ardesia. Aumentando ulteriormente il tenore di  $\text{GeS}_2$  non si è riscontrata la comparsa né del colore rosso-mattone, né dell'aspetto marcatamente salino, delle miscele fuse che caratterizzano invece la seconda parte del diagramma termico relativo ai solfogeramanati di Ag.

Questo avvalorava viepiù l'ipotesi manifestata da L. Cambi per il sistema surricordato  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{SiS}_2$ , dell'esistenza di un unico composto stabile e ben definito, analogo ai già noti  $4 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$  e  $3,8 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ .

Analogamente al composto  $4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ , la cuprodite<sup>(3)</sup> si presenta ad alta temperatura in forma tetraedrica, come risulta dall'indagine cristallografica che segue. D'altra parte l'esame roentgenografico ha dimostrato la bassa simmetria e l'assetto alterato di questo composto, dovuto sicuramente a trasformazioni intervenute a bassa temperatura, sfuggite alle nostre analisi per debole effetto termico, e che invece erano state perfettamente individuate nel caso dell'argirodite.

La forma cubica ben nota del  $\text{Cu}_2\text{S}$  ad alta temperatura, lascia supporre che possa sussistere un campo, sia pur ristretto, di soluzioni solide tra la cuprodite  $4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ , ed il  $\text{Cu}_2\text{S}$  stesso.

(2) L. CAMBI e G. G. MONSELISE, «Gazz. Chim. Ital.», 66, 696 (1936).

(3) Il composto  $4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$  è stato denominato «cuprodite» per analogia con l'argirodite.

Tentativi effettuati per preparare composti oltre al 40 % mol di  $\text{GeS}_2$ , hanno portato a prodotti instabili sia al riscaldamento che all'aria umida ed aventi aspetto vetroso: le temperature di fusione di tali miscele non sono riproducibili e pertanto poco significative.

A differenza dei solfogermanati di  $\text{Ag}^I$ , i composti di  $\text{Cu}^I$  ottenuti, sono completamente attaccati dall' $\text{HNO}_3$  conc. e dall'acqua regia. Rimangono invece stabili all'acqua (fino al 30 % mol di  $\text{GeS}_2$ ) ed agli acidi diluiti; l' $\text{HCl}$  conc. li attacca solo parzialmente.

La Tabella I riporta i dati analitici e termici; nella fig. 1 è riprodotto, per confronto, il diagramma  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  nel tratto realizzato da L. Cambi e G. G. Monselise. La superficie della pasticca di fusione corrispondente alla cuprodite, lucidata ed osservata al microscopio, ha messo in evidenza piccoli smistamenti di  $\text{Cu}_2\text{S}$ , che dimostrano come la formula della cuprodite non coincida con la  $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$  dedotta dalle analisi, ma si avvicini piuttosto alla  $3,8\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$  perfettamente analoga a quella della argirodite.

TABELLA I.

$\text{GeS}_2$ mol %	Temp. di cristall. primaria	1° arr.	2° arr.	Note
0	1131	—	—	$\text{Cu}_2\text{S}$ al 100%
1,93	1110	—	—	—
4,33	1070	968	—	—
8,01	1015	968	—	—
10,10	988	968	—	—
11,90	970	—	—	eutectico
15,00	982	970	—	—
19,12	990	—	—	—
19,25	989	—	—	—
20,05	991	—	—	$4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$
21,34	990	—	674	—
24,72	981	—	675	—
31,38	960	—	678	—
36,44	930	—	676	—
39,44	910	—	676	—

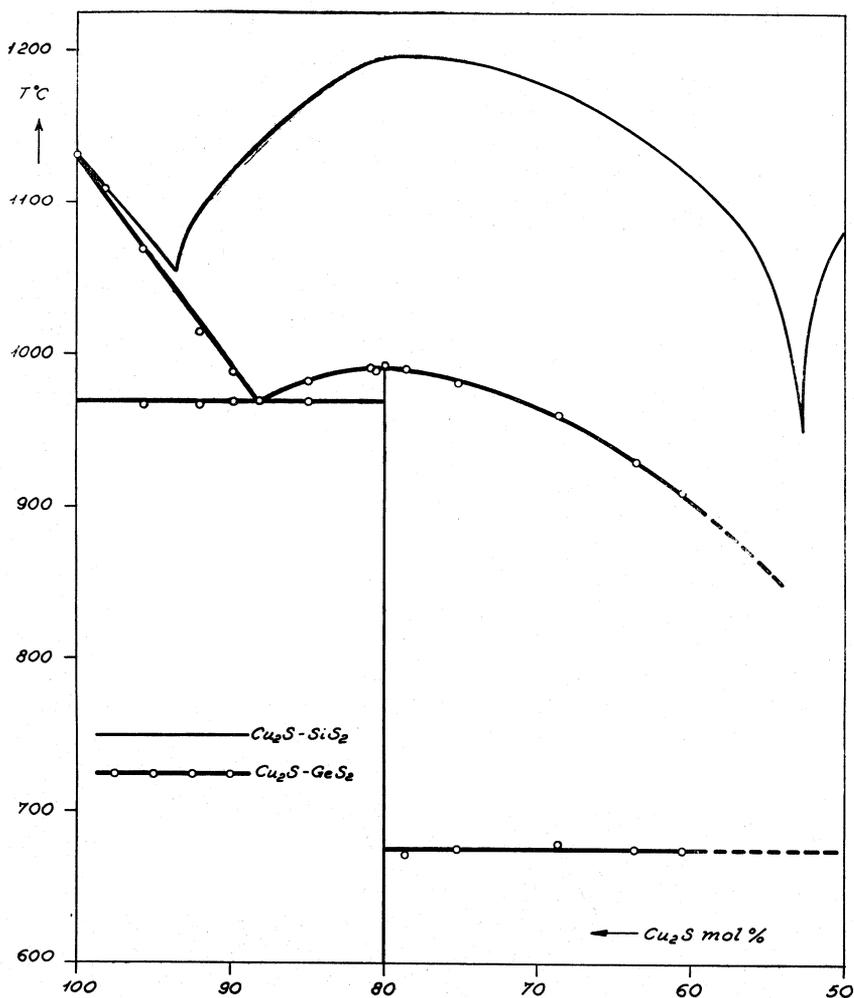


Fig. 1.

## II. - INDAGINI RÖNTGENOGRAFICHE DI M. FIORENTINI POTENZA.

Gli spettri di polvere qui sotto raccolti (ved. Tabella II e fig. 2) si riferiscono a:

- 1)  $\text{Cu}_2\text{S}$  puro sintetico, polvere grigio scura;
- 2)  $\text{GeS}_2$  puro sintetico, polvere cristallina trasparente;
- 3) Cuprodite  $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ , polvere nero-ardesia cristallina;
- 4) Argirodite sintetica  $3,8\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ , di confronto col campione di cuprodite.

Tutti i diffrattogrammi relativi, sono eseguiti in condizioni identiche di registrazione,  $\text{CuK}_\alpha$ , 40 KV, 9 mA, 3000  $i/m$ , velocità angolare  $2^\circ/\text{min}$ , velocità della carta 600 mm/h.

TABELLA II.

1) Cu <sub>2</sub> S		2) GeS <sub>2</sub>		3) 4 Cu <sub>2</sub> S · GeS <sub>2</sub>		4) 3,8 Ag <sub>2</sub> S · GeS <sub>2</sub>	
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
2	3,35	7	3,36	5	3,48	11	3,20
17	3,19	7	3,35	21	3,305	36	3,05
8	3,01	20	3,12	17	3,13	8	2,99
21	2,78	4	2,93	36	2,98	8	2,82
8	2,404	8	2,83	50	2,856	8	2,68
7	2,132	6	2,76	13	2,747	(Ag <sub>2</sub> S)	(2,60)
100	1,961	3	2,69	23	2,636	8	2,46
9	1,88	9	2,52	9	2,466	8	2,43
4	1,791	8	2,433	14	2,385	5	2,37
19	1,678	9	2,295	33	2,314	4	2,33
3	1,642	8	2,264	25	2,273	5	2,22
2	1,581	10	2,164	6	2,212	4	2,18
2	1,439	40	2,108	16	2,166	12	2,05
3	1,391	5	2,033	12	2,094	7	1,95
		5	1,957	27	2,008	16	1,87
		31	1,904	15	1,974	5	1,78
		7	1,850	22	1,936	4	1,60
		13	1,797	57	1,896		
		15	1,720	8	1,838		
		6	1,675	7	1,807		
		7	1,645	22	1,756		
		41	1,560	46	1,740		
		6	1,513	3	1,710		
		15	1,421	20	1,681		
		6	1,305	14	1,642		
		4	1,267	7	1,596		
		13	1,237	12	1,547		
				5	1,533		
				4	1,518		
				12	1,490		
				11	1,455		
				8	1,379		

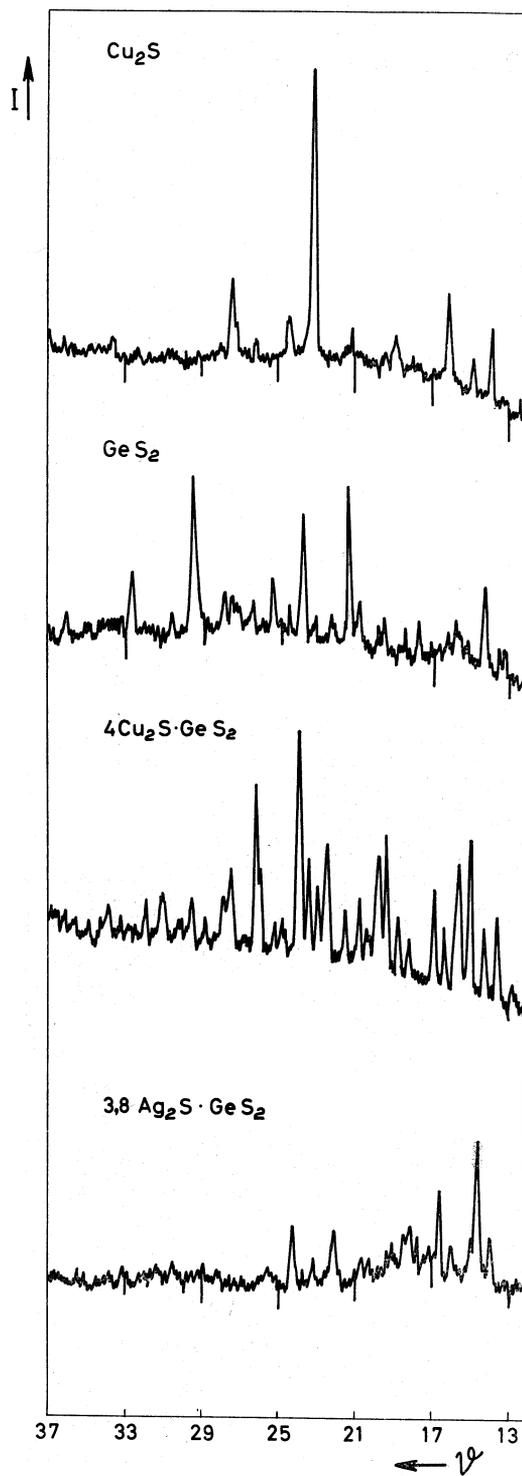


Fig. 2.

Inoltre i quattro preparati hanno volumi uguali, per potere avere intensità confrontabili.

*Si osserva:* che gli effetti di diffrazione nei due composti di partenza  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{GeS}_2$  corrispondono con i valori della distanza  $d$  e della intensità  $I$  note dalla letteratura.

Inoltre la sostanza di colore nero-ardesia corrispondente al massimo termico  $T = 991^\circ$  e composizione molare  $80\% \text{Cu}_2\text{S} + 20\% \text{GeS}_2$ , dà una successione di numerosi effetti di diffrazione, nettamente differenti da quelli dei due componenti puri del sistema binario.

La successione di effetti di diffrazione così ottenuti, è senz'altro attribuibile ad un reticolo cristallino differente dai due suddetti; si può identifi-



Fig. 3.

care pertanto come prodotto di reazione tra  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{GeS}_2$ . Tale prodotto di reazione ha formula bruta analoga a quella della argirodite ( $3,8 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ), ma il confronto fra le rispettive due successioni di distanze interplanari caratteristiche, non rivela che i due composti abbiano struttura molto simile.

Pertanto non si possono considerare isomorfi nel senso propriamente detto.

Sono tuttavia in corso, a questo riguardo, ulteriori ricerche roentgenografiche sulle possibili relazioni di miscibilità allo stato solido fra questi due composti  $4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$  e  $3,8 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ .

Nella fig. 3 è riprodotta una microfotografia della superficie del menisco della pasticca di fusione corrispondente a  $4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$  descritta da M. Elli.

Si noti l'abito esterno tetraedrico dei cristalli della superficie, analoghi a quelli dell'argirodite di alta temperatura.