
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIO ELLI, ANGELO MUGNOLI

Sui solfogeramanati di piombo: sistema PbS-GeS_2

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.5, p. 315-319.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_5_315_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. — *Sui solfogeramanati di piombo: sistema PbS-GeS₂*. Nota di MARIO ELLI e di ANGELO MUGNOLI (*), presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

Rimandiamo alle precedenti comunicazioni di questo laboratorio (1), sui solfogeramanati di argento e cuprosi.

1. *Il metodo di preparazione* è quello stesso seguito nei precedenti lavori.

Usammo PbS purissimo ottenuto dal metallo e dal solfo, ed infine fuso. Il GeS₂ venne preparato come già descritto dall'ossido puro.

Le diverse miscele vennero sottoposte all'analisi dopo fusione: il piombo dosato come solfato, il germanio quale bisolfuro, il solfo in forma di solfato di bario, come già descritto nelle Note precedenti.

Le miscele fuse, con tenore di GeS₂ da 0 a 25 % mol, sono alquanto stabili nell'aria umida, quelle a maggiore contenuto di GeS₂ sono molto sensibili all'umidità e sviluppano rapidamente H₂S.

Le miscele fuse stesse, in tutto il campo studiato, sono attaccate completamente dagli acidi forti, ed in ciò si differenziano dai solfogeramanati di argento, insolubili negli acidi ed anche nell'acqua regia, e dai solfosali di rame, solubili solo nell'acido nitrico concentrato.

Le miscele fino al 10 % mol di GeS₂, sono nere-metalliche, molto simili alla galena sintetica; per i tenori di GeS₂ compresi fra il 10 ed il 30 % mol, il colore passa dal marrone scuro al marrone chiaro; dal 30 al 48 % mol di GeS₂, compare il colore rosso vivo caratteristico del composto 2 PbS·GeS₂. Il colore infine passa dal giallo del composto PbS·GeS₂, al colore giallo-arancio delle miscele a più alto titolo di solfuro di germanio. I preparati studiati, presentano una stabilità al riscaldamento nettamente inferiore a quella mostrata dai solfosali di Ag e Cu, sublimando GeS₂, e questo ha limitato le nostre ricerche al tenore massimo di GeS₂ del 55,89 % mol.

Le miscele ad elevato tenore di galena (fino al 90 % mol di PbS), fondono a temperature elevate, dai 1000 ai 1100°, e solidificano completamente solo a temperature molto più basse, intorno ai 700°; si nota inoltre per questi miscugli, la formazione durante l'analisi termica, di abbondanti sublimati bianchi di GeS₂ con inclusioni di cristallini rosso vivi, che all'analisi chimica hanno mostrato corrispondere alla formula 2 PbS·GeS₂.

(*) Ricerche eseguite presso il Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale, e l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 17 novembre 1962.

(1) L. CAMBI e M. ELLI, questi « Rend. » [8], XXX, 11 (1961), M. FIORENTINI POTENZA, idem, p. 16; M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, idem, p. 902; idem, XXXII, p. 185 (1962); idem, XXXIII, p. 142 (1962).

2. *L'analisi termica* ha fornito i dati della Tabella I, riportati nel diagramma di fig. 1.

Nel tratto di diagramma studiato, si notano due punti caratteristici:

TABELLA I.

GeS ₂ mol %	Temp. di cristall. primaria C°	1° arresto	2° arresto	3° arresto	NOTE
0	1114	—	—	—	PbS
1,56	1104	588	—	—	nero metallico
5,55	1070	586	—	—	nero metallico
16,05	980	587	—	—	marrone scuro
22,89	890	588	—	—	marrone scuro
27,48	621	586	—	—	marrone scuro
29,00	610	586	—	—	marrone scuro
31,09	587	—	—	—	marrone chiaro
32,20	605	588	—	—	rosso mattone
33,33	621	—	—	—	2 PbS·GeS ₂ , rosso vivo
35,60	610	—	583	—	rosso vivo
36,80	600	—	582	—	rosso vivo
41,09	591	—	579	—	rosso vivo
43,90	582	—	—	—	rosso chiaro
47,74	589	—	579	—	rosso chiaro
48,08	590	—	580	—	giallo
50,00	593	—	—	—	PbS·GeS ₂ , giallo
50,70	600	—	—	593	arancione chiaro
55,89	650	—	—	592	arancione chiaro

il massimo termico netto, alla temperatura di 621°, corrispondente al composto 2 PbS·GeS₂ di colore rosso vivo;

il flesso, alla temperatura di 593°, corrispondente alla formazione del secondo composto accertato, di formula PbS·GeS₂ e colore giallo canario.

Possiamo escludere l'esistenza del composto 3 PbS·2 GeS₂, che pure era presumibile.

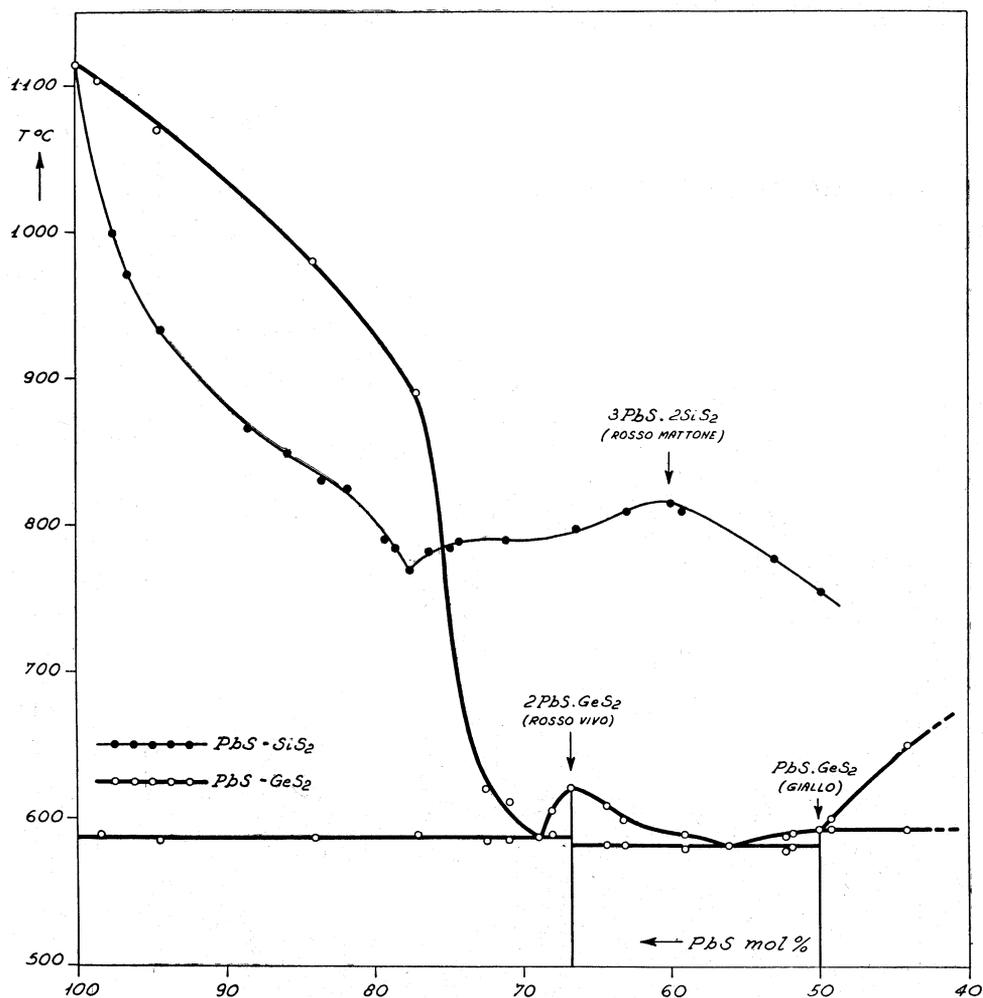


Fig. 1.

3. *Analisi micrografica.* — Le microfotografie ($\times 150$) della Tav. I dal n° 1 al n° 6, risultano da polveri ottenute dai piccoli lingotti di fusione, incluse a freddo in resina « araldite », e i preparati di poi semplicemente lucidati. Le foto n° 3 e n° 6 indicano nettamente i due composti reperiti.

Ad un ulteriore esame ⁽²⁾ microscopico ($\times 165$) si nota che $2 \text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$ si presenta sotto forma di piccoli cristalli dall'abito idiomorfo, disposti secondo reticolati a maglie quadrate, che regolano la tessitura dell'insieme. A Nicol paralleli il colore è grigio chiaro, il potere di riflessione medio; pleocroismo o biriflessioni assenti. A Nicol incrociati i riflessi interni sono rosso scurissimo; non è possibile osservare la presenza di eventuali effetti di anisotropia.

(2) Ringraziamo per l'esame microscopico, la dott. Ida Venerandi dell'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Milano.

$PbS \cdot GeS_2$ si presenta sotto forma di cristalli ad abito lamellare allungati. A Nicol paralleli presenta colore grigio rosa; potere di riflessione moderato, biriflessione abbastanza forte. A Nicol incrociati, deboli effetti di anisotropia, quasi sempre mascherati da riflessi interni giallastri.

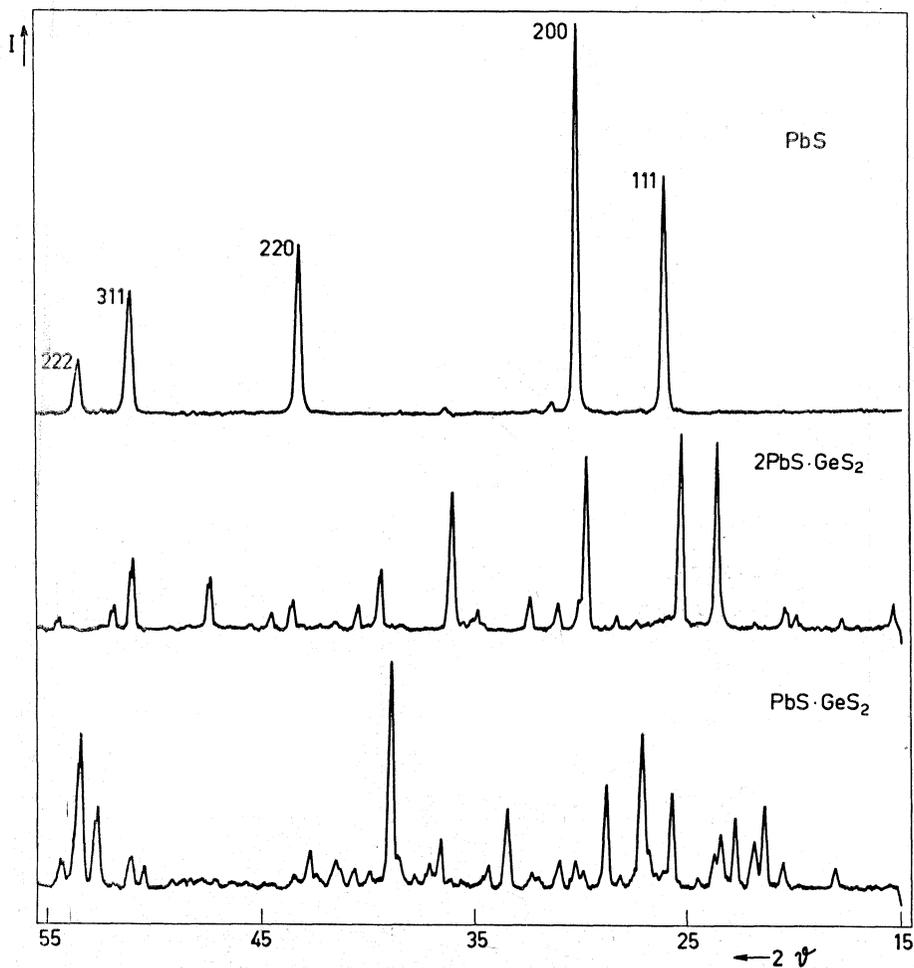
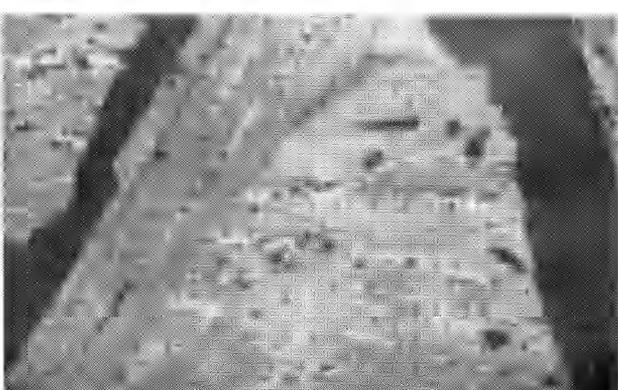
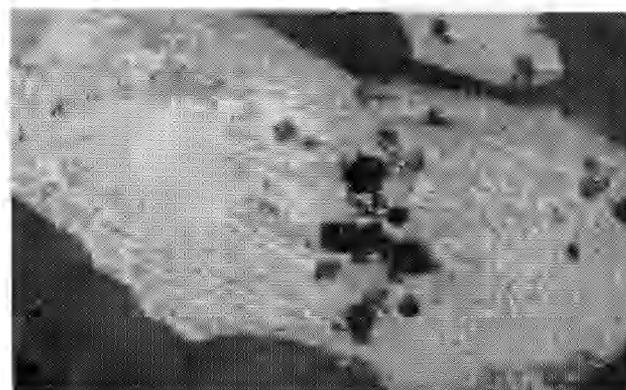
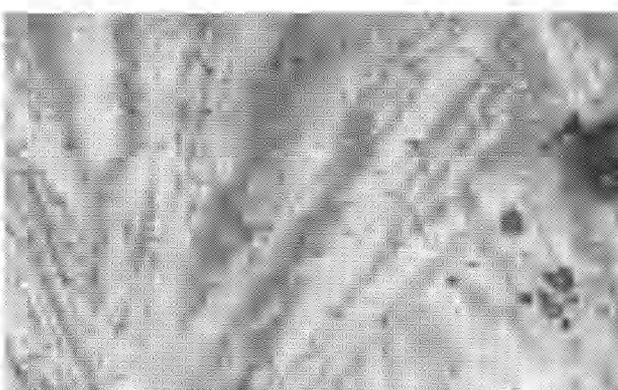
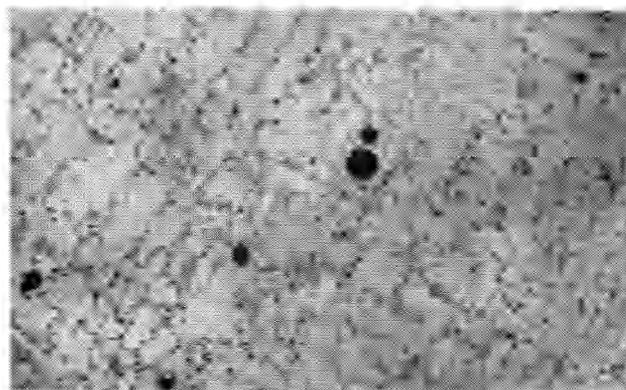
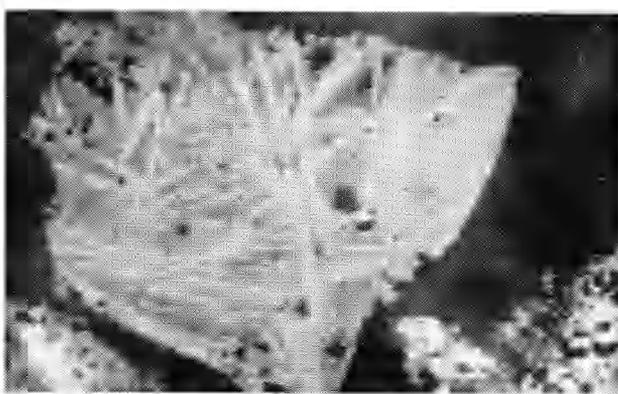
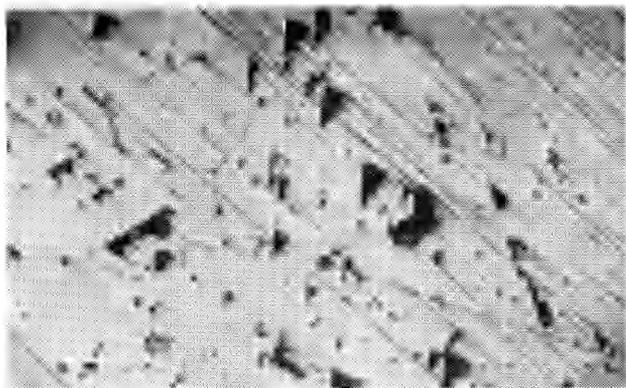


Fig. 2. - I tre diffrattogrammi sono stati raccolti con uguali condizioni di amplificazione del segnale, radiazione $CuK\alpha$ 36 kV 16 mA, velocità di esplorazione 1° di 2θ al minuto.

4. *Esame röntgenografico.* - Un controllo röntgenografico sulle polveri ha dato ulteriore conferma ai dati che precedono. Per dieci composizioni tipiche del sistema si sono raccolti i fotogrammi Debye, impiegando radiazione $CuK\alpha$ (36 kV \times 21 mA), camera da 57,3 mm.

L'assenza di arresti nelle curve di raffreddamento al di sotto della temperatura di $583^\circ C$ ha permesso di confrontare i dati di diffrazione raccolti a temperatura ambiente. Dai fotogrammi ottenuti appariva chiaramente la



Micrografie ($\times 150$) di:

1. - PbS puro sintetico; 2. - Eutectico PbS+2 PbS·GeS₂ (GeS₂=31,09% mol); 3. - 2 PbS·GeS₂ (GeS₂=33,33% mol); 4. - Miscela di
2 PbS·GeS₂ e PbS·GeS₂ (GeS₂=41,09% mol); 5. - Eutectico 2 PbS·GeS₂+PbS·GeS₂ (GeS₂=43,90% mol); 6. - PbS·GeS₂ (GeS₂=50,00% mol).

presenza di composti a identità propria in corrispondenza dei punti $2 \text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$ e $\text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$. In vista di un esame più accurato, per questi due composti e per il PbS preso come riferimento, sono stati registrati gli spettri al difratometro (vedi fig. 2). Nonostante la complessità degli spettri ottenuti, che non ha permesso procedere alla indicizzazione, si nota la netta individualità dei due composti in esame.

5. Il sistema che illustriamo presenta scarsa analogia con quello $\text{PbS}-\text{SiS}_2$, studiato da L. Cambi e G. G. Monselise ⁽³⁾ nel quale si presenta soltanto il composto $3 \text{PbS} \cdot 2 \text{SiS}_2$, di colore rosso mattone, composto che non appare col solfuro di germanio. Confidiamo che con ulteriori ricerche possano definirsi le relazioni di struttura fra i diversi composti cui si accenna.

(3) L. CAMBI, « Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett. », II, 45, 183 (1912); G. G. MONSELISE, « Gazz. Chim. Italiana », 67, 748 (1937).