
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIO ELLI, RENATA CANEPARI

Sui solfostannati e solfogermanati sintetici: canfieldite e argirodite

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.3, p. 284-292.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_3_284_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.

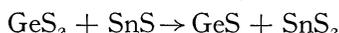
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

Chimica inorganica. — *Sui solfostannati e solfogeramanati sintetici: canfieldite e argirodite* ^(*). Nota di MARIO ELLI e RENATA CANEPARI, presentata ^(**) dal Socio L. CAMBI.

1. Le ricerche che si espongono in questa Nota fanno parte della serie di lavori già apparsi in questi « Rendiconti », riguardanti i solfogeramanati dei metalli pesanti ⁽¹⁾.

Le indagini che abbiamo in atto, e che presenteremo prossimamente sul sistema Ge—S—Sn, hanno portato ad individuare il processo reversibile



ed anche l'isomorfismo, alle temperature relativamente alte (650°–880°) fra GeS e SnS, ci hanno indotto all'esame collaterale della canfieldite sintetica $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, e del comportamento reciproco, alla fusione, di questo solfosale e dell'argirodite, sempre operando con i metodi descritti da L. Cambi e M. Elli nelle Note indicate ⁽¹⁾.

L. CAMBI.

2. M. ELLI. — *Il sistema SnS₂—Ag₂S.*

Le indagini vennero condotte con i metodi precedentemente descritti per i solfogeramanati già ottenuti e studiati. Ho impiegato SnS₂ puro, preparato col metodo Hadert ⁽²⁾, ed Ag₂S ad alta purezza.

La fusione delle miscele si operava in atmosfera di A puro. Le analisi chimiche relative vennero eseguite seguendo i metodi noti.

Canfieldite. — Le fusioni delle miscele impiegate, fino a 900° C e con il tenore massimo di SnS₂ del 24,35 mol %, non attestano sensibile la dissociazione $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS} + \text{S}$.

Come risulta dalla Tabella I e dal diagramma di fig. 1, che seguono, la canfieldite fonde inalterata a 822°, non presenta miscibilità allo stato solido con Ag₂S, almeno fino al 3,03 mol % di SnS₂, con un eutettico netto a 768° C e

(*) Ricerche eseguite presso il Laboratorio L. Cambi: Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzione del C.N.R., e presso l'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della stessa Università.

(**) Nella seduta del 9 marzo 1963.

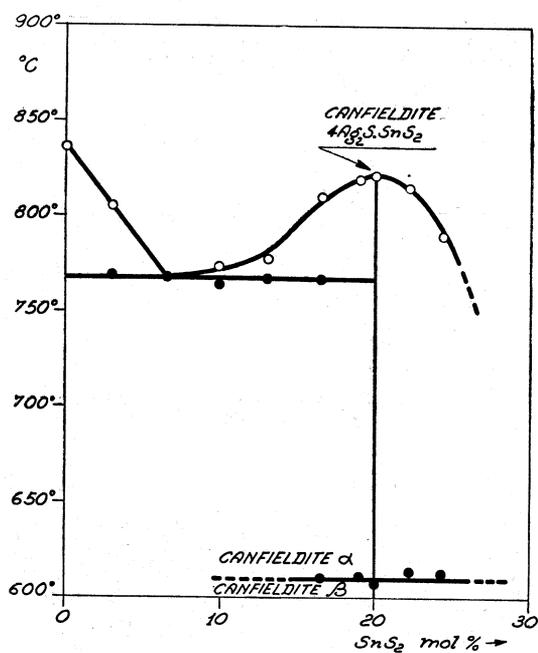
(1) L. CAMBI e M. ELLI, questi « Rend. », 8, XXX, 11 (1961); M. FIORENTINI POTENZA, Idem, 8, XXX, 16 (1961); M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, Idem 8, XXX, 902 (1961); M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, Idem, 8, XXXII, 185 (1962); M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, Idem, 8, XXXIII, 142 (1962); M. ELLI e A. MUGNOLI, Idem, 8, XXXIII, 315 (1952).

(2) « Chem. Zeitg. », 50, 7 (1926).

6,66 mol % di SnS_2 . L'aspetto, il colore ardesia metallico, la struttura cristallina apparente, sono affatto analoghi a quelli dell'argirodite, come si verifica nei minerali rispettivi.

TABELLA I.

SnS_2 mol %	Temp. di crist. primaria ($^{\circ}\text{C}$)	1° arresto ($^{\circ}\text{C}$)	2° arresto ($^{\circ}\text{C}$)	Note
0,00	836°	—	—	Ag_2S
3,03	805°	769°	—	—
6,66	768°	—	—	—
9,90	772°	765°	—	—
13,09	779°	768°	—	—
16,57	810°	768	610°	—
19,01	820°	—	611°	—
20,00	822°	—	608°	$4 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$
22,33	815°	—	614°	—
24,35	790°	—	612°	—

Fig. I. - Sistema $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$.

Nel diagramma I risulta una trasformazione nel solido a 610° circa, probabilmente dovuta al passaggio di una struttura primaria, che indico con α , ad una stabile a bassa temperatura β . Questa trasformazione è stata individuata mediante la ripresa di diffrattogrammi ad alta temperatura, e sarà oggetto di una prossima pubblicazione.

TABELLA II.

Canfieldite mol %	Temp. di crist. primaria (°C)	Temp. di trasformazione (°C)	Note
0,00	950°	822°	Argirodite
25,02	901°	—	—
50,12	871°	—	—
74,98	841°	—	—
100,00	822°	608°	Canfieldite

La canfieldite sintetica è stabile all'aria a freddo, non reagisce con l'acqua ed è solo parzialmente attaccata dagli acidi forti concentrati e dall'acqua regia.

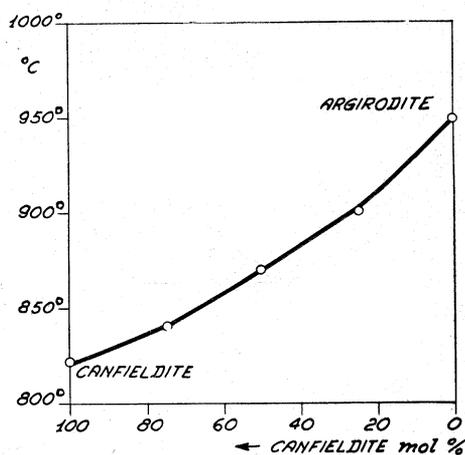


Fig. 2. - Sistema argirodite-canfieldite.

Sistema canfieldite-argirodite. - I solfosali ottenuti allo stato puro, analiticamente controllati, vennero fusi in miscela e ho ottenuto i dati riferiti nella Tabella II e nel diagramma di fig. 2.

La miscibilità allo stato solido, è risultata completa per tutti i rapporti.

3. R. CANEPARI. — *Ricerche roentgenografiche sui sistemi Ag_2S — SnS_2 e argirodite—canfieldite.*

Sistema Ag_2S — SnS_2 . — I campioni di polvere esaminati in condizioni standard CuK_α , 9 mA, 40 KV (tubo Müller microfuoco), velocità di esplorazione $2^\circ/\text{min}$ —600 mm/h, sono i seguenti:

i) Ag_2S sintetico. — Lo spettro di righe corrisponde a quello dato dalla letteratura per l'acantite naturale (modificazione dell' Ag_2S stabile al disotto di 180°), il cui diffrattogramma è riportato per confronto in Tabella III.

TABELLA III.

Ag_2S sintetico		Ag_2S naturale (acantite)	
d	I	d	I
3,442	35	3,4	40
3,078	45	3,08	40
2,832	80	2,83	80
2,595	75	2,59	100
2,467	70	2,43	80
2,382	100	2,37	60
2,204	50	2,21	60
2,083	58	2,08	60
1,992	18	1,99	20
1,957	30	1,96	20
1,903	20	1,90	20
1,854	21	1,86	20
1,727	40	1,71	40
1,578	25	1,57	20

ii) Miscela al 6,66 mol % di SnS_2 , prossima all'eutettico. — I riflessi dell'acantite diminuiscono di intensità e compaiono le righe della canfieldite. Questo punto del diagramma di stato corrisponde all'eutettico, con coesistenza delle due fasi acantite e canfieldite. In fig. 6 riportiamo le microfotografie delle sezioni lucide ottenute dai menischi delle pasticche di fusione. Nell'eutettico è presente un cristallo sporadico di canfieldite.

TABELLA IV.

Ag ₂ S		6,66 % mol. SnS ₂		20 % mol. SnS ₂		24,35 % mol. SnS ₂	
3,442	35	3,440	10	3,440	10	3,438	12
		3,228	65	3,231	190	3,232	180
3,078	45	3,077	130	3,089	350	3,088	280
		3,035	35	3,038	70	3,035	60
		2,991	15	2,991	25	2,996	35
2,832	80	2,830	65	2,840	90	2,842	80
		2,735	45	2,741	160	2,738	150
2,654	30	2,651	15	2,652	20	2,652	20
		2,620	5	2,621	20	2,623	15
2,595	75	2,596	50				
		2,560	5	2,560	65	2,563	50
				2,501	110	2,504	100
2,467	70	2,486	65	2,472	125	2,475	115
		2,380	80	2,364	40	2,361	40
2,382	100			2,263	35	2,260	25
				2,202	90	2,204	60
2,204	50	2,201	55				
		2,085	70	2,081	110	2,079	105
2,083	58			1,974	40	1,976	50
1,992	18	1,980	5				
		1,952	20				
1,957	30			1,893	150	1,896	140
		1,903	60				
1,903	20						
1,854	21						
		1,814	30	1,816	65	1,816	50
1,727	40	1,725	25				
		1,636	15	1,635	40	1,637	35
		1,580	15				
1,578	25						

fieldite naturale. Scompaiono i riflessi dell'acantite, e compaiono, con la massima intensità, quelli della canfieldite.

iii) Miscela al 24,35 mol % di SnS_2 . - Aumentando la percentuale di solfuro stannico diminuisce proporzionalmente l'intensità dei riflessi della canfieldite.

TABELLA V.

Canfieldite	Canfieldite 74,98 mol %	Canfieldite 50,12 mol %	Canfieldite 25,02 mol %	Argirodite
3,440	3,437	3,422	3,420	3,418
3,231	3,220	3,211	3,206	3,202
3,089	3,082	3,071	3,065	3,053
3,038	3,018	3,010	2,996	2,990
2,840	2,836	2,831	2,824	2,819
2,741	2,732	2,720	2,705	2,693
2,654	2,653	2,651	2,651	2,650
2,621	2,617	2,612	2,602	2,597
2,560	2,558	2,551	2,540	2,531
2,501	2,482	2,478	2,463	2,462
2,472	2,461	2,452	2,438	2,433
2,364	2,362	2,361	2,356	2,340
2,263	2,257	2,234	2,230	2,222
2,202	2,194	2,189	2,184	2,181
2,081	2,076	2,061	2,055	2,050
1,974	1,964	1,960	1,957	1,952
1,893	1,885	1,881	1,876	1,870
1,816	1,807	1,799	1,793	1,785
1,635	1,632	1,614	1,608	1,601

Gli spettri di diffrazione delle varie miscele, sono riuniti nella Tabella IV e fig. 3.

Sistema canfieldite-argirodite. - La solubilità allo stato solido dei due solfuri canfieldite e argirodite, era stata prospettata da J. E. Hiller ⁽³⁾ che attri-

(3) J. E. HILLER, *Die Gitterkonstanten von Crookesit, Argirodit und Canfieldit*, «Zbl.», p. 138 (1940).

buiva alla canfieldite naturale le stesse costanti reticolari della argirodite, dato che in natura l'argirodite è sempre stannifera e la canfieldite è sempre germanifera.

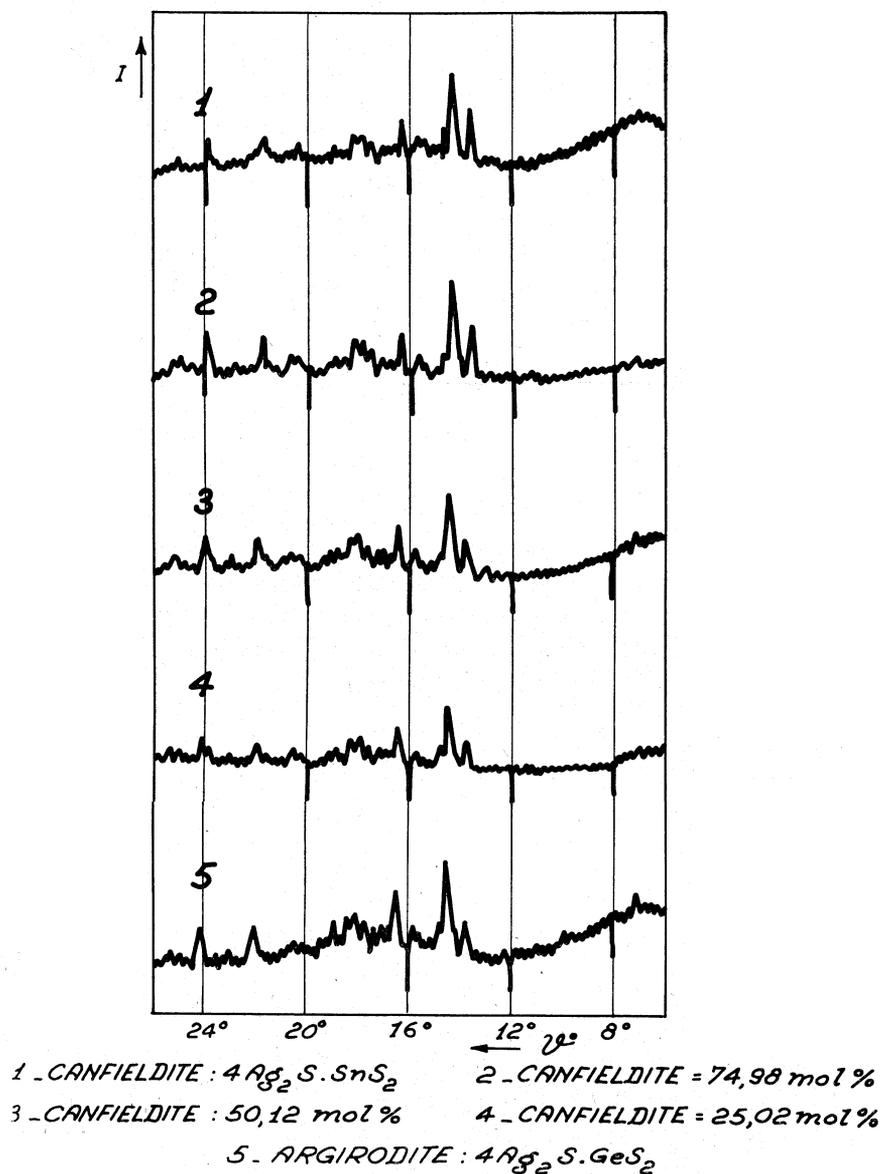


Fig. 4.

Gli spettri di diffrazione della argirodite e canfieldite sintetiche, e delle loro miscele al 25,02 - 50,12 - 74,98 mol % di canfieldite, eseguiti in condizioni standard come i precedenti, sono raccolti nella Tabella V e fig. 4. Con l'aumentare della percentuale di argirodite i riflessi subiscono un graduale sposta-

mento verso valori di ϑ° più alti; ad esempio il riflesso $d_{(112)}$ si sposta in modo continuo da 3,231 Å nella canfieldite a 3,202 Å nell'argirodite (vedi fig. 5).

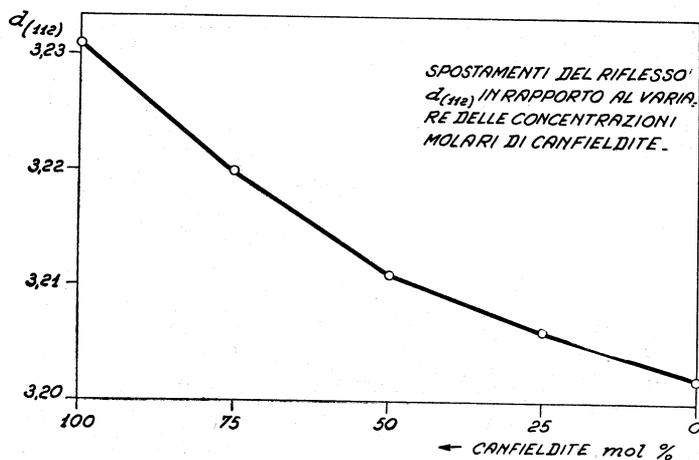


Fig. 5.

Si può perciò concludere che le fasi di alta temperatura dell'argirodite e della canfieldite possono dare cristalli misti in tutti i rapporti, confermando l'ipotesi di Hiller. Nei minerali naturali ci si può servire delle variazioni del riflesso $d_{(112)}$ per risalire al rapporto Sn/Ag.