
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIO ELLI

Sul sistema GeS-S-SnS

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.6, p. 538–547.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_6_538_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.

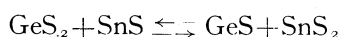
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

Chimica inorganica. — *Sul sistema GeS—S—SnS* (*). Nota I di MARIO ELLI, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

L'argomento di questa Nota rientra nel ciclo delle ricerche di questo Laboratorio, dirette dal prof. Livio Cambi che ringrazio, e che hanno costituito l'oggetto di precedenti comunicazioni ⁽¹⁾.

Questa Nota riguarda il sistema GeS—SnS, che costituisce una sezione del diagramma ternario GeS—S—SnS di cui mi occupo, nel quale appaiono anche le fasi GeS₂ e SnS₂, interessanti per lo stesso equilibrio

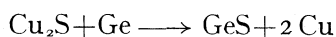


che sarà oggetto di ulteriore comunicazione.

La ricerca implicava l'acquisizione di un metodo di preparazione di GeS puro, in quantità relativamente notevoli. Nessuno dei processi descritti dai diversi Autori, è risultato soddisfacente ai saggi da me compiuti. Ho esaminato anche il procedimento Johnson e Wheatley ⁽²⁾, significativo per l'ottenimento del monosolfuro cristallino, sublimato in corrente di ammoniaca. Riconobbi che la sublimazione era il metodo più adatto a conseguire alte purezze.

Per brevità non entrerò maggiormente nella vecchia letteratura in merito: avvertirò soltanto che prima delle misure che espongo, non era noto con sicurezza nemmeno il punto di fusione del GeS.

Ho applicato il processo ancora inedito, che L. Cambi ha chiamato di germano-solfotermia. Dopo un'indagine su vari solfuri di metalli pesanti, ho scelto il solfuro rameoso, cioè la reazione



che a 900° in corrente di A mi ha fornito GeS cristallino ad alta purezza.

L'esame termico delle miscele GeS—SnS, venne eseguito con le modalità descritte nelle Note precedenti, sempre in atmosfera di A.

È risultata la completa miscibilità dei due solfuri allo stato solido, come doveva attendersi per il loro isomorfismo.

(*) Ricerca eseguita per la parte chimica e per il diagramma termico di fusione, presso il Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzioni del C.N.R.; per la parte roentgeno-cristallografica presso il Centro di Ricerche Metallurgiche della Soc. Montepioni-Montevicchio.

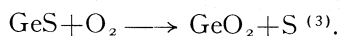
(**) Nella seduta del 14 dicembre 1963.

(1) Per la letteratura completa vedi: M. ELLI e R. CANEPARI, questi « Rend. », 8^a, XXXIV, 184 (1963).

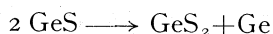
(2) « Z. anorg. Chem. », 216, 273 (1934).

Devo avvertire che l'esame roentgenografico e micrografico delle miscele ha rilevato la probabile presenza di assai piccole frazioni di Ge metallico, SnS_2 e GeS_2 .

Questi componenti potrebbero provenire dalla tenue ossidazione che si verifica nelle manipolazioni successive per l'analisi termica, nelle quali è assai difficile impedire l'accesso di percentuali piccole di aria, e quindi l'ossidazione con liberazione di solfo che può reagire con i monosolfuri:



Non è sopprimibile d'altra parte, la scissione



per quanto essa proceda, alle nostre temperature, in grado estremamente limitato.

PARTE SPERIMENTALE.

1. *Preparazione di GeS.* — Ho impiegato Ge puro, fornito dalla Soc. Montepioni-Montevocchio. Il metallo, finamente macinato, veniva miscelato con la quantità stechiometrica di Cu_2S puro, preparato a secco, riscaldando rame elettrolitico e solfo puro, in atmosfera inerte, fino ad 800° .

La miscela di Ge e Cu_2S era posta in navicella di grafite, entro ad un tubo di porcellana Pythagoras riscaldato in un fornello a resistenza elettrica, in lenta corrente di A. I vapori di GeS venivano condensati su di una provetta di rame, posta all'interno del tubo di reazione, raffreddata mediante circolazione di acqua.

Ho constatato come, operando tra gli 800 e i 900° , si ottenga rapidamente sviluppo e condensazione di GeS, fino all'80 % circa della quantità totale teorica, dopodiché lo sviluppo stesso di GeS subisce un notevole rallentamento. Ciò è dovuto alla formazione della lega Cu-Ge (Cu = 80-90 %), alto fondente, che sottrae germanio metallico alla reazione di formazione del monosolfuro. Innalzando ulteriormente la temperatura (fino a 1000°) detta lega fonde, si miscela completamente col Cu_2S non reagito, e la reazione procede speditamente, fino ad aversi rese in GeS pari al 90 % circa del teorico.

Il monosolfuro ottenuto per condensazione, si presenta in masse compatte di colore mattone scuro, con cristalli aciculari molto allungati; macinato dà una polvere marrone, che all'aria umida si decompone lentamente con sviluppo di H_2S .

Operando in atmosfera di A purissimo, riscaldando molto lentamente, ho potuto determinare con sufficiente esattezza, la temperatura di fusione del GeS puro, che è risultata essere di 674°C , dato finora non riportato nella letteratura.

(3) GeO_2 è insolubile nella miscela dei solfuri, alle temperature cui ho operato.

Al disotto di 650°, ho notato come la perdita in peso per sublimazione sia trascurabile; aumentando la temperatura ad 800°–900°, la distillazione del GeS si attua completa.

Il monosolfuro, dopo fusione, si presenta in lamelle lucenti, colore ardesia, molto resistenti anche all'aria umida. All'analisi risulta:

		Ge	S
<i>GeS</i>	trov.	69,39	30,61
	calc.	69,36	30,64.

2. – *Preparazione di SnS.* – Ho applicato il metodo di Biltz e Mecklenburg ⁽⁴⁾, eliminando poi il solfo in eccesso, per riscaldamento in corrente di azoto ⁽⁵⁾. Il prodotto da me ottenuto, nero lucente, untuoso al tatto e lamellare, corrisponde all'analisi

		Sn	S
<i>SnS</i>	trov.	78,70	21,30
	calc.	78,73	21,27

TABELLA I.

GeS mol %	Temperatura di cristallizzazione primaria	Note
0	881°	SnS puro
4,58	869,5	—
7,05	860	—
10,46	851	—
13,81	839,5	—
26,49	780	—
32,47	756	—
43,68	721	—
49,58	699	—
68,39	673	—
85,28	661	Minimo termico
100,00	674	GeS puro

(4) «Z. anorg. Chem.», 64, 126 (1909).

(5) «Z. anorg. Chem.», 160, 297 (1927).

Sempre con le modalità sopraccennate, la temperatura di fusione risultava essere di 881°C , in accordo con i dati della letteratura ⁽⁶⁾.

3. *Sistema GeS—SnS*. — Le analisi termiche sono state eseguite in atmosfera di A, usando termocoppie Pt/Pt-Rh protette con guaine di porcellana Pythagoras, ed apparecchio registratore potenziometrico Speedomax G della Leeds e Northrup Co.

Le miscele così ottenute, hanno attestato una serie continua di soluzioni solide tra i due monosolfuri; le miscele stesse mantengono l'aspetto e

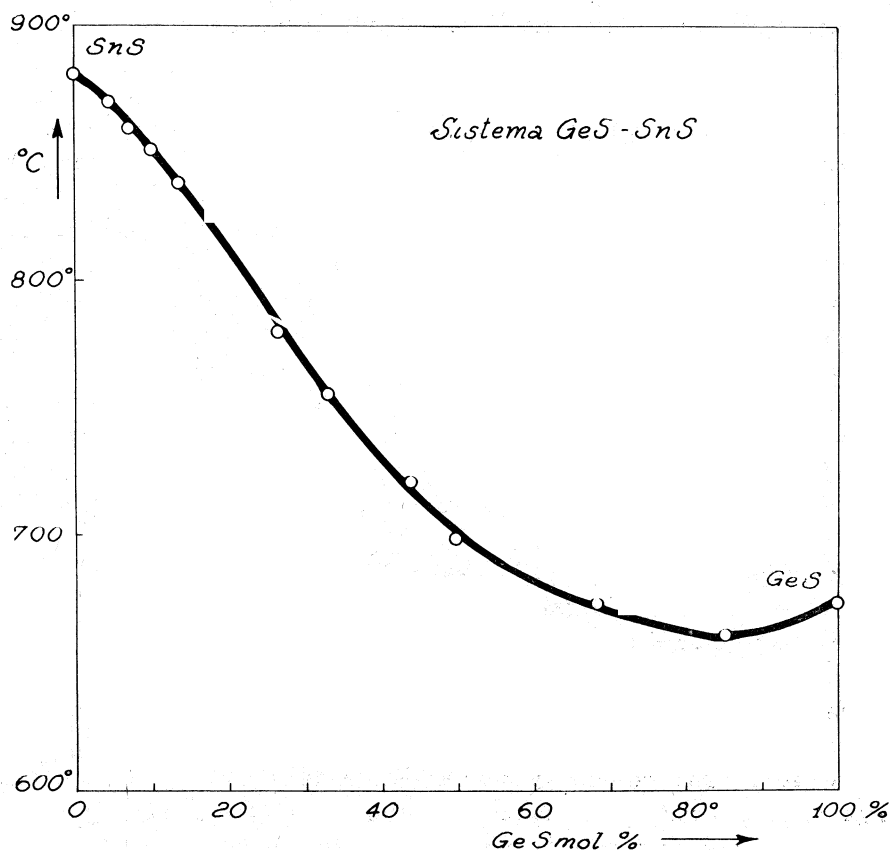


Fig. 1.

le caratteristiche fisiche dello SnS, quali la forte dilatazione durante il raffreddamento ed il colore nero metallico, fino alla percentuale molare del 60% circa di SnS: al disotto di detta percentuale, compaiono il colore ardesia lucente e la struttura lamellare, proprie del GeS.

L'intervallo di solidificazione infine, è così breve che la fine di solidificazione sfugge alla nostra esatta determinazione.

In Tabella I riporto i dati termico-analitici che hanno condotto al diagramma di fig. 1.

(6) «Z. Metallkunde», 41, 14 (1950).

4. *Esame roentgenografico.* - L'esame è stato compiuto presso il Centro Ricerche Metallurgiche della Soc. Montecchio-Monteponi sopracitato, dai dottori A. Malvezzi e I. Tangerini. È stato usato un diffrattometro Philips Norelco con goniometro a contatore G. M., col quale sono stati registrati gli spettri di GeS e SnS puri, e di tre miscele intermedie, con GeS pari rispettivamente a 10,64 - 43,68 e 85,28 % mol. Tutti gli spettri sono stati eseguiti con le stesse condizioni sperimentali; è stato usato un tubo ad anticatodo di rame, filtrando la radiazione con filtro di nichel, per sfruttare la sola radiazione CuK_α con $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

I campioni sono stati polverizzati il più finamente possibile. Il modo particolare di sfaldatura dei campioni stessi, tendente a dare piccole squame anziché granuli sferoidali, ha introdotto negli spettri una inevitabile orientazione preferenziale, per cui le altezze rilevate nei diffrattogrammi, non sono sempre coincidenti con quelle indicate dalle tabelle di riferimento pubblicate dalla ASTM.

Riportiamo in fig 2 i diagrammi registrati per i cinque campioni in esame, e le relative Tabelle II, III, IV, V e VI, in cui sono riportati in prima colonna gli angoli 2θ rilevati, in seconda colonna le distanze reticolari d_s , corrispondenti, e nelle successive colonne le distanze reticolari d_t , desunte dalle tabelle ASTM.

a) *SnS puro.* - Il diffrattogramma relativo, mostra lo spettro completo come tabellato dalla ASTM. Oltre a questo è presente una riga estranea ($d = 2,81$) che può essere giustificata dalla presenza di tracce di SnS_2 . Il diagramma 1 di fig. 2 e la Tabella II si riferiscono allo SnS.

b) *Miscela al 10,46 % mol di GeS.* - In questo campione lo spettro è ancora quello del solfuro stannoso; non è rilevabile lo spettro del GeS: siamo quindi in presenza di una soluzione solida. La riga estranea è ancora presente, però spostata nella posizione angolare ($d = 2,79$). Il diagramma 2 di fig. 2 e la Tabella III si riferiscono a questa miscela.

c) *Miscela al 43,68 % mol di GeS.* - Nel diffrattogramma, al posto delle righe caratteristiche del GeS e dello SnS, compaiono bande allargate che indicano presenza di soluzione solida. Queste bande presentano delle cuspidi in corrispondenza alle posizioni delle righe caratteristiche del GeS e dello SnS; la riga estranea è ancora presente, seppure molto più debolmente e più spostata ($d = 2,75$), come si può vedere dal diagramma 3 di fig. 2 e dalla Tabella IV.

d) *Miscela all'85,28 % mol di GeS.* - Compare lo spettro del GeS accompagnato dalla terna di righe caratteristica del germanio metallico. La riga estranea non è più visibile. A questo campione si riferiscono il diagramma 4 di fig. 2 e la Tabella V.

e) *GeS puro.* - Il diffrattogramma coincide con quello riportato dalle tabelle ASTM, salvo la terna di righe propria del Ge metallico, presente in piccola quantità, come si può vedere dal diagramma 5 di fig. 2 e dalla Tabella VI.



Fig. 2.

TABELLA II.

SnS.

2θ	d_s	d_t (SnS)	d_t (SnS ₂)
21,9	4,06	4,04	—
26	3,43	3,42	—
27,4	3,25	3,24	3,14
30,4	2,94	2,93	—
31,45	2,843	2,83	—
31,8	2,813	—	2,77
39	2,31	2,30	—
42,6	2,12	2,12	2,14
44,7	2,025	2,02	—
45,6	1,987	1,99	—
48,5	1,875	1,87	1,82
51,3	1,782	1,78	1,74
53,3	1,717	1,72	—
54,1	1,694	1,69	1,66
56,5	1,627	1,62	—

TABELLA III.

Miscela al 10,46 % mol di GeS.

2θ	d_s	d_t (SnS)	d_t (SnS ₂)
22	4,04	4,04	—
26	3,43	3,42	—
27,6	3,23	3,24	3,14
30,5	2,93	2,93	—
31,6	2,83	2,83	—
32	2,796	—	2,77
39,1	2,303	2,30	—
44,8	2,02	2,02	2,14
45,7	1,983	1,99	—
48,7	1,868	1,87	—
51,5	1,773	1,78	1,82
53,5	1,711	1,72	1,74
54,4	1,685	1,69	1,66
56,9	1,617	1,62	—

TABELLA IV.

Miscela al 43,68 % mol di GeS.

2θ	d_s	d_l (GeS)	d_l (SnS)	d_l (SnS ₂)
22	4,04	4,00	4,04	—
26,1	3,42	3,34	3,42	—
28,1	3,17	—	3,24	3,14
28,8	3,10	3,00	—	—
31	2,885	—	2,93	—
31,5	2,84	—	2,83	—
32	2,796	2,79	—	—
32,5	2,755	—	—	2,77
33	2,715	2,70	—	—
39,6	2,275	—	2,30	—
40,3	2,237	2,18	—	—
42,5	2,12	2,11	2,12	2,14
45,5	1,991	—	1,99	—
46,3	1,959	1,91	—	—
49	1,857	1,88	1,87	1,82
52,3	1,748	1,74	1,72	1,74
54,6	1,679	1,669	1,69	1,60

TABELLA V.

Miscela all'85,28 % mol di GeS.

2θ	d_s	d_l (GeS)	d_l (Ge)
22,2	4,00	4,00	—
26,7	3,34	3,34	—
27,4	3,25	—	3,27
29,5	3,03	3,00	—
32	2,796	2,79	—
33,1	2,707	2,70	—
33,8	2,652	2,63	—
41,1	2,194	2,18	—
42,7	2,115	2,11	2,00
47,2	1,924	1,91	—
47,9	1,897	1,888	—
49,6	1,836	1,824	—
54,2	1,691	1,669	1,71
56,2	1,635	1,639	—
57,9	1,591	1,598	—

TABELLA VI.

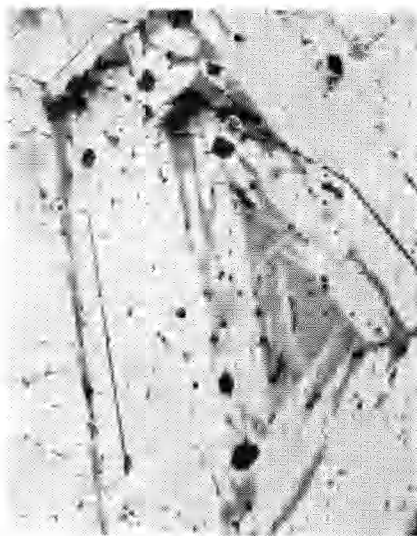
GeS *puro*.

2θ	d_s	d_l (GeS)	d_l (Ge)
22,4	3,97	4,00	—
26,9	3,31	3,34	—
27,3	3,26	—	3,27
30,0	2,98	3,00	—
32,3	2,772	2,79	—
33,4	2,682	2,70	—
34,4	2,607	2,63	—
41,6	2,168	2,18	—
43,0	2,101	2,11	—
45,4	1,995	—	2,00
47,8	1,901	1,91	—
48,4	1,879	1,888	—
50,1	1,818	1,824	—
52,4	1,745	1,746	—
53,7	1,705	—	1,71
55,0	1,668	1,669	—
56,4	1,630	1,639	—
57,0	1,614	1,618	—
57,7	1,596	1,598	—
58,7	1,572	1,578	—

5. *Esame micrografico*. — L'esame è stato eseguito sia presso il Laboratorio L. Cambi, come presso il Centro Ricerche Metallurgiche predetto. Sono state eseguite le micrografie del GeS ottenuto per condensazione, del GeS dopo fusione, di SnS puro e fuso, e della miscela al 43,68 % mol di GeS. Tutti questi campioni, dopo imbrigliamento in araldite, sono stati esaminati in luce normale, senza attacco e le micrografie sono state eseguite a 50 e 140 ingrandimenti per i due tipi di GeS, ed a 140 ingrandimenti per la miscela al 43,68 % mol di GeS e per lo SnS puro.



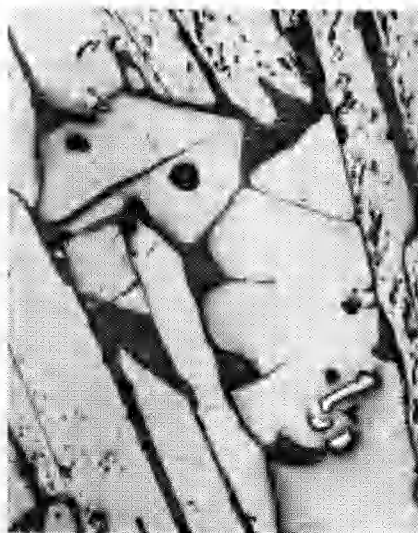
2. – GeS fuso ($\times 50$)



4. – $\text{GeS} = 43,68\%$ mol ($\times 140$)



1. – GeS condensato ($\times 50$)



3. – GeS fuso ($\times 140$)

i) SnS puro. — Si presenta come un'unica fase uniforme; non compare cioè la fase SnS_2 messa in luce (sia pure in tracce) dall'esame roentgenografico.

ii) GeS ottenuto direttamente con la distillazione. — Si notano i cristalli allungati e l'assenza di fasi estranee. La micrografia relativa è la N. 1 della Tav. I.

iii) GeS puro fuso. — I cristalli sono lamellari, e si notano piccoli cristalli di germanio metallico ed una fase grigia, non rivelata dal diffrattogramma relativo e quindi amorfa, che può pensarsi essere GeS_2 in forma vetrosa. La micrografia 2 (50 ingrandimenti) e la 3 (140 ingrandimenti) di Tav. I si riferiscono appunto al GeS fuso.

iiii) Miscela al 43,68% mol di GeS. — Appaiono evidenti i cristalli di soluzione solida; la micrografia corrispondente a detto campione (140 ingrandimenti) è la 4 di Tav. I.