
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIO ELLI, ADELMO MALVEZZI, ILARIO TANGERINI

Sui sistemi $\text{Ge}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ e $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.1, p. 55–65.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_1_55_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 sistemi* $\text{Ge}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ e $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ (*).
Nota di MARIO ELLI, ADELMO MALVEZZI e ILARIO TANGERINI, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

La Nota che presento fa parte del ciclo delle ricerche sui solfosali di germanio, già comunicate su questi « Rendiconti » (1).

La preparazione dei solfuri e delle miscele, le analisi termiche e le indagini chimiche relative, vennero eseguite dal dott. M. Elli. Gli esami micrografici e roentgenografici vennero compiuti dai dott. A. Malvezzi e I. Tangerini.

LIVIO CAMBI.

SISTEMA $\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$.

1. *Il solfuro di antimonio* è stato preparato puro, riscaldando lentamente, in atmosfera di A fino a 500° , la miscela intima di antimonio metallico in polvere e cristalli di solfo finamente macinati: il prodotto ottenuto, colore nero ardesia, si presenta in masse cristalline aghiformi, che all'analisi chimica e termica, hanno attestato l'alta purezza, confermata dagli esami micrografici e roentgenografici che seguono:

Sb_2S_3	Sb %	S %
trov.	71,65	28,35
calc.	71,68	28,32

Il punto di fusione è risultato di 548° , in accordo con i dati della letteratura.

Il solfuro di germanio è stato preparato per via umida e successiva calcinazione in atmosfera inerte a 500° , come già descritto nelle precedenti Note.

Il solfuro risulta vetroso, di colore bianco, ed all'analisi corrisponde a

GeS_2	Ge %	S %
trov.	53,07	46,93
calc.	53,10	46,90

(*) Ricerca eseguita per la parte chimica e per i diagrammi termici di fusione, presso il Laboratorio Livio Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzione del C.N.R.; per la parte micrografica e roentgenografica presso il Centro Ricerche Metallurgiche della Soc. Monteponi-Montevecchio in Torino.

(**) Nella seduta dell'11 gennaio 1964.

(1) Per la letteratura completa ved.: M. ELLI, questi « Rend. », 8, XXXIX, 284 (1963).

L'analisi termica del solfuro di germanio non ha portato a risultati attendibili, a causa dell'elevata volatilizzazione dello stesso già alla temperatura di 600°; si è notato comunque che ad 800° fonde in un liquido rossastro che, dopo raffreddamento dà un lingotto color ambra, cristallino, di cui abbiamo già pubblicato il diffrattogramma in una precedente Nota ⁽²⁾.

2. *La preparazione delle miscele* $\text{GeS}_2\text{—Sb}_2\text{S}_3$ è stata attuata in forno orizzontale, in atmosfera di azoto purissimo e saturato con vapori di GeS_2 , riscaldando molto lentamente fino a 400°.

Poiché durante il riscaldamento, la volatilizzazione di GeS_2 da queste miscele aumenta rapidamente con la percentuale del solfuro stesso, l'indagine venne limitata al tenore massimo del 68,28 di solfuro di germanio su 100 moli.

Allo stato solido, a temperatura ambiente, hanno attestato alta stabilità all'umidità atmosferica fino a tenori del 25 % mol circa di GeS_2 , oltre i quali si manifesta la loro sensibilità all'aria umida, con sviluppo di idrogeno solforato.

Gli acidi cloridrico e solforico anche concentrati, le attaccano solo parzialmente, mentre si sciolgono completamente nell'acido nitrico concentrato e nell'acqua regia a caldo.

3. *Le analisi chimiche* sono state eseguite con le modalità descritte nelle precedenti Note.

4. *Le analisi termiche* vennero condotte operando in forno verticale, in atmosfera di A purissimo, usando termocoppie Pt/Pt-Rh e registratore potenziometrico della Leeds Northrup Co.

Le miscele fino al 42 % mol circa di GeS_2 , danno curve di raffreddamento con arresti termici netti e riproducibili in corrispondenza dell'inizio e della fine di solidificazione, che avviene in un intervallo di temperatura molto ristretto, da 1° a 22°C. Aumentando la percentuale molare di solfuro di germanio oltre al 42 %, gli effetti termici sono praticamente nulli, e le analisi sono eseguite unicamente seguendo il rapprendersi delle miscele in esame; l'intervallo di solidificazione aumenta notevolmente, e va da un minimo di 75° ad un massimo di 118°C.

In Tabella I si riportano i dati chimico-analitici e termici che hanno portato al diagramma di fig. 1.

5. *L'esame micrografico* è stato compiuto fotografando tutti i campioni in luce normale, senza attacco e a 140 ingrandimenti. Le micrografie più interessanti sono riportate in Tav. I.

Le miscele fino al 32 % mol di GeS_2 , sono di aspetto cristallino e di colore *nero ardesia*, simili al solfuro di antimonio; le micrografie 1 e 2, che si rife-

(2) M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, questi « Rend. », 8, XXXII, 185 (1962).

riscono alle miscele con GeS₂ pari al 9,87, 18,63 % mol, hanno rivelato anche la presenza di solfuro di germanio in forma vetrosa.

TABELLA I.

GeS ₂ (mol %)	Temperat. di inizio di solidificazione (°C)	Temperat. di fine di solidificazione (°C)	Note
—	548	—	Solfuro di antimonio puro
5,01	529	—	Cristallino, color ardesia
9,87	517	—	Cristallino, color ardesia
12,75	509	—	Cristallino, color nero
18,63	500	—	Cristallino, color nero
22,50	491	—	Cristallino, color nero
26,80	484	483	Cristallino, color nero
31,67	476	470	Semivetroso, color marrone scuro
35,32	471	462	Semivetroso, color marrone scuro
39,97	470	448	Semivetroso, color rosso scuro
45,01	472	397	Vetroso, color rosso vivo
45,61	474	398	Vetroso, color rosso vivo
51,50	484	405	Vetroso, color rosso vivo
56,51	497	416	Vetroso, color rosso vivo
60,56	524	426	Vetroso, color rosso vivo
65,08	549	433	Vetroso, color giallo scuro
68,28	585	467	Vetroso, color giallo canario

Le miscele a tenori superiori (dal 32 al 42 % mol di GeS₂) sono di aspetto semivetroso, e si presentano in masse di colore da *marrone scuro* a *rosso scuro*; la micrografia 3 si riferisce alla miscela al 39,97 % mol di GeS₂, corrispondente al minimo termico, ed in essa si può vedere la presenza di stibina cristallina, con aumento però della fase amorfa.

Oltre al 42 % mol di GeS₂, le miscele si rapprendono dopo fusione, in masse vetrose a frattura concoide traslucida, di colore da *rosso vivo* a *giallo canario*. La micrografia 5 attesta tale stato amorfo.

Le masse vetrose dal 43 al 60 % mol circa di GeS_2 , dopo ricottura per 170 ore in tubo chiuso a $400\text{--}450^\circ$, danno luogo a masse di colore *ardesia*

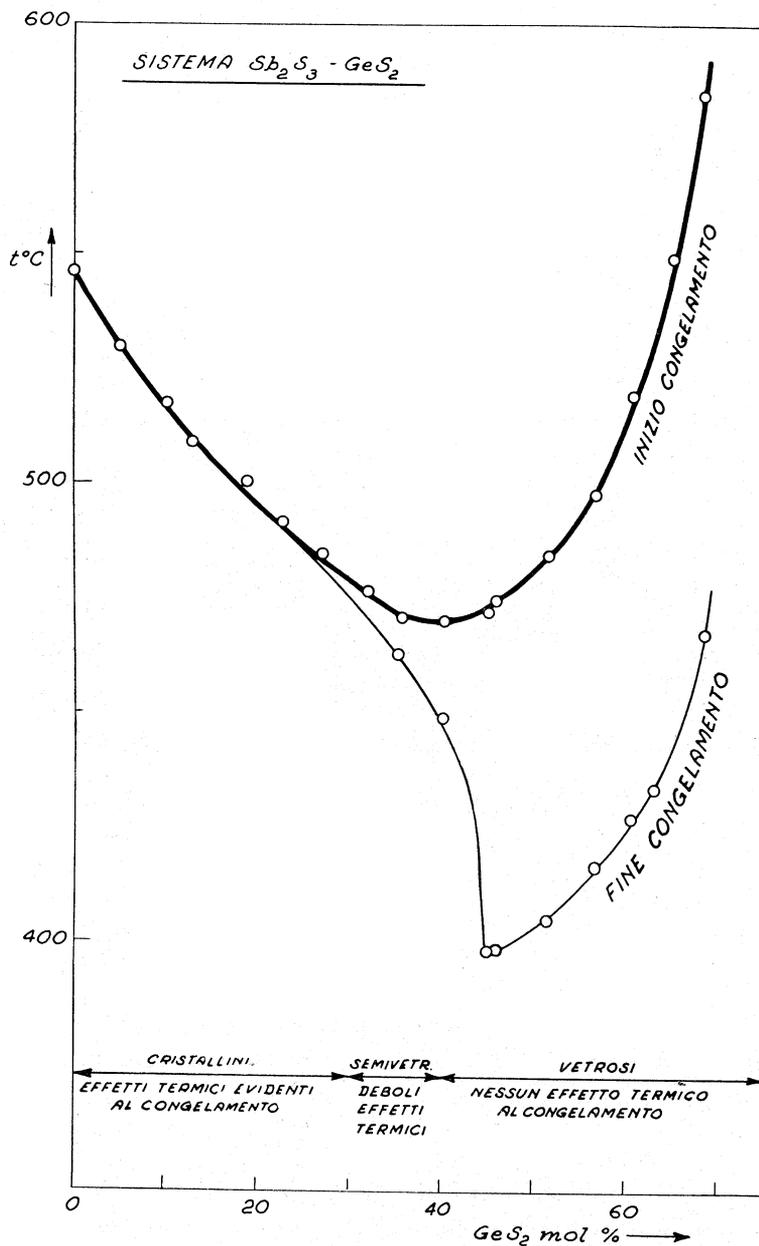


Fig. 1.

o rosso scuro, con cristalli neri dispersi, che l'analisi ha dimostrato essere stibina. La fase ricca di GeS_2 rimane sempre amorfa. Le micrografie 5 e 4 si riferiscono alla miscela al 51,50 % mol di GeS_2 prima e dopo ricottura,

e attestano sia lo stato amorfo delle miscele ricche in solfuro di germanio, che la segregazione cristallina in detti vetri, dopo ricottura.

I miscugli invece, contenenti più del 60 % mol di GeS_2 , *perman-gono vetrosi anche dopo prolungata ricottura*, come appare dalla micrografia 6,



Fig. 2.

- 1 - Sb_2S_3 puro.
- 2 - Miscela al 9,87 % mol di GeS_2 .
- 3 - Miscela al 18,63 % mol di GeS_2 .
- 4 - Miscela al 39,97 % mol di GeS_2 .
- 5 - Miscela al 51,50 % mol di GeS_2 dopo ricottura.
- 6 - Miscela al 51,50 % mol di GeS_2 .
- 7 - Miscela al 68,28 % mol di GeS_2 dopo ricottura.

che si riferisce alla miscela al 68,28 % mol di solfuro di germanio dopo ricottura.

6. *L'esame roentgenografico* è stato eseguito con diffrattometro Philips Norelco con goniometro a contatore G. M. Tutti gli spettri sono stati registrati con le stesse condizioni sperimentali, usando un tubo ad anti-

catodo di rame con filtro di nichel per sfruttare la sola radiazione CuK_α con $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

In tutte le miscele studiate, è presente solamente lo spettro dell' Sb_2S_3 , accompagnato saltuariamente (solo dopo le ricotture) da una riga, non sempre la stessa, attribuibile al GeS. Lo spostamento delle righe del solfuro di antimonio, in tutto il campo, non è molto sensibile.

Lo spettro delle masse vetrose dopo ricottura, è molto più ricco di righe rispetto a quello delle stesse masse amorfe non ricotte, come appare chiaramente dal confronto degli spettri 5 e 6 della fig. 2, e dalle Tabelle VI e VII che si riferiscono alla miscela al 51,50% mol di GeS_2 .

TABELLA II.

 Sb_2S_3 *puro*.

2ϑ	d_s	d_t	2ϑ	d_s	d_t
15,75	5,62	5,654	39,6	2,275	2,277
17,6	5,04	5,052	40,1	2,248	2,252
22,4	3,97	3,987	40,6	2,222	2,233
25	3,56	3,573	42,2	2,142	2,185
25,8	3,46	3,458	43,2	2,094	2,088
28,6	3,12	3,128	45,6	1,989	1,992
29,3	3,05	3,053	46,9	1,937	1,940
32,5	2,755	2,764	47,1	1,928	1,920
33,5	2,675	2,680	48,4	1,880	1,885
34,5	2,600	2,609	53,1	1,725	1,725
35,7	2,515	2,525	54,4	1,685	1,690
37,1	2,424	2,426			

Lo spettro del solfuro di germanio non è visibile in nessun diffrattogramma, essendo questo composto presente in forma amorfa.

Nelle Tabelle da II a VIII che seguono, riportiamo in prima colonna le posizioni angolari 2ϑ delle righe rilevate; in seconda colonna le distanze reticolari d_s delle stesse; in terza colonna le distanze reticolari d_t dello Sb_2S_3 desunte dalle Tabelle pubblicate dalla ASTM, ed in quarta colonna, quando presente, la distanza reticolare della riga del GeS rilevata.

In fig. 2 riportiamo i sette diffrattogrammi relativi.

TABELLA III.
Miscela al 9,87 % mol di GeS₂.

z	d_s	d_t	z	d_s	d_t
15,75	5,62	5,55	37,2	2,417	2,426
17,6	5,04	5,052	39,2	2,298	2,273
22,4	3,96	3,987	40,1	2,248	2,252
25	3,56	3,556	40,5	2,227	2,233
25,8	3,46	3,458	43,1	2,099	2,088
28,6	3,12	3,128	45,6	1,989	1,992
29,4	3,04	3,053	46,9	1,937	1,940
32,5	2,755	2,764	47,5	1,912	1,920
33,5	2,675	2,680	53,1	1,725	1,725
34,5	2,600	2,609	54,25	1,690	1,6906
35,6	2,522	2,525			

TABELLA IV.
Miscela al 18,63 % mol di GeS₂.

z	d_s	d_t	z	d_s	d_t
15,70	5,65	5,654	37,2	2,417	2,426
17,6	5,04	5,052	39,6	2,275	2,277
22,4	3,97	3,987	40,1	2,247	2,252
25	3,56	3,556	40,5	2,227	2,202
25,8	3,46	3,458	43,1	2,099	2,088
28,2	3,16	3,178	45,6	1,989	1,992
28,6	3,12	3,128	46,9	1,938	1,940
29,3	3,04	3,053	48,4	1,879	1,871
32,5	2,755	2,764	48,7	1,869	1,858
33,5	2,675	2,686	53	1,728	1,729
34,4	2,608	2,609	54,4	1,687	1,690
35,6	2,522	2,525	59,9	1,545	1,543

TABELLA V.

Miscela al 39,97 % mol di GeS₂.

2ϑ	d_s	d_t	2ϑ	d_s	d_t
15,7	5,65	5,654	35,6	2,522	2,525
17,6	5,04	5,052	37,1	2,423	2,426
22,4	3,97	3,987	39,7	2,270	2,25
24,9	3,58	3,573	40,5	2,227	2,233
26	3,43	3,458	43	2,102	2,04
28,6	3,12	3,128	46,9	1,936	1,94
29,3	3,05	3,053	47,6	1,911	1,920
32,5	2,755	2,764	53	1,727	1,725
33,5	2,675	2,680	54,2	1,694	1,690
34,5	2,600	2,609	54,4	1,685	1,6904

TABELLA VI.

Miscela al 51,50 % mol di GeS₂ dopo ricottura a 450°.

2ϑ	d_s	d_t	GeS d_t
15,7	5,65	5,654	
17,6	5,04	5,052	
22,25	3,98	3,987	
25	3,56	3,573	
25,9	3,44	3,458	
26,5	3,36		3,34
28,6	3,12	3,128	
29,3	3,048	3,053	
32,5	2,756	2,764	
33,5	2,675	2,680	
34,4	2,607	2,609	
35,6	2,521	2,525	
37,1	2,423	2,426	
40,5	2,227	2,233	
43,1	2,099	2,101	
46,9	1,936	1,940	
53,1	1,725	1,725	
54,2	1,694	1,6906	

TABELLA VII.

Miscela al 51,50 % mol di GeS_2 .

z	d_s	d_t
26	3,43	3,458

TABELLA VIII.

Miscela al 68,28 % mol di GeS_2 .

z	d_s	d_t
26	3,43	3,458

SISTEMA $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$.

1. I due solfuri sono stati preparati puri per via umida e successiva calcinazione sotto A.

L'analisi chimica del GeS_2 è già stata riportata nella prima parte della presente Nota; per l' As_2S_3 si ha:

As_2S_3	As %	S %
trov.	60,81	39,19
calc.	60,90	39,10

Il punto di fusione è risultato di $299,5^\circ$ in buon accordo con i dati riportati in letteratura.

2. *Le preparazioni delle miscele $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ come pure le loro analisi chimiche e termiche, sono state condotte con le modalità già descritte.*

I prodotti ottenuti sono risultati *tutti vetrosi*, a frattura concoide traslucida, ed il loro colore varia dall'*arancio* al *giallo verde* al *verde chiaro* delle miscele più ricche di GeS_2 .

La stabilità di queste miscele al riscaldamento, è simile a quella dei miscugli antimoniali, e l'indagine che presentiamo venne limitata al tenore massimo di GeS_2 del 62,48 % mol.

Le analisi termiche sono state condotte apprezzando l'inizio e la fine della solidificazione, dal rapprendersi delle masse vetrose, poiché durante la solidificazione vi è assenza di effetti termici sia pur minimi.

Tutte le miscele preparate, hanno denotato una notevole sensibilità all'aria umida, con sviluppo di idrogeno solforato; sono risultate altresì attaccabili dall'acido nitrico concentrato e dall'acqua regia a caldo.

Lo stato amorfo riscontrato in tutto il campo indagato, permane anche dopo prolungata ricottura a $250-300^\circ$ per le miscele ricche di As_2S_3 , a $450-500^\circ$ per quelle più ricche di GeS_2 .

3. *L'esame micrografico ha confermato la presenza in tutti i preparati esaminati, di un'unica fase amorfa.*

4. *L'esame roentgenografico*, eseguito con le modalità già descritte, ha svelato lo stato amorfo delle miscele analizzate, con diffrattogrammi che presentano solo due, una o nessuna riga.

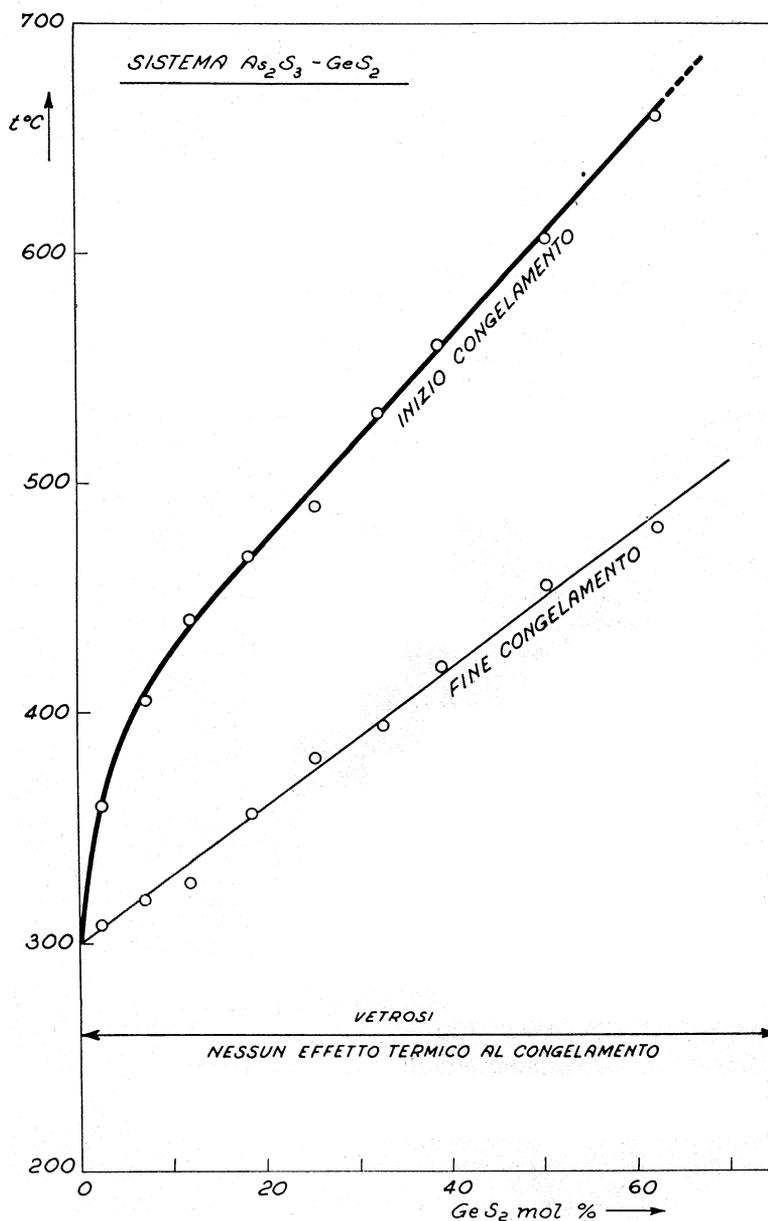
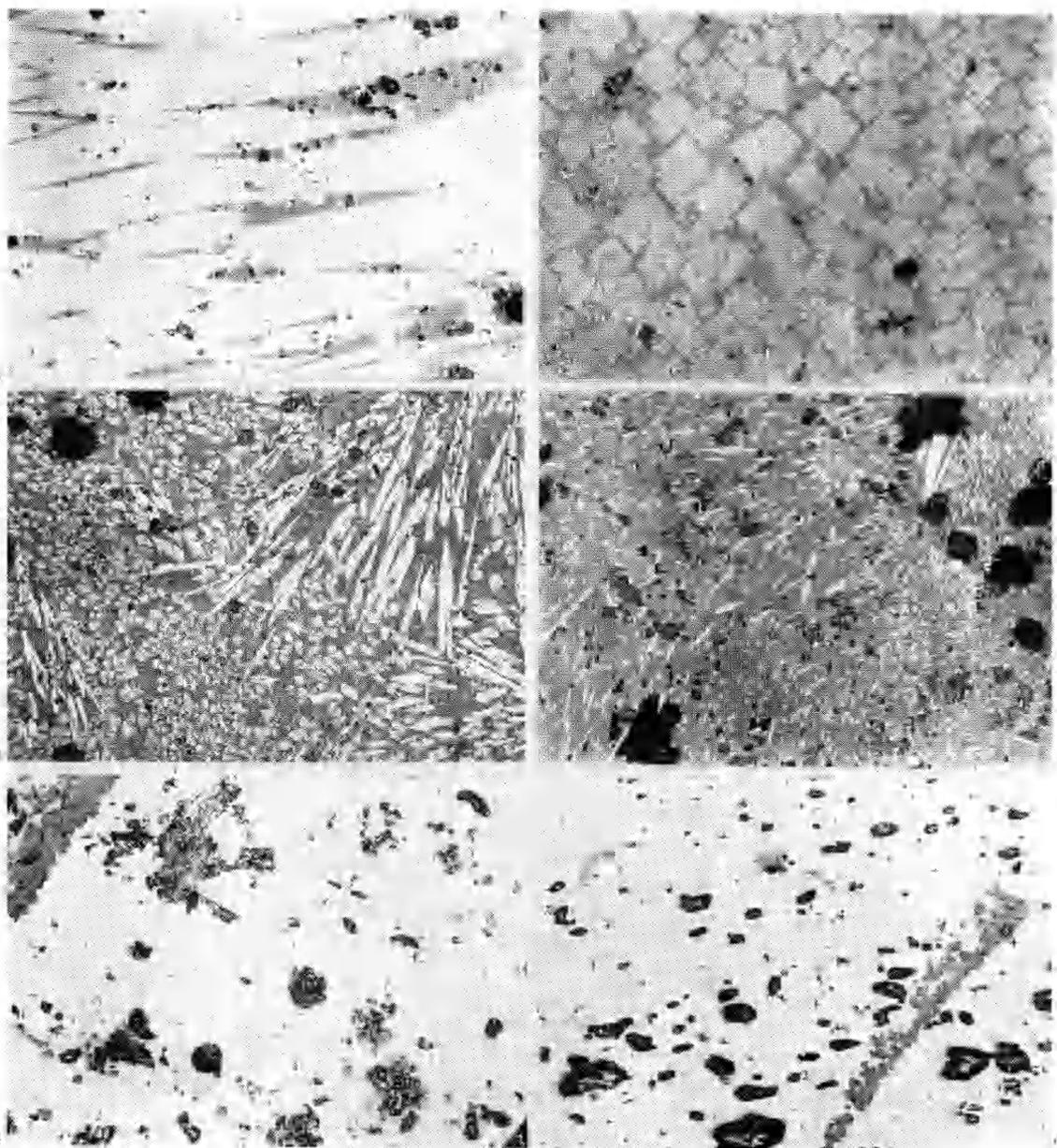


Fig. 3.

Non reputiamo interessante riportare le micrografie e i diffrattogrammi eseguiti, a causa dello stato vetroso completo.

In Tabella IX riportiamo i referti termico-analitici che hanno condotto al diagramma di fig. 3.



Micrografie (128 ×) eseguite senza attacco sulle miscele contenenti:

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 - GeS ₂ = 9,87 % mol | 2 - GeS ₂ = 18,63 % mol |
| 3 - GeS ₂ = 39,97 % mol | 4 - GeS ₂ = 51,50 % mol dopo ricottura |
| 5 - GeS ₂ = 51,50 % mol | 6 - GeS ₂ = 68,28 % mol dopo ricottura |

TABELLA IX.

GeS ₂ mol %	Temperat. di inizio di solidificazione (°C)	Temperat. di fine di solidificaz. (°C)	Note
—	299,5	—	As ₂ S ₃ puro
2,51	360	308	Vetroso, color arancio
7,07	406	320	Vetroso, color arancio
12,01	440	325	Vetroso, color giallo scuro
18,50	468	355	Vetroso, color giallo scuro
25,61	490	380	Vetroso, color giallo verde
32,50	530	395	Vetroso, color giallo verde
39,01	560	420	Vetroso, color giallo verde
50,61	606	455	Vetroso, color verde scuro
62,48	660	480	Vetroso, color verde chiaro

COMMENTO.

Dobbiamo sottolineare la ragguardevole tendenza a generare masse vetrose del GeS₂, in presenza di solfuri vari.

Ricordiamo che nello stesso sistema Cu₂S—GeS₂, nella sezione ricca del solfuro rameoso si attestano miscele cristalline nettamente fondenti; nel tratto da GeS₂ = 40 mol % in su, si ottengono miscele amorfe, o per larga parte tali.

Evidentemente alla tendenza a produrre i vetri in parola, concorre anche il solfuro estraneo presente: infatti con As₂S₃ *tutte le miscele risultano vetrose*, e non segregano componenti cristallini nemmeno dopo lunga ricottura fino a 500° C.