
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIO ELLI

Sintesi di solfostannati e solfogermanati di argento e di rame per via idrotermale. Nota V

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.1-2, p. 87-99.
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_1-2_87_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. — *Sintesi di solfostannati e solfogermanati di argento e di rame per via idrotermale* (*). Nota V di MARIO ELLI, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

1. **PREMESSA.** — Le presenti ricerche fanno parte della serie dei lavori sui processi idrotermali, diretti dal prof. Livio Cambi: richiamo in merito, le precedenti pubblicazioni (1).

Nel campo specifico dei solfogermanati e dei solfostannati, si sono già rese note le nostre indagini sui sistemi termici relativi: $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$; $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$; $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$; $\text{PbS}-\text{GeS}_2$ (2).

2. **SINTESI IDROTERMALI.** — Premetto che applicando il processo idrotermale, sviluppato presso questo Laboratorio, a GeO_2 e SnO_2 , con le modalità descritte, operando cioè fino a 150 atm e 343°, non si ottennero le solfora-

(*) Ricerca eseguita presso il Laboratorio del Consorzio Livio Cambi per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzioni del C.N.R.

(**) Nella seduta del 17 giugno 1965.

(1) L. CAMBI, M. ELLI, « *Chimica e Industria* », 46, 1275 (1964); L. CAMBI, M. ELLI, *ibid.*, 47, 136 (1965); L. CAMBI, M. ELLI, *ibid.*, 47, 282 (1965); L. CAMBI, M. ELLI, I. TANGERINI, *ibid.*, 47, 703 (1965).

(2) L. CAMBI, M. ELLI, questi « *Rend.* » (8), XXX, 11 (1961); M. FIORENTINI POTENZA, questi « *Rend.* » (8), XXX, 16 (1961); M. FIORENTINI POTENZA, M. ELLI, *ibid.* (8), XXX, 902 (1961); M. FIORENTINI POTENZA, M. ELLI, *ibid.* (8), XXXII, 185 (1962); M. FIORENTINI POTENZA, M. ELLI, *ibid.* (8), XXXIII, 142 (1962); M. ELLI, A. MUGNOLI, *ibid.* (8), XXXIII, 315 (1962); M. ELLI, R. CANEPARI, *ibid.* (8), XXXIV, 284 (1963).

Riassumo i caratteri e le proprietà chimiche e fisiche dei solfosali ottenuti per via termica presso questo Laboratorio:

I tipo: stabili all'aria umida (non svolgono H_2S).

Composizione	p.f.	trasf.	Note
3,8 $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ (argirodite)	950°	822°	aspetto metallico; colore nero ardesia; inattaccabile dagli acidi concentrati; abito esterno cubico; bassa simmetria.
4 $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$ (canfieldite)	822°	608°	proprietà chimiche e fisiche identiche a quelle dell'argirodite.
4 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ (cuprodite)	990°	—	aspetto metallico; colore nero ardesia; attaccabile dall'acido nitrico conc. e dall'acqua regia; abito esterno cubico; bassa simmetria.

(segue)

zioni rispettive. Si producono idrogeno solforato ed acido solforico in quantità più o meno notevoli, ma gli ossidi rimangono inalterati.

Per contro la solforazione di miscele di ossidi di germanio o di stagno, in presenza di Ag_2O o Cu_2O , si attua *quantitativamente* con la formazione, ad alta purezza, di *argirodite* $3,8 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, di *canfieldite* $4 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, e di *cuprodite* $4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ⁽³⁾, solfosali come richiamato, molto stabili all'aria e non idrolizzabili.

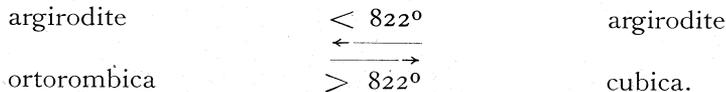
È opportuno sottolineare questo comportamento: la formazione del solfosale reca alla solforazione quantitativa di GeO_2 e SnO_2 che da soli non si solforano.

È probabile che intervengano fattori energetici: stiamo indagando in proposito, sui calori e le energie libere di formazione di questi solfosali.

Riassumo i risultati delle esperienze:

A) *argirodite*: $3,8 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$.

Il solfosale, ottenuto con le modalità descritte nella parte sperimentale, corrisponde alla composizione indicata. Alla fusione coincide con il solfosale ottenuto per via termica (p.f. = 950°C); all'analisi diffrattometrica a raggi X, risulta identico al prodotto di fusione (fig. 1 e Tabella I), e non contiene né i picchi del solfuro d'argento, né quelli del solfuro di germanio. Anche per via idrotermale, cioè, appare la forma ortorombica di questo solfosale, in accordo con la temperatura di trasformazione già da noi definita:



(seguito della nota (2) da pag. precedente)

Il tipo: instabili all'aria umida (svolgono H_2S).

Composizione	p.f.	trasf.	Note
$4 \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3 \text{GeS}_2$	685°	—	aspetto non metallico; colore rosso mattone; inattaccabile dagli acidi concentrati; bassa simmetria.
$2 \text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$	621°	—	aspetto non metallico; colore rosso vivo; grana cristallina molto fine; attaccabile dagli acidi concentrati; bassa simmetria.
$\text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$	593°	—	aspetto non metallico; colore giallo canario; cristalli aciculari allungati; attaccabile dagli acidi concentrati; bassa simmetria.

(3) Il termine *cuprodite* viene impiegato per indicare il cupro-solfogermanato non reperito in natura.

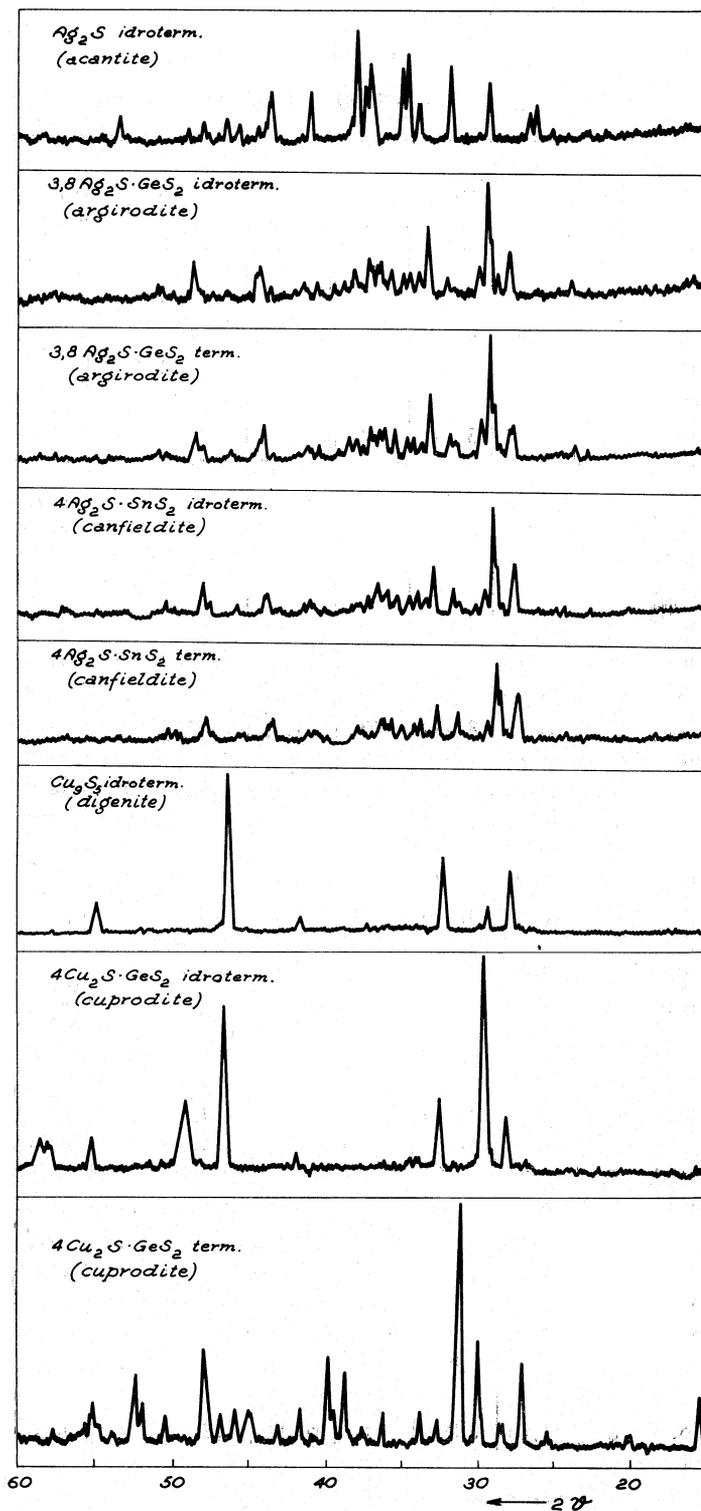


Fig. 1. - Solfogeramanati e solfostannati idrotermali e termici.

Diffratogrammi di confronto, eseguiti con radiazioni $\text{CuK}\alpha$, velocità di esplorazione 1° di 2θ al minuto.

TABELLA I.

Argirodite ($3,8 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$) e *canfieldite* ($4 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$).

Argirodite idroterm.			Argirodite term.			Canfieldite idroterm.			Canfieldite term.		
2θ	d_s	H	2θ	d_s	H	2θ	d_s	H	2θ	d_s	H
			22,80	3,90	8	22,70	3,91	5			
23,80	3,74	13	23,65	3,76	10						
24,20	3,68	8									
24,60	3,62	6	24,50	3,63	6	24,30	3,66	8	24,25	3,67	8
28,00	3,185	35	27,80	3,21	27	27,70	3,22	45	27,45	3,25	59
28,70	3,110	13	28,55	3,12	9	28,40	3,14	9	28,20	3,16	7
			28,95	3,08	10				28,60	3,12	12
29,35	3,04	100	29,20	3,06	100	29,05	3,07	100	28,85	3,09	100
29,95	2,98	14	29,80	3,00	28	29,60	3,02	15	29,45	3,03	15
31,55	2,835	8	31,50	2,839	13	31,30	2,857	5	31,00	2,885	8
32,00	2,796	17	31,80	2,813	18	31,60	2,831	22	31,45	2,843	28
33,40	2,682	57	33,20	2,698	50	32,95	2,719	43	32,80	2,731	39
33,90	2,644	16	33,75	2,656	10	33,45	2,679	7	33,20	2,698	8
34,50	2,600	15	34,25	2,618	13	34,05	2,633	10	33,80	2,642	23
34,90	2,571	10	34,70	2,585	13	34,50	2,600	10	34,25	2,618	10
35,70	2,514	18	35,50	2,528	22	35,25	2,546	12	35,00	2,564	14
36,40	2,469	22	36,15	2,485	20	35,95	2,498	14	35,75	2,511	16
36,60	2,456	6	36,45	2,465	6	36,10	2,488	12	36,00	2,495	6
37,10	2,423	22	37,00	2,429	22	36,60	2,456	21	36,45	2,465	14
37,75	2,383	5	37,55	2,395	6	37,20	2,417	10	37,00	2,429	6
38,15	2,358	14	37,90	2,372	12	37,80	2,380	8	37,50	2,398	5
38,70	2,327	8	38,50	2,338	13	38,35	2,347	7	38,00	2,368	13
									38,45	2,340	8
40,45	2,229	10	40,45	2,229	10	40,05	2,251	5	40,00	2,253	6
41,40	2,181	12	41,20	2,191	10	41,00	2,201	12	40,75	2,214	13
42,05	2,149	8	41,80	2,161	3	41,45	2,178	5	41,25	2,189	6
43,65	2,074	7	43,45	2,083	6	43,05	2,101	5	42,95	2,106	5
44,30	2,044	26	44,05	2,056	20	43,90	2,062	19	43,55	2,078	28
44,55	2,034	4	44,50	2,036	4				43,85	2,064	4
46,40	1,957	11	66,30	1,961	7	45,90	1,977	8	45,70	1,985	6
48,20	1,888	5	48,10	1,892	4	47,60	1,910	12	47,50	1,914	6
48,70	1,870	30	48,50	1,877	22	48,05	1,894	31	47,90	1,899	30
50,70	1,801	4	50,50	1,807	5	50,00	1,824	5	49,80	1,831	7
51,05	1,789	12	50,95	1,793	8	50,50	1,807	9	50,40	1,811	12
57,90	1,593	6	57,75	1,596	4	57,10	1,613	8	56,95	1,617	6

In merito alla composizione dell'argirodite, venne indagato per via idrotermale il sistema $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ nel campo compreso fra $4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ e $3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$: in tutti i casi è risultato il composto $3,8\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$; da un lato l'eccesso di Ge^{4+} passava in soluzione, dall'altro appariva l' Ag_2S eccedente, in miscela con l'argirodite stessa. Si deve pertanto escludere l'esistenza di un campo, sia pur ristretto, di soluzioni solide, almeno alle temperature del processo idrotermale.

Infine, per eventuali analogie con le tetraedriti, ho tentato di sostituire frazioni di Ag^+ con altri cationi quali Zn^{2+} ; Hg^{2+} ; Fe^{2+} e Ni^{2+} , ma questi si sono solforati senza « entrare » nell'assetto dell'argirodite.

B) *Canfieldite*: $4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{SnS}_2$.

Il solfosale ottenuto corrisponde alla composizione indicata. La temperatura di fusione (822°C) coincide con quella del prodotto termico. L'esame diffrattometrico a raggi X attesta l'identità del solfosale idrotermale con quello fuso (fig. 1 e Tabella I), nella forma ortorombica stabile alle temperature minori di 608°C .

Anche in questo caso, inoltre, non si è individuato alcun campo di soluzioni solide: l'unico composto che si presenta, variando il rapporto Ag: Sn delle miscele iniziali, corrisponde alla composizione $4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{SnS}_2$. Lo stesso risultato negativo ho conseguito per i tentativi operati di sostituzioni cationiche dell' Ag^+ .

C) *Cuprodite*: $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$.

Il prodotto, ottenuto ad alta purezza, corrisponde alla composizione indicata, e si presenta nella forma stabile alle temperature medio-alte del processo idrotermale.

All'esame diffrattometrico la cuprodite idrotermale appare nettamente diversa da quella termica, e mostra marcate analogie con il solfuro di rame idrotermale, noto come digenite ⁽⁴⁾.

L'indicizzazione della cuprodite può essere effettuata in base a una cella cubica di lato $a = 27,59 \text{ \AA}$ (Tabella IV), valore prossimo ai $27,71 \text{ \AA}$ trovati per la cella cubica della digenite.

Si avverte che varie ricotture effettuate in tubo chiuso ed atmosfera inerte, a temperature da 100° a 450° , per 15-20 giorni, non hanno modificato lo spettro della cuprodite idrotermale. Per fusione (p.f. = 990°C) si ottiene il solfosale con diffrattogramma identico a quello del prodotto termico.

(4) Per via idrotermale venne preparato il solfuro di rame a composizione Cu_9S_5 , corrispondente al minerale digenite; il diffrattogramma di polveri (fig. 1 e Tabelle II e V) conferma la simmetria cubica, $a = 27,71 \text{ \AA}$, che G. DONNAY e Coll. (« Acta Cryst. » 10, 764 (1957); « Am. Miner. », 43, 228 (1958)) hanno determinato con fotogrammi di cristallo rotante, Weissenberg e precessione. Nelle Tabelle II e V riporto i dati relativi a tutti i picchi che compaiono nel diffrattogramma della digenite sintetica idrotermale. Per fusione, la digenite stessa si trasforma in calcocite Cu_2S , ortorombica, con perdita del solfo eccedente il rapporto 2 Cu : 1 S.

TABELLA II.
Digenite (Cu_9S_5) e *cuprodite* ($4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$).

Digenite idroterm.			Digenite minerale	Cuprodite idroterm.			Cuprodite termica		
2θ	d_s	H	d_t	2θ	d_s	H	2θ	d_s	H
							15,45	5,74	15
							20,05	4,43	3
							25,50	3,495	6
							27,15	3,28	25
27,90	3,198	35	3,21	28,00	3,187	24	28,40	3,14	8
							28,60	3,12	8
29,36	3,042	16	3,05	29,50	3,028	100	29,80	3,00	5
							30,05	2,97	30
							31,20	2,866	100
							31,45	2,844	44
32,28	2,773	46	2,79	32,48	2,756	32	32,70	2,739	8
				33,96	2,639	4	33,80	2,652	8
				34,48	2,601	3			
37,28	2,412	3	2,40				36,30	2,475	10
							37,55	2,395	5
							38,50	2,338	4
							38,80	2,321	21
							39,50	2,281	8
							39,85	2,262	25
							40,50	2,227	2
							40,80	2,212	2
41,60	2,171	7	2,17	41,80	2,161	8	41,55	2,173	11
							43,00	2,103	7
							44,80	2,022	8
							45,00	2,014	9
							45,85	1,979	9
46,34	1,959	100	1,973	46,50	1,953	70	46,85	1,939	8
							47,60	1,911	10
							47,95	1,897	31
				49,06	1,857	30	49,60	1,838	3
							50,45	1,809	8
51,30	1,781	5	1,781				51,90	1,762	12
52,00	1,758	3					52,40	1,746	21
							53,80	1,704	3
							54,80	1,675	5
54,86	1,673	20	1,686	55,20	1,664	20	55,05	1,668	13
							55,60	1,653	4
							56,45	1,630	3
				57,80	1,595	10	57,70	1,597	4
				58,60	1,575	12			

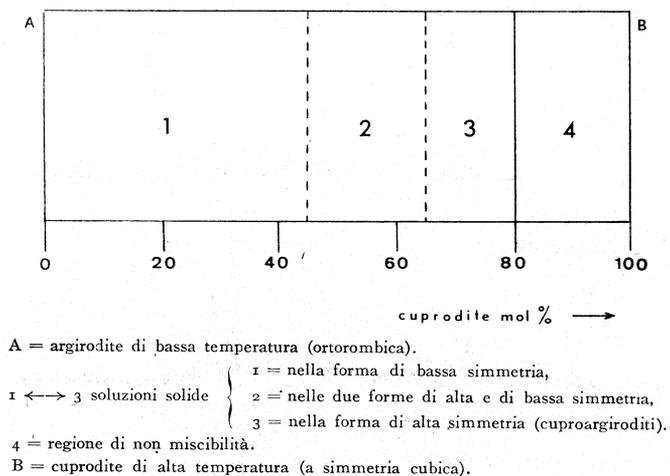
Anche in questo caso non appaiono soluzioni solide: per qualunque rapporto iniziale Cu : Ge, si ottiene sempre e solamente il composto $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$. Infine, ho verificato la impossibilità di sostituzioni cationiche del Cu^+ , analogamente a quanto già indicato per argirodite e canfieldite.

D) *Miscele argirodite-cuprodite: soluzioni solide.*

Il sistema, già indagato per via termica presso questo Laboratorio, rivela l'esistenza di una serie continua di soluzioni solide in tutto il campo studiato, compreso fra 5 e 95 mol % di cuprodite. In esse predomina l'abito dell'argirodite di bassa simmetria, nella forma cioè stabile alle temperature minori di 822°. Si era altresì formulata l'ipotesi che dovesse esistere, all'intorno della cuprodite pura, una piccola zona di non miscibilità, giustificata dalla diversa struttura dei due solfosali.

Viene ora estesa l'indagine di queste miscele al campo di temperature relativamente basse del nostro processo (180°–343° C). Come già indicato per via idrotermale la cuprodite si forma quantitativamente ad alta purezza: a differenza però dall'argirodite e dalla canfieldite, il diffrattogramma di polveri attesta la simmetria cubica del cupro-solfogeramanato.

La possibilità di ottenere soluzioni solide idrotermali ad alta simmetria è stata confermata, come risulta dallo schema seguente, nel quale si riassumono i dati relativi alle presenti ricerche:



Le soluzioni solide mostrano anche per via idrotermale l'abito cristallino dell'argirodite, e si estendono fino all'80 mol % di cuprodite; oltre questa percentuale, aumentando il contenuto di $4 \text{ Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, compaiono negli spettri di diffrazione le righe caratteristiche della cuprodite, ad attestare l'allargamento della zona di non miscibilità alle più basse temperature.

D'altro canto i diffrattogrammi delle soluzioni solide fino al 45 mol % di cuprodite presentano, se pure sistematicamente spostati, i picchi dell'argirodite di bassa temperatura; dal 45 al 65 mol % di cuprodite, sono presenti entrambe le forme di alta e di bassa simmetria dell'argirodite, con picchi ulteriormente spostati; dal 65 all'80 mol % di cuprodite, le soluzioni solide, da noi indicate *cuproargiroditi*, presentano simmetria cubica: l'introduzione del Cu^+ nell'assetto dell'argirodite, abbassa la temperatura di trasformazione che, nel solfosale puro, è di 822° C.

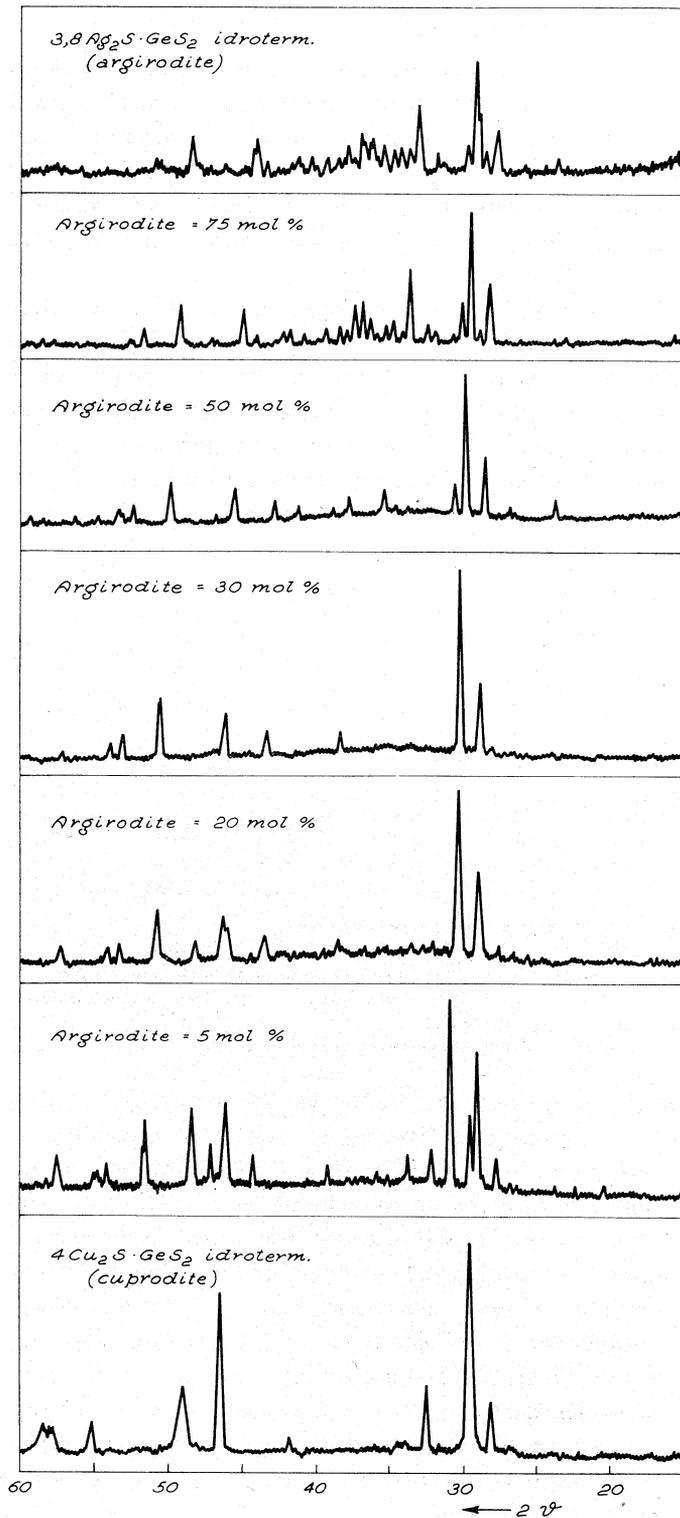


Fig. 2. - Miscele argirodite-cuprodite idrotermali: soluzioni solide.
Diffrattogrammi eseguiti con radiazione CuK α , velocità di esplorazione 1° di 2 θ al minuto.

TABELLA III.
Miscela argirodite-cuprodite.

Argirodite = 75 mol%			Argirodite = 50 mol%			Argirodite = 30 mol%			Argirodite = 20 mol%			Argirodite = 5 mol%		
2θ	d_s	H	2θ	d_s	H									
24,10	3,69	12	24,10	3,69	12	15,04	5,886	15	15,15	5,85	10	15,30	5,79	7
27,25	3,27	2	27,25	3,27	7				27,80	3,21	9	27,95	3,19	16
28,45	3,13	47	28,90	3,09	40	29,05	3,073	40	29,20	3,06	15	29,25	3,05	72
29,55	3,02	10							29,25	3,05	50	29,75	3,00	37
29,75	3,00	100	30,25	2,955	100	30,37	2,942	100	30,60	2,92	100	31,05	2,88	100
30,40	2,94	24	30,95	2,89	20									
32,15	2,835	9							32,30	2,771	6	32,35	2,767	18
32,70	2,739	15							33,80	2,652	6	33,90	2,644	14
33,95	2,640	57	34,10	2,629	3									
34,45	2,603	4	34,95	2,567	4									
35,00	2,564	15	35,70	2,515	16									
35,50	2,528	10												
36,05	2,492	5	36,45	2,465	3									
36,60	2,456	18												
37,10	2,423	30												

(segue)

Segue: TABELLA III.

Argirodite = 75 mol %			Argirodite = 50 mol %			Argirodite = 30 mol %			Argirodite = 20 mol %			Argirodite = 5 mol %		
20	d_s	H	20	d_s	H									
37,70	2,386	26	38,20	2,358	13	38,50	2,338	12	38,80	2,321	10	39,40	2,287	12
38,15	2,383	7												
38,70	2,327	13	39,30	2,292	4									
39,55	2,278	10												
40,05	2,250	3												
41,10	2,196	7	41,60	2,171	4									
42,00	2,152	12												
42,50	2,127	9	43,05	2,101	14	43,54	2,079	14	43,90	2,063	13	44,50	2,036	16
44,40	2,040	9												
45,20	2,006	27	45,90	1,977	23	46,30	1,961	23	46,40	1,957	6	46,40	1,957	42
47,45	1,916	7	48,10	1,892	3				46,65	1,947	26	47,30	1,922	19
48,10	1,892	3												
49,45	1,843	27	50,15	1,819	27	50,72	1,800	33	48,55	1,876	13	48,65	1,872	41
51,80	1,765	14	52,55	1,742	13	53,24	1,721	14	51,10	1,787	33	51,85	1,763	35
52,80	1,734	6	53,50	1,713	9	54,00	1,698	9	53,60	1,710	12	54,40	1,686	11
									54,40	1,686	8	54,90	1,672	7
									55,05	1,668	3	55,20	1,663	6
58,75	1,572	6	58,75	1,572	4				57,75	1,596	12	57,75	1,596	17
59,55	1,552	3	59,65	1,550	4	60,26	1,536	7	58,45	1,579	3	58,45	1,579	5

TABELLA IV.
Cuprodite $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$.
 $a = 27,59 \text{ \AA}$

H	d_{oss}	$\text{sen}^2\theta_{\text{oss}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{calc}}$	h, k, l
24	3,187	0,0586	0,0585	7, 5, 1 - 5, 5, 5
100	3,028	0,0648	0,0647	9, 1, 1 - 7, 5, 3
32	2,756	0,0782	0,0780	10, 0, 0 - 8, 6, 0
4	2,639	0,0853	0,0850	10, 3, 0 - 8, 6, 3
3	2,601	0,0878	0,0881	10, 3, 2 - 9, 4, 4 - 8, 7, 0
8	2,161	0,1273	0,1271	9, 9, 1
70	1,953	0,1558	0,1560	14, 2, 0 - 10, 10, 0 - 10, 8, 6
30	1,857	0,1724	0,1724	14, 5, 0 - 14, 4, 3 - 13, 6, 4 - 11, 10, 0 - 11, 8, 6
20	1,664	0,2146	0,2145	15, 7, 1 - 15, 5, 5 - 13, 9, 5
10	1,595	0,2336	0,2332	17, 3, 1 - 15, 7, 5 - 13, 11, 3 - 13, 9, 7
12	1,575	0,2395	0,2395	17, 3, 3 - 15, 9, 1

TABELLA V.
Digenite Cu_9S_5 .
 $a = 27,71 \text{ \AA}$

H	d_{oss}	$\text{sen}^2\theta_{\text{oss}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{calc}}$	h, k, l
35	3,198	0,0580	0,0581	7, 5, 1 - 5, 5, 5
16	3,042	0,0642	0,0642	9, 1, 1 - 7, 5, 3
46	2,773	0,0773	0,0774	10, 0, 0 - 8, 6, 0
3	2,412	0,1021	0,1022	10, 4, 4 - 8, 8, 2
7	2,171	0,1261	0,1262	9, 9, 1
100	1,959	0,1548	0,1548	10, 10, 0 - 10, 8, 6 - 14, 2, 0
5	1,781	0,1874	0,1873	11, 11, 0 - 15, 4, 1 - 13, 8, 3 - 12, 7, 7
3	1,758	0,1922	0,1920	14, 6, 4 - 12, 10, 2
20	1,673	0,2122	0,2121	16, 3, 3 - 15, 7, 0 - 12, 11, 3 - 12, 9, 7

Nella presente serie cuprodite-argirodite, la miscela al 70 mol % di cuprodite presenta un reticolo cubico a facce centrate, con lato di cella $a = 10,19 \text{ \AA}$. I diffrattogrammi relativi a questi solfosali misti, sono riportati nella fig. 2 e nelle Tabelle III e V.

TABELLA VI.

Cuproargirodite (Argirodite = 30 mol% - Cuprodite = 70 mol%).

$a = 10,19 \text{ \AA}$ - Reticolo cubico F

H	d_{oss}	$\text{sen}^2\theta_{\text{oss}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{calc}}$	h, k, l
15	5,886	0,0172	0,0172	1,1,1
40	3,073	0,0630	0,0630	3,1,1
100	2,942	0,0686	0,0688	2,2,2
12	2,338	0,1088	0,1089	3,3,1,
14	2,079	0,1375	0,1375	4,2,2
23	1,961	0,1545	0,1547	5,1,1 - 3,3,3
33	1,800	0,1834	0,1834	4,4,0
14	1,721	0,2008	0,2006	5,3,1
9	1,698	0,2061	0,2063	6,0,0 - 4,4,2
7	1,536	0,2520	0,2521	6,2,2

TABELLA VII.

Pesi specifici.

COMPOSIZIONE	p.sp. idroterm.	p.sp. term.	p.sp. minerale
Ag ₂ S (acantite)	7,15	7,18	7,0 - 7,2
3,8Ag ₂ S.GeS ₂ (argirodite)	6,25	6,28	6,2 - 6,3
4Ag ₂ S.SnS ₂ (canfieldite)	6,22	6,26	6,2 - 6,3
Cu ₉ S ₅ (digenite)	5,55	—	5,55 - 5,8
Cu ₂ S (calcocite)	—	5,68	5,55 - 5,8
4Cu ₂ S.GeS ₂ (cuprodite)	5,50	5,57	—
Cuproargirodite (argirod. = 30 mol%) . .	5,68	—	—

3. PESI SPECIFICI. – La determinazione dei pesi specifici venne eseguita col metodo picnometrico, impiegando toluene puro ed anidro, a 20° C, disaerando i vari saggi sotto vuoto spinto.

Le misure hanno confermato l'identità dei prodotti termici e idrotermali, ed inoltre sono in buon accordo con quelle già eseguite sui corrispondenti minerali. Le piccole differenze osservate fra i p. sp. dei solfuri e solfosali idrotermali e termici, sono dovute al fatto che i prodotti idrotermali, microcristallini, presentano granuli di dimensioni da 1 a 5 μ , e quindi tengono tenacemente occlusa aria, durante le determinazioni. I valori reperiti, sono riuniti nella Tabella VII.

4. PARTE SPERIMENTALE. – Le preparazioni idrotermali vennero eseguite col dispositivo descritto precedentemente (5).

Le miscele solfo-ossidi-acqua, con aggiunta nelle quantità calcolate di ossidi, carbonati, idrati basici quali MgO; MgCO₃; Na₂CO₃; NH₃ (6), atti a fissare l'acidità solforica che si genera, vennero sottoposte alle pressioni da 10 a 150 atm, ed alle corrispondenti temperature da 180° C a 343° C, in media per 6–12 ore di reazione.

Le masse solide finali, dopo filtrazione, vennero lavate con acqua bollente e trattate di poi con solfuro di carbonio, indi essiccate a 60–70°.

Come tali vennero sottoposte all'analisi chimica ed alla determinazione dei pesi specifici.

Per gli esami diffrattometrici a raggi X, si è impiegata la radiazione K α del rame ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), uguali condizioni di amplificazione del segnale, velocità di esplorazione 1° di 2θ al minuto, nell'intervallo di 2θ da 15° a 60°. Nelle Tabelle I, II e III sono riportati, per tutti i picchi di diffrazione, i valori degli angoli 2θ , delle distanze interplanari d_s , e delle altezze relative H, avendo posto uguale a 100 l'altezza del picco maggiore. Le Tabelle IV, V e VI raccolgono le distanze interplanari d_{oss} , i valori di $\text{sen}^2\theta_{oss}$ e $\text{sen}^2\theta_{calc}$, ed i piani h, k, l relativi a ciascuno dei picchi che compaiono nei rispettivi diffrattogrammi.

Le fusioni, infine, si eseguirono in atmosfera di A puro, seguendo le modalità già illustrate nelle precedenti Note.

Ringrazio il dott. Angelo Mugnoli, dell'Istituto di Chimica Fisica di questa Università, per il valido intervento nell'interpretazione dei diffrattogrammi.

(5) L. CAMBI, M. ELLI, « Chimica e Industria », 47, 142 (1965).

(6) L'impiego dell'ammoniaca, finora inedito, corrisponde al processo descritto nella Domanda completiva del Brevetto n° 13691 a nome Livio Cambi, depositata il 5 maggio 1965. Per un metallo bivalente si ha, per esempio:

