
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIA FIORENTINI POTENZA, MARIO ELLI

Ricerche sulla miscibilità allo stato solido tra «argirodite» e «cuprodite»

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.3-4, p. 142-148.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_3-4_142_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. — *Ricerche sulla miscibilità allo stato solido tra « argirodite » e « cuprodite ».* Nota ⁽¹⁾ di MARIA FIORENTINI POTENZA e MARIO ELLI ^(**), presentata dal Socio L. CAMBI.

Le ricerche costituiscono la prosecuzione di quelle precedentemente presentate, pure consigliateci dal prof. L. Cambi ⁽¹⁾.

Abbiamo indagato la miscibilità allo stato solido tra i due solfosali analoghi e precisamente $3,8 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ e $4 \text{ Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, che abbiamo denominato rispettivamente « argirodite » e « cuprodite ».

Le esperienze che riportiamo, riguardano la preparazione delle miscele dei due componenti, la relativa analisi termica e chimica e le röntgenografie delle miscele stesse.

I. — PREPARAZIONI ED ANALISI TERMICHE DI M. ELLI.

I due solfosali di partenza vennero ottenuti, come già descritto, aggiungendo GeS_2 in eccesso di circa il 10% sullo stechiometrico, e scaldando gradatamente fino a 900° , senza raggiungere cioè la temperatura di fusione.

Le composizioni, controllate all'analisi chimica e a quella termica, corrispondevano ai dati seguenti:

	P. F.	GeS_2 mol%
« Argirodite »	950°	21,00
« Cuprodite »	991°	20,00

Le miscele vennero preparate nei rapporti ponderali che vengono riportati, e come in precedenza, fuse gradatamente in provette cilindriche di porcellana, con riscaldamento preventivo in atmosfera inerte per circa un'ora a $600-650^\circ$.

Il miscuglio sinterizzato veniva poi sottoposto all'analisi termica, compiuta sempre in atmosfera di argon. Dopo le analisi termiche stesse, veniva

(*) Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1962.

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

(1) L. CAMBI e M. ELLI, questi « Rend. » (8), XXX, 1, 11 (1961); M. FIORENTINI POTENZA, idem, (8), XXX, 1, 16 (1961); M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, idem, (8), XXX, 6, 902 (1961); M. FIORENTINI POTENZA e M. ELLI, idem, (8), XXXII, 2, 185 (1962).

controllato il peso, e vennero scartate quelle in cui la perdita finale (volatilizzazione di solfuro di germanio) superava i 0,015 gr sulla miscela totale di 15 gr.

Tutte le miscele studiate hanno indicato temperature di fusione nette e perfettamente riproducibili; inoltre in nessun caso si sono notati altri arresti termici sensibili dopo il congelamento. Per le analisi chimiche venne seguito il metodo già indicato. Non vennero considerate le miscele in cui la somma dei componenti non raggiungeva il 99,5%. Le miscele corrispondenti alle caratteristiche predette, hanno fornito i dati riportati nella Tabella e nel diagramma seguenti (Tabella I e fig. 1).

TABELLA I.

Cu_8GeS_6 mol %	T di crist. primaria	Note
0	950°	Argirodite
19,90	916	—
30,15	908	—
35,06	903	—
39,70	902	—
44,35	901	—
49,61	906	—
54,68	914	—
60,01	920	—
69,80	936	—
80,10	955	—
100,00	991	Cuprodite

Tutti i miscugli preparati, presentano caratteristiche chimiche e fisiche (resistenza agli acidi, stabilità elevata anche alle alte temperature, anisotropia marcata, colore ardesia ed aspetto metallico), analoghe a quelle dell'argirodite pura, della quale mantengono anche l'assetto cristallografico, come ben si può vedere dai diffrattogrammi che seguono; ciò lascia supporre che in questa serie continua di soluzioni solide il « solvente » sia l'argirodite stessa, ed il « soluto » la cuprodite.

Si osserva che le temperature di fusione di tutte le miscele studiate, siano ben superiori a quella di trasformazione della argirodite (822°), e ciò

avrebbe potuto far supporre che in queste miscele stesse, potesse venir bloccata la struttura tetraedrica dei due composti puri; le indagini röntgenografiche però, non hanno ancora potuto confermare tale ipotesi: parrebbe che la struttura cubica dei due solfosali comparisse a partire dalle miscele all'incirca equimolecolari di cuprodite ed argirodite.

Alla luce dei fatti fin qui esposti, risulta formalmente una sequenza di soluzioni solide in tutti i rapporti.

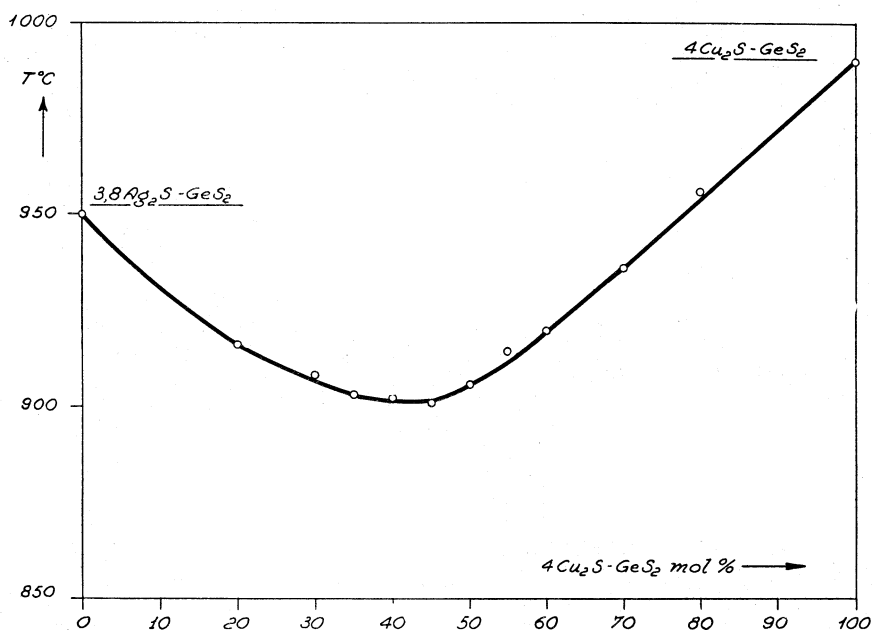


Fig. 1.

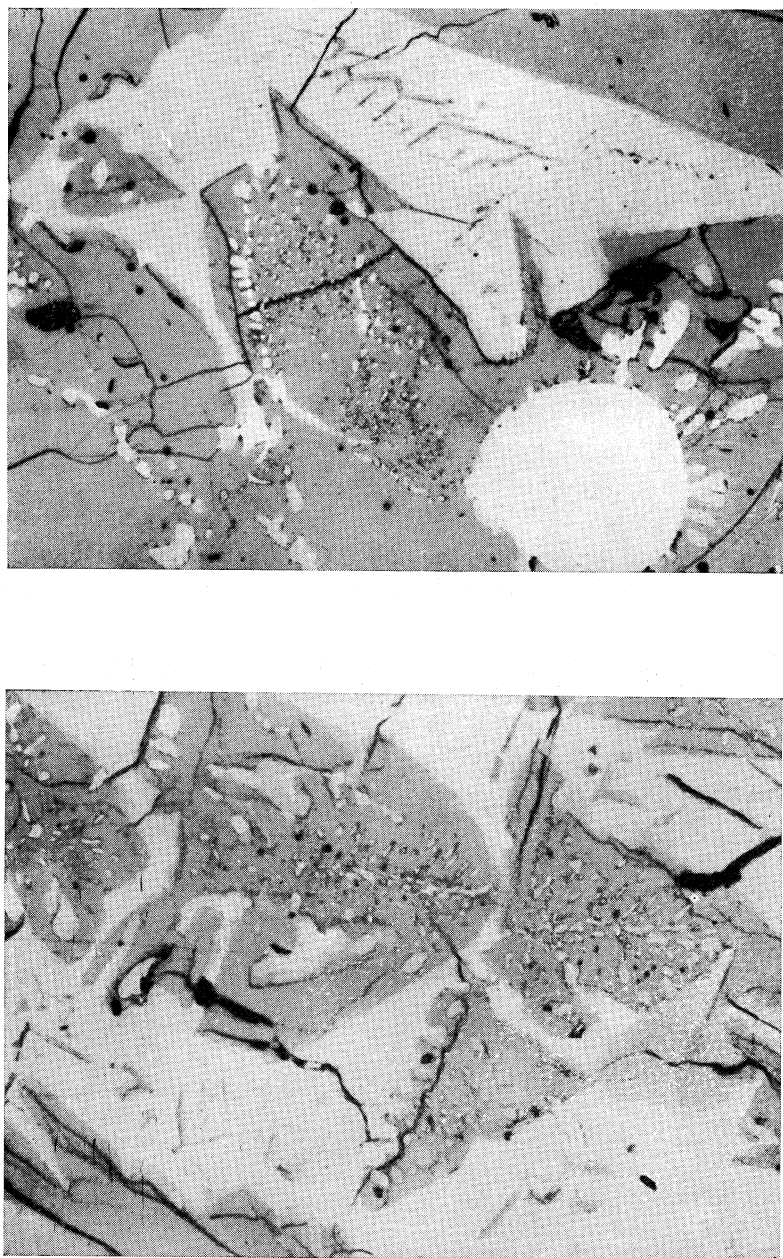
In fig. 2 sono riportate le micrografie dei menischi lucidati di due delle miscele più significative: appare evidente l'abito esterno tetraedrico, che compare *solo* in queste due pasticche di fusione, a parziale conferma dell'indagine cristallografica.

II. - INDAGINI RÖENTGENOGRAFICHE DI M. FIORENTINI POTENZA.

Sulla possibilità che esistano rapporti di solubilità reciproca allo stato solido tra i due composti sintetici $3,8\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ e $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ non si possiedono presupposti strutturali, come è risultato dalle indagini roentgenografiche riferite recentemente.

Si è dimostrato infatti che lo spettro di righe di diffrazione dei due composti è sostanzialmente differente, ved. fig. 3.

Si sono osservate tuttavia alcune analogie morfologiche nell'abito cristallino dei due preparati sintetici ottenuti da M. Elli: i tetraedri macro-



b

a

Fig. 2.

a - Argirodite 55.65 % mol. b - Argirodite 45.32 % mol.

scopicamente visibili sui menischi delle rispettive pasticche di fusione delle due sostanze pure.

Ciò ha fatto innanzitutto sorgere il sospetto che anche il composto Cu_8GeS_6 come già si era prospettato per l'argirodite, presenti un dimorfismo con una fase cubica ad alta temperatura, ed una stabile a bassa temperatura rombica o monoclina.

Il termogramma relativo al sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, non rivela per il composto $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ un arresto termico riferibile al punto di trasformazione di stato solido, come per l'argirodite; si tratta probabilmente di un arresto termico a temperatura piuttosto elevata e rapido, quindi molto difficile da cogliere. Tali osservazioni di carattere morfologico e le conseguenti ipotesi del dimorfismo delle due sostanze, hanno suggerito di estendere le indagini röntgenografiche per ricercare se almeno tra le fasi di alta temperatura, cubiche, delle due sostanze, esistano rapporti di isomorfia, e quindi di solubilità reciproca allo stato solido.

Le diverse miscele preparate, sono state sottoposte all'esame diffrattometrico.

I diffrattogrammi ottenuti da ciascuna miscela, risultano dalla fig. 3. Dall'insieme appare evidente che il motivo strutturale dell'argirodite persiste, pur evolvendosi progressivamente, anche nelle miscele più povere di argirodite, mentre il motivo strutturale del Cu_8GeS_6 compare bruscamente nella cuprodite pura.

Osservando contemporaneamente l'andamento della curva di cristallizzazione delle miscele, ottenuta da M. Elli, si vede che il motivo strutturale derivato dall'argirodite, persiste nella sua evoluzione graduale anche a destra del minimo termico di detta curva che ha carattere continuo.

Si deve concludere che argirodite e Cu_8GeS_6 possono dare cristalli misti in quasi tutti i rapporti.

È significativo il fatto che il tipo di struttura reticolare che si impone, è quello della argirodite, che fra i due composti è certamente il più stabile.

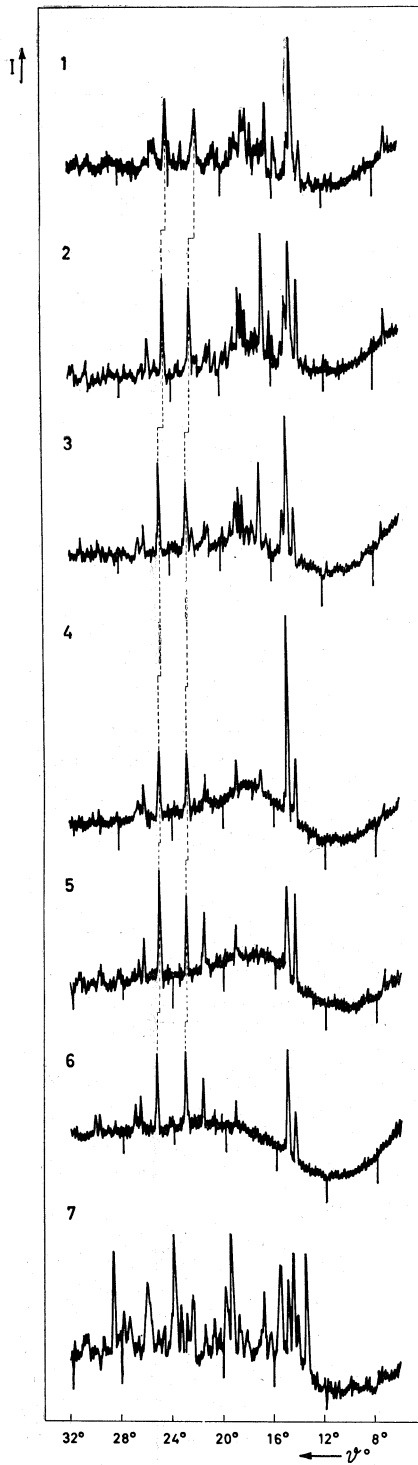
Inoltre si osserva, verso le miscele prossime a quella equiproporzionale (50% mol), che lo spettrogramma di Debye si va progressivamente semplificando; persistono cioè quasi inalterati i riflessi più intensi, e scompaiono i minori.

Ciò suggerisce l'ipotesi che nelle miscele intermedie persista la forma cubica di alta temperatura.

Si può a questo punto accettare che la miscibilità sia completa o quasi completa; e gli effetti della variazione del contenuto di $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ sul reticolo dell'argirodite, sono quantitativamente espressi dalla fig. 3, e più dal grafico della fig. 4.

Dalla fig. 3 si apprezza immediatamente il progressivo spostamento di tutto lo spettro di righe di diffrazione.

Dalla fig. 4, si può avere un'idea quantitativa della diminuzione della distanza interplanare del piano (020) all'aumentare del contenuto di $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ nella composizione molare delle miscele solide. Il fatto infine, che lo



1-ARGIRODITE : $3,8 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ 4-55,65 % mol DI ARGIRODITE
 2-80,10 % mol DI ARGIRODITE 5-45,32 % mol DI ARGIRODITE
 3-64,94 % mol DI ARGIRODITE 6-30,20 % mol DI ARGIRODITE
 7-CUPRODITE : $4 \text{ Cu}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$

Fig. 3.

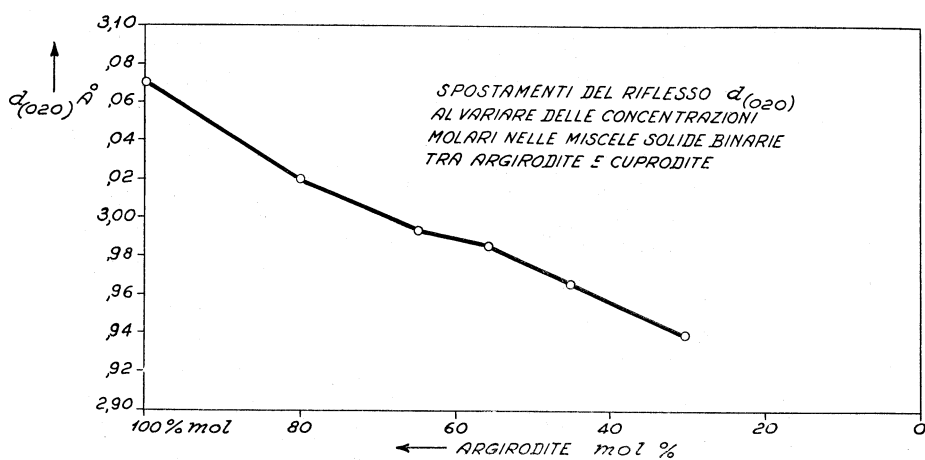


Fig. 4.

spettro della « cuprodite » compaia bruscamente solo passando dalla miscela all'80,10 % mol di « cuprodite » alla « cuprodite » pura stessa, fa nascere l'ipotesi che nella zona del diagramma immediatamente precedente il Cu_8GeS_6 puro, possa esistere a bassa temperatura, una lacuna di miscibilità molto ristretta, che d'altra parte è sfuggita alle determinazioni termiche.