

А. А. ГОДОВИКОВ, Ж. Н. ФЕДОРОВА, В. С. ПАВЛЮЧЕНКО, А. Б. ПТИЦЫН

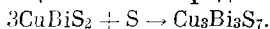
НОВАЯ СУЛЬФОСОЛЬ $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$ — ПРОМЕЖУТОЧНАЯ ФАЗА СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{S}$

(Представлено академиком В. С. Соболевым 16 XII 1970)

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{S}$ до сих пор изучена недостаточно полно. В то же время есть сведения об изменении свойств и состава сульфосолей, относящихся к разрезу $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ при добавлении к ним избыточной серы (^{1, 2}). Данные эти, однако, носили качественный характер. Поэтому представляется интересным изучение системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{S}$ и поиски новых сульфосолей, относительно более богатых серой, нежели известные висмутовые сульфосоли меди. Эта работа привела к синтезу новой сульфосоли — $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$, описываемой ниже.

Условия синтеза. Сульфосоли была получена двумя способами: 1) отжигом образца эмплектитового состава в парах серы и 2) гидротермально, при добавлении избытка серы или KClO_3 в качестве окислителя.

В первом случае избыточную серу помещали в эвакуированную кварцевую ампулу с образцом состава CuBiS_2 в отдельной пробирке. Ее количество было достаточным для перевода всей меди в двухвалентное состояние. После этого производили двухмесячный отжиг при 450° . В результате получался довольно плотный мелкозернистый образец стально-серого цвета с небольшими кристалликами ковеллина в нижней части. Загруженная сера реагировала не полностью, и ее избыток оседал на стенках ампулы. Проходившую при этом реакцию можно представить уравнением



Для синтеза в гидротермальных условиях использовали кварцевые контейнеры. Описываемая сульфосоли была получена в 1 M растворе NH_4Cl при 250 и 300° и давлении насыщенного пара из шихты состава CuBiS_2 с добавлением избытка серы. Она же получалась, если повышение окислительного потенциала достигалось прибавлением KClO_3 . Выделения сульфосоли игольчатые, волокнистые, ватообразные.

Результаты. Сульфосоли, полученная путем отжига с избытком S, судя по наблюдениям под микроскопом, однородна. В отраженном свете

она имеет кремовый цвет с розоватым оттенком. Двухотражение заметное, в иммерсии отчетливое, от розовато-кремового до серо-кремового. Анизотропия сильная: от серо-оранжевых до коричневатых цветов. Отражательная способность ниже, чем у висмутита и догначкаита. HNO_3 (1:1 и конц.) оставляет коричневое пятно; KOH , FeCl_3 (1:1 и конц.) не действуют. Химический анализ (табл. 1) близок к формуле $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$.

Дебаеграмма сульфосоли $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$ четко отличается от дебаеграмм эмплектита и купробисмутита (табл. 2). Определение параметров ячейки методом вращения дало следующие результаты:

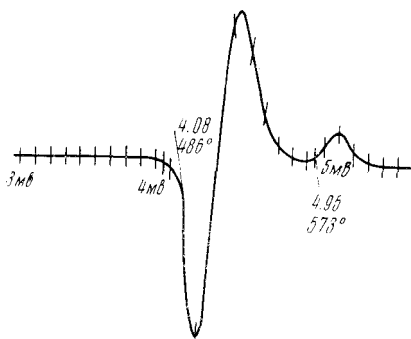


Рис. 1. Кривая ПТА синтезированного соединения

Таблица 1

Результаты химического анализа синтетической сульфосоли меди*

Элемент	Содержание вес. %	Ат. колич.	Ат. отнош.	Состав на основе формулы, вес. %
Cu	19,44	3059	1,07	18,29
Bi	59,66	28,54	1,00	60,16
S	21,27	6633	2,32	21,54
Сумма	100,7			99,99

* Аналитики В. И. Богданова и О. А. Карпушина (*).

Таблица 2

Сравнение дебаеграммов повой висмутовой сульфосоли меди с дебаеграммами эмплектита и купробисмутита

Эмплектит (°)		Сульфосоль $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_7$				Купробисмутит (°)	
		Пиросинтетическая		гидротермальная			
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
5	7,38	1	6,41	2	6,50	2	6,24
		3	5,62	3	5,71		
		3	5,45	3	5,47		
2	4,72	3	3,77	2	3,91	3	4,31
				5	3,83		
$\frac{1}{2}$	3,65	4	3,68	5	3,70	4ш	3,65
				2	3,61		
				6	3,52		
9	3,23	4	3,42	4	3,44	1	3,47
				1	3,34		
				4	3,22		
7	3,13	6	3,18	4	3,11	4	3,23
				8	3,10		
10	3,05	10	3,10	2	3,03	10	3,10
				3	2,98		
				2	2,98		
		7	2,87	8	2,88	$\frac{1}{2}$ ш	2,96
				1	2,83		
				1ш	2,86		
$\frac{1}{2}$	2,73	10	2,75	10	2,77	6ш	2,73
				2	2,71		
				3	2,70		
$\frac{1}{2}$	2,61	2	2,56	2	2,60	1	2,58
				2	2,51		
				2	2,51		
$\frac{1}{2}$	2,42	8	2,43	6	2,44	$\frac{1}{2}$	2,30
				4	2,29		
				1	2,23		
1	2,25	5	2,16	4	2,16	2	2,09
				7	2,06		
				6	2,07		
2	1,965	9	1,960	8	1,966	$\frac{1}{2}$	2,00
				2	1,926		
				3	1,961		
3	1,863	2	1,926	10	1,865	$\frac{1}{2}$	1,877
				3	1,825		
				1,831			
3	1,804	9	1,865	3	1,804	$\frac{1}{2}$	1,831
				3	1,751		
				3	1,731		
2	1,759	3	1,806	3	1,753	3	1,719
				3	1,729		
				3	1,680		
$\frac{1}{2}$	1,716	3	1,680	4	1,690	3	1,719
				3	1,670		
				3	1,624		
3	1,658	3	1,618	3	1,624		
				4	1,605		
				4	1,602		

Примечание. Условия съемки: камера РКД-57,3, Со-излучение, Fe-фильтр. Выделены диагностические линии.

$a = 31,50 \pm 0,5 \text{ \AA}$; $b = 3,94 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $c = 11,57 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $v = 1435,041 \text{ \AA}^3$, измеренная плотность $5,90 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$, $z = 5$ ($\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$). Теоретическая плотность $5,93 \text{ г/см}^3$.

Термографическое изучение сульфосоли на установке повышенной чувствительности ⁽⁴⁾ выявило перитектическую реакцию при 486° и плавление при 573° (рис. 1). Плавление вызывает разложение с выделением элементарной серы и ковеллина.

По своему «радикалу» сульфосоль $\text{Cu}_6\text{Bi}_6\text{S}_{14}$ * аналогична джемсониту — $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$, одному из «виттитов» — $\text{Pb}_5\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14}$ из Фалума, Швеция ⁽⁵⁾, и одному из «козалинтов» — $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Cu}_2^{2+}\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14}$ из Банцы Бихор, СРР ⁽⁶⁾. Интересно, что последняя сульфосоль близка к описанной не только «радикалом», но и тем, что в ее формуле есть избыток серы, из-за чего часть меди приходится принимать двухвалентной.

В заключение отметим, что описанная сульфосоль была обнаружена также А. Сугаки и Х. Шимой ⁽⁷⁾, получившими ее иным способом.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
10 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. M. Gaudin, G. Dicke, *Econ. Geol.*, **34**, № 2, 214 (1939). ² А. Ю. Малевский, VIII Всесоюз. совещ. по экспериментальной и техн. минералогии и петрографии, Тез. докл., Новосибирск, 1968. ³ В. И. Богданова, Экспериментальные исследования по минералогии, 1969—1970, Новосибирск, 1970. ⁴ Б. А. Алабужев, Экспериментальные исследования по минералогии 1968—1969, Новосибирск, 1969, стр. 168. ⁵ K. Johansson, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **9**, № 9, 2 (1924). ⁶ J. Grasselty, *Acta mineralogica, petrographica*, Szeged, **2**, 29 (1948). ⁷ A. Sugaki, H. Shima, *Collected Abstracts IMA-IA GOD Meeting's 70, Japan*, 9—12, 220 (1970).

* Для удобства сопоставления формула сульфосоли $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$ удваивается.