

УДК 541.123.2+621.315.592+549

МИНЕРАЛОГИЯ

А. А. ГОДОВИКОВ, Б. Г. НЕНАШЕВ, А. П. АНДРЕЕВ

О РАЗЛОЖЕНИИ As_2S_3 ПРИ ВОЗГОНКЕ В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 10 VIII 1972)

Диаграмма состояния системы $\text{As} - \text{S}$ характеризуется двумя промежуточными соединениями — $\text{AsS}(\text{As}_4\text{S}_4)$ и As_2S_3^* . Температура плавления последнего конгруэнтна с определенной для природного аурипигмента: при давлении 1 атм. 310°C ⁽¹⁾.

При атмосферном давлении, судя по литературным данным ^(1, 2), As_2S_3 возгоняется без разложения при 708° . Отмечено ⁽²⁾, что в вакууме он начинает возгоняться при 225° и нацело перегоняется без разложения при 250° , хотя степень разряжения и не указывается. As_2S_3 известен в природе как минерал аурипигмент ⁽³⁾. Синтетический As_2S_3 обычно получают в виде стекла, привлечшего внимание своим высоким показателем преломления и прозрачностью в и.-к. области ⁽⁴⁾. Несмотря на то что работ по синтезу As_2S_3 в настоящее время очень много (см., например, ⁽⁵⁻⁸⁾), данные относительно поведения его при возгонке в вакууме недостаточны. В то же время, это явление может сопровождать различные экспериментальные процедуры с сульфидом мышьяка, а также с мышьяковыми сульфосолями, когда сульфид мышьяка возникает в результате диссоциации. Возгонка природного аурипигмента в некоторых случаях также представляется возможной.

Нами были поставлены специальные эксперименты по возгонке в вакууме синтетического As_2S_3 , полученного в виде стекла, и природного аурипигмента.

Для получения синтетического As_2S_3 были использованы предварительно очищенные мышьяк марки ОСЧ-21—5 и сера марки ОСЧ-16—5, взятые в стехиометрических количествах. Исходную навеску сплавляли в эвакуированной до 10^{-5} мм рт. ст. кварцевой ампуле при температуре около 700° и затем быстро охлаждали в отключенной печи или на воздухе. В результате получалось однородное стекло оранжево-красного цвета, не содержащее, судя по микроскопическим исследованиям, посторонних включений и газовых пузырьков.

Стекло As_2S_3 помещали в ампулу из стекла пирекс, эвакуированную до 10^{-5} мм рт. ст. Запаянную ампулу располагали в горизонтальной печи так, чтобы весь сульфид мышьяка находился в зоне с температурой около 450° ; другая же часть ампулы была на воздухе. Опыты проводили до полной возгонки As_2S_3 . При этом конденсат с самого начала оказывался различным по окраске. Эти различия становились особенно отчетливыми к концу процесса, когда конденсат можно было легко разделить на три зоны, последовательность которых по мере снижения температуры конденсации была следующей: 1) однородное стекло оранжево-красного цвета, 2) мелкокристаллическое вещество красного цвета, 3) налет желтого цвета. Рентгенографическое исследование этих зон показало, что первая из них представляет собой рентгено-аморфное вещество, вторая представлена $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ (см. табл. 1), третья — кристаллической серой (см. табл. 2).

* Известно также соединение As_2S_5 , существование которого не установлено термическим анализом и которое, очевидно, может быть получено препаративными методами ⁽¹⁾.

Таблица 1

Сравнение рентгенограмм красного кристаллического продукта возгонки As_2S_3 и $\beta-As_4S_4$

$\beta-As_4S_4$ (⁹)		Продукт возгонки *		$\beta-As_4S_4$ (⁹)		Продукт возгонки *	
I	d/n, Å	I	d/n Å	I	d/n Å	I	d/n, Å
21	6,73	15	6,74	12	2,718	15	2,72
100	5,74	90	5,75	24	2,522	15	2,54
—	—	30	5,34	8	2,485	—	—
—	—	30	5,22	11	2,431	—	—
—	—	30	5,13	25	2,375	15	2,39
30	4,97	75	4,99	11	2,250	15	2,25
45	4,87	45	4,86	25	2,246	—	—
34	4,66	25	4,69	20	2,195	—	—
—	—	25	4,63	20	2,191	15	2,19
—	—	10	4,46	—	—	15	2,17
—	—	10	4,37	—	—	25	2,16
—	—	10	4,21	19	2,161	—	—
31	4,105	15	4,14	17	2,142	—	—
53	3,921	45	3,89	18	2,100	—	—
—	—	10	3,62	22	2,029	—	—
—	—	20	3,53	8	2,005	—	—
5	3,420	—	—	16	1,967	10	1,976
8	3,370	—	—	16	1,965	—	—
15	3,314	—	—	13	1,919	10	1,923
46	3,177	55	3,19	20	1,915	—	—
60	3,060	60	3,06	—	—	25	1,829
76	2,993	85	3,00	—	—	15	1,778
35	2,933	40	2,95	—	—	15	1,767
90	2,876	40	2,94	—	—	25	1,672
45	2,811	100	2,88	—	—	25	1,637
15	2,744	55	2,84	—	—	—	—
		25	2,77				

* Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-3 с кобальтовым антикатодом 30 кв, 10 ма, Со-излучение.

Таблица 2

Сравнение рентгенограмм желтого продукта возгонки As_2S_3 и серы

Ромб. сера ((¹⁰), № 36)		Продукт возгонки *		Ромб. сера ((¹⁰), № 36)		Продукт возгонки *	
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
3	5,8	1	5,66	4	1,83	1	1,823
10	3,85	10	3,81	6	1,78	2	1,774
5	3,45	3	3,39	5	1,73	2	1,743
—	—	2	3,25	—	—	2	1,708
7	3,21	4	3,17	3	1,66	2	1,689
6	3,10	3	3,05	6	1,61	1	1,622
6	2,85	3	2,81	1	1,54		
4	2,63	2	2,59	1	1,480		
4	2,50	2	2,46	4	1,440		
4	2,43	2	2,40	5	1,425		
3	2,38	2	2,36	6	1,360		
3	2,30	1	2,26	2	1,310		
6	2,12	3	2,10	2	1,235		
1	2,00	—	—				
6	1,90	3	1,894				

* Условия съемки: камера РКД, 57,3 мм, Со-излучение, Fe-фильтр.

Дополнительные опыты с замером температуры на стенке ампулы показали, что возгонка начинается с появлением желтого конденсата при температуре в зоне As_2S_3 150° и у конденсата 80° . Оранжевый налет отлагался при 90° , красный — при 100° . Зона образования кристаллического $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ находилась в интервале $75\text{—}150^\circ$.

Близкие к описанным результаты были получены, когда в качестве исходного материала брали аурипигмент с Лухумского месторождения (ГрузССР). Опыт с ним проводили в пирексовой ампуле при разряжении 10^{-2} мм рт. ст. Отпаянную ампулу помещали в холодную горизонтальную печь, так чтобы холодный конец ее оставался на воздухе. После повышения температуры до 400° и при выдержке около 1,5 час. опыт был прекращен. Возгон, так же как и в описанном выше случае со стеклообразным As_2S_3 , был зональным, однако зона $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ характеризовалась более крупными пористыми кристаллами, достигавшими 5 мм длины и до 1 мм ширины. Кроме того, в наиболее холодной части возгона появилась зона окиси мышьяка.

Полученные данные показывают, что As_2S_3 возгоняется в определенных условиях с разложением на серу и β -реальгар. Это необходимо учитывать как при экспериментальных исследованиях, так и при изучении природных ассоциаций сульфидов мышьяка, в которых реальгар иногда может оказаться продуктом возгонки аурипигмента, тем более что длительность геологических процессов может привести к образованию $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ из $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$, хотя в лабораторных условиях этот переход затруднен (⁹).

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
10 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, 1, М., 1962. ² В. Г. Рцхиладзе, Мышьяк, М., 1969. ³ Минералы, Э. И. Бонштедт-Куплетская, Ф. В. Чухров (ред.), стр. 1, «Наука», 1960. ⁴ F. W. Claze, H. D. Blackburn et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., 59, № 2, 83 (1957). ⁵ S. S. Flaschen, A. D. Pearson, R. W. Northover, J. Am. Ceram. Soc., 42, № 9, 48 (1959). ⁶ Г. С. Виноградова, С. А. Дембовский, Неорганические материалы, 1, № 10, 1838 (1965). ⁷ I. A. Savage, S. Nielsen, Infrared Phys., 5, 195 (1965). ⁸ Н. М. Павлушкин, А. К. Журавлев, Легкоплавкие стекла, М., 1970. ⁹ G. B. Street, Z. A. Muniz, J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 3769 (1970). ¹⁰ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957.