

А. А. ГОДОВИКОВ, С. Н. НЕНАШЕВА, Е. С. ЛЫСЕНКО

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРАРГИРИТА
ПО МЕТОДУ ЗОММЕРЛАДА

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

Г. Зоммерлед (¹) предложил метод синтеза мышьяковых и сурьмяных сульфосолей взаимодействием хлорида металла (Me) с сульфицидом полуметалла (X) по реакции типа: $3\text{MeCl} + \text{X}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{XS}_3 + \text{XCl}_3$. Хлорид полуметалла дистиллировали и по его количеству определяли конец реакции. Свои работы Г. Зоммерлед проводил на воздухе и не имел возможности детально исследовать получающиеся продукты. Несмотря на то что он сообщил о синтезе большого числа сульфосолей, их состав, определявшийся только химическим анализом продуктов синтеза, нельзя считать достаточно надежно установленным.

Поскольку метод Г. Зоммерлада привлекает тем, что синтез можно проводить при гораздо более низких температурах, чем при пиросинтезе, а также что реакции этого типа могут протекать в природе, было решено приступить к систематическому синтезу различных сульфосолей этим способом. Уже первые работы позволили синтезировать редкую сульфосоль состава $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$, что показало пригодность этого метода для синтеза мпогометальных сульфосолей (²). Одновременно выяснилось, что реакции, проходящие в этом случае, обычно сложнее, чем полагал Г. Зоммерлед. Сказанное хорошо подтверждается результатами по синтезу пиаргирита Ag_3SbS_3 , излагаемыми ниже.

Методика. В качестве исходных продуктов использовали антимонит — Sb_2S_3 , а позже и миаргирит — AgSbS_2 , полученные пиросинтезом из элементарных Ag (Cp-9999), Sb (Cy-0000) и S (ОСЧ-16—5) и хлористое серебро марки х.ч.

Исходные продукты перетирали как отдельно до взвешивания, так и совместно после взвешивания. Взвешивание проводили на затемненных аналитических весах АДВ-200 с точностью до $2-3 \cdot 10^{-4}$ г. Потери в результате совместного перетирания исходных продуктов после взвешивания составляли не более 0,02 г.

Исходные смеси загружали в реактор, состоящий из двух конических колб, соединяющихся шлифами. Перед синтезом реактор помещали в ампулу и вместе эвакуировали до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., после чего ампулу отпайвали.

Продукты синтеза изучались рентгенографически, оптически и термографически.

Результаты. Реакция взаимодействия AgCl с Sb_2S_3 при 300° проходит быстро и через 24 часа почти завершается (см. табл. 1). Однако в этом случае наряду с пиаргиритом образуется ряд других соединений — полибазит, аргентит, миаргирит, составляющие совместно с пиаргиритом сложные смеси. Количество отдельных фаз в этих смесях и фазовый состав смесей зависят от длительности опыта. Так, первоначально появляются полибазит — $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ и аргентит — Ag_2S , существующие с большим количеством непрореагировавших AgCl и Sb_2S_3 . Затем образуются пиаргирит — Ag_3SbS_3 , миаргирит — AgSbS_2 . Через 72 часа полибазит исчезает. К этому времени практически не остается и исходных AgCl и Sb_2S_3 . Возникает ассоциация пиаргирит+миаргирит+аргентит, несмотря на то что суммарное количество образующегося хлорида сурьмы соответ-

Таблица 1

Результаты опытов по взаимодействию смесей $3\text{AgCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $3\text{AgCl} + 3\text{AgSbS}_2$

Продолжит. синтеза, час.	«Полнота» протекания реакции, % ¹	T-ра, °C	Фазовый состав продуктов реакции ²
Смесь $3\text{AgCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3$			
1	40	300	Кераргирит + антимонит + полибазит + аргентит ³
3	62,5	300	Кераргирит + антимонит + полибазит + аргентит + пиаргирит
24	96	300	Пиаргирит + полибазит + аргентит + кераргирит + антимонит
48	97	300	Пиаргирит + аргентит + миаргирит + полибазит + кераргирит + антимонит
72	97	300	Пиаргирит + аргентит + миаргирит + кераргирит + антимонит
96	98	300	Пиаргирит + аргентит + миаргирит
1368	100	300	То же
72 ⁴	—	350	Пиаргирит + аргентит + миаргирит + полибазит + кераргирит + антимонит
144 ⁴	—	350	Пиаргирит + аргентит + миаргирит
72	—	350	То же
144	—	350	Пиаргирит + следы миаргирита и аргентита
288	—	350	Пиаргирит + следы аргентита ⁵
420	—	350	То же
144	—	400	То же
288	—	400	То же
Смесь $3\text{AgCl} + 3\text{AgSbS}_2$			
48	89	300	Миаргирит + пиаргирит + аргентит + кераргирит
96	100	300	Пиаргирит + миаргирит + аргентит
192	100	300	То же

¹ Здесь и в табл. 2 определена по количеству SbCl_3 .² Последовательность перечисления фаз отвечает уменьшению их количественной роли.³ При исследовании в комнатных условиях фиксируется низкотемпературная модификация Ag_2S — акантит.⁴ Исходные продукты совместно не перетирались.⁵ Фазовый состав определен рентгенографически.

стует уравнению: $3\text{AgCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{SbCl}_3$ (¹). Даже после двухмесячной выдержки фазовый состав смеси не изменился, и чистый пиаргирит получить не удалось.

Последовательная смена одних фаз на другие хорошо видна под микроскопом, особенно в образцах, в которых еще сохранились исходные AgCl и Sb_2S_3 . В этом случае вокруг зерен AgCl в анилифах отчетлива кайма, состоящая из полибазита и акантита, находящихся в очень тесных срастаниях. Аканит и полибазит выделяются и внутри AgCl . Вокруг зерен Sb_2S_3 наблюдается миаргирит. Зерна AgCl с образовавшимися по нему Ag_2S и $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$, а также зерна Sb_2S_3 скомпенсированы пиаргиритом и миаргиритом.

Поскольку при 300° однородный пиаргирит получить не удалось, были проделаны опыты при 350 и 400° (см. табл. 1). В целом они подтвердили наметившуюся при 300° последовательность образования отдельных сульфосолей и аргентита. Эта же последовательность была подтверждена и длительными опытами при разной температуре (табл. 2).

При 400° через 12 суток удалось получить почти чистый пиаргирит. Ни рентгенографическое, ни оптическое изучение его не позволило определить какие-нибудь другие фазы. Лишь на кривой ПТА был обнаружен слабый температурный эффект полиморфного перехода акантита в аргентит, доказывающий небольшие примеси аргентита к пиаргириту. В то же

время температура плавления пиаргирита была равна $482 \pm 3^\circ$, т. е. очень близка к $483-487^\circ$ для чистого Ag_3SbS_3 ⁽³⁻⁵⁾.

Поскольку в проведенных реакциях в качестве одного из промежуточных продуктов возникал миаргирит — AgSbS_2 , были поставлены опыты, в которых вместо Sb_2S_3 за исходный компонент брали AgSbS_2 . Тогда фазовый состав образующихся при 300° продуктов был проще, чем в предыдущих опытах, хотя чистый пиаргирит не возникал и в этом случае. Особо следует отметить, что во всех полученных этим путем смесях наряду с пиаргиритом появлялся аргентит.

Таблица 2

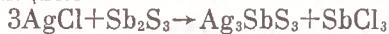
Результаты опытов по взаимодействию смеси $3\text{AgCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ при различных температурах (выдержка 1368 час.)

T-ра, °C	«Полнота» протекания реакции, %	Фазовый состав продуктов реакции ¹
100	0	Кераргирит + антимонит
150	30	Кераргирит + антимонит + пиаргирит + полибазит + аргентит
200	70	Пиаргирит + миаргирит + аргентит + антимонит + кераргирит
300	100	Пиаргирит + миаргирит + аргентит

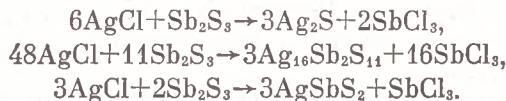
¹ При исследовании в комнатных условиях фиксируется низкотемпературная модификация Ag_3S — акантит.

Оптическое изучение аншлифов смесей, полученных после 96-часовой выдержки, обнаружило крупные зерна исходного миаргирита, скементированные мелкими выделениями миаргирита, пиаргирита и акантита, образующими друг с другом тесные срастания, причем количество миаргирита и Ag_2S в «цементе» превышало количество пиаргирита.

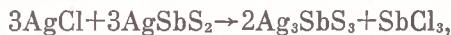
Полученные результаты показывают, что реакция хлорида серебра с Sb_2S_3 протекает гораздо сложнее, чем представлял себе Г. Зоммерлад. Наряду с основной реакцией



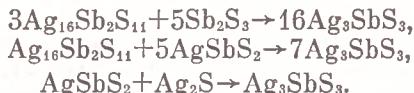
протекают реакции образования ряда промежуточных продуктов:



В дальнейшем пиаргирит может образовываться как в результате взаимодействия миаргирита с AgCl :



так и в результате взаимодействия сульфосолей друг с другом или с Ag_2S и Sb_2S_3 :



Возможна также и реакция:



Интересно отметить, что образующийся одним из первых полибазит — $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ не только может переходить в пиаргирит; очевидно, возможна также реакция образования за его счет и миаргирита:



Образование Ag_2S за счет AgSbS_2 и AgCl (табл. 1) можно представить реацией:



Таким образом, синтез пиаргирита по методу Г. Зоммерлада — процесс многостадийный, сложный. Отдельные реакции протекают в этом случае как параллельно друг другу, так и последовательно, друг за другом. Особо надо отметить, что благодаря очень высокому сродству серебра к сере, значительно более сильному, чем у сурьмы (⁶), при реакциях AgCl с Sb_2S_3 и AgSbS_2 образуются Ag_2S и SbCl_3 . С этим же, очевидно, связано первоначальное образование полибазита — наиболее богатой серебром сульфосоли, уступающей затем свое место пиаргириту и миаргириту.

Обнаруженный механизм образования пиаргирита позволяет допустить, что и остальные реакции, проведенные Г. Зоммерладом, сложнее, чем он предполагал, и что вместо однофазных сульфосолей этим способом могли быть получены различные смеси сложного состава.

Реакции взаимодействия хлоридов различных металлов с As_2S_3 и Sb_2S_3 могут приводить к образованию сложных комплексов сульфосолей в природе. Отклонение ассоциаций этого типа от правила фаз отмечал В. В. Щербина (⁷).

Заслуживает внимания и то, что этим путем удалось синтезировать полибазит, не полученный до сих пор ни одним из исследователей, изучавших систему $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$ пироисинтезом (^{3, 4, 8}) или иным путем (⁹).

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступила
10 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Zommerlad, Zs. anorg. Chem., 50, 173 (1897). ² А. А. Годовиков
С. Н. Ненашева, ДАН, 193, № 2 (1970). ³ F. M. Jaeger, Original Communications VIII Intern. Congress of Applied Chemistry, 2, Washington — N. Y., 1912, p. 139.
⁴ C. W. Keighin, R. M. Hoppe, Mineralium Deposita, 4, № 2 (1969). ⁵ Л. Д. Полова,
Л. Г. Воинова и др., Неорганические материалы, 7, № 2 (1971).
⁶ W. Guertler, Metall u. Erz., 22 (1925). ⁷ В. В. Щербина, Геохимия, № 11,
1967. ⁸ J. Barstad, Acta Chem. Scand., 13, 1703 (1959). ⁹ Минералы. Справочник, I, Изд. АН СССР, 1960.