

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

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРАРГИРИТА ПО МЕТОДУ ЗОММЕРЛАДА

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

Г. Зоммерлад ⁽¹⁾ предложил метод синтеза мышьяковых и сурьмяных сульфосолей взаимодействием хлорида металла (Me) с сульфидом полуметалла (X) по реакции типа: $3\text{MeCl} + \text{X}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{XS}_3 + 3\text{HCl}$. Хлорид полуметалла дистиллировали и по его количеству определяли конец реакции. Свой работы Г. Зоммерлад 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 многометалльных сульфосолей ⁽²⁾. Одновременно выяснилось, что реакции, проходящие в этом случае, обычно сложнее, чем полагал Г. Зоммерлад. Сказанное хорошо подтверждается результатами по синтезу пираргирита 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 (Ср-9999), Sb (Су-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 отпаивали.

Продукты синтеза изучались рентгенографически, оптически и термографически.

Результаты. Реакция взаимодействия AgCl с Sb_2S_3 при 300° протекает быстро и через 24 часа почти завершается (см. табл. 1). Однако в этом случае наряду с пираргиритом образуется ряд других соединений — полибазит, аргентит, миаргирит, составляющие совместно с пираргиритом 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 , сосуществующие с большим количеством непрореагировавших AgCl и Sb_2S_3 . Затем образуются пираргирит — 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 пираргирит+миаргирит+аргентит, несмотря на то что суммарное количество образующегося хлорида сурьмы соответ-

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	Т-ра, °С	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 + пираргирит
24	96	300	Пираргирит + полибазит + аргентит + кераргирит + антимонит
48	97	300	Пираргирит + аргентит + миаргирит + полибазит + кераргирит + антимонит
72	97	300	Пираргирит + аргентит + миаргирит + кераргирит + антимонит
96	98	300	Пираргирит + аргентит + миаргирит
1368	100	300	То же
72 ⁴	—	350	Пираргирит + аргентит + миаргирит + полибазит + кераргирит + антимонит
144 ⁴	—	350	Пираргирит + аргентит + миаргирит
72	—	350	То же
144	—	350	Пираргирит + следы миаргирита и аргентита
288	—	350	Пираргирит + 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 + пираргирит + аргентит + кераргирит
96	100	300	Пираргирит + миаргирит + аргентит
192	100	300	То же

¹ Здесь и в табл. 2 определенная 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.

ствуем 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 пираргирит 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 аншлифах отчетлива кайма, состоящая из полибазита и акантита, находящихся в очень тесных срастаниях. Акантит 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 сцементированы пираргиритом и миаргиритом.

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

При 400° через 12 суток удалось получить почти чистый пираргирит. 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 пираргириту. В то же

время температура плавления пираргирита 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 возникали 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 пираргирит не возникал и в этом случае. Особо следует отметить, что во всех полученных этим путем смесях наряду с пираргиритом появлялся аргентит.

Таблица 2

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

Т-ра, $^\circ\text{C}$	«Полнота» протекания реакции, %	Фазовый состав продуктов реакции ¹
100	0	Кераргирит + антимонит
150	30	Кераргирит + антимонит + пираргирит + полибазит + аргентит
200	70	Пираргирит + миаргирит + аргентит + антимонит + кераргирит
300	100	Пираргирит + миаргирит + аргентит

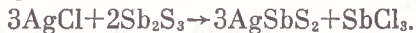
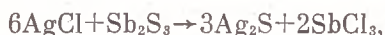
¹ При исследовании в комнатных условиях фиксируется низкотемпературная модификация Ag_2S — акантит

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

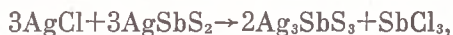
Полученные результаты показывают, что реакция хлорида серебра с Sb_2S_3 протекает гораздо сложнее, чем представлял себе Г. Зоммерлад. Наряду с основной реакцией



протекают реакции образования ряда промежуточных продуктов:



В дальнейшем пираргирит 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 :



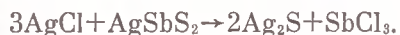
Возможна также и реакция:



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



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



Таким образом, синтез пираргирита 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 пираргириту и миаргириту.

Обнаруженный механизм образования пираргирита 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 Ag-Sb-S пиросинтезом (^{3, 4, 8}) или иным путем (⁹).

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
10 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Zimmerlad, 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. Honea, Mineralium Deposita, 4, № 2 (1969). ⁵ Л. Д. Погова, 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.