

А. А. ГОДОВИКОВ, С. Н. НЕНАШЕВА

**СИНТЕЗ ПОЛИБАЗИТА И СЬ-БИЛЛИНГСЛЕИТА  
МЕТОДОМ ЗОММЕРЛАДА**

(Представлено академиком В. С. Соболевым 17 IX 1973)

Чисто серебрянный полибазит  $Ag_{16}Sb_2S_{11}$  не был получен искусственно, несмотря на то что системы  $Ag - Sb - S$  и  $Ag_2S - Sb_2S_3$  изучались неоднократно (<sup>1-3</sup>). В то же время, медьсодержащий полибазит —  $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$  удалось синтезировать небольшому числу исследователей. А. М. Годин и Д. М. Макглашан (<sup>4</sup>), изучая четверную систему  $Ag - Cu - Sb - S$ , синтезировали сульфосоль состава  $Ag_{13}Cu_3Sb_2S_{11}$ , по оптическим свойствам похожую на полибазит. Т. Н. Холл (<sup>5</sup>), исследуя систему  $Ag_{16}Sb_2S_{11} - Cu_{16}Sb_2S_{11}$ , установил, что синтетический полибазит получается гомогенным при 200° только при содержании в нем меди от 7,9 до 19,2 вес.%. На постоянное присутствие  $Cu$  (до 30%) в природном полибазите указывает и П. Рамдор (<sup>6</sup>). Сурьмяный аналог встречающегося в природе биллингслеита  $Ag_7AsS_6$  — стибиобиллингслеит  $Ag_7SbS_6$  неоднократно получали пирисинтезом (<sup>3, 4, 7</sup>) при избытке серы относительно разреза  $Ag_2S - Sb_2S_3$ .

Таким образом, судя по имеющимся данным, полибазит может быть синтезирован при низкой температуре и только в случае частичной замены серебра в его составе на медь. Для синтеза  $Sb$ -биллингслеита необходима повышенная активность серы по сравнению с условиями образования сульфосолей ряда  $Ag_2S - Sb_2S_3$ .

Синтез полибазита. Исследование продуктов реакций синтеза пираргирита по методу Зоммерлада (<sup>8</sup>), которые суммарно можно выразить уравнением



показало, что этот процесс протекает сложнее. В качестве промежуточных соединений образуется аргентит  $Ag_2S$ , полибазит  $Ag_{16}Sb_2S_{11}$  и миаргирит  $AgSbS_2$



Синтетический полибазит находится в тесном сростании с аргентитом\* (см. (2)), образуя совместно с последним каемки вокруг зерен  $AgCl$ . Реже он выделяется внутри зерен  $AgCl$  без  $Ag_2S$ . Другие ассоциирующие с ним фазы — пираргирит, миаргирит, антимонит.

Выделения полибазита настолько мелки, что его невозможно высверлить из шлифа на рентгенограмму, поэтому в табл. 1 приводится рентгенограмма смеси полибазита, акантита и кераргирита, в которой ясно фиксируются линии полибазита.

В полированных шлифах полибазит серовато-белый с оливковым оттенком, с очень слабой анизотропией. От акантита и пираргирита хорошо от-

\* При исследовании устанавливаются параморфозы акантита по аргентиту.

Сравнение рентгенограммы смеси кераргирита (1), полибазита (2), акантита (3) с рентгенограммами для этих соединений по данным (10)

Смесь 1, 2 и 3		1		2		3		Смесь 1, 2 и 3		1		2		3	
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
1	3,52			1	3,62			1	1,749			1	1,743		
2	3,43			1/2	3,48	1	3,45	1	1,712			3	1,707	3	1,719
6	3,20	3	3,22	9	3,19			1	1,673	2	1,672				
1	3,08					3	3,09	1	1,633			1	1,628		
4	3,00			10	3,00			4	1,598	2	1,600	2	1,595		
2	2,92			8				1	1,563					1/2	1,556
2	2,87			8	2,88	4	2,85	2	1,520			4	1,517	1	1,512
10	2,77	10	2,77	1/2	2,77			1	1,488			1	1,488		
1	2,69			5	2,70	2	2,67	2	1,466			1/2	1,463		
4	2,60					10	2,60	1	1,438			2	1,435		
2	2,55			6	2,53			1	1,398						
2	2,46					8	2,45	2	1,382	1	1,388				
1	2,41			4	2,42			1	1,358			1	1,363		
1	2,38					5	2,38	1	1,333					1	1,336
1	2,34			2	2,34			1	1,305						
1	2,25			2	2,21	3	2,22	3	1,288	1	1,274				
1	2,18							4	1,234	4	1,240				
1	2,09			2	2,11	4	2,09	1	1,217			1	1,212		
1	2,00			3	2,02	1/2	2,00	1	1,194						
9	1,965	6	1,961			1	1,961	1	1,184			1/2	1,182		
2	1,924							4	1,130	3	1,134	1	1,130		
2	1,895			6	1,892			1	1,110						
1	1,799			1	1,791			1	1,095			1	1,094		

личается по оливковому оттенку, от пираргирита — более зеленым оттенком, слабой анизотропией, отсутствием красно-оранжевых внутренних рефлексов.

Полибазит обнаружен только в тех опытах по получению пираргирита, в которых время синтеза было не более 2 суток. В более длительных опытах он отсутствует, так как реагирует с антимонитом, образуя пираргирит:



и через 3–4 суток в продуктах реакции устанавливаются лишь пираргирит и некоторое количество аргентита.

Попытка получения однородного полибазита по реакции (2) из стехиометрических количеств исходных веществ не привела к успеху, поскольку наряду с полибазитом и в этом случае образуются пираргирит (1), аргентит (3) и миаргирит (4).

Синтез Sb-биллингслеита. При постановке опытов по синтезу пираргирита было установлено, что если недостаточно защищать  $\text{AgCl}$  от действия света, вместо кристаллического  $\text{SbCl}_3$  в приемнике появляется коричневая жидкость — смесь  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{SbCl}_5$ . После этого были поставлены специальные опыты, в которых смесь  $\text{AgCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  после взятия навески и помещения в реактор подвергалась действию света. Во всех случаях в приемнике устанавливалась пятихлористая сурьма.

Исследование продуктов реакции позволило обнаружить среди них Sb-биллингслеит.

Макроскопически Sb-биллингслеит оранжевого цвета. Под микроскопом имеет серовато-голубоватую окраску, похожую на цвет пираргирита, немного светлее акантита. Двухотражения не заметно. Внутренние рефлекссы оранжевые.

Sb-биллингслеит образуется внутри зерен кераргирита, как бы замещая его. Иногда это замещение происходит нацело. Вокруг зерен Sb-биллингслеита наблюдается каемка полибазита. Качественную рентгенограмму чистого Sb-биллингслеита получить не удалось, так как выделения его мелкие и высверлить необходимое количество вещества из шлифа невозможно. В табл. 2 приводится рентгенограмма полученной смеси Sb-биллингслеита, акантита, антимонита и эталонных веществ.

Сравнение рентгенограммы смеси Sb-биллингслеита (1), акантита (2) и антимонита (3), полученной методом Зомерграда, с рентгенограммами этих соединений по данным (?) для 1 и данным (10) — для 2 и 3

Смесь 1, 2 и 3		1		2		3		Смесь 1, 2 и 3		1		2		3	
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
5	6,14	4	6,11					2	1,899	3	1,932	1	1,910		
2	5,49					3	5,64	3	1,865	6	1,873				
1	5,28	2	5,28					1	1,821						
1	5,03					4	5,08	3	1,785	4	1,788				
2	4,73	1	4,73					1	1,766	2	1,764				
1	4,38	1	4,32					1	1,749						
2	4,05					2	4,00	3	1,717	1	1,718	3	1,719		
2	3,87							1	1,689	1	1,674				
2	3,70							2	1,641						
2	3,60					10	3,58	1	1,600	3	1,595			4	1,692
2	3,52	6	3,53					3	1,577	1/2	1,578	2	1,580	1/2	1,639
2	3,43			1	3,45			3	1,547			1	1,542	1	1,549
2	3,39			1/2	3,38			3	1,539						
2	3,34	5	3,34					2	1,516	1	1,529				
9	3,19	7	3,19					2	1,485	1/2	1,512	1	1,512	2	1,484
5	3,13					2	3,14	4	1,459	1/2	1,482	1/2	1,484	2	1,484
5	3,07	10	3,05	3	3,09			1	1,441	1	1,454	2	1,455		
1	2,94	5	2,93			2	3,06	3	1,414					2	1,445
9	2,83	6	2,83	4	2,85			2	1,379					1/2	1,415
4	2,74					3	2,76	1	1,354					1/2	1,351
4	2,65	2	2,64	2	2,67			3	1,345						
5	2,60			10	2,60			3	1,332			1	1,336		
4	2,56	1	2,57					2	1,304					3	1,312
1	2,51	6	2,49					1	1,273						
7	2,43	2	2,43	8	2,45			1	1,254						
10	2,38	1	2,37	5	2,38			3	1,238					1/2	1,241
5	2,21	2	2,22			3	2,22	1	1,224						
3	2,14	3	2,16			3	2,10	2	1,212						
4	2,08	3	2,08		2,09			3	1,193					1	1,203
4	2,05	5	2,04	1/2	2,04			1	1,177						
3	1,958	3	1,964	1	1,961			1	1,156						

В тесном контакте с Sb-биллингслеитом установлены, кроме кераргирита, также и антимонит, аргентит, шираргирит, металлическая сурьма.

Возникновение Sb-биллингслеита в этом случае можно представить следующим образом. Кераргирит под действием света разлагается с образованием элементарного серебра и свободного хлора:



Серебро вызывает почернение исходного AgCl. Хлор легко обнаружить по характерному запаху.

Появление сильного окислителя — хлора приводит к образованию Sb-биллингслеита и SbCl<sub>5</sub> за счет кераргирита и антимонита:



Образующаяся пятихлористая сурьма с треххлористой сурьмой, возникающей при параллельных реакциях (1) — (4), собирается в приемнике в виде коричневой жидкости.

Серебро, возникшее при разложении кераргирита, взаимодействует с антимонитом с образованием элементарной сурьмы:



Таким образом, проведенные исследования показали, что существование чисто серебряного полибазита принципиально возможно. Образование полибазита в качестве раннего продукта взаимодействия кераргирита с антимонитом говорит, скорее всего, о том, что это соединение метастабильно и для его образования в природе необходимы какие-то специфические условия. В качестве таковых может быть и остановка процесса на первой стадии или преимущественное развитие первой стадии реакции типа рас-

смотренных, хотя ограничить эти условия пока невозможно. Синтезированные соединения — аргентит, полибазит, пираргирит, миаргирит — отвечают обычному минералогическому составу многих сульфидно-серебряных месторождений.

Синтез Sb-биллингслеита из  $\text{AgCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  под действием хлора показывает, что он может возникать не только при повышенной активности серы, но и при повышении окислительного потенциала вообще, т. е. находки его в природе свидетельствуют в пользу последнего. Это же, очевидно, должно относиться и к собственно биллингслеиту  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6$ .

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
9 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. M. Jaeger, Original Communications Eight International Congress of Applied Chemistry, v. 2, Washington — N. Y., 1912, p. 139. <sup>2</sup> J. Barstad, Acta chem. scand., v. 13, 1703 (1959). <sup>3</sup> C. W. Keighin, R. M. Honea, Mineral. Depos., v. 4, № 2, 153 (1969). <sup>4</sup> A. M. Gaudin, D. W. McGlashan, Econ. Geol., v. 33, 143 (1938). <sup>5</sup> H. T. Hall, Am. Mineral., v. 52, 1311 (1967). <sup>6</sup> П. Рамдор, Рудные минералы и их сростания, ИЛ, 1962. <sup>7</sup> C. Frondel, R. M. Honea, Am. Mineral., v. 53, № 11–12, 1791 (1968). <sup>8</sup> А. А. Годовиков, С. Н. Ненашева, Е. С. Лысенко, ДАН, т. 212, № 4 (1972). <sup>9</sup> Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М., 1962, стр. 410. <sup>10</sup> L. G. Berry, R. M. Thompson, X-ray Powder Data for Ore Minerals, the Peacock Atlas, N. Y., 1962.