С. Н. НЕНАШЕВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРИМЕСЕЙ СЕРЕБРА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА В ГАЛЕНИТЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР сибирское отделение труды института геологии и геофизики

Выпуск 237

С. Н. НЕНАШЕВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРИМЕСЕЙ СЕРЕБРА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА В ГАЛЕНИТЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ Новосибирск-1975

УДК 549.07:549.3

В книге приводятся результаты экспериментального псследования систем $AgSbS_2 - PbS$ и $AgBiS_2 - PbS$ современными физико-химическими методами. Использованы рентгенофазовый анализ, оптика, производный и дифференциальный термические анализы, микрорентгеноспектральный анализ и другие методы.

На основе экспериментального материала рассматриваются возможные формы вхождения серебра, сурьмы и висмута в галенит, выясняются условия существования ряда висмутовых и сурьмяных сульфосолей серебра.

Книга представляет интерес для минералогов, геохимиков и геологов, изучающих особенности химического состава галенита и сурьмяных и висмутовых сульфосолей серебра, а также экспериментаторов, исследующих вопросы синтеза рудных минералов.

Ответственный редактор

д-р геол.-минерал. наук А. А. Годовиков

 $H \frac{20805 - 856}{055(02) - 75} 255 - 75$

СИздательство «Наука», 1975.

введение

Галенит — один из наиболее распространенных рудных минералов, известных с глубокой древности. Из особенностей его состава следует отметить почти постоянные примеси серебра, иногда свыше 1%, и частые, порой очень высокие (до 6%), примеси висмута и сурьмы. Эти примеси столь обычны для галенита, что в настоящее время основная масса серебра выилавляется из галенитовых руд. То же в существенной мере относится и к висмуту.

В связи с этим вопрос о формах вхождения серебра и висмута в галенит привлекал к себе внимание многих исследователей очень давно. И тем по менее имеющиеся данные весьма неполны, а иногда и противоречивы.

Нами изучались системы AgSbS₂—PbS и AgBiS₂—PbS. Основное внимание было сосредоточено на построении фазовых диаграмм, особенно в низкотемпературной части, на выявлении различных промежуточных соединений, которые могут быть носителями серебра в галените. Кроме того, исследовались образцы природных галенитов и сульфосолей серебра. Полученные экспериментальные данные можно использовать также и в геотермометрии.

Работа выполнена в Отделе экспериментальной минералогии Института геологии и геофизики СО АН СССР. Автор глубоко благодарен А. А. Годовикову, Н. А. Ильяшевой, Ж. Н. Федоровой, а также всем сотрудникам Отдела экспериментальной минералогии.

ΓЛΑΒΑ Ι

КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ПРИРОДНЫМ И СИНТЕТИЧЕСКИМ ПРЕДСТАВИТЕЛЯМ СИСТЕМ AgSbS₂— PbS и AgBiS₂— PbS

Все исследователи, изучая химический состав галенита, отмечали, что в галенит в качестве примесей входят серебро, сурьма, висмут, медь, железо, селен. Примеси меди и железа связаны с механическими загрязнениями галенита включениями халькопирита, пирита и других минералов. О характере вхождения в галенит примесей Ag, Sb, Bi в литературе много противоречивых данных.

В. И. Вернадский (1959) считал примесь серебра изоморфной, так как, по его мнению, пет галенита, в котором бы серебро пе устанавливалось (и поэтому он предлагал такую формулу для галенита: (Pb, Ag₂)S, примесь сурьмы — либо механической (примесь сурьмяных сульфосолей), либо изоморфной («молекулярный раствор в PbS»). Висмутсодержащие галениты оп считал редкими и предлагал выделить их в отдельный минеральный вид — паракобеллиты.

В «Системе минералогии» (Дэна и др., 1950) о характере примесей Ад и Sb к галениту говорится, что они обязаны примесям минералов серебра.

Ю. С. Пестерова (1958), рассматривая химический состав галенита, пришла к выводу, что все примеси к галениту носят механический характер.

Е. Е. Костылева (1960) считает, что примесь серебра в галените обусловлена частично механическими примесями сульфидов серебра, а частично присутствием AgBiS₂ в виде твердого раствора.

По мнению П. Рамдора (1962), «химический состав PbS почти во всех случаях вполне соответствует этой формуле». Небольшие содержания серебра (до 0,1%) рассматриваются им как «входящие в молекулу в виде Ag₂S». Количества серебра, превышающие эту величину, П. Рамдор объясняет в основпом механическими примесями серебросодержащих минералов, отмечая ири этом, что в высокотемпературных галенитах иосителем Ag может быть AgBiS₂, образующий с галенитом твердый раствор, распадающийся с понижением температуры. С. Чаимен, Р. Е. Стивенс (Chapman, Stevens, 1933) и Д. О. Онтоев, П. Н. Ниссенбаум, Н. И. Органова (1960), исследуя галениты с месторождений Ледвилл (Колорадо) и Букукинского (Восточное Забайкалье), пришли к выводу, что серебро и висмут входят в состав галенита в виде α — AgBiS₂, образуя твердый раствор, распадающийся в дальнейшем с выделением шанбахита. Эти выводы были позже подтверждены рентгенографическими исследованиями галенитов месторождения Перевальное (Болдырева, Черпышева, 1965).

Галениты Джидинского рудного поля, изученные рентгеноструктурно, представляют собой твердые растворы кубических фаз системы PbS — AgBiS₂, содержащие до 10 мол. % α — AgBiS₂ (Онтоев, Корсакова, 1967).

Прямая корреляционная зависимость между серебром и висмутом, а также серебром и сурьмой установлена для галенитов из месторождений Большого Кавказа (Хетагуров, 1969) и Армянской ССР (Паропикян, 1967), причем авторы считают, что характер примесей серебра к галепиту обусловлен как высокотемпературными твердыми растворами α — AgBiS₂—PbS и AgSbS₂—PbS, так и механическими примесями серебросодержащих сурьмяных и висмутовых сульфосолей.

Некоторые исследователи, считая возможным существоваиле изоморфных смесей PbS — AgBiS₂, отмечают, чте во многих галенитах имеются отклопения от необходимых для соедииепия AgBiS₂ пропорций Ag и Bi или в сторону увеличения относительного количества Bi, или, наоборот, в сторону увеличепия содержания серебра. На это указывали, например, Е. Е. Вальстром (Wahlstrom, 1937), Ф. В. Чухров (1944), Л. Н. Хетчиков (1958), причем для таких галенитов они отмечали октаэдрическую отдельность. Ф. В. Чухров, изучая галепит Акчагыльского месторождения, пришел к выводу, что октаэдрическая отдельность связана с механической примесью тончайших включеный висмутина по илоскостям [III] галепита.

Наиболее подробно природа примесей, входящих в галенит, рассмотрена А. Л. Годовиковым (1965а, б, 1966, 1972). Для группы апализов, в которых паблюдается одновременное высокое содержание серебра и висмута, он установия высокий положительный коэффициент корреляции для пары Ag—Bi и высокие отрицательные коэффициенты корреляции для пар Ag— Pb и Bi—Pb. Подсчитанные им коэффициенты прямолинейной регрессии для этой группы оказались равными $R_{Ag/B1}=0,51$ и $R_{B1/Ag}=1,90$. Теоретическое же отношение процентных содержаний следующее: Ag/Bi=0,52, Bi/Ag=1,94, в связи с чем делается вывод, что «в рассматриваемой группе примеси серебра и висмута находятся в виде соединения AgBiS₂. Если учесть оптическую однородность этих образцов (Онтоев и др., 1960), то, очевидно, придется согласиться с существованием здесь твердых растворов состава PbS—AgBiS₂, что подтверждено также и рентгепоструктурными данными» (Годовиков, 1965а, с. 53). В двух других группах анализов галенита, выделенных А. А. Годовиковым, содержание Ад либо резко преобладает над содержанием Ві, либо содержание Ві преобладает над содержанием Ад. Такие примеси он объясияет твердыми растворами PbS—Bi₂S₃ либо PbS—Ag₂S.

Для анализов галенита различных месторождений Забайкалья и Румынии, отличающихся от галенитов других месторождений высоким содержанием серебра и сурьмы, А. А. Годовиковым обнаружена сильная положительная связь для пары Ag—Sb и сильная отрицательная — для пар Ag—Pb и Sb—Pb, причем первая из них сохраняется даже при постоянном содержании свинца. Две другие становятся иезначимыми при постоянном содержании сурьмы и серебра. На основании сказанного сделап вывод, что в рассматриваемые галениты входит какойто серебро-сурьмяный минерал, скорее всего в виде механической примеси, так как частный коэффициент корреляции для пары серебро — сурьма остается высоким при постоянном значении свинца.

Определив уравнения прямолинейной регрессии и подсчитав по ним содержание сурьмы и серебра, А. А. Годовиков показал, что количества серебра и сурьмы, вычисленные по этим уравнениям и формуле AgSbS₂, близки между собой. Это свидетельствует о том, что Ag и Sb могут входить в галенит в виде AgSbS₂, образующего твердый раствор с PbS либо выделяющегося в виде примесей миаргирита.

Из сопоставления параметров решетки высокотемпературной кубической модификации AgSbS₂ и PbS видна возможность изоморфизма PbS—AgSbS₂. Для AgSbS₂ a_0 =5,647 Å (Wernick, 1960), тогда как для PbS a=5,947 Å, т. е. по величине параметра решетки изоморфизм для кубических AgSbS₂ и PbS можно считать вполне вероятным.

Миаргирит (AgSbS₂), являющийся крайним членом системы PbS—AgSbS₂, встречается значительно реже и обычен в основном для гидротермальных жил «серебряной формации» Саксопии, Гарца, ЧССР, Чили, Боливии, Мексики (Рамдор, 1962), где он ассоципрует прежде всего с пруститом и пираргиритом. Теоретический состав его (вес. %): Ag — 36,72; Sb—41,56; S—21,83, однако он передко содержит примеси As, Cu, Pb.

Миаргирит известен в двух модификациях: кубической — β и моноклинной — α (Graham, 1951; Geller ,Wernick, 1959). Высокотемпературная β -форма имеет решетку типа галенита, в которой позиции атомов Pb статистически заселены Ag и Sb.

Структура низкотемпературной а-формы установлена В. Хофманом, а затем С. Р. Ноулесом (Hofmann, 1938; Knowles, 1964). Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц и имеет такие параметры: a=12,862, s=4,411 и c==13,220 Å; $\beta=98^{\circ}38'$; пространственная группа C2/c. Атомы Ag, Sb и S обравуют ценочки, вытянутые в направлении [I0I]. Атомы Ag занимают два кристаллохимически независимых положения. В первом ближайшими соседями являются два атома серы, во втором — четыре. Атомы сурьмы также двух сортов, причем каждый из пих имеет ближайшими соседями три атома серы.

Исследование низкотемпературного миаргирита методом ядерного квадрупольного резонанса (Ненашева, Пеньков, Сафин, 1968) привело к выводу, что все атомы Sb занимают кристаллохимически эквивалентные положения и что структура, по-видимому, имеет несколько более высокую симметрию, чем это следует из реитгеноструктурного анализа, значит, необходимо уточнение пространственной группы.

Промежуточные представители ряда PbS—AgSbS₂ в природе редки. Из них наиболее достоверен диафорит — Ag₃Pb₂Sb₃S₈, для которого известны четыре анализа, отвечающие указанной формуле (табл. 4, ан. № 1—4). Все четыре анализа сделаны на материале из Пршибрама.

Этой же формуле соответствуют три пз пяти анализов фрейеслебенита (см. табл. 1, ан. № 5—7) из Пршибрама и Фрейберга.

По данным С. Пэлача, В. Е. Ричмонда, А. Н. Винчела (Palache, Ruchmond, Winchell, 1938), диафорит ромбический, пространственная группа $D_{2h}^{21} - Cmma, a = 15,83$ Å, s = 32,23 Å, c = 5,89 Å, a:s:c = 0,4953:1:0, 1840. В. Е. Хельпер (Hellner, 1958) дает для диафорита a = 15,849 Å, s = 17,914 Å, c = = 5,901Å. $\gamma = 116^{\circ}25,5'$. Пространственная группа $C_{2h}^{2n} - P_{21}/a$.

В СССР находки диафорита известны в Восточном Забайкалье — в месторождениях Боровушка и Усть-Теремки (Свешникова. Ракчеев, 1967; Тимофеевский, 1969). На месторождениях Усть-Теремки и Боровушка минерал представлен короткостолбчатыми кристаллами, расположенными в пустотах кварца, размером до 0,5—0,8 мм. Химические алализы диафорита из месторождения Усть-Теремки (табл. 2) отличаются друг от друга довольно значительно и совершенно не сопоставляются с химическими анализами диафорита из Пршибрама (см. табл. 1).

Как видно из табл. 2, в анализе № 1 количество серебра и сурьмы занижено, а количество Pb — завышено. Этот анализ ближе к фрейеслебениту. В анализе № 3 количество серебра завышено и соотношение Ag:Sb отличается от 1:1. Таким образом, возникают сомнения в принадлежности этого материала диафориту, особенно относительно анализа О. Л. Свешниковой и А. Д. Ракчеева, так как наряду с тем, что в нем завышено

		-		X	имическ	ий сост	ав, вес,	96			
№ ан.	Минерал	Cu	Λg	Fe	Pb	Sb	s	Σ	d,2/CM ³	Формула по анализу и •круглениая	
1	Днафорнт		23,53		31,42	25,92	18,51	99,38	6,038— 6,044	$\begin{vmatrix} Ag_{5,99} Pb_{4,16} Sb_{5,82} S_{15,85} \\ Ag_6 Pb_4 Sb_6 S_{16} \end{vmatrix}$	
2			23,36		31,06	25,92	18,51	98,85	6,04	Ад _{5,99} Рb _{4,16} Sb _{5,91} S _{16,02} или Ад ₆ Рb ₄ Sb ₆ S ₁₆	
3			23,08	0,63	30,77	27,11	18,41	100,00	6,23	$\begin{array}{c} {\rm Ag}_{5,88}{\rm Pb}_{4,08}{\rm Sb}_{6,12}{\rm S}_{15,14} \ {\rm m}_{\rm 2111} \\ {\rm Ag}_6{\rm Pb}_4{\rm Sb}_6{\rm S}_{16} \end{array}$	
4		0,73	23,44	0,67	28,67	26,43	20,18	100,12	5,73	$\begin{array}{c} Ag_{6,06}Pb_{3,86}Sb_{6,06}S_{16,22} \text{ n.m.}\\ Ag_{6}Pb_{4}Sb_{6}S_{16} \end{array}$	
5	Фрейеслебенит		23,76		30,08	27,05	18,71	99,60		Ад5,76Fe0,30)6,06Pb4,00Sb6,00S15,44 ИЛП Ад6Pb4Sb6S16	
6			23,08	0,63	30,77	27,11	18,41	100,00	6,230	Ад _{6,03} Рb _{4,00} Sb _{6,12} S _{16,08} илн Ад ₆ Рb ₄ Sb ₆ S ₁₆	
7*			21,40	1,00	29,10	26,70	21,10	100,10		$\begin{array}{c} Ag_{5,64}Pb_{4,00}Sb_{6,24}S_{17,32} \text{ n}_{31}\text{ n}\\ Ag_6Pb_4Sb_6S_{16}\\ \end{array}$	
8			22,45		31,90	26,83	17,60	98,78		$\begin{array}{c} Ag_{4,05}Ph_{3,00}Sb_{4,29}S_{10,62} \text{ in the } \\ Ag_5Pb_3Sb_5S_{12} \end{array}$	
9		0,13	23,31		31,38	25,64	18,90	99,36	6,040	Аg _{4,15} Pb _{2,88} Sb _{4,00} S _{11,20} или Аg ₄ Pb ₃ Sb ₄ Sb ₄	

Химические анализы диафорита и фрейеслебснита (по А. А. Годов икову, 1972)

* Обнаружено 0,80% Zn.

Химические анализы диафорита из месторождений Усть-Теремки и Боровушка

	2	Ким.	соста	в, ве	2.96				
N_2^2	Ag	Ag Pb Sb S S		Σ	Формула по анализу п округленная	Месторождение (лит. источник)			
1	20,1	37,1	23,4	19, 1	99,7	Аg ₄₊₂₁ Pb ₄ ,00Sb ₄ ,30S ₁₃ ,31;Ag ₄ Pb ₄ Sb ₄ S ₁₃ или AgPbSbS ₃	Усть-Теремки (Тимофеевский, 1969)		
2*	>15	>30	>!5	>15			Боровушка (Тимофеевский, 1969)		
3**	26	28	24	21	99	$Ag_{7,12}Pb_4Sb_{5,84}S_{17,40}; Ag_7Pb_4Sb_6S_{17}$	Усть-Теремки, (Свешилкова, Рак- чеев, 1967)		
_				1		I			

* Состав определен микроспектральным методом. ** Состав определен на микроанализаторе «Cameca».

количество серебра и отношение Ag:Sb = 1:1, его рептгенограмма (табл. 3) сильно отличается от эталонных рептгенограмм диафорита.

Из пяти известных апализов фрейеслебенита три, как уже отмечалось, пересчитываются па диафорит. Из двух других одип — па Ag₄Pb₃Sb₄S₁₁ (см. табл. 1, ан. № 9), другой — на Ag₅Pb₃Sb₅S₁₂ (см. табл. 1, ан. № 8). Последняя формула подтверждена рептгенографически С. Пэлачем, В. Е. Ричмондом, А. Н. Винчеллом (Palache, Ruchmond, Winchell, 1938). По их даяным, фрейеслебенит — Ag₅Pb₃Sb₅S₁₂ — моноклинный, пространственная группа его $C_{2h}^5 - P2_1/n$, a = 7.53 Å, b = 12,79 Åc = 5,88 Å, $\beta = 92^{\circ}14'$, a:b:c = 0,5871:1:0,4638. В. Е. Хельнер (Hellner, 1958) дает для фрейеслебенита формулу — AgPbSbS₃.

Кроме того, описан броньярдит — Ag₂PbSb₂S₅, который часто рассматривается как педостаточно достоверный (Дэна и др., 1950; «Минералы», 1960). П. Рамдор (1962) считает его также весьма сомнительным. Он пишет: «Некоторые образцы из коллекций, несомпенно, представляют собой смесь, другие канфильдит, главным же образом это, по-видимому, диафорит».

Отсюда следует, что ни один из промежуточных членов ряда AgSbS₂—PbS, существующих в природе, твердо не диагностируется. Ни один из них не имеет хорошо изученных рентгенографических данных. Очень часто их принимают друг за друга, ибо оптически они очень похожи. А относительно броньярдита вообще никаких данных нет. Даже его существование (пе только химический состав или структура) ставится под сомнение.

9

Диафорит никовой,	О. Л. Свеш- А. Д. Ракче- ева	Диафорит, по кор	р Г. А. Хар- ту	Фрейсслебенит. по по Г. А. Харкорту			
Ι	d/n	I	d/n	Ι	d/n		
2 2 10 3 6	3,78 3,55 3,37 3,18 3 02	10	$\frac{-}{3,28}$	$\begin{array}{c} 10 \\ 6 \\ 6 \\ 7 \end{array}$	3,45 3,23 3,11 2,96		
10 2 1 8	2,87 2,29 2,13 2,07	$\frac{9}{2}$ $\frac{2}{7}$	2,80 2,23 - 2,08 2,04	$\begin{array}{c} 10\\ 2\\ 6\\ 7\end{array}$	2,82 2,23 2,13 2,07		
2 1 1 1	2,02 1,973 1,823 1,792	$\frac{2}{2}$	2,01 1,99 1,84 1,76	7 6 6 6	$ \begin{array}{c} 2,01 \\ - \\ 4,88 \\ 1,78 \\ 1,725 \end{array} $		
1	1,706	$\begin{array}{c} 6\\ 4\\ 2\\ 2\\ 2\\ 4\\ 4\end{array}$	$1,705 \\ 1,65 \\$		1,68 1,625 1,560 1,515 1,481 1,385 1,385 1,365		
2 1 1 1 1	1,337 1,321 1,298 1,280 1,265	$\frac{2}{2}$ $\frac{2}{2}$ 2 2 2	$\begin{array}{c} 4,320 \\ 1,305 \\ 1,286 \\ 1,271 \\ 1,254 \\ \\ 1,154 \\ \end{array}$	22	1,330 — — 1,255 1,215 —		

Сравнение дебаеграммы диафорита О. Л. Свешниковой и А. Д. Ракчсева из месторождения Усть-Теремки с эталонными дебаеграммами диафорита и фрейеслебенита

Матильдиг, являющийся крайним членом ряда PbS—AgBiS₂, характеризуется П. Рамдором (1962, с. 642) как «до некоторой степени пограничное образование, возникшее при низких температурах. При температуре примерно 225°С AgBiS₂ кубический, со структурой, чрезвычайно сходной с галенитом. Выше 225° взаимная растворимость AgBiS₂ и PbS очень велика, ниже этой температуры — низкая. В этом случае с обеих стороц наступает распад твердых растворов, дающий характерные октаэдрические структуры». По мнению П. Рамдора, матильдит обычно образуется в результате распада твердых растворов AgBiS₂—PbS. Матильдит установлеп на месторождениях Перу, Шварцвальда, Японии, Боливии, Гренландии, ЧССР, Канады. В последнее время β -матильдит найден на Дарасунском золоторудном месторождении в Восточном Забайкалье (Сахарова, 1969). Здесь он не образует ин сростков с галенитом, ин топкопластпнчатых выделений, тппичных для матильдита, возникающего прп распаде твердых растворов α -AgBiS₂—PbS, ни октаэдрических структур, связанных с $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращением. М. С. Сахарова делает вывод, что матильдит на Дарасунском месторождении кристаллизовался непосредственно из гидротермальных растворов и не связан с распадом твердого раствора α -AgBiS₂—PbS.

Йзвестна также находка β-AgBiS₂ на месторождении Тары-Экан. Но в этом случае М. М. Болдырева (1970) сообщает, что матильдит характеризуется преимущественно мирмекитовыми срастаниями с галенитом.

Таким образом, матильдит, по-видимому, может образовываться как в результате распада высокотемпературных твердых растворов AgBiS₂—PbS, так и непосредственно из гидротермальных растворов при температуре ниже 225°С.

Структура высокотемпературного α-матильдита кубическая тина NaCl, с параметром ячейки a = 5.648 Å (Wernick, 1960). На структуру низкотемпературного в-матильдита нет едипой точки зрения. П. Рамдор (1962) считает β-модификацию ромбической с параметрами a=8,14, s=7,87, c=5,69 А. Эти нараметры получены по порошкограммам. А. Р. Грэхем (Graham, 1951) слитезировал монокристаллы β-AgBiS₂ гидротермальным методом, исследовал их, предполагая ромбическую спотопию. Им получены нараметры, отличные от параметров П. Рамдора: a=3,926, в=4,054, с=5,673 А. С. Геллер и Дж. Х. Верник (Geller, Wernick, 1959) показали, что β-AgBiS₂ скорее гексагопальный, чем ромбический с параметрами a=4,07, c=19,06 Å. В 1969 г. Д. К. Харрис и Р. И. Торпе (Harris, Thorpe, 1969) изучали монокристаллы β-матильдита из канадского серебряного месторождения Камселл Ривер, где матильдит встречается в прорастаниях с галенитом. Оказалось, что симметрия его гексагональная с параметром а в 2 раза большим, чем у С. Геллера и Дж. Х. Верника, т. е. а=8,12, с=19.02 А. Для этого же матильдита химический анализ показал состав Ад_{0.95}В_{1.00}S_{1.97}. С. Геллер и Дж. Х. Верник (Geller, Wernick 1959) высказали предположение, что гексатональная форма матильдита переходит сначала в ромбоздрическую, а затем ромбоэдрическая в кубическую, по аналогии с соединением

тем ромооздрическая в куопческую, по аналогии с соединением AgBiSe₂, которое при 120°С из гексагонального переходит в ромбоздрическое и далее при 287° — в кубическое; при переходе гексагонального соединения в ромбоздрическое не наблюдается теплового эффекта. В ряду AgBiS₂—PbS известен минерал ширмерит состава Ag₄PbBi₄S₉. Ширмерит впервые описан Ф. Гентом (Genth, 1874) с месторождения Трежери Майн, Колорадо. П. Рамдор (1962), исследовавший этот же материал значительно позднее, подтвердил его однородность. Сведения о структуре минерала отсутствуют, но П. Рамдор предполагает, что инпрмерит ромбический.

А. А. Годовиковым (1972) в ряду AgBiS₂—PbS намечено еще пять возможных сульфосолей: Ag₂Pb₁₁Bi₂S₁₅; Ag₂Pb₅Bi₂S₉; Ag₆Pb₁₀Bi₄S₁₉; Ag₂Pb₂Bi₂S₆; Ag₆PbBi₆S₁₃. Выделены они по одному аналиву и считаются им проблематичными. А. А. Годовиков, рассматривая твердые растворы AgBiS₂—PbS, находит, что границу устойчивых в природе галенит-матильдитовых твердых растворов можно определить в 10 мол. % матильдита.

Как видно, о промежуточных членах ряда AgBiS₂—PbS, найденных в природе, литературные данные весьма скудны.



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы AgSbS₂-- PbS (Wernick, 1960).



Рис: 2. Параметры решетки при 25° С для кубических фаз системы AgSbS₂— PbS (Wernick, 1960).

О них нет достаточных сведений, необходимых для днатностики, и даже их существование часто ставится под сомнение.

Система AgSbS₂-PbS изучалась в 1960 г. Дж. Х. Верником (Wernick, 1960), построившим фазовую днаграмму для составов, содержащих до 50 мол. % PbS (рис. 1), на которой отмечается пепрерывный ряд твердых растворов при высоких температурах. Ниже 400°С происходит распад твердых растворов. Границусуществования высокотемпературной фазы Дж.Х. Верпик рисует весьма приблизительно и только для составов до 50 мол. % PbS, отмечая, что «равновесное состояние не было достигнуто завремя отжига» (150°С в течение 17дней). Кроме твердых растворов. Дж. Х. Верником имкаких фаз в системе обнаружепо не было.

Для исследованных образцов Дж. Х. Верник определил параметры ячеек. Оказалось, что с увеличением содержания PbS они увеличиваются. Отмечается отрицательное отклонение от закона Вегарда (рис. 2), которое объясняется Дж. Х. Вершиком «паличием вакансий, обусловленных тем, что в рассматриваемой системе нарушено отношение числа вакантных электронов к числу атомов, и (или) искажениями вследствие гроздеобразной концентрации атомов в β-растворах при происходящих превращениях» (Wernick, 1960, с. 200)*. Никаких промежуточных фаз в системе AgSbS₂—PbS Дж. Х. Верником получено не было. Других исследований системы AgSbS₂—PbS неизвестно.

Система AgBiS₂—PbS исследовалась неоднократию. В 1960 г. Дж. Х. Верник (Wernick, 1960) построил фазовую диаграмму ее (рис. 3) до состава 50 мол. % PbS. Он иредполагал в ней пепрерывный ряд твердых растворов, существующих при высоких температурах. Ниже 250°С им отмечается полиморфное превращение для составов до 10 мол. % PbS. Низкотемпературная область осталась не изученной. Дж. Х. Верник показал, что с изменением состава меняется параметр ячейки, причем им отмечается отрицательное отклопение параметра от закона Вегарда (рис. 4). Ширмерит Дж. Х. Верником получен не был.

Одновременно с работами Верника были опубликованы результаты более полного псследования системы AgBiS₂—PbS Ван Хуком (Van Hook, 1960).

Соединение AgBiS₂, по данным Ван Хука, является контруэнтным с температурой плавления $801\pm4^{\circ}$ С и существует в двух полиморфных модификациях: кубической α -формы и ромбической β -формы, $\alpha \neq \beta$ переход происходит ири 195°С.





Рис. 3. Фазовая диаграмма системы AgBiS₂— PbS (Wernick, 1960).

^{*} В отличие от всех другах исследователей Дж. Х. Верник высокотемпературную форму обозпачает как β-форму, инзкотемпературную как α-форму.





Ван Хук показал, что непрерывный ряд твердых растворов наблюдается при высоких температурах во всем интервале составов (рис. 5). В то же время низкотемпературная область осталась также практически не изученной, температура распада твердых растворов, их границы, а также область несмесимости двух кубических твердых растворов на основе α-AgBiS2 и PbS, нанесены приблизительно. Последнее обстоятельство объясняется трудностью достижения равновесия в этой системе при низких температурах.

Подробнее матильдит и систему AgBiS₂—PbS исследовал Дж. Р. Крейг (Craig, 1965). Он отмечает, что низкотемператур-

ная в-модификация по составу близка к теоретической формуле AgBiS₂, а в высокотемпературной α-модификации наблюдаются отклонения от стехиометрии в сторону как Bi₂S₃, и Ag₂S. Максимальное содержание Bi₂S₃ — 57 мол.% так при 732±4° С, Ag₂S — 57 мол. % при 615±2°С (рис. 6). Дж. Р. Крейг определил изменение параметров в зависимости от состава. Оказалось, что для стехнометрического AgBiS₂ a= $=5.648\pm0.003$ Å, для максимально богатого Ag₂S $a=5.700\pm$ ±0,003 А. Твердые растворы с содержанием более 1% Ві₂S₃ против стехиометрического не закаливаемы и распадаются с выделением тонких пластинок AgBi₃S₅.

Дж. Р. Крейг подтверждает температуру полиморфного превращения, определенную Ван Хуком, — 195°С, а также существование непрерывного ряда твердых растворов при высоких температурах. Новых данных по низкотемпературной части системы Дж. Р. Крейгом получено не было, ширмерит не обнаружен.

Таким образом, можно сделать вывод, что и экспериментальные исследования систем AgBiS₂—PbS и AgSbS₂—PbS недостаточно подробны и очень мало дают для решепия вопросов об условиях существования в природе серебряных сульфосолей: диафорита, броньярдита, фрейеслебенита, ширмерита, твердых растворов на основе PbS, которые часто являются носителями серебра в галенитах. Последний вопрос о носителях серебра в галените наиболее интересен с практической точки зрения. Как уже отмечалось, природные галениты почти всегда



Рис. 6. Система Ag₂S — Bi₂S₃ в области соединения AgBiS₂ (Craig, 1965).

содержат серебро. Часто содержание серебра в галените находится в прямой зависимости от содержания в нем сурьмы или висмута. В то же время очевидные носители серебра не обнаруживаются. Поэтому интересно и важно знать предел вхождения в галенит миаргирита и матильдита в виде твердого раствора, возможные фазовые ассоциации при различных темисратурах, области существования промежуточных членов рядов AgBiS₂—PbS и AgSbS₂—PbS и их диагностические данные. Решить эти задачи предполагается на основе дальнейшего эксиериментального изучения систем AgBiS₂—PbS и AgSbS₂—PbS.

ГЛАВА П

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА Н ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

§ 1. МЕТОД ПИРОСИНТЕЗА

Метод пиросинтеза заключается в синтезе различных соединений сухим путем в результате реакции взаимодействия компонентов при повышенной температурс.

Синтез проводился в два этапа. Сначала получались крайние члены систем, а затем из этих крайних члепов сиптезировались промежуточные образцы. Для синтеза крайних членов брались серебро марки СР-999,9, сурьма особой чистоты с содержанием примесей менее $5 \cdot 10^{-3}$ % (табл. 4), висмут высокой чистоты марки ВИ-000 класса В-5 с содержанием контролируемых примесей менее 10^{-5} %, свинец особой чистоты с содержанием примесей менее $2 \cdot 10^{-3}$ % (из пих примеси висмута $1 \cdot 10^{-4}$ %) и сера элементариая особой чистоты с содержанием примесей не более $2 \cdot 10^{-4}$ %. Поверхность свинца перед взвешиванием очищалась от окислов мехапически.

Основная часть опытов по системе AgSbS₂—PbS проведена с использованием серы в том виде, в каком она поступает в продажу. Выяснилось, что такая сера содержит приблизительно 0,1% воды. Поэтому все опыты по системе AgBiS₂—PbS, изучавшейся позднее, проводились с серой, расплавленной под вакуумом. Для проверки результатов, полученных по системе AgSbS₂—PbS, были повторены все опыты с использованием серы, расплавленной на воздухе, а позже нанболее сложная часть системы построена с использованием серы, расплавленной под вакуумом.

В результате двойной проверки системы AgSbS₂—PbS установлено, что температуры плавления и полиморфных превра-

Эле- мент	Mn	Ni	Co	Ti	v	Cr	Мо	Zr	Cu	Рb	Ag	Sb
Ag Sb	<u>0,001</u> —	-	1		1	-			0,0001 0,0001	$\frac{<}{0,001}$	<u></u>	

Результаты спектрального анализа

щений сдвинулись выше на 4-5°. Но так как точность термического анализа составляет $\pm 3^\circ$, ошибку, обусловленную присутствием воды в сере, для данной системы следует признать незначительной. Этого и следовало ожидать, так как, используя серу, содержащую около 0,1% воды, при снитезе крайних членов (миаргирита и галенита), мы несколько отклонялись от стехнометрии получали мнаргирит состава AgSbS1 998 вместо AgSbS₂ и галенит состава PbS_{0.995} вместо PbS, т. е. в системе Ag-Sb-Pb-S сдвигались от разреза AgSbS2-PbS в область, обедненную серой. Поэтому температуры полиморфных превращений и плавления оказались заниженными. Фазовые же границы остались без изменения, поскольку пет никаких фаз, близких по составу к AgSbS2 и PbS, по отличающихся от них по количеству серы, как это наблюдается в системах с медью. Таким образом, вода, пмевшаяся в сере, не оказала существенного влияния на днаграмму состояния системы AgSbS₂-PbS.

Взвешивание производилось на аналитических весах АДВ-200 с точностью $\pm 2 - 3 \cdot 10^{-4}$ г. Величина навески при снитезе крайних членов равиялась 50 г, при синтезе образцов промежуточного состава — 10 г.

Сиптез проводился в кварцевых ампулах с частично сделанной перетяжкой. После заполнения ампул веществом перетяжка закапчивалась, и ампула подсоединялась к вакуумной системе, откачивалась до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и запанвалась. Чтобы избежать потери легколетучих веществ, а также окисления при пагревании во время окончательного перетягивания и занашвания ампулы, конец ее с навеской обматывался мокрым асбестом.

После отнанвания амнулы с навеской помещались в печь сопротивления. Для получения равномерного температурного поля амнулы обматывались асбестом и помещались в толстый металлический стакан, илотно прикрываемый металлической крышкой с отверстием для вывода термопары. Платино-илатино-родиевая термопара помещалась в ампулу такого же диаметра, что и вещество, и ампула с термопарой ставилась в центре амиул с веществом. Особо обращалось внимание на то, чтобы термопара находилась на одном уровне с веществом.

Режим синтеза и отжига каждый раз был индивидуальным и зависел от особенностей образца. Для регулирования и под-

Таблица 4

	Эле- мент	Bi	Zn	As	Sn	Ge	Ga	La	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	ĸ	Σ
Sec.	Ag Sb	-							 0,001	<u>0,001</u> —	0,003 0,001	 0,0001	0,001 0,001			0,0071 0,0032

элементарного серебра и сурьмы

держания необходимой температуры использовалась система, основанная на применении дросселя пасыщения и магнитного усилителя в комплекте с РУ-5-01, разработанная Ю. В. Эрастовым (1964), позволяющая илавно регулировать температуры с колебаннями 1-2° при изменении питания на 10%.

Как уже отмечалось, режим синтеза был индивидуальным почти для каждого образца. Миаргирит получался по такому режиму: нагрев до 550°С со скоростью 200°С/ч, выдержка при 550°С в течение 24 ч, охлаждение от 550 до 500°С (1 ч), быстрое охлаждение до 430°С и отжиг при 430°С (72 ч). После отжига образец охлаждался вместе с печью. Получалась высокотемпературная кубическая модификация. Моноклипная модификация формировалась из кубической в результате последующего отжига в течение 384 ч при 300°С. Продолжительный отжиг в данном случае требовался потому, что кубпческая модификация, устойчивая выше 375°С, легко закаливается и может длительно существовать при более низкой температуре.

Галепит получался нагреванием до 900°С по 200°С/ч. при 330° делалась выдержка 3-4 ч, чтобы плавящийся свинец успел прореагировать с серой. При 900°С галенит выдерживался 72—96 ч для лучшей раскристаллизации.

Промежуточные образцы готовились из крайних членов через 5 мол. %. В областях, где предполагалось паличие соединений, а также твердых растворов, этот питервал сокращался до 1-2 мол. %. Режимы их сиптеза приведены в табл. 5.

Таблица 5

Состав образ- ца, мол.% PbS	Т нагрева, С	Охлаждение до Т.°С	Состав образ- ца, мол,% PbS	Т нагрева. °С	Охлаждение до Т. °С
$ \begin{array}{r} 2 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 8 \\ 10 \\ 15 \\ 20 \\ 25 \\ 30 \\ 35 \\ 40 \\ 45 \end{array} $	700 700 700 700 700 700 700 700 700 700	480 480 480 480 480 480 480 480 480 480	49 50 51 53 55 60 65 70 75 80 85 90	$\begin{array}{c} 900\\ 900\\ 900\\ 900\\ 900\\ 900\\ 1000\\ 1000\\ 1000\\ 1000\\ 1050\\ 100\\ 10$	$ \begin{array}{r} 500 \\ 500 \\ 500 \\ 500 \\ 500 \\ 600 \\ 600 \\ 600 \\ 600 \\ 650 $
47	900	500	95	1150	650

Режимы сиптеза образцов промежуточного состава ряда AgSbS2-PbS (скорость нагрева 200°С/ч)

Примечание. Скорость охлаждения до температуры отжига - 50°С/ч, от тем« пературы отжига все образцы закаливались. Время отжига образдов — 24 ч, за исключением образдов состава 65,70 ж 75 мол. %, отжигавшихся 48 ч.

После синтеза все образцы отжигались при различных температурах:

Время отжи-

ra, ${\tt r}$. . . 288 1200 720 984 1056 1056 1032 1152 960 1440 3264 3264 2712 T, °C 750 580 480 400 375 360 350 335 300 230 275 250 200

Матильдит был получен при нагревании исходных веществ до 900°С со скоростью 200°С/ч, при 900°С сплав выдерживался в течение 24 ч, затем охлаждался до 870°С за 1 ч, а от 870 до 680°С — медленнее, по 5°С/ч, от 680°С до комнатной температуры — по 25°С/ч. Режимы синтеза промежуточных членов ряда AgBiS₂—RbS приведены в табл. 6.

Все сплавы системы AgBiS₂—PbS отжигались прп различных температурах:

Время отжига, ч... 400 350 325 300 275 250 200 175 150 T, °C 1275 1632 1632 3408 3408 1680 3408 6000 6480

Контроль за достижением равновесия. При псследовании систем AgSbS₂—PbS и AgBiS₂—PbS постоянно обращалось внимание на достижение равновесного состояния.

Для части системы ÅgSbS₂—PbS, лежащей выше 400°С, и для части системы AgBiS₂—PbS, лежащей выше 215°С, достичь равновесия оказалось довольно просто. Уже двухнедельного отжига при 750°С и месячного при 480°С было достаточ-

Таблица 6

Состав образ- ца, мол. % PbS	Скорость нагрева, °С/ч	Т наг- рева, С	<i>T</i> ₁, °C	<i>T</i> ₂, ℃	Состав образ- ца, мол. % РbS	Скорость нагрева, °С/ч	Т наг- рева. С	T₁. °C	T₂, °C
$\begin{array}{c} 2\\ 4\\ 5\\ 8\\ 10\\ 15\\ 17\\ 19\\ 20\\ 21\\ 23\\ 24\\ 25\\ 26\\ 30\\ 32\\ 22\\ 30\\ 32\\ 22\\ 30\\ 32\\ 22\\ 30\\ 32\\ 32\\ 32\\ 32\\ 32\\ 32\\ 32\\ 32\\ 32\\ 32$	200 200 200 200 200 200 200 200 200 200	900 900 900 900 900 900 900 900 900 950 95	870 870 870 870 870 870 870 870 870 870	680 680 680 680 680 680 680 680 680 800 80	$\begin{array}{c} 34\\ 35\\ 40\\ 45\\ 50\\ 55\\ 60\\ 65\\ 70\\ 80\\ 85\\ 90\\ 95\\ 96\\ 98\end{array}$	300 300 300 300 300 300 300 300 300 300	$\begin{array}{c} 1000\\ 1090\\ 1000\\ 1000\\ 1000\\ 1000\\ 1000\\ 1000\\ 10025\\ 1025\\ 1025\\ 1025\\ 1025\\ 1025\\ 1150\\ 1150\\ 1150\\ 1150\\ 1150\\ 1150\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 925\\ 925\\ 925\\ 925\\ 925\\ 925\\ 925\\ 925\\$	800 800 800 800 800 800 825 825 825 825 825 825 925 925 925 925

Режим синтеза образцов промежуточного состава ряда AgBiS₂-PbS

Примечание. Все сплавы выдерживались при наивысшей температуре нагрева в течение 24 ч, затем охлаждались до температуры T° в течение 1 ч. Скорость охлаждения от T_1 до $T_2 - 5$ °С/ч, а от T_2 до комнатной температуры — около 25°/ч.

но для достижения равновесия в системе AgSbS₂—PbS, в системе AgBiS₂—PbS оно достигалось после медленного (5°С/ч) охлаждения силавов от температуры ликвидуса до температуры солидуса.

Субсолидусные же реакции как в той, так и в другой системе идут очень медленно. Поэтому оказалось, что для достижения равновесия необходим отжиг в течение многих месяцев. Безусловно, распад твердых растворов и достижение равновесного состояния в системе AgSbS₂—PbS происходит значительпо быстрее, чем в системе AgBiS₂—PbS. Если в системе AgSbS₂—PbS удалось достичь равновесного состояния, то в системе AgBiS₂—PbS даже после 9-месячного отжига при 150°С равновесия достичь ие удалось. Реакция полиморфного преврацения только началась.

Контроль за достижением равновесия осуществлялся оптически, изучались фазовые ассоциации и фазовые соотпошения. Равновесие в опытах считалось достигнутым, если сплав содержал такое число фаз, которое соответствует правилу фаз. В противном случае, по количеству фазы, псчезающей в результате реакции определялась стенень достигнутого равновесия и после приблизительного определения времени, необходимого для достижения равновесия, сплавы вновь отжигались.

Выше приводилось время отжига, пеобходимое для достижения равновесия при данной температуре. Это время представляет в каждом случае суммарное время, затраченное на отжиг при данной температуре в различных опытах. Например. 9-месячный отжиг при 150°С сложился из времени двух опытов. Материал, отожженный при 150°С, через 6 месяцев был извлечен, часть его взята на анализ, а остаток, после того как выяснилось, что 6-месячный отжиг оказался педостаточным, вновь отжигался еще 3 месяца.

В системе AgSbS₂—PbS для силавов с составом от 30 до 50 мол. % PbS, отожженных ири 300 и 290°С, равновесия достичь не удалось. Некоторые образцы были трехфазными. Трехфазность их, т. е. неравновесность, можно, по-видимому, объяснить не столько педостаточным временем отжига (960 и 1440 ч), сколько колебаниями температуры отжига. Колебания температуры $\pm 5^{\circ}$ С в данном случае достаточны для того, чтобы в силаве присутствовали как фазы, лежащие выше эвтектоидных горизонталей (300 и 293°С), так и ниже их.

Длительные отжиги использовались также с целью укрупнения структуры силава. Это касается в основном системы AgSbS₂—PbS. В ней при 250°С удалось достичь равновесия после отжига в течение 80 сут (1920 ч), но структура была такой мелкой, что не было уверенности в достижении равновесия. Фазы в этой системе так похожи по оптическим свойствам, что при мелкой структуре очень легко принять их одну за другую, поэтому для укрупнения структуры отжиг был продолжен, и после 136 сут отжига сомнений в достижении равновесия не осталось.

Контроль чистоты полученных крайних членов. В процессе экспериментального исследования системы AgSbS₂—PbS и AgBiS₂—PbS особое внимание обращалось на чистоту полученкрайних членов, т. е. миаргирита, галенита ПРГХ И матильдита, так как все промежуточные члены готовились из них. Для приготовления промежуточных членов испольмнаргирит, галенит и матильдит, зовались только такие которые удовлетворяли следующим условням: 1) после синтеза ампула должна быть совершенно чистой, т. с. чтобы все входящие в ампулу вещества прореагировали (в случае, если на стенках ампулы была сера, материал не использовался); 2) силав микроскопически должен быть совершению одпородел; 3) при термическом анализе образец должен иметь соответствующую дапному веществу температуру плавления.

Термическим анализом очень удобно контролировать чистоту матильдита. Матильдит — конгрузитио плавящееся при $801\pm4^{\circ}$ соединение. В системе Ag_2S — Bi_2S_3 (Graig, 1965) на основе его обнаружена область твердых растворов как с Ag_2S , так и с Bi_2S_3 , причем как для твердых растворов Ag_2S в $AgBiS_2$, так и для твердых растворов Bi_2S_3 в $AgBiS_2$ характерно резкое падение температур илавления с увеличением количества Ag_2S п Bi_2S_3 , входящих в матильдит. Так, если для стехнометричного $AgBiS_2$ температура плавления разна $801\pm \pm 4^{\circ}$ С, то для $AgBiS_2$ с 7 мол. % Ag_2S она составляет $615\pm2^{\circ}$ С, а для $AgBiS_2$ с 7 мол. % Bi_2S_3 —732 $\pm 4^{\circ}$ С, т. с. изменение температуры плавления с изменением состава достаточно большое и дает возможность по температуре плавления контролировать состав матильдита.

Контролировать чистоту полученного галенита также очень улобно Ы належно с помощью термического анализа. TIO данным Куллеруда, стехиометричный PbS (Craig. 1965) плавится при 1115± $\pm 3^{\circ}$ C (рис. 7). В отличие предыдущего случая OT для галенита характерно не столь резкое наление температуры плавления с измененнем состава как для матильдита, по вполне достаточное для пспользования температуры плавления в качестве контроля чистоты PbS.



Рис. 7. Фазовая днаграмма системы Pb — S (Kullerud, 1965).

К сожалению, для AgSbS₂ подобных данных нет, но его однородность методом термического анализа контролировать всетаки можно. По данным Ф. М. Йегера (Jaeger, 1912), в системе Ag₂S—Sb₂S₃ существуют два конгруэнтно плавящихся соединения: миаргирит — AgSbS₂ (*T* плавления 509°C) и пираргирит — Ag₃SbS₃ (*T* плавления ~ 483°C). Миаргирит образует с пираргиритом эвтектику при 455°C, а с антимонитом — Sb₂S₃ — эвтектику при 449°C. Таким образом, даже не имея точных данных о температуре плавления миаргирита, можно контролировать его чистоту по появлению дополнительных пиков при 455° в случае отклонения состава AgSbS₂ в сторопу Ag₂S и при 449°— в случае отклонения в сторону Sb₂S₃.

§ 2. МЕТОД ЗОММЕРЛАДА

Для изучения системы AgSbS₂—PbS, а именно для синтеза соединений промежуточного состава при очень пизких температурах удобен метод Х. Зоммерлада (Zommerlad, 1897), который заключается в испельзовании для синтеза сульфосолей реакции взаимодействия хлоридов металлов с сульфидами полуметаллов. В результате обравуются сульфосоли и хлорид полуметалла, дистиллируемый в процессе опыта. Первоначально Зоммерлад получил миаргирит и пираргирит по реакции взаимодействия AgCl и Sb₂S₃ по уравнениям:

$$3AgCl + 2Sb_2S_3 \rightarrow 3AgSbS_2 + SbCl_3,$$
 (1)

$$3AgCl+Sb_2S_3 \rightarrow Ag_3SbS_3+SbCl_3.$$
 (2)

Позднее этим же методом им получены многие другие сульфосоли: стефанит — Ag₅SbS₄, прустит — Ag₃AsS₃, метасульфоарсенит серебра — AgAsS₂, сульфоарсенит серебра — Ag₅AsS₄, ряд сульфантимонитов меди (CuSbS₂, Cu₂SbS₇), свинца (PbSb₂S₄, Pb₃Sb₂S₆). Зоммерлад получал этим способом только сульфантимониты и сульфарсениты какого-нибудь одного металла. Для синтеза более сложных сульфосолей метод Зоммерлада до сих пор не применялся.

Нами прежде всего был повторен опыт Зоммерлада по синтезу миаргирита по реакции (1), а затем проведен синтез более сложных сульфосолей — Ag₃PbSb₃S₇ и фазы, близкой по составу к AgPbSbS₃.

Для синтеза по методу Зоммерлада использовались AgCl марки чистый (в котором нерастворимых примесей содержалось до 0,02%, а растворимых хлоридов — до 0,005%), PbCl₂, приготовленный по реакции соляной кислоты с уксуснокислым свинцом (Карякин, Ангелов, 1955), и Sb₂S₃, полученный сплавлением особо чистых элементарпых Sb и S в стехнометрических количествах в эвакуированных и отпаянных кварцевых ампулах при 700°C. PbCl₂ и Sb₂S₃ перетирались в ступке, затем переносились в реактор. К смеси добавлялось необходимое количество хлористого серебра, после чего реактор вакуумировался до 5·10⁻³ мм рт. ст. и закрывался светонепроницаемым слоем сразу же, как только в него добавлялось хлористое серебро, так как опо на свету разлагается с выделением элементарного серебра.

Первоначально соединение $Ag_3PbSb_3S_7$ было получено по реакции

 $9AgCl+3PbCl_2+7Sb_2S_3 \rightarrow 3Ag_3PbSb_3S_7+5SbCl_3$.

Однако выяснилось, что основную массу образующегося продукта представляет мпаргирит, получающийся в качестве промежуточного соединения по уравнению

 $3AgCl+2Sb_2S_3 \rightarrow 3AgSbS_2+SbCl_3$.

Поэтому методика сиптеза была изменена. В качестве одного из реагирующих веществ брался миаргирит, полученный пиросинтезом по уже описанному режиму. Реакция. протекающая в этом случае, выражается уравнением

 $9AgSbS_2 + 3PbCl_2 + Sb_2S_3 \rightarrow 3Ag_3PbSb_3S_7 + 2SbCl_3$.

Подобное изменение методики не только ускорило сиитез Ag₃PbSb₃S₇, по и позволило получить однородный продукт.

Для спитеза по методу Зоммерлада использовался реактор, состоящий из трех частей: ампула, в которой происходит реакция, ампула, в которой собирается SbCl₃, и переходник между ампулами. Все части соединялись на шлифах. На переходнике делалась оливка для откачки воздуха. После откачки реактор помещался в печь, так что ампула-приемник находилась вне печи, в ней собиралась треххлористая сурьма.

Сиптез в основном проводился при 300°С. Для повышения скорости реакции в некоторых опытах температура поднималась до 450°С и поддерживалась в течение 48 ч, затем спижалась до 300°С. Ампула при 300°С выдерживалась от 48 до 720 ч. По потере веса подсчитывались количества прореагировавших веществ, и таким образом определялась длительность опыта.

§ 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Все образцы как после синтеза, так и после отжига первоначально изучались макроскопически и под бинокуляром MBC-1, затем из них готовились полированые шлифы, которые исследовались микроскопически. Это позволяло выяснить структуру образца, провести диагностику фаз, установить фазовые отношения, т. е. порядок выделения фаз из расплава, и определить, какие реакции происходят во время отжига.

При изучении сплавов под микроскопом проводилось количественное определение фазовых соотношений, что также давало материал для понимания процессов, происходящих в системе при той или другой температуре.

Для микроскопического изучения полученных продуктов использовались микроскопы МИН-9 и фирмы Цейс (ГДР) типа Nu. Поскольку структуры в исследуемых системах AgSbS₂—PbS и AgBiS₂—PbS очень мелкие, изучение проводилось с большими увеличениями, а именно: 12,5×63=787,5 крат или 12,5××100=1250 крат.

Для диагностического травления использовался набор стандартных травителей: азотная кислота концентрированная (d = 1.3), азотная кислота разбавленная (1:1), 20%-ный раствор КОН, 20%-ный раствор FeCl₃, соляная кислота концентрированная (d = 1.48), соляная кислота разбавленная (1:1).

Все полученные образны подвергались термическому анализу, с помощью которого можно не только определять температуры плавления, полиморфных превращений, твердофазных реакций, но и контролировать чистоту полученных крайних членов.

Первоначально термический анализ проводился с помощью ипрометра Курпакова ФПК-55. Исследуемый образец помещался в кварцевую ампулу, имеющую синзу карман для термонары. В такую же ампулу помещался галенит, используемый в качестве эталона. Днаметр ампулы был порядка 6—8 мм. Количество вещества, необходимое для анализа, составляло 4,5—2 г. На этой установке удавалось получить отсчеты температур на кривой ДТА с точностью ±10°С.

Более ноздние термографические исследования проводились на установке, сконструпрованной и собранной Б. А. Алабужевым (1969). Эта установка позволяет регистрировать кривые дифференциального термического анализа (ДТА) в координатах разность температур ($\Delta t^{\circ}, C$) — время (τ), причем непосредственно на кривую ДТА накладываются отметки температуры образца, и кривые производного термического апализа (ПТА) в координатах скорость изменения разности температур $\left(\frac{d\Delta t}{d\tau}\right)$ — время (τ). На кривую ПТА также накладываются

отметки температуры образца.

Запись кривых ДТА и ПТА осуществляется на электронном самописце типа EZ (ЧССР) с автоматическим нереключением дианазонов, позволяющим повысить чувствительность записи и растянуть ее до 3080 мм.

Нагрев производится в печи днаметром 20 мм, опускающейся на ппрофилитовый блок, через который введены две двухканальные фарфоровые соломки днаметром 4 мм для вывода термопар. Скорость нагрева регулируется программным залатчиком РУ-5-01. Термонары были илатино-илатино-родневыми днаметром 0,35 мм, холодный спай их номещался в сосуд Дьюра с тающим льдом.

Образец находился в кварцевой амиуле диаметром 3 мм при толщине степок $\sim 0,3$ мм, с карманом для термонары. Вес исследуемых образцов 20-30 мг.

Пустое пространство ампулы заполнялось кварцевым стеклом, затем она откачивалась до 1.10⁻³ мм рт. ст. и отпанвалась. Длина отпаянной ампулы составляла 3—4 см.

Погрешности в регистрации температуры образца зависят от ногрешностей потенциометра EZ - 2 и термонары, поэтому необходима градупровка по реперным веществам. В качестве наиболее подходящего реперного вещества использовался сульфат калия — K₂SO₄. Точность определения э. д. с. достигает 0,1% ±1 мкВ, что составляет при 1000° приблизительно ±1°. Однако практически точность определения температуры эффекта обусловлена не только той точностью, с которой можно определить э. д. с., по и формой кривой. Для систем AgSbS₂— PbS и AgBiS₂—PbS повторяемость одного и того же эффекта ±2—3°C.

В дапной работе использовались в основном кривые ПТА, как наиболее чувствительные. Их питериретация проводилась таким образом: температуры эффектов в основном определялись по началу пика. Реже для этого использовались вершина лика и его конец в связи с тем, что в системах AgSbS2-PbS и AgBiS₂-PbS очень много эффектов, расположенных по температуре близко друг к другу, так что иногда они накладываются один на другой. Не успеет закончиться один процесс, как начинается другой. Таким образом, часто мы не видим вернипны ника первого процесса и его температуру можем взять только по началу. Бывает затрулинтельно зафиксировать начало термического эффекта, если он накладывается на другой. Более ранний эффект тормозит развитие более позднего, и таким образом начало второго эффекта иногда бывает размазанным — в этом случае температуру приходится брать по вершине ника. В каждом отдельном случае нужно оценивать, какая точка эффекта напболее точно отвечает температуре данного термического эффекта. Сравнение кривых ДТА п ПТА для образца 10 мол.% PbS показано на рис. 8. Для высокотемпературных частей фазовых днаграмм AgSbS2-PbS и AgBiS2-PbS температуру начала плавления получали по кривой пагревания, конца плавления — по кривой охлаждения. Это можпо было сделать не во всех случаях, так как в системах наблюдается переохлаждение.

Количественных оценок, кроме самых грубых (относительной оценки количества эвтектояда, например, в доэвтектондных и заэвтектондных сплавах по величине шика), не проводилось, поскольку во время анализа многие операции очень трудно



Напристандартизировать. мер, невозможно стандартизировать ампулы, так как изготавливать их можно только следовательно, вручную, a у них будут разные и толщина стенок и донышка, и глубина кармашка для термопары. Пользоваться же BHVTренним стандартом неудобно, так как трудно его подобрать, поскольку сульфосоли очень активно реагнруют со многими веществами

Рептгеноструктурный анализ систем AgSbS₂-PbS и AgBiS₂—PbS использовался Обдиагностики фаз. RLI разцы готовились либо из порошков, полученных истиранием в агатовой ступке под синртом, если силавы были однородны и их нужно было пдентифицировать, либо высверливались под микроскопом, если образцы были пеодпородны и необходимо было получить рептгенограмму только одной определенной фазы. Если сплав состоял из двух фаз и одна фаза была

строго определенного известного состава с известной рептгенограммой, то спималась дебаеграмма смеси и рефлексы известной фазы исключались. В некоторых случаях рентгеноструктурный анализ был единственным чувствительным методом. Это касается низкотемпературной части системы AgBiS₂—PbS, на чем остановимся позже.

Рентгеноструктурный анализ использовался для определения зависимости параметров ячейки от состава. Высокотемнературные формы миаргирита и матильдита изоструктурны с галенитом. Параметр ячейки галенита равен 5,947 А, миаргирита — 5,647 А, матильдита — 5,648 А, т. е. разница в величине параметров галенита И миаргирита, а также галенита матильдита большая, и довольно что позволяет прослезависимость параметра соответствующих твердых раст-ДИТЬ воров от состава с помощью дебаеграмм, снятых, камерой РКД диаметром 57,3 мм и с внутренним стандартом. В качестве последнего использовался NaCl. Измерение расстояний между линиями производилось на компараторе ИЗА-2 с точностью ±0,1 мм.

Точность определения параметра по отражениям на углах порядка 70° составляет $4 \cdot 10^{-3}$ Å при точности измерения расстояний между линиями $\Delta l = \pm 0.1$ мм^{*}.

Рентгеноструктурные исследования проводились на аппарате УРС-55 в камерах для съемки поликристаллов типа РКД с диаметром 57,3 мм. Применялось кобальтовое фильтрованное излучение. Расчет рентгенограмм проводился обычным методом.

Для полученных образцов измерялась микротвердость на микровердометре к микроскопу типа MeF фирмы Райхерт. Метод определения микротвердости на этом приборе сводится к измерению диагонали отпечатка, получаемого вдавливанием в образец алмазной пирамиды под определенной нагрузкой. Индентером служит пирамида Викерса с квадратным основанием и углом при вершипе между противолежащими гранями 136°. Вдавливается индентер при помопци микрометренного винта тонкой фокуспровки. Усплие вдавливания регулируется по шкале нагрузки, предварительно протарированной непосредственным нагружением специальным разповесом. Для образцов системы AgSbS₂—PbS и AgBiS₂—PbS применялась нагрузка в 10 и 20 Г.

Поскольку микротвердость определялась только для высокотемпературных кубических сплавов, форма отпечатка всегда была достаточно хорошей. В плапе отпечаток имел форму квадрата. Отпечатки с трещинами или недостаточно четкие не замерялись.

Диагонали отпечатка измерялись с помощью винтового окуляр-микрометра. Расчет микротвердости *Н* производился по формуле

$$H = \frac{1854.4P}{d^2},$$

где *P* — усилие вдавливания, Г, *d* — диаметр отпечатка, мм. Опгибка определения твердости составила

$$\Delta H = H\left(\frac{2\Delta d}{d} + \frac{\Delta P}{P}\right).$$

* Параметр считался по обычной формуле: $a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$ Ошибка определения параметра выразилась так:

$$\Delta a = -\Delta \theta \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin^2 \theta} \cos \theta.$$

Подсчитаем Δa для линии (600), по которой и определялись параметры. При $\theta \approx 70^{\circ} \Delta l$ по компаратору равно 0,1 мм, что составляет $\Delta \theta = 6' = = = 1,7 \times 10^{-3}$ рад. Таким образом

$$\Delta a = 1,7 \cdot 10^{-3} \frac{1,79278 \cdot 6 \cdot 0,35739}{2 \cdot 0,87217} = 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 2,204 = 4 \cdot 10^{-3} \text{\AA}$$

Точность нагружения равиялась $\pm 0,1$ единицы шкалы, точпости измерения отпечатка — ± 3 делениям барабана окулярмикрометра, что составляет $\pm 0,24$ мм (Ильяшева, Годовиков, 1966). Точность измерения микротвердости была равной ± 2 кГ/мм².

Микротвердость определялась во всех случаях как средняя величина по замерам 20 отпечатков.

Отражательная способность измерялась с помощью микрофотометрической насадки ФМЭ-1. Спектры отражения строились по точкам, соответствующим выбору интерференционных светофильтров с длинами воли 437, 465, 487, 522, 551, 594, 621, 658, 699 Å. Точность измерения отражательной способности составляет 2%. Каждое значение определялось как среднее из десяти замеров. В качестве эталона использовался инрит Акчатаузского месторождения.

Для всех гомогенных фаз, а также для всех членов непрерывных рядов твердых растворов AgSbS₂—PbS и AgBiS₂—PbS измерялась илотность из микронавесок методом Руденко и Василевского, усовершенствованным В. А. Кляхиным и В. Г. Якушевым (1967). Точность измерения илотности составила ±0,03 г/см³.

ГЛАВА III

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ AgSbS₂—PbS

§ 1. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Микроскопическое исследование аншлифов образцов ряда AgSbS₂—PbS, отожженных при 480°С в течение 720 ч, показало, что все они однородны и изотропны. Цвет их меняется с изменением состава от белого с зеленоватым оттенком у миаргирита до ярко-белого у галенита постепению, что говорит о том, что в высокотемпературной части системы AgSbS₂—PbS существует, по-видимому, пенрерывный ряд твердых растворов.

Значительно более сложной для микроскопического изучения оказалась часть системы в области ниже 400°С. Осложнеиия вызваны близостью физических свойств образующихся фаз: их отражательной способности, двуотражения, анизотроиии. Необходимы максимальные увеличения. Кроме того, структуры пастолько мелки, что даже при максимально возможных увеличениях в 1250 крат фазы подчас видны в виде точек. Их невозможно диагностировать без дополнительного отжига с целью увеличения размеров зереи.

Микроскопическое изучение образцов инзкотемпературной части системы $AgSbS_2$ —PbS позволило выделить следующие фазы: 1) миаргирит моноклипный и твердый раствор на его основе, содержащий максимальное количество PbS (6 мол.%) при температуре 320° C; 2) твердый раствор переменного состава на основе кубического мнаргирита; 3) фаза $Ag_3PbSb_3S_7$ и твердый раствор на ее основе с составом, изменяющимся от $AgPbSb_3S_7$ до $Ag_4PbSb_4S_9$ (максимальное содержащие $AgSbS_2$ в этом твердом растворе достигается при 320° C; 4) фаза, близкая по составу $AgPbSb_3$; 5) галенит и твердый раствор на его основе с перемещенным составом при различных температурах.

Моноклинный миаргирит (и твердый раствор на его основе) имеет высокую отражательную способность, но несколько более низкую, чем у галенита. Цвет его белый, со слабым зеленоватым оттенком. Эффекты двуотражения и апизотропни ясные, цвета анизотропни изменяются от темно-коричневого до серовато-спиего. Внутренние рефлексы краспые. Диагностическое травление показало, что ни азотпая кислота, ни соляная, ни хлорное железо на мнаргирит не действуют; от КОН очень быстро появляется радужное пятно. Твердый раствор на основе кубического миаргирита имеет высокую отражательную способность, цвет белый с зеленоватым оттенком. От галенита и твердых растворов на основе галенита отличается только в том случае, если их составы достаточно далеки друг от друга.

Фаза Ag₃PbSb₃S₇ (и твердый раствор на ее основе) обладает значительно более высокой отражательной способностью, чем мнаргирит. Цвет ее ярко-белый. Заметное двуотражение. Цвет двуотражения меняется от ярко-белого с зеленоватым оттенком до белого с чуть коричневым оттенком. Цвет анизотропии меияется от светло-серого с зеленоватым оттенком до темпо-серого. Двуотражение и анизотропия по сравнению с мнаргиритом слабее. При воздействии КОН в течение 20 с появляется слабо-коричневое пятно, в течение 40 с — коричневое, а в течение 60 с — синее. Разбавленная HNO₃ (1:1) при воздействии в продолжение 2 мии оставляет слабо-коричневое, легко втираемое иятно по границам зерен. Концентрированная авотная кислота, хлорное железо и соляпая кислота не действуют.

Фаза, близкая по составу AgPbSbS₃, светло-серого цвета. Она светлее, чем миаргирит, по темнее, чем Ag₃PbSb₃S₇. Двуотражение слабое. Цвет изменяется от серого до темно-серого. Цвет в самом ярком положении совпадает с цветом фазы Ag₃PbSb₃S₇ в ее наиболее темном положении. Анизотрония заметная, но слабее, чем у фазы Ag₃PbSb₃S₇. Если у последней цвет меняется от белого с зеленоватым оттенком до темно-серого, то у фазы AgPbSbS₃ — от светло- до темно-серого.

Галенит (и твердые растворы на его основе) в полированных шлифах имеет белый цвет, изотронен, с треугольниками выкрашивания. С увеличением в составе твердых растворов содержания AgSbS₂ приобретает свойство не погасать полностью в скрещенных николях. Цвет становится темно-темно-серым.

Моноклпиный миаргирит и фаза Ag₃PbSb₃S₇ получены в чистом виде, для них ниже будут приведены наиболее важные диагностические характеристики. Твердые растворы установлены прп температуре выше 400°С для всего ряда AgSbS2-PbS. Сложнее дело обстоит с выделением фазы AgPbSbS₃. Однородной получить ее так и пе удалось. Во всех образцах эта фаза находится в ассоцпации либо с небольшими количествами Ag₃PbSb₃S₇, либо с твердым раствором на основе PbS. Неоднородным оказался и образец, отвечающий составу AgPbSbS₃. Не исключено, что присутствие в нем второй фазы является результатом кинетических затруднений в достижении равновесия. Однако имеющиеся далные говорят скорее о том, что состав гомогеннной фазы несколько отклоняется ОТ AgPbSb3 в сторону более высокого содержания PbS. К этому выводу приводят следующие данные. Образец состава 51 мол. % PbS содержит мелкие зерна Ag₃PbSb₃S₇, в то время как образец состава 52 мол. % PbS, кроме основной фазы, содержит очень мало твердого раствора на основе PbS. Следовательно, состав описываемой фазы 51,5 мол. % PbS.

Результаты изучения фазовых ассоциаций в образцах, отожженных при различных температурах, представлены в табл. 7.

Интересна структура образцов, состоящих из моноклинного и кубического миаргирита. Среди матрицы, состоящей из мелких зерен кубического миаргирита, выделяется в виде линзочек моноклипный миаргирит. Размер и количество линзочек зависят от валового состава образца. С увеличением количества галенита в его составе размер линзочек и их количество уменьшаются. Заметной ориентировки линзочек нет (рис. 9).

Структура однородпого образца состава 25 мол.% PbS*, т. е. структура Ag₃PbSb₃S₇, пластинчатая. Размеры пластинок различны. Хорошо видна форма зерен высокотемпературного кубического твердого раствора этого же состава, перешедшего в анизотропную фазу Ag₃PbSb₃S₇. Ориентация пластинок в существовавших при более высокой температуре зерпах была различной (рис. 10).

Интересно проследпть пзменение фазовых отношений и структур в образцах, имеющих состав от 55 до 90 мол. % PbS при 300°C и состоящих из кубических твердых растворов на основе AgSbS₂ п PbS. В образце состава 60 мол. % PbS впервые появляется паряду с основной массой, представленной твердым раствором на основе кубического мнаргирита, твердый раствор на основе галенита.

Здесь он составляет 2% и выделяется в виде ярко-белых каемочек вокруг чуть зеленоватых зерен кубического твердого раствора на основе миаргирита (рис. 11). Количество галепитового твердого раствора растет с увеличением PbS в валовом составе образцов. В образце состава 75 мол.% PbS наблюдается следующая структура. Остаточные округлые зерна зеленоватого твердого раствора на основе кубического миаргирита окружены более яркой массой, которая состоит из твердого раствора на основе галепита и твердого раствора на основе кубического миаргирита, находящихся в очень тонком срастании.

Дальнейшее увеличение в составе образца количества галенита ведет к уменьшению количества округлых чистых зерен кубического твердого раствора на основе миаргирита (рис. 12), до полного их исчезновения. Остается эта фаза только в мелких срастаниях с галепитовым твердым раствором. Затем эти мелкие выделения объединяются в каемочки, располагающиеся на границах зерен галепитового твердого раствора. Последнее соотношение фаз характерно для составов 85 и 90 мол.% PbS (рис. 13).

^{*} Здесь и далее состав всех образцов систем AgSbS₂ — PbS и AgBiS₂ — PbS, за исключением твердых растворов на основе PbS, будет указываться только в мол. % PbS. Для твердых растворов на основе PbS удобнее указывать количество входящего в них AgSbS₂ или AgBiS₂.

Фазовые ассоциации при различных температурах

Состав	ав Тотжига, С										
оораз- ца, мол. % PbS	400	375	360	350	335	300	290	275	250	200	
$ \begin{array}{c} 2 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 8 \end{array} $	A A A A	${}^{A+C}_{\substack{A+C\\A+C\\A+C\\A+C\\A}}$	$\begin{array}{c} A+C\\ A+C\\ A+C\\ A+C\\ A+C\\ A+C\\ A+C \end{array}$	$\begin{bmatrix} C \\ A+C \\ A+C \\ A+C \\ A+C \\ A+C \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} C\\ C\\ A+C\\ A+C\\ A+C\\ A+C\end{array}$	С С+Д С+Д С+Д С+Д	С С+Д С+Д С+Д С+Д	С С+Д С+Д С+Д С+Д	$\begin{array}{c} C+E\\ C+E\\ C+E\\ C+E\\ C+E\\ C+E\end{array}$	C+B C+B C+B C+B C+B C+B	
10 15 16 17 18	A A	A A	A+C A	A+C A	$^{\Lambda+C}_{\Lambda+C}$	С+Д А+С+Д	С+Д С+Д	С+Д С+Д С+Ц С+Д С+Д С+Д	C+E C+E	C+B C+B C+B C+B C+B C+B	
19 20 21 22 23	А	А	А	Λ	л+д д	А+С+Д Д	С÷д	С+Д С+Д С+Д С+Д С+Д	C+E	$\begin{array}{c} C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\end{array}$	
25 26 27 28 29	А	Δ	Λ	Д	Д	Д	д	Д Д+Е Д+Е Д+Е Д+Е	C+E	$\begin{array}{c} C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\end{array}$	
30 35 40 45 47	A A A A A	Λ Α Α Λ Α	A A A A	А+Д А+Д А А	А+Д А+Д А А	$\begin{array}{c} A+\Pi+E\\ A+\Pi+E\\ A+\Pi+E\\ A+\Pi+E\\ A+\Pi+E\\ A+\Pi+E\end{array}$	Д+Е Д+Е Д+Е Д+Е Д+Е	Д+Е Д+Е Д+Е Д+Е Д+Е	$\begin{array}{c} C+E\\ C+E\\ C+E\\ C+E\\ C+E\\ C+E\\ C+E\end{array}$	C+B C+B C+B C+B C+B	
48 49 50 51 52	Α Λ	A A	A A	A A	A A	А+Д+Е А+Д+Е	Д+Е Д+Е	Д+Е Д+Е Д+Е Д+Е Е+В	C+E C+E	$\begin{array}{c} C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\end{array}$	
53 54 55 60	A A A	A A A	A A A+B	A A A+B	A A+B A+B	$\begin{array}{c} A+B\\ A+B\\ A+B\end{array}$	E+B E+B E+B	E+B E+B E+B E+B	$\begin{array}{c} E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\end{array}$	C+B C+B C+B C+B	
65 70 75 80 85 90	$\begin{array}{c} A\\ A\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ B\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ B\\ B\end{array}$	$\begin{array}{c} A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\end{array}$	$\begin{array}{c} A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\end{array}$	$\begin{array}{c} A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\end{array}$	$\begin{array}{c} A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\ A+B\\$	$\begin{array}{c} E+B\\ A+E+B\\ A+E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\end{array}$	E+B E+B E+B E+B E+B E+B E+B	$\begin{array}{c} E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\\ E+B\end{array}$	$\begin{array}{c} C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\\ C+B\end{array}$	
95 97 98	B B	B B	B B	B B	B B	A+B B	E+B B	E+B B B	E+B B	$ \begin{array}{c} C+B\\ C+B\\ B \end{array} $	

А — твердый раствор переменного состава на основе кубического миаргирита — AgSbS₂, В — твердый раствор переменного состава на основе галенита — PbS, С __ моноклинный миаргирит — AgSbS₂ и твердый раствор переменного состава на его основе, Д — фаза Ag₃PbSb₃S₇ и твердый раствор на его основе, Е — фаза, близкая по составу AgPbSbS₃.



Рис. 9. Выделения моноклинного $AgSbS_2$ в кубическом. Ув. 300 крат. Николи+.



Рис. 10. Структура фазы Ад₃PbSb₈S₇, У.в. 300 крат. Николи+.



Рис. 11. Раснад кубического твердого раствора AgSbS₂— PbS, имеющего состав 65 мол.% PbS, на два кубических твердых раствора на основе миаргирита и галенита. Ув. 600 крат. Николи+.



Рис. 12. Распад кубического твердого раствора AgSbS₂— PbS (75 мол.% PbS) на два кубических твердых раствора на основе миаргирита и галенита. Ув. 600 крат. Николи+.

Структура этих сплавов стаповится все мельче и мельче с увеличением содержания PbS. Это можно объяснить таким образом. Твердый раствор на основе PbS выделяется из твердого раствора валового состава образца, существующего при температурах выше 400°С в виде очень мелких зерен, размер которых приблизительно в 20-30 раз меньше размера зерен твердого раствора кубического мнаргирита. Поскольку выделение галенитового твердого раствора начинается по краям зерен твердого раствора на основе кубического мнаргирита, можно предположить, что в процессе отжига зерна кубического твердого раствора становятся неоднородными: центральные части их обогащаются мнаргиритом, а периферийные — галенитом до тех пор, пока не начинает выделяться твердый раствор на основе галенита в виде зерен, размер которых значительно меньше размера первичных зерен. С увеличением в валовом составе образцов количества галенита повышается количество мелких зерен галепитового твердого раствора, зерна миаргиритового твердого раствора заметно мельчают.

Такой механизм отвечает, по-видимому, только сплавам с валовым составом, блязким к предельному составу тверцого раствора на основе кубического мнаргирита. В данном случае подобная структура распада наблюдается в сплавах до состава 70 мол. % PbS. Для сплавов с валовым составом, близким к составу предельного галенитового твердого раствора, наблюдается такая же картина, по фазы мепяются ролями, т. е. теперь уже мелкие зерна мнаргиритового твердого раствора выделяются по границам крупных зерен галенитового твердого раствора. В сплавах, содержащих равное количество мпаргирптового твердого раствора и галенитового твердого раствора, основная масса состоит из мелких зерен обеих фаз, находящихся в теспом срастании друг с другом, и небольшого количества более крупных остаточных зерен их, т. е. два процесса как бы сталкиваются. Такое соотношение фаз можно видеть у сплава состава 75 мол.% PbS.

Эта картина механизма распада кубического твердого раствора, существующего при температурах выше 400°С, на кубический миаргиритовый твердый раствор и галенитовый твердый раствор предельных составов, сосуществующих при данной температуре, конечно, идеализирована, поскольку диффузия во всех зериах сплава совершенио одинаково протекать не может хотя бы из-за того, что опи обычно различны по своим размерам.

Прп 300° С образцы отжигались в течение 960 ч. Этого времени оказалось педостаточно для достижения равповесия, поэтому в некоторых образцах фаз было больше, чем это необходимо в соответствии с правилом фаз (см. табл. 9). Тем не мепее, структуры трехфазных сплавов при этой температуре, по-видимому, нужно описать.


Рис. 13. Распад кубического твердого раствора AgSbS₂— PbS (85 мол.% PbS) на два кубических твердых раствора на основе мнартирита и галенита. Ув. 600 крат. Николи +.



Рис. 14. Структура эвтектопда. Ув. 1200 крат. Инколи +. В образцах с составом от 30 до 50 мол. % PbS, состоящих из фазы Ag₃PbSb₃S₇ твердого раствора на основе кубического мпартирита и фазы, близкой по составу AgPbSbS₃, с увеличением в валовом составе количества PbS увеличивается и количество твердого раствора на основе кубического мнаргирита и фазы AgPbSbS₃. Фаза AgPbSbS₃ всегда находится в очень тесном пластинчатом срастании с фазой Ag₃PbSb₃S₇.

Из сплавов, отожженных при 290°С, интересными структурами обладают образцы с составом от 53 до 90 мол. % PbS. Образцы с составом от 53 до 60 мол. % PbS двухфазные, пред-

Образцы с составом от 53 до 60 мол. % PbS двухфазные, представлены фазой AgPbSbS₃ и галенптовым твердым раствором, содержащим около 3,5—4 мол. % AgSbS₂. Фаза AgPbSbS₃ выделяется как в виде пластниок, так и в виде ксепоморфных зерен. Галенитовый твердый раствор выделяется внутри этой фазы в виде мелкой вкраилениести в форме червячков и но граинцам зерен фазы AgPbSbS₃ в виде «круглых зереи, составляющих цепочки.



Рис. 15. Структура распада фазы Ag₃PbSb₃S₇ Ув. 1200 крат. Николи +.

Для образцов с составом 65 и 70 мол. % PbS, состоящих из тех же самых фаз, что и только что описанные, характерна еще более ярко выраженная эвтектоидная червячкообразная структура, причем размер выделений различен (рис. 14).

Начиная с состава 70 мол. % PbS количество галенитового твердого раствора превышает количество фазы AgPbSbS3, теперь галенит встречается уже не только в виде червячкообразных зерен, прорастающих фазу AgPbSbS3, по и в виде отдельных округлых зерен. Для сплавов с составами 70 и 75 мол.% PbS характерно присутствие небольшого количества третьей изотропной фазы. Это твердый раствор на основе кубического миаргирита. Определить его состав нам не удалось, поскольку выделения очень мелкие, обнаруживаются только с увеличениями в 800 и 1250 крат. О причинах трехфазности уже говорилось выше. С увеличением в валовом составе сплавов колцчества галенита структура эвтектоида уменышается и для сплава 90 мол. % PbS она становится точечной. Структура эвтектоида уменьшается с понижением температуры отжига. Для образцов состава 52-90 мол. % PbS, отожженных при 250°, она становится едва различимой даже при увеличении в 1200 раз.

Интересно отметить, что структура распада фазы Ag₃PbSb₃S₇ на моноклинный миаргирит и фазу AgPbSbS₃ всегда пластинчатая (рис. 15). Пластинки могут быть различных размеров.

Таким образом, оптическое изучение образцов системы AgSbS₂—PbS, отожженных при различных температурах, по-



Рис. 16. Фазован диаграмма пизкотемпературной части системы AgSbS2— PbS по результатам микроскопического изучения аншлифов образцов, отожженных при различных температурах.

Содержание фаз А - Е см. в табл. 7.

зволило установить, что при температуре выше 400°С существует непрерывный ряд твердых растворов от миаргирита до галенита, имеющих кубическую структуру. При температурах ниже 400°С выделяется пять фаз: твердый раствор на основе кубического миаргирита переменного состава, твердый раствор на основе галенита переменного состава, монокличный миаргирит, фаза Ag₃PbSb₃S₇, фаза, близкая по составу AgPbSb₅S₃.

Микроскопическое псследованпе показало, что в системе существует два различных типа эвтектоидных структур: пластипчатый эвтектоид, который образуют моноклиппый миаргирит с фазой Ag₃PbSb₃S₇ и фаза Ag₃PbSb₃S₇ с фазой AgPbSbS₃ и червячкообразный эктектопд фазы AgPbSbS₃ с твердым раствором на основе PbS, переходящий при попижении температуры в точечный.

И паконец, по оптическим даппым можно построить фазовую диаграмму (рис. 16) низкотемпературной части системы AgSbS₂—PbS.

§ 2. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассматривать результаты термического апализа образцов системы $AgSbS_2$ —PbS удобнее, разделив фазовую диаграмму на две части — выше 400° С и ниже 400° С. Пачнем с краткого описация термограмм образцов высокотемпературной части. В качестве исключения термограмму миаргирита сразу же опишем полностью.

Термический анализ миаргирита показал, что при нагревапии па кривой ПТА четко регистрируются два пика — пик при 375° С, отвечающий полиморфиому превращению моноклипного миаргирита в кубический, п пик при 493° С, фиксирующий температуру плавления. Температура затвердевания по кривой ПТА при охмаждении равна 495° С (см. прилож., фиг. 1).

На термограммах образцов, имеющих состав от 2 до 15 мол.% PbS, полученных выше 400°С (прилож., фиг. 2—7), фиксируются при нагревании два пика, которые отвечают началу и окончанию плавления. На кривой ПТА при охлаждении эти пики также отмечаются.

На кривых IITA образцов с составом 16—95 мол.% PbS, кроме пиков, отвечающих солидусу и ликвидусу, появляется еще один пик пиже температуры солидуса. Он очень близок к началу илавления для образцов состава 16—55 мол.% PbS. Для образцов, имеющих состав от 70 до 95 мол.% PbS, этот имк не только удален от начала плавления, по и пмсет двуглавую форму. По своей форме пик перед началом плавления в образцах с составом 16—29 мол.% PbS отличается от такого же ника в образцах состава 35—55 мол.% PbS. Подробнее на этом остановныся ниже. Итак, на кривых ПТА образцов с составом 16—29 мол.% PbS фиксируются три ника, соответствующих эффекту перед илавлением, началу и концу илавления (см. прилож., фиг. 8—18). Все три процесса очень близки по температуре и накладываются один на другой. Для термограмм образцов с составом от 16 до 21 и от 27 до 29 мол.% PbS (фиг 8—13 и 16—18) характереп довольно четкий ник перед илавлением, на термограммах образцов с составом 23 и 25 мол.% PbS он не такой четкий (фиг. 14—15). Это можно объяснить наибольшей близостью инка перед плавлением к началу плавления для образцов с составами 23 и 25 мол.% PbS.

Для термограмм образцов с составом 35-60 мол.% PbS характерно постененное возрастание величины шика перед плавлением (фиг. 20-30). Эффекты начала плавления и его конца для этих образцов отстоят от нервого ника дальше, чем в образцах с составом от 16 до 29 мол. % PbS, поэтому здесь эффект перед плавлением успевает развиться, и начало и конец инавления накладываются на его возврат. т. е. на процесс выравнивания скорости изменения температуры образца и эталона. В результате виден хороший эффект перед плавлением, в то время как из-за наложения разных по знаку величин (отрицательной скорости изменения разности температур, характерной для возврата — в данном случае эффекта перед плавлением, и положительной скорости изменения разности темнератур, характеризующей начало любого эндотермического эффекта — в дапном случае начала и конца плавления) величина эффекта уменьшается (фиг. 33). Следовательно, такая запись вовсе не говорит о том, что эффект плавления слабее, чем эффект перен плавлением.

Начиная с состава 70 мол. % PbS на всех образцах до 95 мол. % PbS эффект перед плавлением имеет двуглавую форму (фиг. 34—39). На термограмме образца состава 70 мол. % PbS (фиг. 34) заметен только слабенький перегиб кривой, на фиг. 35, 36 (75, 80 мол. % PbS) — это уже довольно ясный второй ник. На фиг. 37 (85 мол. % PbS) виден один пик с очень слабым перегибом, затем снова двуглавность ника становится нагляднее. Такое изменение формы ника питересно и свидетельствует в данном случае о сближении двух термических эффектов по температуре, о превращении их в один эффект для состава 85 мол. % PbS и затем вновь об их расхождении, т. е. фиксируются двухфазные области.

Таким образом, исходя из данных термического анализа (табл. 8), можно построить фазовую диаграмму высокотемиературной части системы AgSbS₂—PbS (рис. 17).

Прежде чем перейти к характеристике этой фазовой диаграммы, рассмотрим природу термических эффектов, предшествующих плавлению. По-видимому, это эффекты упорядочения твердых растворов. Эффекты упорядочения были нами по-

Coctab, мол.% PbS	OQI)азцы, ото;	кикенные пр	on 450°C	Обра из р от	азцы, закал расплава и ркига при 7	енные после 50°С
$ \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 4 \\ 6 \\ 8 \end{array} $			489 488 491 492	499 490 497 499 501			
10 15 16 17 18	÷.	478 481 483	494 494 497 500 502	504 505 504 508 510			
$ \begin{array}{r} 49 \\ 20 \\ 21 \\ 23 \\ 25 \end{array} $		483 489 489 494 499	503 505 500 506 509	540 518 519 524 532		X	
27 28 29 30 35		489 484 479 509	515 513 516 517 529	535 535 542 540 563			
40 45 47 48 49		511 523 527 530 53 -	535 547 548 565 560	591 635 646 650 652	520 533	- 535 549	595 637
50 51 52 53 54		539 539 544 539 531	561 562 570 574 576	671 679 682 685 697			
55 60 65 70	566	529 504 569 628	574 628 682 744	723 769 816 857		732	860
75 80 85 90 95 400	627 656 617 535	656 666 676 666 595	825 854 927 978 1046	912 951 994 1029 1082 1115		840 844 933	909 942 1009

Термические эффекты образцов (°C) ряда AgSbS2— PbS для температур выше 400°C

лучены для отожженных образцов, значит, в разупорядоченных образцах они должны отсутствовать. Термограммы образцов составов 70, 75, 80, 85 мол. % PbS, закаленных от температуры 750° С, т. е. заведомо выше кривой порядок—беспорядок,



Рис. 17. Фазовая диаграмма высокотсмпературной части системы AgSbS₂— PbS.

не содержали эффектов упорядочения (см. прилож., фиг. 42— 45). Сложнее картина для сплавов, температура плавления которых близка к температуре упорядочения. Близость этих температур не дает возможности выдержать образцы при температурах ниже плавления, но выше перехода порядок—беспорядок, и закалить их от этой температуры. Такая выдержка необходима для получения равновесного образца с заведомо разупорядоченной структурой.

Закаленные из расплава образцы могут оказаться неравновесными. Какие-то части их, кристаллизующиеся в первую очередь, будут обогащены тугоплавким компонентом — PbS, другие зоны — более легкоплавким по сравнению с составом образца компонентом — миаргиритом; на термограммах таких

неравновесных сплавов плавление начинается раньше, чем должпо начинаться для равновесного сплава. Это мы и наблюдаем для образцов составов 40-45 мол. % PbS (фиг. 40, 41), закаленных из расплава. На термограммах, кроме эффектов пачала п конца плавления, характерных для отожженных образцов составов 40 и 45 мол. % PbS, фиксируется еще один эффект при температуре ниже температуры начала плавления, но выше температуры перехода порядок — беспорядок. Этот эф-фект 520°С для образца 40 мол.% PbS соответствует плавле. нию состава 31 мол. % PbS, что свидетельствует о том, что образец кристаллизовался неравновесным — имел зоны составов 31 п 44 мол. % PbS согласно фазовой диаграмме, изображенной па рис. 17. То же можно сказать и об образце состава 45 мол. % PbS (фиг. 41). Некоторые его зоны оказались обогащенными AgSbS₂ и начали плавиться при 533° С. на 14° С раньше, чем температура плавления равновесного образца. Состав этих зон можно определить из фазовой диаграммы высокотемпературной части системы AgSbS2-PbS (см. рис. 17). Он равен 39 мол. % PbS, следовательно, обогащенные тугоплавким компонентом зопы неравновеспого образца, имеющего валовой состав 45 мол. % PbS, содержат 54 мол. % PbS.

Эффектов же перехода порядок — беспорядок нет. Это доказывает правильность предположения, что эффекты, отмеченные в субсолидусной части системы AgSbS₂—PbS для отожженных образцов, расположенные близко к плавлению, являются эффектами перехода порядок—беспорядок, и, следовательно, в системе AgSbS₂—PbS существует пепрерывный ряд твердых растворов, упорядочивающихся при составах Ag₃PbSb₃S₇, AgPbSbS₃ и Ag₃Pb₁₇Sb₃S₂₀.

Теперь верпемся к характеристике фазовой диаграммы системы AgSbS₂—PbS (см. рис. 17). В высокотемпературной части ее, т. е. при температурах выше 400°С, существует непрерывный ряд твердых растворов, для которых характерна диаграмма первого типа по Розебуму.

субсолидусной частп фазовой диаграммы B системы AgSbS2-PbS финсируются термические эффекты, относящиеся, по-видимому, к эффектам перехода порядок — беспорядок, по которым построено три кривых перехода порядок — беспорядок, выпуклых в сторону высоких температур. Для образцов, имеющих состав от 15 до 30 мол. % PbS и от 35 до 60 мол. % PbS, эти кривые имеют по одной встви с экстремальной точкой для образцов с составом 25 мол. % PbS для первой кривой и с составом 51,5 мол. % PbS для второй. Для третьей группы эффектов перехода порядок — беспорядок по данным термическо-го анализа построено две ветви, имеющие общую экстремальную точку для образца с составом 85 мол.% PbS, т. е. здесь фиксируются двухфазные области. Таким образом, для образцов с составом 65-95 мол. % PbS для температур выше верхней кривой нерехода порядок — беспорядок твердые растворы имеют разупорядоченную структуру, для температур между верхней и инжней кривыми находится двухфазная область с разупорядоченной и частично упорядоченной структурами. При температурах ниже нижней кривой твердые растворы имеют упорядоченную структуру. Одиночная ветвь кривых перехода порядок — беспорядок для образцов, имеющих состав от 15 до 30 мол.% PbS и от 35 до 60 мол.% PbS, по-видимому, объясияется очень узкой областью двухфазности, которую трудно уловить термическим анализом. Таким образом, термический анализ фиксирует три упорядоченных фазы: Ag₃PbSb₃S₇, AgPbSbS₃ п Ag₃Pb₁₇Sb₃S₂₀.

Что же можно ожидать в низкотемпературной части системы AgSbS₂—PbS, исходя из фазовой диаграммы высокотемпературной части, т. е. каков же физический смысл упорядочения твердых растворов?

С. Зигел (Siegel, 1951) характеризует упорядочение как регулярное, разупорядочение — как случайное расположение атомов в узлах кристаллической решетки.

Переход от порядка к беспорядку обусловлен только перераспределением атомов в решетке.

Упорядоченные фазы могут быть, по мпению А. Гинье (1962), зародышами при образовании фаз при низкой температуре, но могут быть п зародышами двухфазных областей, т. е. упорядочение с понижением температуры может привести как к выделению фаз, так и к распаду твердого раствора.

Рассмотрим результаты термического анализа для низкотемиературной части (инже 400°С) диаграммы AgSbS₂—PbS. На кривых ПТА для образцов системы AgSbS₂—PbS, отожженных при температурах ниже 400°С, фиксируется значительно большее количество термических эффектов, которые очень трудно разделить на группы, хотя в принцине это возможно.

Термограмма образца состава 2 мол.% PbS имеет три эффекта (см. прилож., фиг. 46). При 384°С ироисходит раснад кубического твердого раствора, содержащего 2 мол.% PbS, на моноклинный мнаргирит и кубический твердый раствор AgSbS₂—PbS, обогащенный галенитом. При 352°С происходит полиморфное превращение кубического твердого раствора AgSbS₂—PbS в твердый раствор на основе моноклинного мнаргирита. И третий эффект — при 220°С. Он очень маленький, и на его природе остановимся нозже.

Для термограммы образца, содержащего 4 мол.% PbS, кроме эффектов распада кубического твердого раствора валового состава при 364°С на моноклинный миаргирит и кубический твердый раствор AgSbS₂—PbS, обогащенный PbS и претерневающий последующее полиморфное превращение в твердый раствор на основе моноклинного миаргирита при 342°С, характерно появление еще двух эффектов. При 296°С происходит распад твердого раствора на основе моноклинного миаргирита, содержащего 4 мол. % PbS, на твердый же раствор па основе моноклинного миаргирита с меньшим содержанием PbS п фазу Ag₃PbSb₃S₇, которая, в свою очередь, при 277°C распадается на AgPbSbS₃ п твердый раствор па основе моноклинного миаргирита.

Термограмма образца, имеющего состав 6 мол.% PbS, кроме эффектов ири 367, 331, 321 п 274°С, природа которых та же, что и эффектов предыдущего образца, имеет температурный эффект при 116°С, природу которого выяснить пе удалось.

Этот эффект появляется п во многих других силавах, уменьшаясь с увеличением в составе образца количества галенита. Возможно. что AgSbS₂ так же, как п AgBiSe₂ (Wernick, 1960), пмеет промежуточную пезакаливаемую полиморфпую модификацию с температурой полиморфного перехода около 120°С.

Образцы составов 8, 10, 15 мол. % PbS (см. прилож.. фиг. 49—51) имеют термограммы, па которых фиксируются эффекты распада кубического твердого раствора на твердый раствор AgSbS₂—PbS, обогащенный галенитом (363, 358 и 342°C соответствению); эффекты (321, 320 и 318°C), соответствующие эвтектондному превращению твердого раствора на основе кубического мнаргирита в твердый раствор на основе моноклинного мнаргирита, содержащего максимальное количество (чуть больше 6 мол. %) PbS при 320°C и твердый раствор на основе фазы Ag₃PbSb₃S₇ с составом, доходящим до Ag₄PbSb₄S₉ при 320°C; эффекты распада фазы Ag₃PbSb₃S₇; эффекты распада фазы AgPbSbS₃ и эффект (121, 120, 121°C), природу которого выяснить не удалось.

Термограмма образца, содержащего 18 мол. % PbS, интересна тем, что эффект, соответствующий эвтектондному превращению при 319°С, не осложияется другими эффектами, т. е. это эвтектондный сплав. Кроме него фикспруются еще три эффекта при температурах 120, 220, 276°С, о природе которых уже говорилось (см. прилож., фиг. 52).

Образцы составов 19 и 20 мол. % PbS заэвтектоидные п, кроме температурных эффектов, характерных для предыдущего сплава, имеют эффект распада кубического твердого раствора AgSbS₂—PbS валового состава на фазу Ag₃PbSb₃S₇ и кубический твердый раствор AgSbS₂—PbS, обогащенный AgSbS₂ (фиг. 53, 54).

Следующая группа образцов, имеющих состав от 21 до 23 мол. % PbS, характеризуется термограммой с эффектами: распада фазы AgPbSbS₃; распада фазы Ag₃PbSb₃S₇ и одним очень большим эффектом с тремя перегибами кривой ПТА. Большая величина термического эффекта объясияется наложеинем трех процессов друг на друга. При пагревании происходит гомогепизация. Образцы, состоящие из твердого раствора на основе моноклинного миаргирита и фазы Ag₃PbSb₃S₇, превращаются в гомогенный твердый раствор на основе фазы Ag₃PbSb₃S₇, затем при дальнейшем нагревании этот твердый раствор распадается на фазу Ag₃PbSb₃S₇ и твердый раствор на оспове кубического миаргирита; с дальнейшим нагреванием происходит превращение смеси в кубический твердый раствор AgSbS₂—PbS состава, соответствующего валовому составу сплава (фиг. 55, 56).

Термограмма образца состава 25 мол. % PbS совершенно особенпая. Она характеризуется эффектом полиморфного превращепия при 352°С и эффектами при 272, 196 и 126°С, природа которых уже рассматривалась ранее (фиг. 57).

Затем выделяется группа образцов, имеющих состав от 26 до 48 мол. % PbS и характеризующихся одинаковыми термограммами, на которых фиксируется эффект распада кубического твердого раствора AgSbS₂—PbS на фазу Ag₃PbSb₃S₇ п кубический твердый раствор, обогащенный галепитом. Температура его уменьшается с увеличением в составе образца количества PbS; эффект эвтектоидного превращения обогащенного галенитом твердого раствора AgSbS₂—PbS в фазы Ag₃PbSb₃S₇ и AgPbSbS₃ при температуре около 300°С; эффект распада фазы Ag₃PbSb₃S₇ на твердый раствор на оспове моноклинного миаргирита и фазу AgPbSbS₃ при температуре 275° С; эффект распада фазы AgPbSbS₃ па твердые растворы па основе моноклинного миаргирита и галенита и эффект при 120°С. Интересно, что па этих термограммах хорошо прослеживается увеличение эффекта эвтектондного превращения с увеличением в составе образца количества PbS, т. е. с увеличением количества эвтектопла.

Образцы составов 50 и 51 мол. % PbS (фиг. 68, 69) имеют на термограммах эффекты: распада кубического твердого раствора AgSbS₂—PbS на фазу AgPbSbS₃ и кубический твердый раствор AgSbS₂—PbS, обогащенный миаргиритом; эвтектоидного иревращения кубического твердого раствора, обогащенного миаргиритом, в фазы Ag₃PbSb₃S₇ и AgPbSbS₃; распада фазы Ag₃PbSb₃S₇: распада фазы AgPbSbS₃; эффект при 120°C (фиг. 66, 67).

Образцы составов 52 и 53 мол. % PbS (фиг. 68, 69) имеют термические эффекты, соответствующие: распаду кубического твердого раствора AgSbS₂—PbS валового состава на кубический твердый раствор AgSbS₂—PbS, обогащенный галенитом, и фазу AgPbSbS₃; эвтектоидному превращению при 293° С получившегося кубического твердого раствора AgSbS₂—PbS в фазу AgPbSbS₃ и твердый раствор на основе галенита переменного состава; распаду фазы AgPbSbS₃ на твердый раствор галенита в моноклинном миаргирите и твердый раствор моноклиппого миаргирита в галените, а также эффект около 120°С. Образцы составов от 54 до 95 мол. % PbS характеризуются почти одинаковыми термограммами, на которых фикспруется эффект распада кубического раствора $AgSbS_2$ —PbS па кубический твердый раствор $AgSbS_2$ —PbS, обогащенный миаргиритом, и кубический твердый раствор $AgSbS_2$ —PbS, обогащенный галенитом, а также эффекты эвтектоидного превращения при 293°С и распада фазы $AgPbSbS_3$, достаточно полпо описанные выше (фиг. 70—79).

Таким образом, по дапным термического апализа (табл. 9) можио построить фазовую диаграмму низкотемпературной части системы AgSbS₂—PbS (рис. 18).

В низкотемпературной части системы AgSbS₂—PbS установлено два самостоятельных соединения. Одно из пих — Ag₃PbSb₃S₇ — устойчиво в интервале температур 275—352°С. Выше 352°С описываемос соединение переходит в кубичсский твердый раствор AgSbS₂—PbS.

Ниже 275°С соединение $Ag_3PbSb_3S_7$ распадается на твердый раствор PbS в моноклинном миаргирите (3 мол.% PbS при 275°С) и другое промежуточное соединение, близкос по составу $AgPbSbS_3$ (51,5 мол.% PbS).

Второе соединение близко по составу AgPbSbS₃ (51.5 мол.%' PbS) и устойчиво в интервале температур 220—325°С. При



Рис. 18. Фазовая диаграмма визкотемпературной части системы AgSbS₂— PbS.

Таблица 9

Coctab, MOIL % PbS			r	Гермиче	еские эф	фекты,	С		
0 2 4 6 8	146 120	220 220	277 274 274	296			324 321	352 342 334	375 384 364 367 363
10 15 18 19	$ \begin{array}{r} 120 \\ 120 \\ 120 \\ 123 \end{array} $	220 220 208	260 272 276 277				$320 \\ 318 \\ 319 \\ 321$		358 342 334
20 24 22 23 25 26	126	196 227 220 205 220	276 276 271 272 272 272 273	302		315 309 305	319	331 335	339 344 344 350 352 352
$27 \\ 28 \\ 29 \\ 30 \\ 35$	125 130 120	220 208 220 220 220 220	267 272 269 265 276	304 304 302 306 304					347 342 338 337 332
$40 \\ 45 \\ 47 \\ 48 \\ 50$	125 ^{**} 120	220 245 493 219 217	279 268 270 271 271	301 301 295 300 300					$ \begin{array}{r} 333 \\ 322 \\ 316 \\ 315 \\ 320 \end{array} $
$51 \\ 52 \\ 53 \\ 54 \\ 55$	115 120 123 125 159	225 243 225 220 220	271 276	299	293 295 295 291				$326 \\ 326 \\ 315 \\ 320 \\ 336$
60 65 70 75 80		220 220 220 220 219			296 292 290 295 292				353 385 395 395 397
85 90 95 100		229 228 214			289 290 295				- 397 360 310

Термические эффекты образцов системы AgSbS2-PbS для температур ниже 400°С

325°С оно переходит в кубический твердый раствор $AgSbS_2$ — PbS). При 220°С это соединение раснадается на твердый раствор PbS в моноклинном мнаргирите (1,5 мол.% PbS) и твердый раствор $AgSbS_2$ в PbS (1 мол.% $AgSbS_2$).

По данным термического апализа в низкотемпературной части системы AgSbS₂—PbS установлено три нопвариантных

горизонтали, отвечающие трем трехфазным реакциям эвтектоидпого типа. Первая соответствует эвтектоидному превращению при 320°С кубического твердого раствора AgSbS₂-PbS, содержащего 18 мол. % PbS, в твердый раствор па основе моноклинного миаргирита, содержащего при 320°С 6,5 мол. % PbS, и твердый раствор на основе фазы Ag₃PbSb₃S₇, доходящий при 320°С до состава Ag₄PbSb₄S₉. Вторая нонвариантная горизонталь отвечает реакции эвтектондного превращения при 300°С твердого раствора AgSbS₂—PbS, содержащего кубического 49 мол. % PbS, в фазы Ag3PbSb3S7 и AgPbSbS3. И третья нопвариантпая горизонталь соответствует реакции эвтектоидного превращения при 293°С кубического твердого раствора AgSbS₂-PbS, содержащего 53,5 мол. % PbS, в фазу AgPbSbS₃ и твердый раствор на основе PbS, содержащий при этой температуре 4 мол. % AgSbS₂.

Кроме того, в низкотемпературпой части системы $AgSbS_2$ — PbS для образцов, имеющих составы от 53,5 до 95 мол. % PbS, между температурами 293 и 400°С отмечается область сосуществования двух несмешивающихся твердых растворов па основе кубического миаргирита п галенита, состав которых в зависимости от температуры меняется по кривой E_3K для первого и по кривой KA для второго (см. рис. 18).

Упорядоченные твердые растворы с составами 25 и 51,5 мол. % PbS, выделенные в высокотемпературной части системы AgSbS₂—PbS, являются зародышами новых фаз — Ag₃PbSb₃S₇ и AgPbSbS₃, возникающих при более низких температурах.

Результаты термического анализа подтвердили правильность фазовой диаграммы системы AgSbS₂—PbS для температур ниже 400°С, построенной по данным микроскопического исследования образцов, отожженных при различных температурах (см. рис. 16) и позволили уточнить ее на основе определения температур понвариантных горизопталей, разложения фаз Ag₃PbSb₃S₇ и AgPbSbS₃, полиморфных превращений п границ двухфазных областей (см. рис. 18).

§ 3. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ AgSbS₂ — PbS

Все образцы, отожжепные при температуре 480°С, оказались кубическими, обладающими структурой типа PbS. Никаких линий, не характерных для этого структурного типа, на дебаеграммах не наблюдалось, поэтому приводить дебаеграммы всех образцов не имеет смысла. Дебаеграммы же кубического миаргирита и галенита, полученных пиросинтезом, даны в табл. 10. Для образцов, отожженных при 480°С, были подсчитаны параметры ячейки (табл. 11). Оказалось, что зависимость параметра ячейки от состава не прямо пропорциональная, как ожидалось согласно закону Вегарда. Наблюдаются отклонения от него, появляющиеся на графике в виде горизонтальных площадок (рис. 19), т. е. оказывается, что образцы разного состава могут иметь равные или почти равные параметры ячейки.

Для выяснения причин появления горизонтальных площадок на графике зависимости нараметра ячейки от состава были определены нараметры ячейки образцов, имеющих состав от 40 до 95 мол. % PbS, закаленных из расилава, и образцов с составом от 50 до 70 мол. % PbS, отожженных при 550 и 650°C в течение 2 педель (рис. 20, 21):

Состав,

мол. % PbS 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 a, Å 5,765 5,77 5,81 5,83 5,85 5,86 5,88 5,89 5,91 5,92 5,93

Дебаеграммы образцов, закаленных из расплава, по своему качеству были значительно хуже дебаеграмм образцов отожженных, поэтому параметры ячеек для них определены с меньшей точностью. К сожалению, удалось посчитать параметры ячеек для закаленных образцов, имеющих состав только от 40 до 95 мол.% PbS. Дебаеграммы закаленных из расплава образцов, имеющих состав от мнаргирита до 35 мол.% PbS, были совершенно неудовлетворительными. По-видимому, это можно объяснить значительно более быстрой раскристаллизацией образцов с большим содержанием PbS и склопностью к стеклообразованию мнаргирита.

В системе AgSbS₂—PbS для образцов, закаленных из расилава, т. е. образцов с заведемо разунорядоченной структурой, наблюдается положительное отклонение от закона Вегарда, причем это отклонение плавное, никаких горизонтальных илои(адок нет (см. рис. 20). Уже в образцах, отожженных выше температуры перехода порядок — беспорядок (рис. 2, 2), намечается одна такая ступенька, хотя параметры ячеек этих образцов больше параметров ячеек образцов. отожженных при 480°С.

Такую зависимость параметра ячейки от условий синтеза образца можно объяснить, вероятно, степенью упорядочения. Образцы, закаленные при разных температурах выше температуры упорядочения, дают различные кривые зависимости параметра от состава, потому что степень упорядочения у них различна. С понижением температуры степень упорядочения увеличивается, химические соединения выявляются более четко и, следовательно, отклопение от закона Вегарда имеет моую величину. Наглядно это видно на рис. 21. Отсюла можно сделать вывод, что горизонтальные площадки на кривой зависимости нараметров ячейки от состава для образцов. отожжейных ири 480°С, указывают на упорядочение твердых растворов.

Таблица 10

	PDS		Ag	SbS_2		PDS		Ag	SbS2		PbS		Ag	gSbS₂
. 1	d/n	Hkl	1	d/n	I	d/n	IInt	I	d/n	Ι	d/n	Hkl	Ι	d/n
9	3,40		8	3,21	4	1,482	400	•) •)	1,404	2	1,049	440	1	0,995
9	2,99 2,09 4,795	220	8	2,88	9 9	1,326	420	7	1,256	4	0,989	531	2	0,950
2	1,709	222	4	1,617	5	1,141	541 333	3	1,084	2	0,935	600	2	0,937

Дебаеграммы образцов кубического мнаргирпта – AgSbS2 и аленита, подученных пироспитезом

Ταбанца 11

Изменение нарамстра лчейки образнов системы AgSbS₂— PbS, отоженных ири 480°C, в зависимости от состава

Cocraв, мол. " PhS	ά, Λ	Cocran, Mo.I.	a, A	Cocran. Mon % PhS a, y	Cocran Me.t.	$a, \stackrel{\circ}{\Lambda}$
0 4 4 8 40 15 20 21	5,647 5,656 5,666 5,668 5,678 5,686 5,703	22 23 25 27 29 20 35	5,712 5,717 5,714 5,723 5,718 5,718 5,719 5,740	$\begin{array}{c cccc} 40 & 5,755 \\ 45 & 5,759 \\ 50 & 5,764 \\ 55 & 5,765 \\ 60 & 5,799 \\ 65 & 5,801 \\ 70 & 5,807 \end{array}$	75 80 85 90 95 98 100	$\begin{array}{c} 5,898\\ 5,895\\ 5,899\\ 5,902\\ 5,902\\ 5,921\\ 5,932\\ 5,947\end{array}$

Т	a	ΰ	1.	11	Ц	a	12
---	---	---	----	----	---	---	----

Изменение пе, сметра ячейки с бразцов системы AgSbS2—PbS, отожженных ири т. мператур х 550 650°С, в зависимости от состав.

Т этжига, °С		550						650
Coctaв, мол. % PbS	50	51	59	55	60	70	65	70
a, A	5,774	5,772	5,774	5,77	8 5,814	5,851	5,834	5,848



Рис. 19. Зависимость параметров ячейки образцов системы AgSbS₂— PbS, отожженных при температуре 480° С, от состава.





Рис. 20 Зависимость параметров ячейки образцов системы AgSbS₂— PbS, закаленных из расплава.



Примеров отклонения параметров ячейки твердых растворов от закона Вегарда известно в литературе очень много, это явление было предметом многих исследований. Остановимся па последнем таком исследования Г. Е. фон Штейнвера (Steinwehr, 1967). В этой работе автор также говорит о том, что отклонения параметров ячейки твердых растворов от закона Ве-Гарда возникают в том случае, если есть возможность упорядочения. Штейнвер считаст, что отклонения от закона Вегарда могут быть уже тогда, когда сверхструктуры еще нет, т. е. когда еще нет полного упорядочения. По-видимому, с такими же не вполне упорядоченными твердыми растворами и связаны отклонения параметров от закона Вегарда в ряду AgSbS2-PbS. Эти отклонения обусловлены следующими причинами: положительной — геометрическим эффектом раздвижения решетки при внедрении примеси; отрицательной — химической связью. Там, где отрицательные отклонения наибольшие, возникают химические соединнения (т. е. там сила химической связи максимальна).

Таким образом, согласно Штейнверу, в системе $AgSbS_2$ — PbS следует ожидать соединения там, где отрицательные отклонения от закона Вегарда самые большие, т. е. где сила химической связи больше всего. Вернемся к рис. 19, изображающему зависимость параметра ячейки от состава образцов, отожженных при 480°С. Первая почти горизонтальная площад-

ка соединяет образцы с составами от 22 до 30 мол.% PbS. включающие в себя соединение Ag3PbSb3S7. Вторая площадка начинается с образца 40 мол. % PbS и доходит до состава 55 мол. % PbS, включая соединение AgPbSbS₃. Третья почти горизоптальная площадка начинается от 60 мол. % п достигает 70 мол. % PbS, четвертая — от 75 до 90 мол. % PbS. Таким образом, кривая зависимости нараметра ячейки от состава для образцов, отожженных при 480°С, подтверждает наличие vnoрядочения среди пепрерывной серии твердых растворов для составов Ag₃PbSb₃S₇, AgPbSbS₃ и 85 мол.% PbS, т. е. диаграмму состояния, представленную на рис. 17. Действительно, имея упорядоченные твердые растворы, т. е. образцы одинаковой структуры и близких параметров, для образцов с близким составом получаем рентгенограммы механических смесей упорядоченных твердых растворов разного состава, не отличающпеся от рентгенограмм твердых растворов. Первая ступенька фикспрует упорядоченный твердый раствор состава Ag₃PbSb₃S₇, продолжаясь в область смеси с неунорядоченным твердым раствором AgSbS₂-PbS (см. рис. 17 и 19). Но поскольку количество последнего возрастает, а параметр его больше, чем параметр упорядоченного твердого раствора состава Ag₃PbSb₃S₇, ступенька пе совсем горизонтальна.

Вторая ступенька фиксирует упорядоченную фазу состава AgPbSbS₃. Третья отвечает смеси AgPbSbS₃ и неупорядоченного твердого раствора AgSbS₂—PbS. Четвертая соответствует упорядоченному твердому раствору AgSbS₂—PbS, имеющему состав 85 мол.% PbS.

Таким образом, результаты рептгепографического исследования подтверждают фазовую диаграмму, представленную на рис. 17.

Как уже отмечалось, рептгенографические исследования проводились не только с целью определения зависимости параметра ячейки от состава, по и для решения обратной задачи, а имению: определения состава твердого раствора по его параметру ячейки. С необходимостью решения такой задачи пришлось столкнуться, исследуя инзкотемпературпую часть системы AgSbS₂—PbS. В этом случае определялся нараметр твердого раствора на основе кубического мнаргирита и галенита, паходящихся в ассоциации с другой какой-либо фазой. По параметру определялся состав твердого раствора, находящегося в равновесии с этой фазой, и на его основе строилась граница двухфазной области при соответствующей температуре. Результаты приведены в табл. 13.

Сиптетические фазы днагностировались рентгенографически. Дебаеграмма моноклинного миаргирита приведена в табл. 14. Межилоскостные расстояния синтетического AgSbS₂ и природного хорошо совпадают.

Сравпение дебаеграммы фазы Ag₃PbSb₃S₇ с дебаеграммами

Таблица 13

Валовой сос- тав образца, мол. % PbS	Т отжига, °С	Параметр ячейки а. А	Состав твердого раствора, мол.% PbS
$\begin{array}{c} 4\\ 6\\ 8\\ 30\\ 10\\ 60\\ 75\\ 75\end{array}$	375 350 360 350 335 290 400 360	5,666 5,670 5,668 5,715 5,683 5,922 5,830 • 5,790	$7-8 \\ 11 \\ 10 \\ 28 \\ 17 \\ 96 \\ 72 \\ 59$

Результаты определения состава твердых растворов на основе кубического AgSbS₂ и PbS по параметру ячейки

овихнита, фрейсслебенита, диафорита показало, что все опи сильно отличаются от дебаеграммы фазы Ag₃PbSb₃S₇. Первые четыре линии фазы Ag₃PbSb₃S₇ характерны для дебаеграммы овихнита, остальные совершенно отличны от нее. Дебаеграмма соединения Ag₃PbSb₃S₇ (табл. 15) характеризуется следующи-

Таблица 14

Hckyc AgS	ственный bS₂	АgSbS В. И. М (193	2, ПО ИХСЕВУ (7)	Искусственный AgSbS ₂		АgSb В. И. (19	S₂, по Михееву 57)
I	d/n	Ι	d/n	I	d/n	Ι	d/n
8 4 4 10 10	3,41 3,16 3,08 2,873 2,733	9 6 6 10 8	3,42 3,16 3,08 2,88 2,74	1 2 4 3 3	1,444 1,421 1,373 1,357 1,338	2 4 2 3 2	1,425 1,415 1,372 1,330 1,301
1 1	2,634 2,188	44	$2,64 \\ 2,20$	$\frac{2}{2}$	$1,285 \\ 1,268$	2	1,285
8 8 4	2,010 1,965 1.909	7 7 6	2,01 1,965 1,910	4 3 1	$1,254 \\ 1,231 \\ 1,223$	4 4	1,250 1,228
1 3	1,867 1,808	7	1,800	1 1	1,201 1,183		
0 2 2 0	1,789 1,714 1,686	$\frac{4}{6}$	1,715 1,682	$\frac{1}{2}{3}$	1,165 1,144 1,130	$\frac{2}{2}$	1,145 1,130 1,105
2 2 3 3 2 2	1,654 1,631 1,590 1,550 1,493	4 4 4	1,625 1,588 1,550	4 1 1 3 3	1,109 1,098 1,088 1,079 1,066	2	1,065

Дебасграмма моноклииного мнаргирита (Со-излучение, фильтр Fe)

№ 11/11	Ι	d/n	№ п/п	Ι	₫/n
	10 5 9 3 2	3,25 2,90 2,80 2,75 2,59	24 25 26 27 28	$\frac{2}{2}$ 1 1 4	$\begin{array}{r} 1,334 \\ 1,307 \\ 1,279 \\ 1,267 \\ 1,249 \end{array}$
6 7 8 9 10	1 2 8 7	2,45 2,20 2,07 2,01 1,966	29 30 31 32 33	$ \frac{1}{2} 3 1 $	1,220 1,194 1,471 1,452 1,137
11 12 13 14 15	1 2 1 6 6	1,891 1,817 1,770 1,740 1,689	34 35 36 37 38	3 1 4 3 1	$\begin{array}{c} 1,41\ 7\\ 1,104\\ 1,090\\ 1,080\\ 1,068\end{array}$
16 17 18 19 20	3 6 1 1 1	1,671 1,628 1,597 1,551 1,503	39 40 41 42 43	1 1 1 2 2	1,057 1,042 0,987 0,978 0,958
$ \begin{array}{c c} 21 \\ 22 \\ 23 \end{array} $	1 2 1	1,449 1,402 1.371	44 45	1 1	0,951 0,936

Дебаеграмма соединения Ag₃PbSb₃S₇

ми наиболее сильными линиями, которые могут использоваться в качестве диагностических: 3,25 (10); 2,90 (5); 2,80 (9); 2,01 (8); 1,966 (7); 1,740 (6); 1,689 (6); 1,307 (5).

Рептгенограмма соединения, близкого по составу AgPbSbS₃, сходна с рептгенограммой природного фрейеслебенита — AgPbSbS₃ (табл. 16).

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа позволили идентифицировать фазы, проверить границы твердых растворов при различных температурах, определить параметры твердых растворов серии AgSbS₂—PbS.

§ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ, МИКРОТВЕРДОСТИ, ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ОБРАЗЦОВ РЯДА AgSbS₂ — PbS

Измерение плотности, микротвердости и отражательной способности образцов проводилось только для кубических твердых растворов AgSbS₂—PbS. Оказалось, что изменение плотности с изменением состава (табл. 17) нелинейно (рис. 22). Наблюдаются небольшие перегибы кривой в области составов 20, 25,

Фаза	Фаза, близкая по составу AgPbSbS ₃		AgPbSbS ₃		(7)		
пол пирос	ученная синтезом	полученна Зомме	ая методом ерлада	Диафори Thompso	r (Berry, on, 1962)	Фреиес. (Berry, Т 196	hompson, 2)
Ι	d/n	I	d/n	I	d/n	Ι	d/n
2	4,42	1	4,36 4,16	1/4 1/4	5,64 4,48		
1	3,85	2	4,06 3,66	1/4	3,97	1/2 8	$3,75 \\ 3,48$
1 10 1	3,39 3,24 3,14	1 10 1	3,333 3,24 3,17 2,96	1 10	3,32 3,29	3 2	3,25 3,15
5 1	$2,94 \\ 2,85$	5	2,92 2,84	3	2,95	7	2,98
10 1 1	2,82 2,81 2,60	9	2,78 2,52 2,37	8	2,81	10 1/2 1	2,83 2,79 2,52 2,48
$\frac{2}{2}$	2,28 2.21	1	2,30	1	2,24	1	2,25
1 3 1	2,16 2,08 2,05 2,04	1	2,07	1	2,08	$\frac{2}{4}$	2,15 2,08
1 8 1	2,04 2,02 1,994	734	2,02 2,001	5 1	2,03 1,998	3	2,01
1 1	1,904 1,834	1 1 1	1,902 1,880 1,822	1	1,838	1	1,888
551	1,779 1,754 1,733	1 3	$1,785 \\ 1,749$	1 3	1,791 1,759	5 1 3	1,784 1,768 1,728
5 2 4	1,705 1,697 1,689	4	1,700	3	1,704		,
1	1,668	3	1,655	2	1,653	2	1,664

Сравнение дебаеграмм соединения, близкого по

30 мол. % PbS, что соответствует первой ступеньке на графике изменения параметра ячейки от состава. Для составов 40, 45, 50 мол. % PbS наблюдается еще один перегиб кривой зависямости плотности от состава. Этот перегиб соответствует второй ступеньке на графике параметр ячейки — состав (см. рис. 19).

Следовательно, на кривой изменения плотности от состава фиксируются только упорядоченные твердые растворы, имеющие составы Ag₃PbSb₃S₇ и AgPbSbS₃, т. е. именно те, которые являются зародышами соединений, выделяющихся при более

составу к	AgPbSbS ₃ ,	фрейеслебенита	н	диафорита
-----------	------------------------	----------------	---	-----------

Фаза, б.	лизкая по	составу Ад	gPbSbS ₃				
полученн Синт	ная пир- гезом	получени. Зомме	ая методом рлада	Диафо Thom	орит (Berry, psom, 1962)	Фрейе (Berry, 19	слебенит Thompson, 62)
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
$\frac{2}{1}$	1,642	3	1,639			1	1,642
1	1,611 1,575	1	1,535	1/2	1,575	1	1,616
1	1,547					1	1,000
1 1 1	1,507 1,478 1,454	1 1	$1,464 \\ 1,453$	1/2 1	$1,514 \\ 1,467$	1/2 1	1,510 1,480
$\frac{1}{2}$	1,442 1,421 1,409	2	1,408	3	1,408	2	1,413
2	1,357	1	1,361	1/2	1,358	1	1,366
3	1,325	1	1,312	3	1,324	$\frac{1/2}{2}$	1,344 1,331
$\frac{\frac{1}{2}}{1}$	1,303	1	1,299	1	1,302	1/2	1,293
$\frac{2}{1}$	1,270 1,253	1 1	$1,267 \\ 1,251$	$\frac{1}{2}$	1,269	1	1,258
$\frac{2}{1}$	1,240 1,224					2	1,221
3 • 1 9	1,208					1	1,200
	1,185 1,174 1,177 1,139 1,092 1,084 1,049	2 2 1	1,150 1,126 1,081	1 1/2 1/2 1/2 1	1,166 1,154 1,133 1,106 1,086	2	1,142
$\begin{array}{c}1\\1\\2\\2\end{array}$	1,031 1,018 1,002 0,960	1	1,007 0,958	1/2 1/2 1/2	1,034 1,018 0,063	1 1/2	$1.008 \\ 0,964$

низких температурах. По-видимому, это не случайность. Вероятно, в образцах этих составов при упорядочении происходят более глубокие структурные пзменения, которые приводят даже к отклонению зависимости плотности состава от липейного закона.

Нелипейный характер выявляется и для зависимости микротвердости от состава (табл. 18, рис. 23).

Наблюдающиеся экспериментальные значения микротвердости можно объяснить, исходя из диаграммы высокотемпера-

Таблица 17

Результаты измерения плотности кубических твердых растворов системы AgSbS₂— PbS

				_			_	_		
Состав, мол. % PbS	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Плотность, г/см ³	5,27	5,55	5,58	5,69	5,73	5,79	5,88	5,99	6,08	6,14
Состав, мол.% - РbS	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
Плотность, г/см ³	6,30	6,36	6,50	6,61	6,74	6,99	7,12	7,09	7,39	7,62

турной части системы, рассмотрев предварительно характер изменения твердости в пеупорядоченных и упорядоченных твер-



Рис. 22. Зависимость плотности образцов системы AgSbS₂— PbS от состава.



дых растворах, а также при образовапип соединений. Все эти вопросы подробно рассматриваются в металловедении. «При образовании твердых растворов повышаются все свойства. xaрактеризующие сопротивление пластической деформации (твердость, временное сопротивление разрыву и т. д.,)» (Штейнберг, 1961, с. 562). Это положение далее объясняется тем, что присутствие растворенных примесей искажает кристаллическую решетку, в результате чего создаются препятствия для свободного движения дислокаций, поскольку примеси обычно копцентрируются вокруг дислокации, обволакивая ее и как бы «заякоривая», умепьшают подвижность дислокации, что ведет повышению сопротивления к пластической деформации, а следовательно. и твердости. Но все это касается неупорядоченных твердых растворов. Переход от неупорядоченногок упорядочепному расположению атомов сопровождается, как правило, по-

Рис. 23. Зависимость микротвердости образцов ряда AgSbS₂— PbS от состава.

Результаты измерения микротвердости (H) кубических твердых растворов системы AgSbS2— PbS

Coctab, Mol.% PbS H KF/MM ²	0 204	10 210	20) 211	25 213	30 218	35 222	40 207	50 200	60 212
Состав, мол.% PbS H, кг/мм ²	-65 201	70 201	75 194	80 197	85 155	90 148	95 130	100 81	

вышением твердости. Свойства химических соединений определяются особенностями их внутрепнего строения, характером связи между атомами. На диаграммах состав — свойство химические соединения отличаются сингулярными точками.

Твердость сплавов двухфазных областей изменяется, согласно правилу аддитивности, от величины твердости одного компонепта до величины твердости другого компонента. Практически все значительно сложнее, поскольку твердость зависит не только от состава, но и от структуры сплава, от количества дислокаций. Например, твердость реальных кристаллов по сравненню с теоретической всегда занижена, что связалю с наличием дефектов строения, с тем, что перенапряжения вокруг этих дефектов «приводят к местному преодолению атомных связей, вследствие чего пачинается разрушение» (Штейпберг, 1961, с. 543). Если таких дефектов не очень много, то возникшему напряжению сопротивляется небольшое количество атомов, поэтому прочность кристаллов снижается. Если таких дефектов много и они примерно одипаково распределены, то прочность новышается. «Чем больше в кристалле очагов перепапряжений, тем выше среднее напряжение, при котором начипается заметная пластическая деформация. Наиболее прочпым должен быть кристалл, содержащий большое количество мелких одинаковых пеоднородностей строения» (там же, с. 544).

Этот вывод подтверждается при изучении реальных сплавов. Оказывается, наибольшей твердостью обладают не чистые металлы и не твердые растворы, а сплавы с гетерофазной мелкодисперсной структурой.

Таким образом, повышение твердости следует ожидать для двухфазных областей п твердых растворов. Твердость одпофазных силавов инже.

Сопоставим график зависимости микротвердости от состава (см. рпс. 23) с высокотемиературпой частью фазовой диаграммы системы AgSbS₂—PbS (см. рис. 17).

Для промежуточных образцов твердость выше, чем для крайних членов системы — миаргирита и галенита, т. е. общий вид кривой зависимости микротвердости от состава такой, какой обычно наблюдается для непрерывного ряда твердых растворов. Но эта кривая не плавная, как следовало ожидать для непрерывного ряда твердых растворов. На ней фиксируются три экстремальных точки. Отклонение микротвердости от плавной кривой обусловлено появлением упорядоченных фаз, зафиксированных в субсолидусной части фазовой диаграммы системы (см. рис. 17). От миаргирита до образца с составом 35 мол. % PbS наблюдается плавное повышение твердости, что легко объясняется образованием твердого раствора на основе миаргирита, затем для состава 50 мол. % PbS микротвердость падает. По-видимому, это связано со свойствами упорядоченной фазы AgPbSbS₃.

Следующий участок графика зависимости микротвердости от состава 50—85 мол. % PbS можно рассматривать как твердые растворы, крайними членами которых являются упорядоченные твердые растворы с составами AgPbSbS₃ п AgPb₁₇Sb₃S₂₀. Микротвердость крайних членов ниже, чем микротвердость промежуточных образцов.

Но эти образцы являются промежуточными членами твердых растворов AgSbS₂—PbS, поэтому для них отмечается плавное уменьшение микротвердости с приближением состава образца к галениту, для которого характерна меньшая твердость. Последний участок на графике изменения твердости с составом от 85 мол.% галенита до чистого галенита можно объяснить увеличением твердости для твердого раствора на основе галенита.

Таблица 19

Состав об- разца, мол %		Отражательная способность (%) для различных светофильтров с длинами волн, А									
PbS	437	465	487	522	551	59 4	621	658	699		
	00	0.0	1	*	3.7	97	99				
0	30	33	33	30	34	34	33	33	32		
10	31	34	34	30	-30	30	34	34	32		
20	30	32	33	34	34	34	33	33	33		
25	31	34	35	35	34	50	.34	- 33	- 33		
30	30	33	33	34	36	35	34	33	33		
35	31	32	35	35	35	35	34	34	34		
40	31	34	36	36	35	36	35	34	33		
50	32	35	35	36	36	36	35	34	34		
60	32	35	36	37	37	36	36	36	36		
65	33	37	38	37	36	38	37	36	36		
70	34	36	38	39	37	36	37	36	37		
75	35	38	39	39	39	36	-36	38	38		
80	36	38	40	40	39	38	38	38	37		
85	38	40	41	41	41	4()	39	39	39		
90	36	40	41	41	40	40	37	35	39		
95	38	40	41	42	41	41	40	4()	40		

Значения отражательной способности для образцов системы AgSbS2-PbS, отожженных при температуре 480°С



Рис. 24. Зависимость отражательной способности образцов ряда AgSbS₂— PbS от состава.

Измерение отражательной способности образцов ряда AgSbS₂—PbS, отожженных при 480°C, показало плавное ее изменение (табл. 19, рис. 24), что указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов от мнаргирита до галенита.

§ 5. СИНТЕЗ МЕТОДОМ ЗОММЕРЛАДА

Методом Зоммерлада удалось синтезировать моноклинный миаргирит по реакции ЗАgCl+2Sb₂S₃ → 3AgSbS₂+SbCl₃.

Синтез проводился при температуре 250°С. Время синтеза в разных опытах составляло от 5 до 60 ч. По измепению веса реактора определялось количество прореагировавшего продукта. Из рис. 25 видно, что даже 60 ч педостаточно, чтобы реакция закончилась. За 60 ч реакция проходит на 90% и затем идет очень медленно, по-видимому, из-за рубашки миаргирита вокруг небольших зерен антимонита, которые оказываются изолироваными и, таким образом, не вступают в реакцию. Миаргирит, полученный этим путем, аналогичен по свойствам моноклинному миаргириту, полученному пиросинтезом. Его рентгенограмма приведена в табл. 20.



Рис. 25. Скорость реакции образования миаргирита по методу Х. Зоммерлада.

Методом Зоммерлада была получена фаза Ag₃PbSb₃S₇ по реакции 9AgCl+3PbCl₂+ $3Ag_3PbSb_3S_7 +$ $7Sb_2S_3$ \rightarrow 5SbCl₃, которая шла очень медленно (даже после 720 ч выдержки при 290°С peakция образования этой фазы только начиналась). В аншлифе. кроме небольшого количества (~10%) фазы Ag₃PbSb₃S₇, было много моноклипного мнаргирита. Это говорит о том, что реакция идет с образованием сначала мпаргирита, а уже затем фазы Ag₃PbSb₃S₇. Только пос-

ле использования мнаргирита в качестве одного из реагирующих веществ удалось полностью провести реакцию и получить однородную фазу Ag₃PbSb₃S₇ по уравнению 9AgSbS₂+ +3PbCl₂+Sb₂S₃ → 3Ag₃PbSb₃S₇+2SbCl₃. Соединение, полученное по методу Зоммерлада, по онтическим свойствам и реакции с травителями аналогично этому же соединению, полученному инросинтезом. Они вмеют и одинаковые дебаеграммы (табл, 21).

В одном из опытов по получению фазы $Ag_3PbSb_3S_7$ температура была поднята до 450° . В результате получился совершенно однородный кубический образец с нараметром ячейки a=5.71 Å, т. е. образец, соответствующий кубическому твердому раствору, существующе му в системе $AgSbS_2$ —PbS при температуре выше 400°C и имеющему состав 25 мол.% PbS.

По методу Зоммерлада была синтезпрована и фаза, близкая но составу AgPbSbS₃. Синтез этой фазы проводился при тем-Таблица 20

№ п/п	Ī	d m	№ п/п	Ι	d/n	№ п/п	Ι	d it	$N_2 = \pi^{\dagger} \pi$	Ĩ	d'n
$ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 40 \\ 40 \\ 40 \\ 40 \\ 40 \\ 40 \\ 40 \\ $	$10 + 6 \\ 10 + 4 \\ 10 + 4 \\ 4 + 7 \\ 7 \\ 6 \\ 10 + 4 \\ 7 \\ 7 \\ 6 \\ 10 + 4 \\ 7 \\ 7 \\ 6 \\ 10 + 4$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{c} 11\\ 12\\ 13\\ 14\\ 15\\ 16\\ 17\\ 18\\ 19\\ 20\\ \end{array} $	0100 0100	$\begin{array}{c} 1.850\\ 1.796\\ 1.757\\ 1.713\\ 1.680\\ 1.590\\ 1.542\\ 1.475\\ 1.440\\ 1.442\\ \end{array}$	24 222 233 24 25 24 25 26 27 28 29	01 01 44 02 01 02 01	$\begin{array}{c} 1,368\\ 1,331\\ 1,310\\ 1,283\\ 1,268\\ 1,246\\ 1,220\\ 1,489\\ 1,142 \end{array}$	30 31 32 33 34	4 1 2 2 1	1.129 1.098 1.072 1.067 1.033

Дебаеграмма моноклинного миаргирита, полученного методом Зоммерлада

Образег методом	ц, полученный и Зо мм ерлада	Образе ный пи	ц, получен- росинтезом	Образо ный м	ец, иолучен- иетодом Зом- иерлада	Образ чення си	зец, полу- ый пиро- интезом
Ι	d/n	I	d/n	I	d/n	Ι	d/n
1 10 21 9 5 9 2 2 2 1 3 3 8 2 8 4 1 3 218 7 7 7 8 1 1	$\begin{array}{c} 3,31\\ 3,24\\ 3,08\\ 2,89\\ 2,79\\ 2,74\\ 2,60\\ 2,53\\ 2,46\\ 2,33\\ 2,20\\ 2,06\\ 2,02\\ 1,99\\ 1,96\\ 1,94\\ 4,89\\ 1,81\\ 1,770\\ 1,738\\ 1,693\\ 1,674\\ 1,628\\ 1,554\\ 1,554\\ 1,514\\ 1,497\end{array}$	$ \begin{array}{c} 10 \\ 9 \\ 9 \\ 8 \\ 2 \\ 1 \\ 2 \\ 8 \\ 7 \\ 1 \\ 6 \\ 6 \\ 3 \\ 6 \\ 1 \\ 1 \end{array} $	$\begin{array}{c} 3,25\\ 2,90\\ 2,80\\ 2,75\\ 2,59\\ 2,45\\ 2,20\\ 2,67\\ 2,01\\ 1,96\\ 1,89\\ 1,82\\ 1,770\\ 1,740\\ 1,689\\ 1,671\\ 1,628\\ 1,551\\ 1,508\\ \end{array}$	4 3 2 3 1 3 5 1 2 1 1 1 3 1 4 1 2 2 3 3 1 3 3 3 3 3 3	$\begin{array}{c} 1,403\\ 1,379\\ 1,336\\ 1,307\\ 1,282\\ 1,266\\ 1,255\\ 1,238\\ 1,222\\ 1,196\\ 1,480\\ 1,154\\ 1,180\\ 1,172\\ 1,154\\ 1,154\\ 1,154\\ 1,104\\ 1,090\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 1,089\\ 0,967\\ 0,967\\ 0,960\\ 0,952\\ 0,938\\ \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c} 1,402\\ 1,371\\ 1,334\\ 1,307\\ 1,279\\ 1,263\\ 1,249\\ 1,220\\ 1,194\\ 1,194\\ 1,194\\ 1,152\\ 1,137\\ 1,117\\ 1,104\\ 1,090\\ 1,068\\ 0.987\\ 0.972\\ 0,958\\ 0.951\\ 0,936\\ \end{array}$

Сравнение	рентгенограмм	соединения	Ag ₃ PbSb ₃ S ₇ ,	полученного	пиросин-
	тезом	и по метет	у Зоммерлада		

нературе 250°С, в качестве реагирующих продуктов брались AgSbS₂, PbCl₂ и Sb₂S₃.

Протекающую прп этом реакцию можно представить уравнением 3AgSbS₂+Sb₂S₃+3PbCl₂→ 3AgPbSbS₃+2SbCl₃. Фаза AgPbSbS₃, получениая таким образом, по оптическим свойствам аналогична AgPbSbS₃, полученной пироснитезом, дебаеграммы их также одинаковы (см. табл. 46).

Приведенные результаты показывают, что:

1. Метод Зоммерлада пригоден для сиптеза не только простых, по и сложных сульфосолей.

2. Продукты реакций спитеза сульфосолей по методу Зоммерлада, согласно оптическим исследованиям, могут быть неодпородными. Поэтому состав конечного продукта нельзя определять только расчетным путем, как это делал Зоммерлад, а необходимо исследовать различными, и прежде всего, оптическими методами. 3. При синтезе сульфосолей необходимо учитывать возможность образования промежуточных продуктов реакций и, в некоторых случаях, использовать в качестве исходных продуктов не только сульфиды Sb п As и хлориды металлов, но и образующиеся промежуточные соединения (в нашем случае AgSbS₂).

Исследование диаграммы состояния системы AgSbS₂—PbS показало, что в ее высокотемпературной части существуют непрерывные твердые растворы, упорядочивающиеся при составах Ag₃PbSb₃S₇, AgPbSbS₃ и Ag₃Pb₁₇Sb₃S₂₀, о чем свидетельствуют отклонения от правила аддитивности для твердых растворов на диаграммах состав — свойство.

При пониженин температуры ряд упорядоченных твердых растворов распадается. Фазовая диаграмма, построенная для низкотемпературной части системы, содержит два промежуточных соединения: Ag₃PbSb₃S₇ и соединение, близкое по составу AgPbSbS₃. Соединение Ag₃PbSb₃S₇, по-видимому, аналогично отмеченному в природе очень редкому броньярдиту, который считается недостаточно достоверным. Рамдор на основании только одного химического анализа броньярдита указывает его состав — Ag₂PbSb₂S₅. Возможно, что его состав — Ag₃PbSb₃S₇. Легко понять, почему броньярдит редок в природе. Область его существования ограничивается температурами 275—352°С, т. е. он устойчив в очень узком температурном интервале: выше 352°С он превращается в кубический твердый раствор AgSbS₂—PbS, ниже 275°С распадается на моноклинный миаргирит и фрейеслебенит.

Второе промежуточное соединение 51,5 мол. % PbS по своему составу и по дебаеграмме (см. табл. 16) близко фрейеслебепиту, ограниченное распространение которого в природе также объясняется малым температурным иптервалом устойчивости: от 220 до 325°С.

Фазовая диаграмма системы не дает ответа па вопрос о диафорите, о его области устойчивости, хотя он и чаще встречается в природе, чем бропьярдит и фрейеслебенит. На причинах неудачи синтеза диафорита остановимся несколько позже.

ΓЛΑΒΑ ΙV

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ AgBiS₂-PbS

§ 1. МИРКОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ AgBiS₂ — PbS

Система AgBiS₂—PbS изучалась темп же методами, что и система AgSbS₂— PbS. Микроскопическое исследование полированных шлифов образцов, отожженых при 400, 350, 325, 300, 275, 250 и 225°С, показало, что они однородны и изотроппы. Цвет их меняется с изменением состава от белого с кремовым оттенком у AgBiS₂ до ярко-белого у PbS, т. е. при температуре выше 225°С существует исперерывный ряд твердых растворов от матильдита до галенита.

Не все сплавы, отожженные при 200, 175 и 150°С, были однородны и изотропны. Из образцов, отожженных при 200°С в течение 142 сут., только AgBiS₂ и сплавы с составами 2 и 4 мол. % PbS были анизотропны. Эти образцы имеют сетчатую структуру, очень мелкозернистую. Однородные ли эти сплавы или двухфазные, сказать трудно из-за очень тонкой структуры.

Исследование образцов AgBiS₂-PbS, отожженных при 175°С в течение 250 сут, показало, что только в образцах с составами 2, 4, 8, 10, 15 мол. % PbS можно отметить присутствие анизотропной фазы, причем с увеличением в составе образцов количества PbS анизотропия уменьшается и уже образец, содержащий 15 мол. % PbS, чуть-чуть анизотронен. Все остальные образцы от 17 мол. % PbS до PbS изотронны и однородны, по обладают одной интересной особенностью: все они не затемняются полностью в скрещенных николях, песмотря на то, что кубические; следовательно, они должны быть совершенно черными. Образцы того же состава, отожженные при 400°, полностью затемняются в скрещенных николях. Образцы, отожженные при 175°С, в скрещенных николях остаются просветленными, имеют темно-серый цвет, интенсивность которого при вращении столика микроскопа не изменяется. Это явление, по-видимому, связапо с начавшимся распадом твердого раствора. Вероятно, разноорнентированные зерна анизотронной фазы или анизотропных фаз такие мелкие, что увидеть их даже при увеличении в 1250 крат невозможно, по, тем не менее, погасая и просветляясь в различных положениях, они создают темно-серую окраску образцов.

Образцы, отожженные в течение 270 сут. при 150°С, инчего нового при микроскопическом исследовании не дали, они выглядят так же, как и образцы, отожженные при 175°С. Для твердых растворов, близких по составу к галениту (98 мол.% PbS), характерны, как и для чистого галенита, треугольники выкрашивания, свидетельствующие о спайности по кубу. С увеличением в составе PbS матильдита появляются среди фигур выкрашивания и четырехугольники, и ромбы, и даже шестиугольпики, т. е. фигуры, которые можно получить, если делать различные срезы октаэдра, т. е. появляется октаэдрическая отдельность.

И матильдит, и галенит, и образцы промежуточного состава системы AgBiS₂—PbS одинаково реагируют со стандартными травителями.

Количество материала, претерпевшего полиморфное превращение (кубического в ромбический) даже после 9-месячного отжига столь мало, что оказалось невозможным изучить свойства анизотропной фазы Ag₄PbBi₄S₉.

§ 2. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Результаты термического анализа системы AgBiS₂—PbS значительно более интересны, чем результаты микроскопического исследования (табл. 22).

Термограмма матильдита имеет два термических эффекта. Один, соответствующий полиморфному превращению, начинается при 215° (см. прилож., фиг. 81). Второй — эффект плавления 812°С. На кривой охлаждения эффект затвердевания начинается при 802°С. По-видимому, имеет место небольшое переохлаждение. На многих других образцах системы переохлаждение выражено более ярко, хотя оно и не очепь большое по температуре, поэтому температуры плавления для системы AgBiS₂—PbS определялись по кривым нагревания.

Для образцов с составами от 2 до 8 и с 15, 17, 19 мол. PbS характерна термограмма с шестью термическими эффектами (фиг. 82—85, 87—89). Первый эффект при температуре ~184°C отвечает эвтектоидному превращению твердого раствора AgBiS₂—PbS с составом 10 мол. PbS в смесь двух фаз: β -матильдита и фавы Ag₄PbBi₄S₉. Из фиг. 82—85 хорошо впдно, что с увеличением в составе образца количества галенита пик прп 184°C становится более ярко выраженным. Следующий термический эффект с переменной температурой, уменьшающийся с увеличением в составе образца PbS, отвечает полиморфному превращению.

Очень интересен эффект, состоящий из четырех накладывающихся друг на друга эффектов. На природе двух первых составляющих этого эффекта остановимся позже. Третья и четвертая составляющие относятся к началу и концу плавления.

гаолица 🖆	Т	a	б	Л	I	Ц	а	22
-----------	---	---	---	---	---	---	---	----

Сос- тав, (мол. % PbS)				Терми	ческие	эффекти	ы, ℃С		
0 2 4 5 8	184 180 184 184		215 212 208 204 193	801 801 800 798			810 807 805 808	813 811 810 811	812 819 818 818 818 819
10 15 17 19 20	186 187 178 182		202 217 218 220	801 800 801 803			809 807 808 810	816 811 810 812 812	819 816 822 816 817
$21 \\ 24 \\ 25 \\ 26 \\ 30$		151 147 147 147 144	217 213 206 183	2	806 790 800 799 803		810 808 811 810 811	819 814 814 814 821	823 821 825 820 824
33 35 40 45 50		147 156 147 153 159	182 174 175 185		804 806 802 797 807		811 811 816 832	816 821 822 832 836	827 827 838 850 856
55 60 65 70 75		157 147 149 150	189 205 205 208 196			823 838 845 859 842	840 854 863 874 893	857 872 882 908 914	882 890 913 935 949
80 85 9● 95 96		159 153 153	189 183 179			880 909 944 1003 1007	915 949 988 1024 1027	951 971 1005 1040 1058	977 1006 1035 1081 1083
98 100						10:37	1055	1078	1100 1115

Термические эффекты образцов системы AgBiS2- PbS

Для образцов составов 2, 4, 5, 8 мол. % PbS третий эффект характеризуется постоянной температурой, равной 800°.

Термограмма образца, содержащего 10 мол. % PbS, характеризуется четырьмя эффектами. Этот образец имеет эвтектоидный состав (фиг. 86). На термограмме образца 20 мол. % PbS отсутствует эффект эвтектондного превращения (фиг. 90).

Далее все образцы от 21 до 35 мол. % PbS вповь имсют на термограммах шесть термических эффектов. В низкотемпературной части, кроме эффекта полиморфного превращения, уменьшающегося по температуре с увеличением в составе образца количества PbS, появляется эффект при температуре около 150°С. В высокотемпературной области отмечаются эффекты, соответствующие началу и концу плавления, и два эффекта перед плавлением (фиг. 91—94).

Термограмма сплава с 40 мол. % PbS вновь содержит только четыре эффекта. Это тоже эвтектоидный сплав (фиг. 95).

Следующие два образца — 45 и 50 мол.% PbS — имеют термограммы с шестью эффектами. Два термических эффекта характеризуются постоянной температурой около 150 и 803°С. Один из них (при 150°С) отвечает эвтектондной горизонтали. Температура остальных четырех эффектов — полиморфного превращения, перед плавлением, начала и конца плавления переменная (фиг. 96, 97).

На фиг. 98—101 приведены термограммы образцов, содержащих 55, 70, 80, 90 мол. % PbS. Как и термограммы всех образцов составов от 60 до 90 мол. % PbS, эти термограммы характеризуются шестью термическими эффектами, из которых только один протекает при постоянной температуре, характерной для всех образцов, температура остальных пяти эффектов изменяется с изменением состава. Температура эффекта полиморфного превращения с увеличением в составе образца количества PbS спачала увеличивается, достигая 208°C, затем вновь уменьшается. Температура всех термических эффектов высокотемпературной части системы повышается с увеличением количества PbS в составе образца.

Термограммы образцов, содержащих 95, 96 и 98 мол. % PbS, не имеют термических эффектов при низких температурах (см. табл. 22).

Данные термического анализа позволяют построить фазовую диаграмму системы $AgBiS_2$ — PbS (рпс. 26). Низкотемпературная часть системы имеет одно промежуточное соединение — $Ag_4PbBi_4S_9$. Оно образует с β -матильдитом эвтектоид при 184°С и составе 10 мол.% PbS. При 150°С и составе 40 мол.% PbS происходит эвтектоидное превращение кубического твердого раствора $AgBiS_2$ —PbS в фазу $Ag_4PbBi_4S_9$ и твердый раствор на основе PbS, содержащий около 7 мол.% $AgBiS_2$. В области E_2KAE_2 существуют два кубических твердых раствора на основе α -матильдита и галенита, состав которых меняется по кривым KE_2 — для твердого раствора на основе са-матильдита и KA— для твердого раствора на основе галенита.

Термические эффекты при низких температурах для части системы от 20 до 90 мол. % PbS выражены слабо, что объясияется пебольшим количеством материала, претерпевшего превращение, поэтому фазовая диаграмма для этой части системы, по-видимому, не достаточно надежная.

Фазовая диаграмма высокотемпературной части системы AgBiS₂—PbS характеризуется пепрерывным рядом твердых растворов от матильдита до галенита (см. рис. 26). Для этой системы характерна близость солидуса и ликвидуса.



Рис. 26. Фазовая диаграмма системы AgBiS₂- PbS.

При рассмотрении термограмм образцов системы $AgBiS_2$ — PbS отмечено присутствие у всех образцов одного или двух термических эффектов перед плавлением. Какова же природа их? Как видно из термограмм (фиг. 81—101), эти эффекты довольно ощутимые по величине, иногда такие же, как эффект плавления.

Скорее всего, эти эффекты соответствуют переходу порядок — беспорядок, хотя по величине термические эффекты упорядочения должны быть значительно меньше эффекта плавления. По этим эффектам построена кривая перехода порядок — беспорядок, имеющая экстремальную точку для состава Ag4PbBi4S9. Твердый раствор AgBiS2 — PbS упорядочивается при составе Ag4PbBi4S9, закладывая основу соединения Ag4PbBi4S9, выделяющегося при температурах ниже 220°С.

§ 3. ΡΕΗΤΓΕΗΟΓΡΑΦИЧΕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ AgBis₂ — PbS

Все образцы системы AgBiS₂—PbS, отожженные при 400°С, имеют кубическую структуру типа PbS. Параметр ячейки изменяется от 5,647 Å у матильдита до 5,947 Å у галенита (табл. 23). Зависимость параметра ячейки от состава (рис. 27) нелинейная. Для образцов с составами от 20 до 30 мол.% PbS параметр ячейки имеет в пределах ошибки одинаковую величину, т. е. вы-



деляется горизонтальная ступенька, которую можно объяснить образованием упорядоченного твердого раствора состава Ag₄PbBi₄S₉.

Рентгенографическое изучение образцов, отожженных при 150 и 175°С, позволило получить рентгенограмму β-матильдита (табл. 24). Для сравнения в этой же таблице помещена рентгенограмма α-матильдита.

Однородного образца соединения Ag₄PbBi₄S₉ получено не было. Более того, количество этой низкотемпературной фазы, синтезировапной при отжиге в течение 9 месяцев при 150 и

Рис. 27. Зависимость параметра ячейки от состава для кубических твердых растворов AgBiS₂—PbS.

175°С, настолько мало, что с трудом удалось получить ее рефлексы на дебаеграмме образца с составом 20 мол. % PbS. Поэтому дебаеграмма фазы Ag₄PbBi₄S₉ (табл. 25) содержит и линии кубического твердого раствора AgBiS₂—PbS состава 20 мол. % PbS. Конечно, можно было бы рефлексы твердого раствора AgBiS₂ — PbS исключить и таким образом дать рентгенограмму только фазы Ag₄PbBi₄S₉, но при этом могла быть допущена большая ошибка. Возможно, что и для фазы Ag₄PbBi₄S₉ характерны те же линии, что и для твердого раствора AgBiS₂—PbS этого состава. Исключив их, мы тем самым исказили бы дебаеграмму фазы Ag₄PbBi₄S₉. Сказанное тем более всроятно, что рентгенограмма β -матильдита содержит почти все линии, кроме двух [1, 149 (8) и 1,621 (5)], характерные для *с*-матильдита.

Таблица 23

Физические свой	ства однородных	образцов	системы	AgBiS ₂ -	PbS
-----------------	-----------------	----------	---------	----------------------	-----

Состав, мол. % PbS	Параметр ячейки, А	Плот- ность, г/см ³	Микро- твердость, кГ/мм ²	Состав, мол. % PbS	Параметр ячейки, А	Плот- ность, г/см ³	Микро- твердость, нГ/мм ²
0 4 5 8 10	5,647 5,648 5,647 5,650 5,657	7,13 7,09 7,10 7,11 7,11	182 211 193 211 196	34 35 40 45	5,709 5,713 5,727 5,742	7,13 7,14 7,13 7,18	203 200 204 204
15 17 19	5,670 5,674 5,676	7,11 7,12 7,10	197 198 203	50 55 60 65	5,750 5,774 5,776 5,800	7,25 7,25 7,27	179 184 171
20 21 23 2 4 25	5,685 5,690 5,692 5,691 5,695	7,08 7,11 7,12 7,11 7,12	200 206 208 206 217	70 75 80 85 90	5,817 5,832 5,826 5,889 5,910	7,34 7,35 7,41 7,48 7,45	174 170 175 132 120
26 30 32 33	5,690 5,695 5,710 5,705	7,11 7,12 7,11 7,14	202 196 203 216	95 96 98 100	5,927 5,930 5,937 5,947	7,60 7,56 7,59 7,62	93 94 88 81

Таблица 24

I	ебасг	раммы	α-II	β-	Ag	BiS_2
---	-------	-------	------	----	----	---------

β-Ag	BiS ₂	α-Ag	BiS2	β-Ag	BiS ₂	02-A	gBiS ₂	β-Αβ	gBiS ₂	a-A	AgBiS ₂
I	d/n	I	d/n	Ι	d n	I	d/n	Ι	d n	I	d/n
1	4.02			4	1 736		5 ¹ 1	?	1 198		
î	3.84			7	1.709	6	1.691	3	1.177		
-Î	3.61			4	1.676	ľ	1,001	5	1.164		
2	3,46			7	1,654				-,	8	1.149
9	3,30				<i>'</i>	5	1,621	5	1,128		1
	·	6	3,21	2	1,601			4	1,104		
4	3,16			3	1,584			4	1,096		
3	3,09			1	1,554			4	1,093		
1	2,98			1	1,482			3	1,078	5	1,072
10	2,82	10	2,79	2	1,464			2	1,056		
1.	2,72			1	1,442			4	1,019		
2	2,59			5	1,416	4	1,404	1	1,014		
1	2,37			1	1,398			4	0,987	5	0,997
1	2,15			1	1,378			5	0,974		
1	2,11			5	1,323			5	0,971		
7	2,04	0	4 000	6	1,285	3	1,290	3	0,961	5	0,955
7	1,973	9	1,980	2	1,272		4 0.04	3	0,953	1	0,953
2	1,941			6	1,252	8	1,201	3	0,945	5	0,942
2	1,755			2	1,233			3	0,939	1	0,938
Сравнение рентгенограмм соединения Ag₄PbBi₄S₉+твердый раствор AgBiS₂—PbS(1), твердого раствора этого же состава (20 мол. % PbS) (11), образцов составов 30 п 33 мол. % PbS, отожженных при 175°С (111 н IV) и образца 55 мол. % PbS, отожженного при 150°С (V)

I		II		III			IV	V	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	Ι	d/n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 1 10	4,14 3,49 3,28 3,28	10	3,26	10	3,30	1 1 10	4,10 3,56 3,30	1 10	3, 45 3,33
	3,20 3,13 3,03 2,97 2,84 2,75 2,71	9	2,83	$2 \\ 2 \\ 1 \\ 10 \\ 2$	3,14 3,02 2,96 2,85 2,75	1 2 1 10 2	3,16 3,05 2,96 2,86 2,75	0,5 0,5 10 1 1	3,17 3,06 2,87 2,76 2,69
2	2,66 2.55			2	2,66	2	2,66	1	2,66
3 0,5 0,5	2,48 2,44 2,23 2,19			4 0,5	2,48 2,38	4 0,5 1	2,48 2,39 2,25	1 1 0,5	2,48 2,42 2,24
ō ,5	2,11			0,5	2,11	1	2,11 2.04	1	2,09
10 1 3	2,01 1,976 1,929	9	2,003	10 1 3	2,02 1,978 1,943 1 897	10 1 0.5	2,02 1,944	10 1 1	2,03 1,986 1,944 1,909
3 1 8 2	1,857 1,756 1,713 1,678	7	1,710	3 1 7 1	1,867 1,757 1,720 1,673 1,672	1 0,5 8 1	1,863 1,764 1,718 1,671	0,5 1 10 2 8	1,838 1,799 1,733 1,683
6 1 1	1,639 1,609 1,588	5	1,638	7 1	1,650 1,595	7 0,5 1	1,646 1,605 1,586 4,575	2	1,642
2 1 1	1,560 1,523 1,483	, 1		2 1	1,569 1,525	1 1 1	1,575 1,561 1,521 1,489	$\frac{1}{2}$	1,570 1,538 1,472
1 5	1,451 1,423 1,423			1 5	1,408	1 6	1,430 1,428	7	1,439
$ \begin{array}{r} 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 5 \\ 1 \\ 8 \end{array} $	$\begin{array}{c} 1,420\\ 1,401\\ 1,373\\ 1,354\\ 1,329\\ 1,305\\ 1,292\\ 1,271 \end{array}$	6 8	1,302 1,270	1 2 2 1 4 1 7	1,410 1,403 1,374 1,347 1,329 1,310 1,292 1,277 1,263	$2 \\ 1 \\ 0,5 \\ 1 \\ 7 \\ 1 \\ 1 \\ 2$	1,407 1,362 1,352 1,334 1,309 1,306 1,275 1,266	$ \begin{array}{c} 1 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 8 \\ 1 \\ 10 \\ 4 \end{array} $	$\begin{array}{c} 1,390\\ 1,366\\ 1,359\\ 1,335\\ 1,320\\ 1,304\\ 1,288\\ 1,260\end{array}$
1 1	$1,239 \\ 1,196$			1	1,234	1	1,233 1,191	1 0,5	1,247 1,191

Окончание табл. 25

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 7 1	1,183 1,161 1,151	6	1,160	1 6	1,182 1,166	1 4 1	1,179 1,164 1,152 1,441	9 1 1	1,175 1,156 1,148
2 1 1	1,143 1,133 1,128 1,119			1 0,5	1,138 1,126	1	1,132 1,128	1	1,140 1,125 1,119
$0,5 \\ 0,5 \\ 0,5$	1,115			0,5	1,108	1 1	1,114 1,111	1	1,108
2 6 1	1,101 1,095 1,075 1,072	5	1,094	2 4 1	1,097 1,079	4 1	1,098 1,076	7 1	$1,096 \\ 1,088$
1 1 1	1,072 1,068 1,066					1 1	$1,069 \\ 1,062$	1 1	$1,064 \\ 1,056$
1 1 1 1	$\begin{array}{c} 1,001 \\ 1,050 \\ 1,030 \\ 1,024 \end{array}$			1 1	1,034 1,023	1 1	1,049 1,031	1 1 4	1,050 1,031 1,020
3 2 1 1	1,006 1,004 1,002 0,983	3	1,006	2 1 1 1	1,010 0,998 0,995 0,982	3 1 1	1,008 1,000 0,993	1 1 1	1,018 1,008 1,004
1	0,978			1	0,975 0.966				
$5\\2\\1$	0,962 0,960 0,951	5 2	0,962 0,960	4 1 1	0,964 0,969 0,956	3 1 1	0,965 0,962 0,961	4 :3	0,976 0,973
5 2	0,949 0,946	$\frac{5}{2}$	$0,948 \\ 0,946$	3 1	0,941 0,938	1	0,960 0,959	$\frac{4}{3}$	$0,962 \\ 0,959$

Дебаеграмма синтетического ширмерита похожа на дебаеграмму β -матильдита, но есть и отличия. Дебаеграмма ширмерита содержит, по країней мере, 17 линий, которых нет на дебаеграмме β -матильдита: 3,03 (I=2); 2,75 (I=2); 2,66 (I=2); 2,48 (I=3); 1,857 (I=3); 1,639 (I=6); 1,423 (I=5): 1,354 (I=2); 1,305 (I=5); 1,292 (I=1); 1,83 (I=1); 1,151 (I=1); 1,142 (I=2); 1,030 (I=1); 1,006 (I=3); 1,004 (I=2): 1,002 (I=1). Для ширмерита характерна линия 2,84 (I=10). для β -матильдита — 2,82 (I=10), для ширмерита — 2,02 (I=10), для β -матильдита — 2,04 (I=7); интенсивность линии 1,271 для ширмерита равна 8, а для матильдита только 2 (1,272).

Дебаеграмма β -матильдита, в свою очередь, имеет линин, которых нет на дебаеграмме ширмерита. Например: 3,09 (I=2); 2,59 (I=2); 2,37 (I=1); 1,285 (I=6); 1,252 (I=6); 1,093 (I=4); 1,019 (I=4). Таким образом, отличия дебаеграмм ширмерита и β -матильдита достаточно четки.

Таблица 26

Дебаеграмма образца состава 4 мол. % PbS, отожженного при 175°С

I	d/n	Ι	d/n	I	d/n	I	d/n
$ \begin{array}{c} 1\\ 2\\ 10\\ 5\\ 2\\ 10\\ 5\\ 2\\ 1\\ 10\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 8\\ 8\end{array} $	$\begin{array}{c} 4,47\\ 3,89\\ 3,79\\ 3,52\\ 3,34\\ 3,19\\ 3,11\\ 3,02\\ 2,85\\ 2,76\\ 2,60\\ 2,48\\ 2,38\\ 2,25\\ 2,17\\ 2,12\\ 2,09\\ 2,05\\ \end{array}$	$ \begin{array}{c} 1\\ 8\\ 2\\ 1\\ 1\\ 4\\ 6\\ 3\\ 4\\ 1\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2 \end{array} $	$\begin{array}{c} 2,02\\ 1,982\\ 1,948\\ 1,913\\ 1,818\\ 1,774\\ 1,774\\ 1,774\\ 1,744\\ 1,774\\ 1,681\\ 1,660\\ 1,637\\ 1,610\\ 1,590\\ 1,570\\ 1,570\\ 1,546\\ 1,529\\ 1,484\\ 1,456\\ \end{array}$	$ \begin{array}{c} 1 \\ 4 \\ 2 \\ 4 \\ 2 \\ 4 \\ 2 \\ 4 \\ 2 \\ 4 \\ 2 \\ 4 \\ 2 \\ 4 \\ 2 \\ 1 \\ 3 \\ 5 \\ 3 \\ 1 \end{array} $	$\begin{array}{c} 1,421\\ 1,392\\ 1,374\\ 1,356\\ 1,326\\ 1,309\\ 1,286\\ 1,272\\ 1,255\\ 1,245\\ 1,232\\ 1,222\\ 1,200\\ 1,181\\ 1,166\\ 1,149\\ 1,131\\ 1,123\\ \end{array}$	$ \begin{array}{c} 3\\ 3\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1 \end{array} $	$\begin{array}{c} 1,106\\ 1,094\\ 1,080\\ 1,065\\ 1,056\\ 1,025\\ 1,019\\ 0,987\\ 0,975\\ 0,961\\ 0,955\\ 0,948\\ 0,945\\ 0,945\\ 0,945\\ 0,945\\ 0,940\\ 0,938\\ 0,919\\ 0,917\\ \end{array}$

Дебаеграммы образцов ряда AgBiS₂ — PbS с составами от 2 до 19 мол. % PbS, отожженных при 175°С, содержат линии β-матильдита и фазы Ag₄PbBi₄S₉. В качестве примера приведена дебаеграмма образца с составом 4 мол. % PbS, которая состоит из линий названных фаз (табл. 26).

Дебаеграммы образцов системы AgBiS₂—PbS с 30 и 33 мол. % PbS, отожженных при 175°С, содержат как линии фазы Ag4PbBi₄S₉, так и линии твердого раствора AgBiS₂—PbS. Линии фазы Ag4PbBi₄S₉ очень слабые по сравнению с линиями кубического твердого раствора (см. табл. 25).

Дебаеграммы образцов, имеющих составы от 45 до 90 мол. % PbS и отожженных при 150°С, содержат и линии фазы Ag4PbBi4S9, и линии твердого раствора AgBiS2-PbS с составом, соответствующим валовому составу образца. В качестве примера приведена дебаеграмма образца состава 55 мол.% PbS. Этот образец состоит из фазы Ag4PbBi4S9 и твердого раствора AgBiS₂-PbS, содержащего 55 мол.% PbS (CM. табл. 25). Судя по фазовой диаграмме (см. рис. 26), этот образец должен состоять из фазы Ag4PbBi4S9 и твердого раствора на основе PbS, содержащего 7 мол. % AgBiS₂. Таким образом. получается несоответствие. Однако оно кажущееся, так как количество материала, претерневшего полиморфное превращение, очень небольшое, и если линии фазы Ag4PbBi4S9 все же появились на дебаеграмме, то линии твердого раствора на основе PbS, содержащего 7 мол. % AgBiS2, остались незамеченными, по-видимому, из-за близости к очень интенсивным линиям твердого раствора AgBiS₂ — PbS состава 55 мол. % PbS.



твердых растворов AgBiS₂— PbS.

Результаты рентгенографического исследования подверждают фазовую диаграмму системы AgBiS₂ — PbS, построенную по данным термического анализа.

§ 4. ИЗУЧЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТИ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ AgBiS₂ — PbS

Для образцов, отожженных при 400°С, т. е. для кубических твердых растворов AgBiS₂ — PbS, измерялась плотность. Оказалось, что для образцов, состав которых изменяется от AgBiS₂ до 40 мол.% PbS, величина плотности близка к постоянной — 7,12 г/см³. Для образцов составов от 40 до 100 мол.% PbS плотность изменяется линейно (см. табл. 23, рис. 28).

График зависимости микротвердости от состава однородных кубических образцов ряда AgBiS₂ — PbS имеет один небольшой максимум в области составов 4—8 мол.% PbS, дальнейшее изменение микротвердости от состава плавное (рис. 29). Сначала микротвердость медленно повышается, а затем, по мере приближения к галениту, микротвердость которого значительно меньше, чем для матильдита, снижается. Такова общая картина изменения у твердых растворов микротвердости в зависимости от состава.

Чем же объяснить незначительное увеличение микротвердости для составов 4—8 мол. % PbS? Как уже отмечалось, микротвердость образцов, имеющих мелкие и равномерно расположенные неоднородности, увеличивается. По-видимому, этим обусловлено увеличение микротвердости, так как упомянутые образцы содержат примесь упорядоченной фазы Ag₄PbBi₄S₉ (см. табл. 23, рис. 29).

Изучение системы AgBiS₂ — PbS показало, что при температуре выше 220°С в ней существует непрерывный ряд упорядоченных твердых растворов от матильдита до галенита, распадающихся с понижением температуры. Этот процесс чрезвычайно медленный, поэтому для достижения состояния равновесия необходимы длительные отжиги.

При температурах ниже 220° появляется низкотемпературное соединение $Ag_4PbBi_4S_9$ — синтетический аналог ширмерита, описанного еще Ф. Гентом (Genth, 1874), но до сих пор никем не синтезированного.

Никаких промежуточных членов ряда AgBiS₂—PbS, памечаемых А. А. Годовиковым (1972), кроме ширмерита, не было получено.

Возможно, что это результат недостигнутого равновесия.

Γ ЛАВА V

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ГАЛЕНИТОВ И ДИАФОРИТА

Для сопоставления данных экспериментальных исследований с природными изучались образцы природного галенита и диафорита. Из 17 образцов галенита 9 были любезно предоставлены Т. Н. Шадлун, два из месторождения Джида — А. Д. Дмитриевой и 6 с различных месторождений — А. А. Годовиковым. Галениты, полученные от Т. Н. Шадлун, были химически

Галениты, полученные от Т. Н. Шадлун, были химически или спектрально проанализированы. Для некоторых из них имелись и химические, и спектральные анализы. Для остальных был сделан спектральный анализ. Для всех галенитов определялся нараметр ячейки и по нему — состав галенита на основе экспериментальных данных о зависимости параметра галенита от содержания в нем миаргирита или матильдита (табл. 27).

Большинство из исследуемых галенитов содержали серебро и сурьму. Только в пяти анализах обнаружено значительное (>0,1%) содержание висмута, причем в двух из них количество сурьмы больше, чем висмута, а в трех — количество висмута больше, чем сурьмы. Для анализов, в которых присутствуют и впсмут, и сурьма, пересчет проводился сначала па миаргирит, остаточное серебро пересчитывалось на матильдит.

Такой порядок пересчета принят потому, что для серебра, по данным А. А. Годовикова (1972), более характерны сурьмяные сульфосоли, чем висмутовые.

Если принять, что серебро, сурьма и висмут входят в галенит в виде $AgSbS_2$ или $AgBiS_2$, то по нараметру галенита можно определить количество миаргирита или матильдита, растворенного в галените. Но не для всех галенитов соотношение Ag:Sb или Ag:Bi оказалось равным 1:1. Только восемь анализов имсют такое отношение, т. е. говорить об изоморфном вхождении Agи Sb, Ag и Bi в виде $AgSbS_2$ и $AgBiS_2$ можно только для восьми образцов: E-143/64, E-289/63, E-112/64, E-282/63, E-121/64, III-190/64, Γ -4 и Γ -5. Для остальных обпаруживается большой избыток Sb или Bi против пеобходимого для образования $AgSbS_2$ или $AgBiS_2$. Следовательно, в эти галениты серебро, сурьма и висмут могут входить частично в виде изоморфпой примеси $AgSbS_2$ или $AgBiS_2$ и частично образовывать какие-то другие минералы, входящие в галенит как изоморфио, так и в виде механической примеси. Наконец, можно предноложить,

Результаты исследования

➤ of nonucle (Nonmonour Torres)	03	Содержани рассчитани раметру	не AgSbS₂, ное по па- ячейки	Содержание AgBiS ₂ , рас- считанное по параметру нчейки	
w owpasija (meeroponidenie)	a, ű 0,0	мол. %	BeC.%	мол. %	вес. %
Б-143/64 (Благодатское)	5,927	3	3,6		
Б-289/63 (Благодатское)	5,934	1,8	2,2		
Б-112/64 (Благодатское)	5,937	1	1,2		
Б-282/63 (Благодатское)	5,936	1,2	1,5	1	
Б-121/64 (Благодатское)	5,934	1,8	2,2		
Ш-190/64 (Шахтаминское)	5,934	1,8	2,2		
M-120/63	5,933	2	2,5		
А-150/63 (Северо-Акатуйское) А-160/63 (Северо-Акатуйское) Г-1 (Джида) Г-2 (Джида)	5,928 5,944 5,939 5,932	2,9 0,5 1	$3,5 \\ 0,6 \\ 1,2 \\ -$	3	4,8
Г-3 (Хапчеранга) Г-4 (Закарпатье) Г-5 (Болгария) 2140 (Болгария) Г-7 (Тетюхе)	5,940 5,940 5,936 5,933 5,939	1 1,5 3 1	1,2 1,2 1,8 3,6 1,2 пл	ut 1,5	2,4
Г-8 (Байе-де-Арьеж)	5,939	1	1,2 н.	и 1. 1,5	2,4

Примечание. Для образцов Б-289/63 и Б-124/64 пересчет на соцержа скобках). Для образцов Б-112/64; Б-282/63 и Ш-190/64 пересчет на AgSbS₂ про водился по серебру; в избытке висмут.

что Ag, Sb, Bi в этих галенитах представлены каким-то более бедным серебром минералом по сравнению с AgSbS₂ и AgBiS₂, либо изоморфным, либо в виде механических примесей.

Рассмотрим сначала галениты с отношением Ag:Sb, Bi=1:1.

Параметры всех восьми образцов оказались меньше, чем следовало бы ожидать, если судить о составе образца по спектральным и химическим анализам. Содержание AgSbS₂, рассчитанное по параметру, оказалось больше, чем по данным спектрального и химического анализов (см. табл. 27). Причин этого несоответствия может быть несколько.

1. Недостаточная точность определения параметра. Точность ±0.003 Å дает ошибку по составу 1 мол. % AgSbS₂, или 1 мол. % AgBiS₂.

природных галенитов

	Рез	ультаты	химиче(ского иј	и спект	гральног	го анали	иза, вес	. %	
Ag	Sb	Bi	Ρb	Cu	As	Zn	Cd	Fe	AgSbS ₂	AgBiSa
$0,65 \\ 0,5 \\ 0,37$	$0,63 \\ 1,5 \\ 0,44 \\ (0,02)$	0,001	>50 >50 86,05	0,01 0,01 —	0,001	0,04	0,003 0,01 —	0,01	1,5 1,00	
$\begin{array}{c} 0,37 \\ (0,03) \\ 0,24 \end{array}$	0,39 0,26	et	84,11 85,03	0,03	сл.	0,25 0,13	_	0,33 0,48	0,94 0,63	
(0,01) 0,32	0,48	_	84,92	-	_	0,08	_	0,13	0,87	
0,09	0,09	-	86,48	0,16	-	0,03	-	0,14	.0,22	
$\begin{array}{c} 0,000\\ 0,1\\ 0,3\\ 0,05\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,5\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,3 \\ 1,0 \\ 0,1 \\ 0,28 \\ 0,3 \\ 0,003 \end{array}$	0,001 0,006 - 0,1 >3 (> % 2)	$>50 \\ >50 \\ >50 \\ 85,95 \\ >50 \\ >50 \\ >50$	$0,003 \\ 0,002 \\ 0,01 \\ \\ 0,2 \\ 0,007 \\ 0,007 \\ 0,007 \\ 0,003 \\ 0,003 \\ 0,003 \\ 0,003 \\ 0,003 \\ 0,003 \\ 0,003 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,002 \\ 0,002 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0,002 \\ 0,003 \\ 0$	$\begin{array}{c} 0,03 \\ 1 \\ 0,01 \\ - \\ 0,03 \\ - \end{array}$	$0,001 \\ 0,07 \\ 0,0005 \\ 0,07 \\ 1 \\ 0,03$	$\begin{array}{c} 0,0005\\ 0,003\\\\\\ 0,03\\ 0,02 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,07\\ 2\\ 0,11\\ 0,09\\ 0,01\\ 0,003 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,27\\ 0,81\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,1\\ 0,005 \end{array}$	1,65
$0,5 \\ 0,2 \\ 0,1 \\ 0,2 \\ 0,4$	1 0,3 0,08 1 0,2	(2, 702) (0, 3) (0, 003) (0, 001) (0, 05) (-2, 6)	>50 >50 >50 >50 >50 >50 >50 >50 >50 >50	0,005 0,002 	0,1	0,3 0,01	0,01 0,003 0,01 0,01 0,02	0,1 0,005 0,003 0,05 0,002	$\begin{array}{c} 1,35\\ 0,54\\ 0,27\\ 0,54\\ 0,5 \end{array}$	0,74
0,2	0,3	1	>50	0,007	_	_	0,01	0,001	0,54	

ние AgSbS₂ проводился по серебру. Здесь имеется избыток сурьмы (указан в водился по сурьме; в избытке серебро. Для остальных образцов пересчет про-

2. Недостаточная точность определения количества серебра и сурьмы спектральным анализом. Ошибка может быть довольно большой, особенно для серебра, так как линия серебра очень яркая и количество его от 0,5 до 1% практически различить очень трудно. Судя по результатам двух анализов для одного и того же материала, определение Sb спектральным анализом тоже не очень надежно.

Учитывая это, рассмотрим каждый образец отдельно.

Образец Б-143/64: $a = 5,927 \pm 0,003$ Å, т. е. от 5,924 до 5,930. Состав образца при a = 5,927 - 3,6 вес. % AgSbS₂. Если принять a = 5,930, то состав будет 2,6 вес. % AgSbS₂; судя по данным спектрального анализа, содержание AgSbS₂ должно быть $\sim 1,5$ %. Но содержание серебра в 0,5 вес. % на спектрограмме трудно отличить от содержаний в 1%, следовательно, можно предположить, что в образец с 1% серебра (взяв для Sb среднее содержание по 2 анализам ~1,1% Sb, что соответствует отношению Ag:Sb=1:1, необходимому для образования AgSbS₂, будем иметь состав ~2,4 вес % AgSbS₂. Эта величина согласуется с величиной, полученной по параметру ячейки.

Образец Б-289/63: $a=5,934\pm0,003$ Å. Если взять a=5,937 Å, то состав образца будет равен 1,2 вес. % AgSbS₂, а по химическому анализу 1,00 %, т. е. совпадение тех и других данных хорошее.

Образец Б-112/64: $a=5,937\pm0,003$ А. При a=5,940 в составе галенита будет 0,6 вес. % AgSbS₂, а по химическому анализу 0,94, т. е. обе величины довольно близки.

Образец Б-282/63: $a = 5,936 \pm 0,003$ Å. Если a = 5,939, то галенит содержит 0,6 вес. % AgSbS₂, а по химическому анализу 0,63%, т. е. совпадение этих величин очень хорошее.

Образец Б-121/64: $a=5,934\pm0,003$ А. При a=5,937 А в составе будет 1,2 вес. % AgSbS₂ в PbS, а по химическому анализу 0,87 %, т. е. полученные величины заметно близки.

Образец Ш-190/64: $a=5,934\pm0,003$ Å; в составе PbS будет 1,2 вес. % AgSbS₂, а по химическому апализу — 0,22%, т. е. несоответствие между полученными величинами большое.

Образец Г-4: весовое содержание $AgSbS_2$ в образце по параметру ячейки $a=5,940\pm0,003$ Å равно 1,2%, а по спектральному анализу — 0,54. Но ошибка по параметру составляет $\pm0,003$ Å, что отвечает 1 мол. % $AgSbS_2$, т. е. разница 1,2—0,54= =0,74 вес. % лежит в пределах этой ошибки.

В образце галенита из Болгарии (Г-5) возможное количество AgSbS₂ по спектральному анализу равно 0,27 вес. %, а по параметру $a=5,936\pm0,003$ Å — 1,8 вес. %. Даже учитывая ошибку в определении параметра, имеем довольно большое несоответствие.

Таким образом, для шести образцов содержание серебра и сурьмы, вычисленное по измеренному параметру ячейки галенита, согласуется с данными химического и спектрального анализов, т. е. для них содержание серебра и сурьмы можно объяснить изоморфным вхождением AgSbS₂ в галепит. В образцах Ш-190/64 и Г-5 такое сильное запижение парамстра объясняется, возможно, вхождением в решетку галенита не только AgSbS₂, но и каких-то других примесей.

Ко второй группе галенитов, содержащих Ag, Sb и Bi с отношением серебра к сурьме или висмуту не равным 1:1, относятся 9 образцов.

Образец М-120/63: отношение Ag:Sb=1:3. Для этого образца было сделано два сисктральных анализа. Анализ того же самого материала, по которому рассчитывался параметр ячейки, дал содержание Ag=0,3%, Sb=1,0%. Содержание AgSbS₂ по этому анализу равно 0,81 вес.%, а по параметруячейки — 2,5 вес.%. В этом образце содержится много мышьяка (1%), железа (2%), ципка (0,07%). По-видимому, уменьшение параметра галенита объясияется вхождением в решетку не только AgSbS₂, по и примесей каких-то других элементов. То же самое можно сказать и об образце № 2140.

Галениты с Джилинского месторождения (Г-1 и Г-2), кроме примесей AgSbS₂ и AgBiS₂, изоморфио входящих в них, содержат большое количество цинка (Г-1) и висмута (Г-2). Вероятно, параметр этих галенитов запижен из-за изоморфиого вхождения Ві в виде висмутипа.

Галениты с месторождения Ханчеранга (Г-3) и Тетюхинского (Г-7) имеют нараметры ячейки а=5.940 и 5,939 (соответственно). Для галенита Г-3 содержание AgSbS₂ по спектральному анализу равно 1,35%, а по нараметру ячейки — 1,2 вес. %. Иля тетюхинского галенита, содержащего Sb и Ві, количество AgSbS₂ по нараметру ячейки равно 1,2 вес. %, или 2,4 вес.% AgBiS₂. Спектральный анализ дает содержание AgSbS₂ 0.5 вес. % п AgBiS₂ - 0,74 вес. % при избытке висмута ~2,6%. Таким образом, для галенитов из месторождения Хапчеранга и Тетюхе количество AgSbS₂ и AgBiS₂, вычисленное но параметру ячейки и определенное спектральным анализом согласуется довольно хорошо, т. е. присутствие Ад и какого-то количества Sb и Bi можно объяснить изоморфным вхождением в решетку AgSbS₂ и AgBiS₂. Излишки сурьмы и висмута, образуют, по-видимому, механические примеси висмутина и антимонита.

Из сказанного следует, что в большинстве из имевникся в нанем распоряжении образцов галенита серебро и сурьма, а также серебро и висмут входят полностью или частично изоморфио в виде AgSbS₂ или AgBiS₂, уменьшая параметр галенита.

Кроме галенита, изучался образец днафорита, полученный от И. Н. Пенькова. Рентгеноснектральный анализ его, выполнепный с помощью рентгенохимического микроанализатора «Камека» (Франция), дал следующие результаты (%): Pb — 31,45; Sb — 29,06; Ag — 21,52; S — 18,86. Сумма составляет 100,89%*. Формула этого образца оказалась Ag5,5Pb4Sb5,5S15, или 5,5 AgSbS2·4PbS, т. е. в нем содержится 58 мол.% AgSbS2 и 42 мол. % PbS. Для этого же образца проведен термический анализ. На кривой ПТА (см. прилож., фиг. 102) установлены термические эффекты при 225, 266, 299, 320, 508, 524 и 596°С. Они очень хорошо согласуются с эффектами образца состава 58 мол.% AgSbS2+42 мол. % PbS в системе AgSbS2-PbS при 220, 275, 300, 325, 515, 537 и 600°С.

^{*} В качестве эталопов использовался синтетический галенит, элементарнос серебро и синтетический энтимонит.

Формула, полученная рентгепохимическим анализом — Ag5,5Pb4Sb5,5S15 — довольно близка к формуле, принятой для диафорита в литературе — Ag6Pb4Sb6S16 (60 мол. % AgSbS2+ 40 мол. % PbS). С другой стороны, при нагревании образец дает те же эффекты, что и синтетический материал состава 42 мол. % PbS+58 мол.% AgSbS2, который при температурах шиже 325°C не однороден. Можно сделать вытвод, что состав диафорита Ag6Pb4Sb6S16 и на его основе существует область твердых растворов, по крайней мере, до состава Ag5,5Pb4Sb5,5S15.

Причин, по которым не удалось синтезировать этот минерал в системе AgSbS₂—PbS, может быть несколько: 1) вероятно область существования диафорита лежит ниже 220°, т. е. ниже тех температур, при которых изучались системы AgSbS₂—PbS; 2) возможно, реакция образования диафорита протекает очень медленно, поэтому на его синтез времени оказывается недостаточно: 3) возможно, диафорит вообще не может быть получен в сухой системе, поскольку область его существования лежит в каких-то особых условиях.

Последнее предположение наиболее верно, так как диафорит — минерал, встречающийся очень редко. Если невозможность синтеза его в сухой системе AgSbS₂— PbS можно объяснить низкой температурой устойчивости или кинетическими затруднениями, то малую распространенность в нрпроде этими причинами объяснить нельзя. В системе AgBiS₂—PbS установлен пепрерывный ряд твердых растворов от матильдита до галенита, существующий при температурах выше 220°С и распадающийся при более низких температурах. Следовательно, галениты высокотемпературных месторождений могут изоморфпо содержать любое количество серебра и висмута в виде AgBiS₂. Оно будет обусловлено только концептрационным фактором. Действительно, галениты из высокотемпературных вольфрамовых месторождений Букука, Баевка содержат максимально известное для галенитов количество серебра и висмута (Годовнков, 1965а, 1972). Эти галениты однородны, отношение содержащихся в них серебра и висмута равно 1:1, т. е. они входят в галенит изоморфно в виде AgBiS₂.

Судя по фазовой диаграмме $AgBiS_2$ —PbS, в области температур 150—200° С и составов 40—95 мол. % PbS существуют два иссменивающихся твердых раствора на основе PbS и α -AgBiS₂ с переменным составом, зависящим от температуры. Следовательно, при температурах образования галенита от 200 до 150° С и больших содержаниях серебра и висмута последние могут образовывать механические смеси α -AgBiS₂ с галенитом, причем следует ожидать очень мелкую структуру этих срастаний, так как эта твердофазная реакция идет очень медлению. Из-за мелкой структуры и близости оптических свойств твердых растворов на основе α -AgBiS₂ и галенита диагностировать такие механические смеси только онтическим методом очень трудно.

Накопец, в низкотемпературных галенитах в качестве посителя серебра и висмута могут быть механические примеси ширмерита. К сожалению, нижняя граница существования ширмерита не определена, по область его существования должна быть ограничена свизу, поскольку в природе матильдит всегда встречается с галенитом. Впрочем, это может быть результатом гидротермальных условий образования, т. е. поле ширмерита в системе с растворителем может выклиниваться.

В природе при довольно пизких температурах (чуть выше 220° С) могут образовываться непрерывные твердые растворы от галенита до матильдита. Граница твердых растворов AgBiS₂ — PbS в 10 мол. % AgBiS₂, предлагаемая Д. О. Онтоевым

6*

н Н. В. Корсаковой (1967) для галенитов Джидинского рудного ноля, а также А. А. Годовиковым (1965а) для устойчивых в природе галенито-матильдитовых твердых растворов, по-видимому, обусловлена концентрационным фактором.

В литературе есть много указаний на образование октаэдрической отдельности в галенитах, содержащих серебро и висмут. Ф. В. Чухров связывает появление октаэдрической отдельности с включениями висмутина по илоскостям (111). Для синтетических образцов системы PbS — AgBiS₂ также обнаружена октаэдрическая отдельность. Вероятно, ее образование обусловлено не только механическими включениям висмутина по илоскостям (111), по и изоморфным вхождением в галенит матильдита.

Фазовая диаграмма системы AgSbS₂ – PbS (см. рис. 17, 18) говорит о существовании пепрерывного ряда упорядоченных твердых растворов при температурах выше 400°С. В этой системе твердые растворы раснадаются при более высокой температурс, чөм в системе AgBiS2-PbS, т. е. изоморфизм здесь более ограничен. Уже при 400°С в галенит может входить изоморфно не более 16-17 мол. % AgSbS2. Это количество уменьшается с понижением температуры и уже при 293°C составляет 4 мол. %, а при 200°С — только 2,5 мол. % AgSbS₂. Высокое содержание серебра и сурьмы с отношением Ag:Sb=1:1 в галенитах, образованных при температуре от 220 до 300°C, можно объяснить механической примесью фрейсслебенита. Фрейсслебенит образует эвтектондную структуру с твердым раствором на основе галенита. Эта структура очень мелкая, поэтому пронустить его довольно легко. При еще более инзких температурах серебро и сурьма входят в галенит в основном в виде механической примеси моноклинного AgSbS2, образующего с галенитом очень тонкие структуры распада, диагностировать которые можно только при очень больших увеличениях. При 220°С в галенит изоморфно может входить только 2,5 мод.% AgSbS₂, что составляет ~ 0.85 вес. % серебра и 1 вес. % сурьмы.

Все это подтверждает вывод А. А. Годовикова (1965) о том. что содержание серебра и сурьмы в галенитах обусловлено, скорее всего, механическими примесями какого-то серебро-сурьмяного минерала с отношением Ag:Sb=1:1. Этим минералом, судя по фазовой диаграмме системы AgSbS₂ — PbS, может быть как миаргирит, так и фрейеслебенит. Последний из-за очень узкой температурной области существования редок. Но мопоклинный миаргирит в качестве механической примеси может присутствовать только в галените, образовавшемся при более низких температурах, чем 220°С.

Ис менее интересен вопрос о причинах малой распространенности в природе сурьмяных и висмутовых сульфосолей свиниа и серебра с отношением серебра к сурьме и серебра к висмуту 1:1, т. е. сульфосолей, являющихся промежуточными членами систем AgSbS₂—PbS и AgBiS₂—PbS. В системе AgSbS₂ — PbS установлен броньярдит — Ag₃PbSb₃S₇, образующий твердый раствор с AgSbS₂; максимальюе содержание Ag₄PbSb₄S₉ в нем достигается при 320°С. Броньардит существует в области температур 275—352°С и распадается при 275°С на моноклинный миаргирит и фрейеслебенит, превращаясь в кубический твердый раствор ряда AgSbS₂—PbS при 352°С. Поэтому понятно, почему паходки бропьярдита очень редки, почему для него известен только один химический апализ и даже формула не установлена, а многие исследователи считают его весьма сомнительным минералом. По П. Рамдору (1962) броньярдит — это смесь, главный комнонент которой днафорит.

Причиной малой распространенности фрейеслебенита является, по-видимому, также узкая температурная область его устойчивости. При 325°С он превращается в кубический твердый раствор AgSbS₂ — PbS соответствующего состава, а при 220°С распадается на моноклинный мнаргирит и галенит.

Днафорит — более распространенный по сравнению с броньярдитом и даже с фрейеслебенитом минерал. И тем не менее в системе AgSbS₂ — PbS он синтезирован не был. Основываясь на литературных данных, а также на результатах исследования образца днафорита, любезно предоставленного И. Н. Пеньковым, можно сделать вывод, что днафорит имеет состав Ag₆Pb₄Sb₆S₁₆. Возможно, существуют твердые растворы на его основе, по крайней мере до состава Ag_{5.5}Pb₄Sb_{5.5}S₁₆, т. е. от 40 мол. % PbS+ +60 мол. % AgSbS₂ до 42 мол. % PbS+58 мол. % AgSbS₂.

Промежуточным членом системы AgBiS₂—PbS является ширмерит. Известно единственное месторождение (Трежерн Майи, Колорадо), где он встречается. Ширмерит не был до сих пор спитезирован. В системе AgBiS₂—PbS установлен унорядоченный твердый раствор с составом шырмерита. В низкотемнературной части системы AgBiS₂—PbS по данным термического амализа удалось установить соединение, имеющее состав Ag4PbBi₄S₉ и являющееся синтетическим аналогом ширмерита (см. рис. 27). Верхняя грамица его области устойчивости 220°С, нижияя, к сожалению, не определена.

Других сульфосолей, предполагаемых в этом ряду А. А. Годовиковым, выделить не удалось.

Находки моноклинного мнаргирита и β-матильдита, не образующих структур распада, однозначно указывают на температуру их образования ниже 385 п 215°С соответственно.

Минералы броньярдит, фрейеслебенит могут также использоваться как геотермометры, поскольку для них определена верхияя и нижняя температурные границы устойчивости.

В качестве геотермометров можно также использовать и структуры распада — фаза Ag₃PbSb₃S₇ распадается на моноклипный миартирит и фазу AgPbSbS₃ при 275°C, фаза AgPbSbS₃ — на твердые растворы на основе моноклиниото AgSbS₂ и PbS при 220°C.

Алабужев Б. А. Устаповка дифференциального и производного термического анализа. В ки.: Экспериментальные псследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, «Наука», 1969. с. 168-175.

Болдырева М. М., Чернышева В. Ф. Рентгеновское изучение галенитов из месторождения Перевальное (Западный Карамазар).— «Вестя. ЛГУ», 1965, № 12. с. 34—38.

Болдырева М. М. Матильдат β — AgBiS₂ из месторождения Тары-Экан (Восточный Карамазар).— «Докл. АН СССР», 1970. т. 194, No 2, с. 407 - 409.

Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии. Т. 2.— Избр. соч., т. П. М., Изд-во АН СССР, 1959, 508 с.

Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы. М., ИЛ, 1962, 604 c.

Годовиков А. А. Мипералы ряда висмутин — галенит. Новосибирск, «Наука», 1965а, 188 с.

Годовиков А. А. О примесях серебра к галениту и серебросодержащем галените некоторых месторождений Западных Карпат.— В кн.: Доклады VII конгресса Карпато-Балканской геологической ассоциации. Львов, 1965б. с. 157—161.

Годовиков А. А. О примесях серебра, висмута и сурьмы к галениту. «Геол. руди. м-ний», 1966, № 2. с. 59-66.

Годовиков А. А. Висмутовые сульфосоли (особенности их химического состава, сиптез, классификация). М., «Наука», 1972, 303 с. Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Ад₃PbSb₃S₇— новая фаза системы

AgSbS₂ — PbS. — «Докл. АН СССР». 1969а, т. 189, № 3, с. 623—624. Годовиков А. А. Ненашева. С. Н. Система AgSbS₂— PbS при темпера-

туре выше 480° С.— «Докл. АН СССР», 1969. т. 185. № 1, с. 159—162.

Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система AgSbS₂— PbS.— В кн.: Экс-периментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.). Новосибирск, «Наука», 1969в, с. 61-64.

Годовиков А. А., Иенашева С. Н. Использование метода Х. Зоммерлада для синтеза сульфосолей сложного состава.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 193, № 2, c. 409-411.

Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система AgBiS2- PbS при температуре выше 300° С. – В кн.; Экспериментальные исследования по мпнералогии (1969—1970 гг.). Новосибирск, «Наука», 1971, с. 35—39.

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. 1, полутом 1. М., ИЛ, 1950, 773 с.

Ильяшева Н. А., Годовиков А. А. Сравнение величин твердости, полученных для галенита и сфалерита на приборах различных марок.-В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 4. Новосибирск, «Наука», 1966. с. 201—206.

Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955, 583 с.

Кляхин В. А., Якушев В. Г. Определение плотности минералов из микронавесок методом Руденко и Василевского. В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 5. Новоспоярск, «Наука», 4967, с. 280-285.

Костылева Е. Е. Галенит. — В кн.: Минералы. Т. І. М., Изд-во АН CCCP, 1960, c. 184-191.

Коттрелл А. Х. Строение металлов и силавов. М., Металлургиздат, 1961, 288 c.

Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., Физматгиз, 1958. 388 с.

Минералы. Справочник под ред. Э. М. Бонштедт-Кунлетской и Ф. В. Чухрова. Т. І. М., Изд-во АН СССР, 1960. 616 с.

Михеев В. И. Рептгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.

Ненашева С. Н. Дополиительные данные по высокотемпературной части системы AgSbS₂ — PbS.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970 гг.). Новосибирск, «Наука», 1971, с. 46—52.

Ненашева С. Н. Фазовая диаграмма системы AgBiS₂ - PbS. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970-1971 гг.). Новосибирск, «Наука». 1972, с. 3-10.

Ненашева С. И., Годовиков А. А. Субсолидусная часть системы AgSbS₂— PbS.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералотии (1969-1970 гг.). Новосибирск. «Наука», 1971, с. 39-46.

Ненашева С. Н., Пеньков И. Н., Сафин И. А. Исследование искусственного миаргирита (AgSbS₂) методом ядерного квадрупольного резонанса.— «Докл. АН СССР», 1968. т. 183, № 1. с. 90—93. Нестерова Ю. С. К вопросу о химическом составе галенитов.— «Тео-

химия», 1958. № 7. с. 667—677.

Онтоев Д. О., Корсакова Н. В. Висмут- и серебросодержащие галени-Джидинского рудного поля (Западное Забайкалье).— «Докл. ΤЫ АН СССР», 1967, т. 174, № 1, с. 201—204.

Онтоев Д. О., Ниссенбаум П. Н., Органова Н. И. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе PbS — Ag₂S — Bi₂Sb₃.— «Геохимия», 1960, № 5, с. 414-426.

Пароникян В. О. О форме нахождения серебра в галенитах некоторых месторождений Арминской ССР.— «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1967, вып. 4, с. 456—459.

Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964. 232 c.

Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. М., ИЛ, 1962. 1132 с. Сахарова М. С. О находке в-матильдита в Восточном Забайкалье.-«Докл. АН СССР». 1969, т. 187, № 2, с. 418-420.

Свешникова О. Л., Ракчеев А. Д. О днафорите из месторождения Усть-Теремки (Восточное Забайкалье). — «Вестн. МГУ. Сер. Геол.», 1967, № 6. c. 60-65.

Тимофеевский Д. А. О диафорите из Восточного Забайкалья. - «Минералог. сб. Львовского ун-та», 1969, вып. 4, № 23, с. 418--423.

Хетагуров В. Г. К распределению серебра и золота в рудах, мпнералах и продуктах обогащения свинцово-цинковых месторождений Большого Кавказа.— «Геохимия», 1969, № 11, с. 1362—1369.

Хетчиков Л. Н. К вопросу о содержании висмута в галените.— Сообщ. Дальневосточного фил. АН СССР», 1958, вып. 9. с. 133-136.

Чухров Ф. В. О галените с октаздрической отдельностью из месторождения Акчагыл в Казахстане.— «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1944, ч. 73, вып. 2, 3. с. 110-115.

Штейнберг С. С. Металловедение. Свердловск, Металлургиздат, 1961. 598 c.

Эрастов Ю. В. Метод автоматического регулирования лабораторных печей сопротивления. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. 2. Новослопрск, Изд-во СО АН СССР, 1964, c. 315-318.

Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder date for ore minerals; the Peacock atlas.- «Geol. Ser. Amer. Memair», 1962, v. 85, 281 p.

Buerger M. E. Crystallographic aspects of phase transformation.-B KH.: Phase Transformation in solids. R. Smoluchowcki, Y. E. Mayer and W. A. Weil (Eds), New - York, 1951.

Chapman C., Stevens R. E. Silver and bismuth-bearing galena, Leadville. Colorado.— «Econ. geol.», 1933, v. 28, N 7, p. 678—685.

Craig J. R. A systematic study of phase equilibria in the Ag - Bi -S system and exploration of the geologically significant of the Ag = Bi =Pb - S system. Ph. D. Thesis Lehigh University, 1965, 202 p.

Doelter C., Leitmeier. Handbuch der Mineralchemie, 1926, Bd. 4, Erste Hälfte, Dresden und Leipzig, 1003 S.

Geller S., Wernick J. H. Ternary semiconducting compounds with sodium chlorid—like structure: AgSbS₂, AgSbTe₂, AgBiS₂, AgBiSe₂, «Acta Crist.», 1959, v. 12. pt. 1, pp. 46–54.

Centh F. A. «Am. Phil. Soc.», 1874, v. 14, Ref: «Минералы», 1960, c. 511. Graham A. R. Matildite, aramayoite, miargirite.— «Amer. Miner.», 1951, v. 36, N 5, 6, pp. 436–438.

Harris D. C., Thorpe R. I. The new observations on matildite .- «The Canadian mineralogist», 1969, v. 9, pt. 5, pp. 655-662.

Hellner V. E. Über komplex zusammengesetzte sulfidishe Erze. Zur Structur des Diaphorits, Ag₃Pb₂Sb₃S₈. Zur Structur des Freieslebenits, AgPb₅b_{5,3}.- «Zts. Kryst.,» 1958, Bd. 110, S. 169-174.

Hoffman W. Dje Structur von Miargirit, AgSbS2.- «Ber. Preuss. Akad.», 1938. 55, S. 111. Iaeger F. M. On natural and artifical sulfoantimonites. Original com-

munications. Eight International congress of applied chemistry. Washington and New - York., 1912., pp. 139-163.

Knowles C. R. A redetermination of the structure of miargyrite, AgSbS₂.— «Acta Cryst.», 1964, v. 17, pt. 7, pp. 847-851. Palache C., Rushmond W. E., Winchell A. N. Crystallographic studies

of sulfosalts -- «Amer. miner», 1938, N 11, pp. 821-836.

Rhines F. N. Oder — disoder phase change in Cu₂Au alloys.— «I. of metals», 1950, v. 188, N 10, pp. 1216-1217.

Rhines F. N., Newkirk J. B. The oder-disoder transformation viewed as a classical phase change.— Transaction of American Society for Metals, 1953, pp. 1029-1046.

Siegel S. Oder- Disoder Transition in Metal Alloys.- В кн.: Phase Transformations in Solids. R. Smoluchowski, I. E. Mayer, W. A. Weyl. New-York, 1951.

Steinwehr H. E. Ursachen der Abweichungen von der Vegardschen Regel. - «Zts. Kryst.», 1967, Bd. 125, S. 360-376.

Van - Hook H. J. The ternary system Ag₂S - Bi₂S₃ - PbS.-«Econ. Geol.», 1960, v 55, N 4, pp. 759-788.

Wahlstrom E. E. Octahedral parting on galena from Boulder County, Colorado.— «Amer. Miner.», 1937, v. 22, № 8. Wernick J. H. Constitution of the AgSbS₂ = PbS, AgBiS₂ = PbS,

AgBiS₂ - AgBiSe₂ - systems. - «Amer. Miner.» 1960, v. 45, N 5, 6, pp. 591 - 598.

Zommerlad H. Über einige Versyche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege .- «Zts. anorg. Chem.» 1897. Bd. 50. S. 173-179.

Приложение

Термограммы синтетических образцов систем AgSbS₂—PbS, AgBiS₂—PbS





1.6













*

















каленный из расплава.



Фиг. 42. 70% PbS+30% AgSbS₂, закаленный от 750°С.





Фиг. 43.75% PbS+25% AgSbS). закаленный от 750°С.



Фиг. 45. 85% PbS+15% AgSbS₂, за-каленный от 750°С.



















Due. 56. 22% PbS+78% AgSbS2.



Dur. 57. 25% PbS+75% AgSbS2.
















Φuz. 78. 90% PbS+10% AgSbS₂.























Φuz. 99. 70% PbS+30% AgBiS₂.







Фиг. 102. Диафорит природный.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава І. Краткий обзор литературных данных по природным и синтетическим представителям систем AgSbS ₂ — PbS и AgBiS ₂ — PbS	4
Глава II. Методика эксперимента и исследования полученных про- дуктов	16
 § 1. Метод пиросинтеза § 2. Метод Зоммерлада § 3. Методика исследования полученных продуктов 	$\frac{-}{22}$ 23
Глава III. Изучение системы AgSbS2-PbS	29
 § 1. Микроскопическое исследование § 2. Термический анализ § 3. Роитрополого изместно системи. AgSbS. 	
 9 5. Гентенографическое изучение системы Ag5052 – PbS	49
тельной спосооности ооразцов ряда AgSbS ₂ — PbS § 5. Синтез методом Зоммерлада	55 61
Глава IV. Исследование системы AgBiS ₂ — PbS	65
 § 1. Микроскопическое изучение системы AgBiS₂ — PbS § 2. Термический анализ § 3. Рентгенографическое изучение образцов системы AgBiS₂ — PbS § 4. Изучение плотности и микротвердости образцов системы AgBiS₂ — PbS 	
Глава V. Изучение природных галенитов и диафорита	77
Заключение Литература	83 86
Приложение	89

Светлана Николаевна Ненашева

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРИМЕСЕЙ СЕРЕБРА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА В ГАЛЕНИТЕ

Ответственный редактор Александр Александлович Годовиков

Редакторы Б. С. Христофоров, Н. Г. Рязанова Художественный редактор В. И. Шумаков Технический редактор А. В. Сурганова Корректоры В. К. Михайлова, Н. М. Быкова

Сдано в набор 22 января 1/975 г. Подписано к печати 2 октября 1975 г. МН 01583. Бумага типографская № 2. Формат 60×90¹/16. 7,75 печ. л., 7,8 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Заказ № 423. Цена 78 коп.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, Советская, 18. 4-ая типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, Станиславского, 25.