

549
94/3

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО МИНЕРАЛОГИИ**
(1969—1970 год)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО МИНЕРАЛОГИИ
(1969—1970 год)

Ответственные редакторы:
А.А. Годовиков и В.С. Соболев
Редактор: *Г.Н. Кузнецов*

УДК: 549.07:542.915.2:546.562

А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова,
В.С.Павлюченко, А.Б.Птицын.

НОВАЯ СИНТЕТИЧЕСКАЯ ВИСМУТОВАЯ СУЛЬФОСОЛЬ
МЕДИ - $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$

Среди синтетических висмутовых сульфосолей меди до сих пор были твердо установлены лишь соединения, в которых медь выступает в виде одновалентного катиона (1). В то же время отмечались различные результаты синтеза в случае избытка или недостатка в системе серы против количества, требуемых сечением $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ (2) и возможность смещения состава эмплектита - CuBiS_2 в сторону более высокого содержания серы (3).

В большинстве природных сульфосолей медь одновалентна, хотя известны и такие сульфосоли, в которых часть меди принимается двухвалентной (блеклые руды). Кроме того, имеется ряд химических анализов висмутовых сульфосолей меди, при пересчете которых из-за "избытка" серы часть или всю медь приходится принимать двухвалентной. В качестве подобных примеров назовем лишь некоторые. Так, в (4) приведен анализ "медновисмутовой руды" из Копиапо (Чили), пересчитывающийся на $\text{Cu}^{2+}\text{Bi}_4\text{S}_7$. Анализ этот, к сожалению, старый и с плохой суммой, т.е. мало надежный. Кроме того, известны анализы "козалита" из разных месторождений СРР, пересчитывающиеся на формулы: $\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ - после исключения 0.54 % FeS_2 (5); $\text{Cu}_4^{+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Pb}_8\text{Bi}_{10}\text{S}_{27}$ - после исключения 3.24 % FeS_2 (6); $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Cu}_2^{2+}\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14,3}$ - после исключения 3.75% FeS_2 (7)

и ряд других. Общее число таких анализов невелико и в большинстве своем они вызывают неуверенность в существовании подобных сульфосолей либо из-за плохой суммы, либо из-за того, что были выполнены давно, либо потому, что при пересчете приходится исключать заметные количества примесей, например, FeS_2 . Тем не менее они заставляют обратить внимание на возможность существования висмутовых сульфосолей с двухвалентной медью.

Все это делало целесообразным проведение опытов по синтезу указанных сульфосолей, результаты которых излагаются ниже.

Условия синтеза

Описываемая сульфосоле была получена при отжиге растертого в порошок не гомогенизированного образца эмплектитового состава, в парах серы при температуре 450°C в течение двух месяцев. Сера помещалась в ампулу в отдельной пробирке в количестве достаточном, чтобы перевести всю медь в двухвалентное состояние. В результате получился довольно плотный мелко-зернистый образец стально-серого цвета. В нижней части образца на поверхности образовалось несколько небольших кристалликов ковеллина. Внутри образца под микроскопом ковеллин не обнаружен. Загруженная сера прореагировала не полностью, однако, отделить и взвесить ее остаток не удалось, так как часть серы осела на стенки ампулы.

Эта же сульфосоле была синтезирована гидротермально в кварцевых контейнерах в одномолярном растворе хлористого аммония при температурах 250° и 300°C и давлении насыщенного пара, из навесок, содержащих избыток серы против сечения $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$. Она выделялась в виде игольчатых и волокнистых агрегатов, часто состоящих из тонких и тесно переплетенных, что они напоминали вату. По внешним морфологическим признакам она практически не отличима от купробисмута.

Результаты исследования

В полированном шлифе в отраженном свете описываемая сульфосоле имеет кремовый цвет с розоватым оттенком. Двухотражение заметное, в иммерсии отчетливое от розовато-кремового до серо-кре-

мового. Анизотропия сильная, с цветными эффектами: от серо-желто-оранжевых до серо-коричневых, голубовато-серых, коричневых. Отражательная способность ниже, чем у висмута и догначкаита. KOH , FeCl_3 , HCl (1:1), HCl (конц.) не действуют; HNO_3 (1:1), оставляют коричневое пятно.

Химический анализ сульфосоли, выполненный на материале, полученном пирсинтетически, близок к формуле $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$. Поскольку висмут в сульфосолях трехвалентен, эту формулу можно записать в виде $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_2\text{Bi}_3\text{S}_7$ или $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{CuS} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$.

Дебаеграмма пирсинтетического материала полностью аналогична дебаеграмме сульфосоли, полученной гидротермальным путем, и четко отличается от дебаеграмм эмлектита и купробисмута (табл. 2). В качестве диагностических линий для рассматриваемой сульфосоли можно отметить: 2,75-2,77 (I=10); 2,87-2,89 (I=9-10); 3,52 (I=5-6).

Таблица I

Результаты химического анализа новой
синтетической сульфосоли меди *)

Элементы	Вес. %	Ат. кол-во	Ат. отнош.	Состав (в вес. %) исходя из формулы
Cu	19,44	3059	1.07	18,29
Bi	59,66	2854	1.00	60,16
S	21,27	6633	2.32	21,54
Сумма	100,37			99,99

*) Аналитики В.И. Богданова и О.А. Карпушина (Методика анализа описана, в 8).

На небольшом обломке монокристалла методом вращения были определены параметры элементарной ячейки: ромбическая сингония, $a = 31,50 \pm 0,5 \text{ \AA}$, $b = 3,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 11,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $v = 1435,041 (\text{ \AA})^3$. Учитывая, что измеренная микрометодом плотность равна $5,90 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$, число формульных единиц на элементарную

Таблица 2

Сравнение дебаеграмм новой висмутовой сульфосоли
меди с дебаеграммами эмлектита и купробисмутита

Эмплектит (9)		Сульфосоли				Купробисмутит (9)	
		пирсинтетическая		гидротермальная			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
5	7,38						
		I	6,4I	2	6,50		
		3	5,62	3	5,7I	2	6,24
2	4,72	3	5,45	3	5,47		
				2	3,9I	3	4,3I
I/2	3,65	3	3,77	5	3,83		
		4	3,68	5	3,70	4 _{III}	3,65
				2	3,6I		
		5	3,52	6	3,52		
		4	3,42				
		2	3,3I	4	3,44	I	3,47
9	3,23	6	3,18	I	3,34		
7	3,13	IO	3,10	4	3,22	4	3,23
IO	3,05	3	2,98	8 _{III}	3,1I	IO	3,10
				2	3,03		
		7	2,87	8	2,89	I/2 _{III}	2,96
				I	2,83	I _{III}	2,86
		IO	2,75	IO	2,77		
I/2	2,73	2	2,7I	3	2,70		
I/2	2,6I	2	2,56	2	2,60	6	2,73
		2	2,5I	2	2,52	I	2,58
I/2	2,42	8	2,43	2	2,44	I/2	2,49
		5	2,29	6	2,44		
I	2,25			4	2,29	I/2	2,30
				I	2,23		
		5	2,16	4	2,16		
		7	2,06	6	2,07		
						2	2,09
2	I,965	9	I,960	8	I,966	I/2	2,00
		2	I,926	2	I,929	3	I,96I
3	I,863	9	I,865	IO	I,865		
				3	I,825	I/2	I,877
3	I,804	3	I,806	3	I,804	I/2	I,83I
2	I,759	3	I,75I	3	I,758		
		3	I,73I	3	I,729		
I/2	I,7I6					3	I,7I9
		3	I,680	4	I,690		
3	I,658	3	I,650	3	I,670		
I/2	I,6I6	3	I,6I8	3	I,624		
		4	I,605	4	I,602		

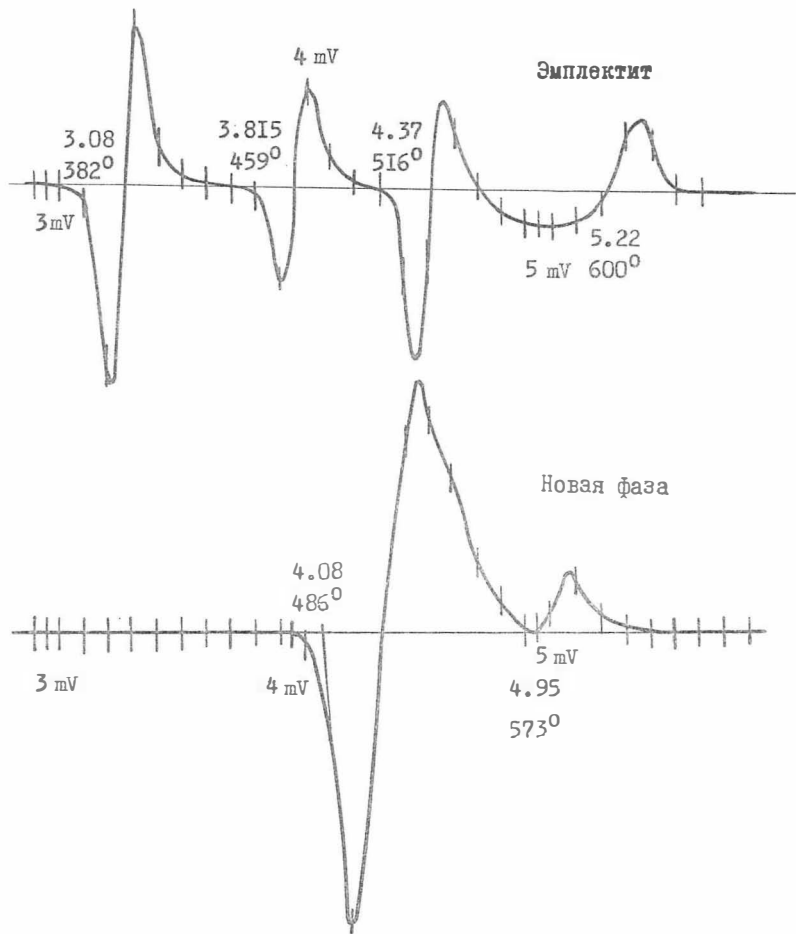


Рис. I Кривые П Т А эмплектита и новой фазы.

ячейку оказывается $5 \left(\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7 \right)$. В этом случае теоретическая плотность равна $5,93 \text{ г/см}^3$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Термографическое изучение сульфосоли $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$, выполненное на установке, описанной в (10), выявляет перитектическую реакцию при 486°C и плавление при 573°C (рис. I). Её термограмма значительно проще таковой эмплектита. Интересно, что при плавлении сульфосоли теряет часть серы, осаждающейся при охлаждении на стенках ампулы и на поверхности образца. Кроме того, на нем образуется пленка ковеллина.

Полученная сульфосоли по своему "радикалу" - $\text{Bi}_6\text{S}_{14}^{-10}$ - аналогична джемсониту - $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$. Такой же "радикал" имеет виттит - $\text{Pb}_5\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14}$ из Фалуна, Швеция (10), (11) и упоминавшийся выше (7) "козалиит" из Байцы Бихор - $(\text{Cu}, \text{Ag})_6$

$\text{Cu}_2^2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14,3}$. Интересно, что последняя сульфосоли близка к описанной не только "радикалом", но и тем, что в её формуле часть меди приходится принимать двухвалентной.

В заключение отметим, что после подготовки статьи появилось сообщение (12), подтверждающее существование сульфосоли, названной указанными авторами фазой У и полученной иным, нежели рассмотренные способом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Годовиков, А. Б. Птицын, "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", стр. 29-30, Новосибирск, (1969).
2. A. M. Gaudin, G. Dicke, Econ. Geol., 24, N2, 214, (1939)
3. А. Ю. Малевский, УШ Всесоюзное совещание по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. Тезисы докладов, Новосибирск, 13 (1968).
4. C. Doelter, H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, 4, 137 (1926)
5. L. Tokody, G. Vavrinecz, Foldtani Közlöny, 62, 301 (1935)
6. S. Koch, Bismuth minerals in the Carpathian basin, Publ. Min. inst. Szeged, 2, 1-23 (1948)
7. J. Grassely, Acta mineralogica, Szeged, 2, 29 (1948)
8. В. И. Богданова, Настоящий сборник. 9. L. G. Berry, R. M. Thompson, Geol. Soc. Amer. Memoir., 85, 143, 145 (1962). 10. Б. А. Алабушев, "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)",

*) Для удобства сопоставления с остальными сульфосолями формула $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$ удваивается. В этом случае будем иметь формулу $\text{Cu}_6\text{Bi}_6\text{S}_{14}$ с "радикалом" указанного состава.

I68-I74, Новосибирск (1969). II. K.Johansson, Akkiv Kemi, Mineral, Geol., 9, № 9, 2-3 (1924). I2. A.Sugaki, H.Shima, Collected abstracts 1MA-1AGOD Meeting's 20, Japan, 9-12, 220 (1970)

УДК: 549.1:549.352.21

Ж.Н.Федорова, В.С.Павлюченко

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$

Исследование системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ позволило установить (I) существование при $460-480^\circ\text{C}$ широкой области твердых растворов на основе догначкаита $\text{Cu}_{1+x}\text{Bi}_{3-x}\text{S}_{5-x}$ (при $(0 \leq x \leq \frac{1}{2})$) в сторону более высоких содержаний PbS . Однако ее границы и влияние на них температуры нуждались в уточнении.

Методика эксперимента

Условия получения исходных образцов те же, что и ранее (I). Исследование проводилось с образцами, попадающими в область твердых растворов на базе догначкаита и являющимися по микроскопическим данным гомогенными, либо с теми, которые, будучи неоднородными, по своему валовому составу отвечали точкам вблизи границ области догначкаитовых твердых растворов. Для ориентации в температурах отжига образцы подвергались термическому анализу. Состав образцов и термические эффекты для каждого из них приведены в таблице I.

Все образцы за исключением тех, которые в табл. I имеют номера от Д-1 до Д-9, подвергались отжигу при 595 , 560 и 500°C . Образцы Д-1 - Д-9 отжигались при 500°C две недели. После отжига образцы изучались под микроскопом. Гомогенные фазы, установленные при микроскопическом исследовании, изучались рентгенографически. Для ряда из них был выполнен химический анализ.

Результаты исследования

Изучение образцов, отжигавшихся 50 дней при 595°C , показало, что большинство из них расплавилось полностью или оплавилось (таблица 2). В этих образцах была установлена ликвация слоя серебристо-свинцового цвета с раковистым изломом и сильным металлическим

Результаты термического анализа образцов ($t^{\circ}C$)

Таблица І

[illegible]

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I48	20	40	40	468	478		536	548				595	585
I49	15	40	45		483	493				590		?	605
I50	10	40	50		479	493	535			582		?	613
I51	5	40	55			501	537			585		?	624
I52	0	40	60										
Д-1	0	25	75							633	653	695	670
Д-2	0	27,5	72,5							608	647	685	659
Д-3	0	30	70							595	651	671	648
Д-4	0	32,5	67,5							578	650	657	635
Д-5	0	35	65							571		652	629
Д-6	0	37,5	62,5							558		639	638
Д-7	0	40	60			518				558		630	635
Д-8	0	42,5	57,5			513				549		?	624
Д-9	0	23,75	76,25								650	702	682

блеском, представленным скоплением осевших кристалликов однородной сульфосоли и верхнего-серого, мелкозернистого слоя. представленного тончайшей смесью виттихенита, догначкаита и айкинита. Полностью гомогенными оказались образцы 88, 89, 107, 108, 109, 110, 124, 125.

Образцы 88, 89, а также гомогенные сульфосоли из нижней части образцов, были подвергнуты химическому анализу (табл. 3).

Эти данные позволили ограничить область твердых растворов на основе догначкаита при 595°C (рис. 1а), имеющую вид узкого клина, глубоко врезающегося в треугольник состава (до 33,8 мол % PbS). Изменение состава сульфосоли по сравнению с исходным образцом показано на этом рисунке стрелками, выходящими из точек исходного состава и упирающихся в точки состава гомогенных сульфосолей из нижней части слитков, подвергшихся ликвации. Дебаеграммы всех однородных образцов идентичны. По результатам отжига при 560°C в течение 50 дней и 500°C в течение 20 дней были оконтурены соответствующие границы твердых растворов на основе догначкаита (рис. 1б и 1в), при этом использовались лишь образцы, оказавшиеся гомогенными.

Особое внимание было уделено изучению твердых растворов при 400°C . С этой целью образцы составов, приведенных в таблице 3, два месяца отжигались при 400°C . Результаты отжига (таблица 4) показывают, что область догначкаитовых твердых растворов при этой температуре значительно изменяется. При этом интересно, что в наиболее вероятные ее границы попадают практически все известные анализы природных висмутовых сульфосолей меди и серебра, содержащие количества Pb (рис. 2). В эту же область попадает и анализ висмутовой сульфосоли меди, серебра и свинца с Джидинского месторождения, переданной нам А. Дмитриевой. При этом существенно отметить, что несмотря на низкую сумму химического анализа (таблица 5) соотношение основных компонентов подтверждается локальным рентгеноспектральным анализом.

По своим оптическим свойствам исследованный образец очень близок к тому, который описан (5). Его плотность, определенная по методике (6), равна $6,79 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$. Дебаеграммы синтетических догначкаитов разного состава приведены в таблице 6. Там же для сравнения дана рентгенограмма павонита; ее сходство с порошковыми дебаеграммами догначкаитов позволяет предполагать возможность изоморфного вхождения серебра в догначкаиты, что подтверждается природным материалом.

Результаты отжига исходных образцов

№ образца	Температура отжига (t °C)	
	595 ⁰	560 ⁰
88	оплавление	без изменений
89	оплавление	спекание
90	оплавление	спекание
91	расплав	спекание
92	спекание	спекание
93	спекание	без изменений
94	без изменений	без изменений
I04	расплав	оплавление
I05	расплав	без изменений
I06	оплавление	спекание
I07	спекание	без изменений
I08	спекание	спекание
I09	без изменений	без изменений
I10	без изменений	без изменений
I20	расплав	оплавление
I21	расплав	оплавление
I22	оплавление	спекание
I23	оплавление	спекание
I24	без изменений	без изменений
I25	без изменений	без изменений
I35	расплав	оплавление
I36	расплав	оплавление
I37	расплав	спекание
I38	оплавление	без изменений
I39	оплавление	без изменений
I48	расплав	расплав
I49	расплав	оплавление
I50	расплав	оплавление
I51	расплав	оплавление
I52	расплав	оплавление

Таблица 3

Результаты химического анализа гомогенных продуктов, полученных в процессе отжига при температуре 595⁰ С.

№ образца	Bi	Cu	Pb	S	H.O.		Bi ₂ S ₃	Cu ₂ S	PbS
88/595-н	58,28	7,33	16,78	17,33		99,76	50,10	20,76	29,14
88/595-в	56,70	6,49	19,71	17,11		100,01	48,03	18,16	33,81
89/595-н	60,18	6,60	15,32	18,12		100,22	53,35	19,25	27,40
89/595-в	59,92	6,66	16,00	17,78		100,36	52,51	19,20	28,29
90/595-н	65,56	6,44	10,12	17,58		99,70	61,18	19,77	19,05
90/595-в	64,21	6,32	11,73	17,76		100,02	59,09	19,13	21,77
104/595-н	56,07	7,73	18,10	17,56		99,46	47,51	21,55	30,94
105/595-н	59,72	7,998	14,39	17,86		100,02	51,92	22,84	25,24
106/595-н	62,90	8,78	10,51	18,12	0,05	100,66	55,38	25,42	19,20
120/595-н	57,97	8,87	15,73	17,22		99,8	48,71	24,58	26,71
121/595-н	61,92	8,02	11,94	17,68		99,56	55,16	23,54	21,31
135/595-н	60,76	8,55	13,28	17,96	0,09	100,64	52,53	24,31	23,16
139/595-н	70,17	12,06	-	18,48		100,71	63,89	36,11	-
148/595-н	59,61	8,09	13,69	19,20		100,59	52,07	23,25	24,68
149/595-н	62,86	9,71	9,18	18,39	0,06	100,20	55,47	16,34	28,19
150/595-н	67,18	9,87	5,02	18,57	0,05	100,69	61,20	29,57	9,23
151/595-н	67,95	10,35	2,93	18,66		99,89	62,97	31,56	5,67
152/595-н	71,26	11,06	-	17,81		100,15	66,21	33,79	

Примечание: Числитель в номере образца отвечает номеру исходного образца по таблице I ; в знаменателе указана температура отжига; буквами "н" и "в" отмечены нижняя и верхняя части слитков соответственно. Анализы выполнены В.И.Богдановой и О.А.Карпушиной по методике, описанной в (2).

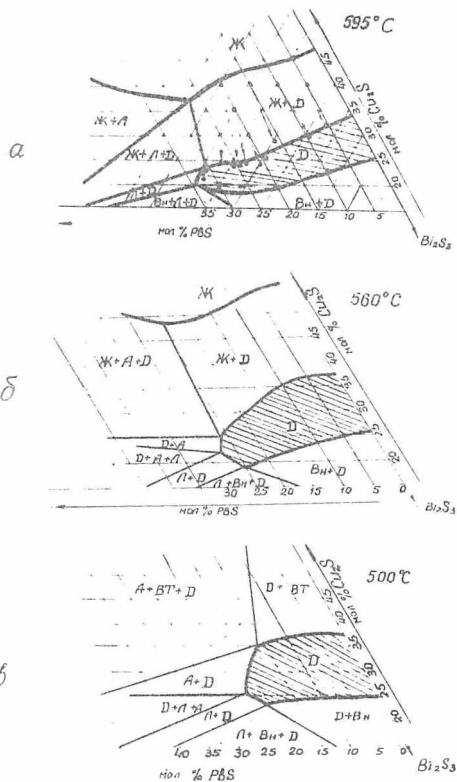


Рис. I

Границы области твердых растворов на основе догначкаита.

а) при 595°C, б) при 560°C, в) при 500°C.

Ж - жидкость, Л - лиллианит, Д - догначкаит, Вн - висмутин, А - айкинит, Вт - виттихенит.

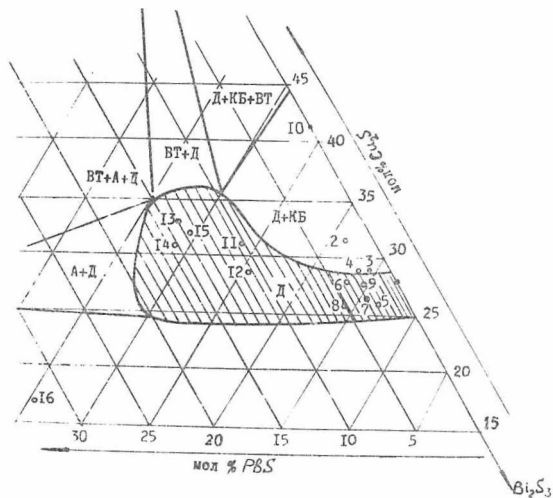


Рис. 2

Область гомогенности догначкаитов при 400°C нанесенными анализами природных образцов (3).

Д - догначкаит, КБ - купробисмутит, Вт - виттихенит, А - айкинит. Номера при точках соответствуют номерам химических анализов в (3).

Таблица 4

Результаты двухмесячного отжига образцов при 400° С

№ образцов	Результаты изучения под микроскопом
88/595-н 88/595-в 89/595-н 89/595-в 90/595-н 90/595-в	Структуры распада, но фазовый состав не установлен
I04/595-н	
I05/595-н	
I06/595-н	
I20/595-н	
I21/595-н	
I35/595-н	догначкаит (тв.р-р)+игольчатые кристаллы айкинита
I39/595-н	догначкаит (тв.р-р)+игольчатые кристаллы айкинита
I48/595-н	догначкаит (тв.р-р)+игольчатые кристаллы айкинита
I49/595-н	однофазный
I50/595-н	однофазный
I51/595-н	догначкаит (тв.р-р)+игольчатые кристаллы купробис-мутита
I52/595-н	догначкаит (тв.р-р)+игольчатые кристаллы купробис-мутита

Таблица 5

Результаты химического и локального рентгеноспектрального анализа сульфосоли Джидинского месторождения.

омпоненты	Химический анализ		Рентгеноспектральный анализ		
	вес %	состав мол. %	Вес. %		Состав (мол.%)
			I	2	
Cu	6,50	Cu ₂ S -20,72 Ag ₂ S -6,57 27,79	5,96	5,69	Cu ₂ S - 29,0 Ag ₂ S -
Ag	3.50	PbS -II.42	5.06	5.26	
Pb	5.94	Bi ₂ S ₃ -6I.29	4.97	4,46	PbS -9.50
Fe	0.16		не опр.	не опр.	
Bi	63.23		60.65	62.73	Bi ₂ S ₃ -6I,50
S	17.35		19.91	19.13	
Se Те	не отн.		не опр	не опр.	
н.ост.	н.0.10		-	-	
Сумма	96.78		96,55	97.27	

Аналитики В.И.Богданова
О.А.Карпушина
(2)

В.И.Семенов (4)

Таблица 6

Рентгенограммы синтетических догначкаитов и сравнение
с ними павонита.

Фаза $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3(8)$		Д-6		Д-1		I06/400		I50/400		Павонит 7	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
I/2	4,46	I 6,58 I 5,63 3 4,52		I 5,99 5 4,74		I 6,01 3 4,73		I 5,65 3 4,54		2 5,36 I/2 4,03 3,85	
4	3,60	6 3,61		8 3,66		7 3,68 8 3,56 9 3,50		8 3,65		6 3,58 6 3,44 6 3,33	
I0	3,45	I0 3,46		I0 3,51		6 3,35 5 3,24 4 3,11		I0 3,49 7 3,35 4 3,21			
I	3,28	5 3,31		5 3,32		3,97 2,84 2,68		8 2,97 I0 2,85 I 2,67		3 2,96 I0 2,84	
I	3,17	3 3,18		4 3,19		I 2,56 I 2,44 I 2,36		I 2,52		I/2 2,58	
3	2,94	8 2,95		2 2,98		2,35 2,31 2,26		I 2,39 7 2,28			
I/2	2,83	9 2,83		9 2,85		2,21 2,14 2,07		7 2,12 2 2,04 2 2,01		3 2,25 3 2,19 2 2,10	
I/2	2,64	4 2,67		I 2,68		2,01					
I/2	2,50	3 2,51		3 2,56							
I/2	2,36	I 2,43		I 2,35							
2	2,25	6 2,27		6 2,31							
I/2	2,17	I 2,17		I 2,26							
3	2,09	6 2,10		6 2,14							
3	I,996	9 2,00		5 2,03 4 2,01 3 I,985		5 I,930 2 I,865 I I,845		4 I,910		2 I,893	
2	I,913	4 I,892		6 I,927 4 I,863							
I/2	I,848	I I,836		I I,819							
		I I,797 I I,773 I I,751 I I,733		I I,759 4 I,726		3 I,763 2 I,752 2 I,720 2 I,700		I I,815 I I,791 2 I,762 2 I,743		I I,753 I,721	
I	I,748	I I,702		3 I,660 2 I,640		2 I,672 3 I,650		4 I,646		3 I,637	
I	I,654 I,617	I I,629		I I,554 I I,529							
I/2	I,485	2 I,497		3 I,462 2 I,447		I I,507 2 I,464 I I,444		3 I,458		I I,484 I/2 I,457	
I	I,454	3 I,447		I I,433 2 I,420 I I,397		I I,417		3 I,426		2 I,423	
I/2	I,436	3 I,421		I I,356 4 I,324 2 I,311		4 I,315		4 I,316		I/2 I,315	
I/2	I,413	2 I,383		I I,286 I I,269 I I,242		3 I,273		5 I,277		3 I,272	
2	I,311	I I,314		I I,181 I I,152 I I,134		3 I,162		6 I,165		3 I,162 I/2 I,126	
2	I,291	I I,298									
2	I,264	I I,269									
I/2	I,229										
I/2	I,203										
I	I,178										
2	I,156	2 I,159									

Свинцовые догначкаиты и чисто медные догначкаиты в отраженном свете белые с заметным двуотражением, но более слабым, чем у висмута. Отражательная способность догначкаитов близка к отражательной способности галенита. Микротвердость, измеренная на микротвердометре к микроскопу MeF¹, фирмы Райхерт, при нагрузке 10 г меняется от 169 кг/мм² для чисто медного догначкаита до 198-214 кг/мм² для свинцовых догначкаитов. Свинцовый догначкаит Джидинского месторождения имеет микротвердость 185 $\frac{кг}{мм^2}$.

Для чисто медного догначкаита (обр.Д-3) и свинцового догначкаита (обр.123) В.С.Павлюченко были определены параметры элементарной ячейки (таблица 7). При этом обнаруживается увеличение параметров ячейки при вхождении в догначкаит свинца.

Таблица 7

Сравнение параметров элементарной ячейки чисто медных и свинцовых догначкаитов.

Параметр	Cu ₃ Bi ₅ S ₉ по (8)	Обр.Д-3	Обр.123 (10 мол% PbS)
a	13,08	13,08	13,30 ± 0.05
b	4,00	4,02 0,05	4,03 ± 0.05
c	14,70 99°24	14,67 0,05 99°27	14,88 ± 0.05 99°22

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), 42, Новосибирск, (1969).
2. В.И.Богданова. Настоящий сборник.
3. Ю.С.Бородаев, Н.Н.Мозгова, О.Л.Свешникова. Доклад на сессии I МА-1 А 60 Д, Япония (1970).
4. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, В.И.Семенов. Настоящий сборник.
5. Т.Н.Шадлун, Д.О.Онтоев, Г.В.Басова, Л.Н.Вяльсов, И.В.Муравьева. Зап. Всес. минер. об-ва, 98, вып. 4, 452 (1969).
6. В.А.Кляхин, В.Г.Якушев. Материалы по генетич. и эксперимент. минер. 5, 280, Новосибирск (1967).
7. L.G. Berry, R.M. Thompson, Geol. Soc. Amer. Memoir, 85 (1962) 8. W. Nuffield, Econ. Geol., 17, N2, 147 (1947)

А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, В.И.Семенов

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЙКИНИТА

Айкинит является одной из наиболее твердо установленных висмутовых сульфосолей меди и свинца, известных в природе. В то же время до сих пор ни один из исследователей не получил искусственный айкинит в чистом виде. Нами он был получен как один из компонентов ряда фазовых ассоциации в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ (I), но выделить его в чистом виде не удалось. Поэтому особый интерес представляет термографическое изучение айкинита, необходимое, прежде всего, для выяснения температурного предела его устойчивости и условий синтеза.

Характеристика исходного материала

Для исследования использован айкинит с Джидинского месторождения, из сборов А.Дмитриевой. В образце айкинит находился в виде игольчатых выделений в кварце, совместно с пиритом и вольфрамитом. Айкинит для исследования отбирался после дробления образца под бинокулярной лупой. Однородность отобранного материала контролировалась под микроскопом. Химический состав исходного айкинита (таблица 2) определялся на рентгеновском микроанализаторе при ускоряющих напряжениях 15 кВ Ag и S и 30 кВ для Cu, Pb, Bi. В качестве эталонов использовались CuS на Cu, Bi_2S_3 на Bi, PbS на Pb, синтетический Bi_2S_3 на S и металлическое серебро на Ag.

В измеренные отношения интенсивностей вводились поправки на поглощение по (2) и на атомный номер по (3). Массовые коэффициенты поглощения рассчитывались по таблицам (4). Поправка на флуоресценцию, оцененная по способу (5), оказалась незначительной и не учитывалась при проведении расчетов.

Результаты анализа по тяжелым элементам хорошо пересчитываются на отношения, требуемые формулой айкинита — CuPbBiS_3 . В то же время содержание серы завышено, что скорее всего связано с недостаточной точностью ее определения указанным методом. Поэтому, можно считать, что по составу исходный минерал соответствует айкиниту. Дебаеграмма исследуемого айкинита идентична эта —

Таблица I

Результаты рентгеноспектрального анализа

зерно ком- по н.	I	2	3	4	Средние содерж.	Атомн. кол-ва	Атомн. отнош.
Cu	10,26	10,12	10,76	10,42	10,39	1635	
Ag	0,06	0,09	0,06	0,03	0,06	6	0,97
Pb	35,09	34,42	35,68	35,99	35,20	1699	1
Bi	37,69	37,59	38,17	36,19	37,61	1799	1,06
S	17,51	17,58	17,51	17,44	17,51	5461	3,21
	100,61	99,80	102,18	100,85	100,77		

Результаты исследования

Термографическое изучение айкинита проводилось на установке повышенной чувствительности (7). Кривая производного термического анализа (ПТА) имеет четыре эндотермических эффекта (рис.1а) - при 529,609,688 и 715° С. Первый из них наиболее сильный и отвечает температуре перитектического разложения айкинита. Затем образовавшиеся продукты претерпевают еще два превращения и окончательное плавление наступает при 715° С.

На кривой охлаждения (рис.1б) началу кристаллизации отвечает пик при 722° С. Следующий эффект отвечает 674° С и, очевидно, соответствует пику при 688° С на кривой нагревания. Эффект при 647° С отвечает пику при 609° С на кривой нагревания; обе температуры характеризуют, очевидно, один и тот же процесс изменения состава твердого раствора на основе лиллианита, протекающий в интервале температур. Эффект при 515° С отвечает температуре образования айкинита (при некотором переохлаждении). Остальные три эффекта являются результатом неравновесной кристаллизации и смешения состава затвердевающего остатка в сторону от айкинита.

Структура материала после плавления при исследовании под микроскопом оказывается очень сложной. В составе образца устанавливаются гунгаррит, лиллианит (со структурой распада), айкинит,

Таблица 2

Сопоставление дебаеграммы исследованного айкинита с эталонной дебаеграммой.

Исследуемый айкинит *)		Айкинит по (6)		Исследуемый айкинит		Айкинит по (6)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
I	5,11			2	I,728		
I	4,53			2	I,667	I/2	I,653
3	4,13			3	I,643		
6	4,02	3	4,08				
I	3,85	I/2	3,79	5	I,59I	3	I,598
10	3,65	10	3,68	I	I,558		
8	3,58	6	3,59	5	I,52I	3	I,528
2	3,3I	-	-	2	I,490	I/2	I,492
10	3,18	8	3,19				
9	2,86	7	2,88	3	I,474	I	I,480
I	2,74	I	2,75	2	I,456		
6	2,68	2	2,69	I	I,43I		
7	2,59	5	2,59	5	I,404	3	I,410
3	2,54	I/2	2,56	4	I,377	I	I,384
3	2,49	I/2	2,52	3	I,353	I	I,358
2	2,30			4	I,332	2	I,334
4	2,27	2	2,28	3	I,303	I/2	I,305
2	2,17	I	2,18	I	I,286		
5	2,15	2	2,16	4	I,272	I	I,275
4	2,03	2	2,03	I	I,26I		
6	I,98I	4	I,989	I	I,250		
55	I,95I	3	I,953	2	I,232	I	I,220
3	I,890	2	I,888	2	I,215		
I	I,833						
2	I,813	I/2	I,81I	I	I,202		
6	I,763	3	I,77I	2	I,189		
				2	I,173	I	I,177

*) Условия съемки: Камера РКД-57, излучение CoK, 40 кВ, 10 мА

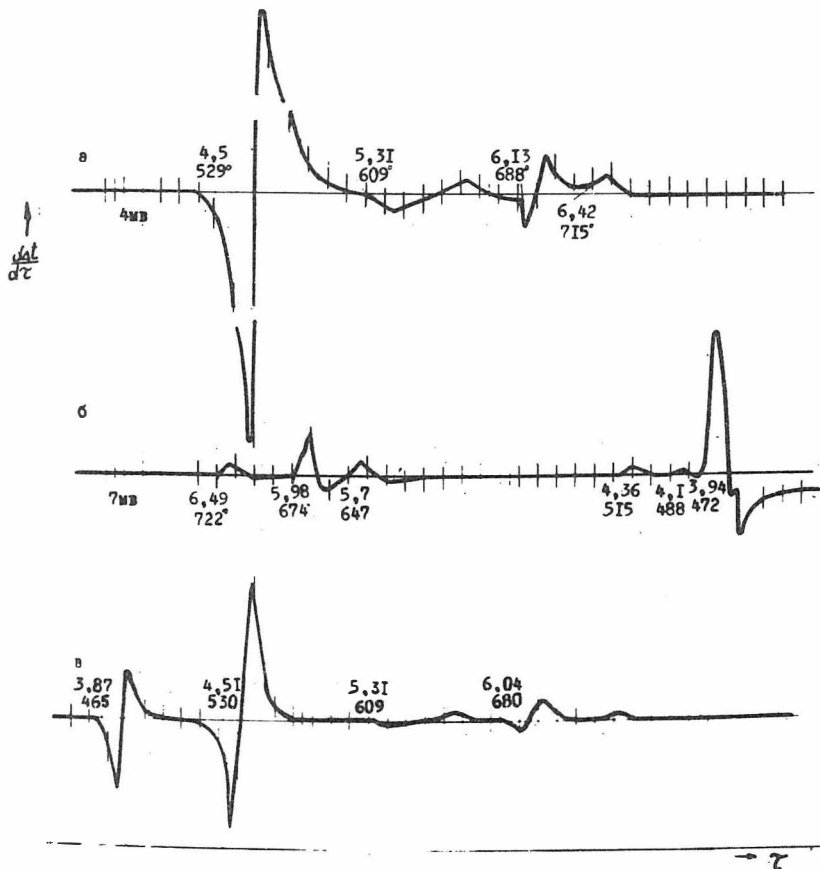


Рис. I

Кривые ПТА айкинита а) при нагреве, б) при охлаждении, в) при повторном нагреве. (термопары ПП-I).

виттихенит, дигенит и элементарный висмут.

Интересно, что несмотря на такой сложный состав материала кривая ПТА при повторном нагреве (рис.1в) характеризуется практически теми же пиками, что и кривая нагревания айкинита.

Полученные данные говорят о том, что верхней температурой устойчивости айкинита является температура около 520-530°C. В то же время синтез айкинита особенно из расплава, процесс очень сложный, с чем и связаны трудности в его синтезе.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), 42-48, Новосибирск (1969).
2. J.Philibert, Publ. Inst. Rech. Sid., Ser. B, N 51(1965)
3. G.Sprinder, Neues Jahrb. min. Monatsh., 113 (1966).
4. K.F.Heinrich. The Electron Microprobe, Wiley, N.4.1966, p.95.
5. S.S.Reed, J.Brit.Appl. Phys.16, 913 (1965). 6. L.G. Berry, R. M.Thompson. Geol.Soc.Amer., Memoir 85(1962-) 7.Б.А.Алабузов. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", 168-174, Новосибирск, 1969

УДК: 541.23.3:549.3

Н.А.Ильяшева

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ



Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ изучалась несколькими исследователями (1,2,3,4). Все они за исключением (4), выделяют в системе два промежуточных соединения: 1) Cu_3SbS_3 называя его тетраэдритом, 2) CuSbS_2 - халькостибит. (В работе (4) обнаружен только один халькостибит). Кроме того (3) выделяют область твердых растворов, имеющих структуру тетраэдрита, лежащую в интервале составов от 20 до 25 мол % Sb_2S_3 . Они же отмечают вторую высокотемпературную кубическую модификацию тетраэдрита, названную ими β -тетраэдритом.

Как уже сообщалось, при изучении медно-сурьмяных сульфосолей нами синтезирована фаза, неизвестная ранее в этой системе, имеющая состав: Cu_3SbS_3 и структуру виттихенита (5). Это заставило провести дополнительное исследование указанного разреза, результатом которого явилось построение диаграммы состояния, значительно отличающейся от предыдущих.

Для исследования были взяты следующие реактивы: медь марки В-3, сурьма марки СУ-0000 и Су-экстра, сера марки В-3. Для удаления сорбированной влаги сера переплавлялась под вакуумом.

Все опыты проводились в эвакуированных кварцевых ампулах.

Предварительно были синтезированы крайние члены ряда. Халькозин (Cu_2S) приготовлен выдержкой смеси элементарных меди и серы, взятых в стехиометрическом количестве, при температуре 700°C в течение 7 суток. Состав контролировался термографически по наиболее чувствительному к стехиометрии эффекту полиморфного превращения гексагональной фазы в кубическую, который должен быть равен $435 \pm 5^\circ$. Антимонит (Sb_2S_3) синтезирован переплавлением навески из элементарных сурьмы и серы при температуре 800°C в течение двух суток. Однородность его проверялась визуально под микроскопом при увеличении до 600. При недостаточной температуре или выдержке неуспешная прореагировавшая сурьма оседает в нижней части слитка.

Основная масса изученных образцов приготовлена переплавлением навесок из Cu_2S и Sb_2S_3 с последующим отжигом (таблица I). Часть образцов синтезирована путем спекания совместно перетертых и брикетированных под давлением 4 т/см^2 смесей Cu_2S и Sb_2S_3 .

Образцы изучались методами минераграфии, термографии и рентгенографии.

Были использованы микроскопы ММН-9 и Nu фирмы "Carl Zeiss".

Рентгенографический анализ выполнен на установке УРС-55 на Со - излучении с Fe - фильтром в камере РКД-57.

Дифференциальный термический анализ проводился на установке (6). Образец в количестве 20-30 мг в виде порошка помещался в откачиваемую кварцевую ампулу с вогнутым дном и ставился на спай термопары. На спай эталонной термопары ставилась аналогичная ампула, засыпанная кварцевым стеклом. На самописце регистрировалась производная по времени от разности температур эталона и образца. (Время выдержки при синтезе - двое суток, охлаждение со скоростью примерно $100^\circ/\text{час}$. Время отжига при температурах 550, 500 и 480° -

один месяц, при температурах 450 и 400 - четыре месяца.)

Таблица I.

Режим синтеза и отжига исследованных образцов

Sb_2S_3 мол %	Температура синтеза °C	Температура отжига °C
0,5 -25	1100	550, 500, 480, 450, 400
26 -55	900	480, 450
55 -99	800	450

В образцах с содержанием антимонита от 0,5 до 25 мол % первичным из расплава кристаллизуется халькозин. Для составов от 0,5 до 15 мол % Sb_2S_3 вторичной кристаллизуется изотропная фаза, по цвету и отражательной способности похожая на тетраэдрит, условно названная фазой Т-1. Последней в этих образцах кристаллизуется эвтектика фазы Т-1 с сурьмой.

Начиная с 16% Sb_2S_3 до 25% структура литых образцов резко усложняется. Первичные зерна халькозина окружены каймой фазы Т-1. Фаза Т-1 в свою очередь окружена несколько более светлой изотропной фазой, оптически едва от нее отличной, названной Т-2. Вокруг фазы Т-2 расположена еще более светлая изотропная фаза с розоватым оттенком, названная фазой Т-3. Между тремя тетраэдритовыми фазами граница нечеткая, сильно изрезанная. Последней в этих образцах кристаллизуется эвтектика фазы Т-3 с сурьмой. В образце 25 % Sb_2S_3 между зернами фазы Т-3 появляется халькостибит.

Сопоставление рентгенограмм фаз Т-1, Т-2 и Т-3 с рентгенограммой природного тетраэдрита (таблица 2) показывает, что рентгенограммы всех синтезированных фаз содержат основные линии тетраэдрита. Рентгенограмма фазы Т-2 практически совпадает с природным тетраэдритом, отличаясь от него лишь несколькими большими величинами d/n . Для фазы Т-1 характерны дополнительные линии 2,72 и 1,86 Å, а для фазы Т-3 линии 3,2 Å, дуплет 2,93 и 2,83 Å и линия 2,55 Å*

* Дополнительные линии, которые могут быть отнесены к сопутствующим фазам: халькозину, сурьме, стибниттхениту и халькостибиту - не приводятся.

Таблица 2

Сравнение рентгенограмм синтетических тетраэдритовых
фаз и природного тетраэдрита

№ пп	Природный тетраэдрит (7)		Фаза Т-1		Фаза I-2		Фаза Т-3	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
I	I/2	5,19	2	5,14	3	5,23	3	5,21
2			I	4,27	2	4,21		
3	I	3,67	3	3,66	5	3,68	5	3,78
4		-		-		-	2	3,37
5		-	I	3,25		-	2	3,21
6	10	2,99	10	2,99	10	3,00	10	3,00
7		-		-		-	2	2,93
8		-		-		-	I	2,83
9	I/2	2,77	2	2,77	4	2,78	3	2,77
10		-	2	2,72		-		-
11	2	2,59	6	2,59	6	2,60	6	2,59
12		-		-		-	2	2,55
13	I	2,45	5	2,44	4	2,46	2	2,45
14	I/2	2,32	2	2,32	3	2,33	2	2,34
15		-	I	2,21	I	2,23	2	2,24
16	I	2,12	2	2,12	3	2,13	2	2,12
17	I	2,03	3	2,04	4	2,04	3	2,04
18	I	1,894	5	1,895	4	1,901	I	1,899
19		-	3	1,861		-		-
20	6	1,834	10	1,837	10	1,843	10	1,839
21	I/2	1,779	2	1,786	2	1,787	3	1,784
22	I/2	1,728	I	1,732	I	1,741	3	1,735
23	I	1,682	4	1,689	4	1,690	4	1,689
24	I/2	1,639	I	1,647	3	1,647	I	1,647
25		-	I	1,601		-		-
26	3	1,563	8	1,568	8	1,576	8	1,568
27		-	II	1,546	I	1,539		-
28	I/2	1,497	2	1,501	2	1,504	3	1,500
29	I/2	1,467	2	1,473	2	1,476	3	1,471
30	I/2	1,411	I	1,417	I	1,419	2	1,415

Фаза Т-I при нагревании до $480 \pm 5^\circ$ распадается на стибиовиттихенит и халькозин, который сначала выпадает в виде тончайших пластинок, а при длительной выдержке коагулируется.

Фаза Т-2 при температуре $460 \pm 10^\circ$ превращается в стибиовиттихенит. Фаза Т-3 при $415 \pm 10^\circ$ разлагается на стибиовиттихенит и сурьму, расположенную между зернами стибиовиттихенита в виде тончайших прожилков.

Характер указанных превращений определен путем изучения структуры образцов, нагретых на термографической установке до температуры соответствующей реакции и быстро охлажденной.

Свойства и поля устойчивости этих фаз в настоящее время изучаются в координатах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{S}$.

После длительного отжига при температурах 550, 500, 480 и 450° все образцы составов от 0,5 до 25 мол % Sb_2S_3 состоят из халькозина, стибиовиттихенита и металла. Образец, содержащий 25 мол % Sb_2S_3 превращается в стибиовиттихенит.

Для проверки достижения равновесия образцы с содержанием от 19 до 25 % были приготовлены путем спекания при температурах 550, 480, 450° , перетертых и спрессованных навесок из халькозина и антимонита. Спекание проводилось в течение двух месяцев.

Все образцы, кроме 25 % Sb_2S_3 состояли из халькостибита, стибиовиттихенита и сурьмы.

Отжигом литых образцов при температуре 400°C в течение двух месяцев равновесие достигнуто не было. В аншлифах наблюдается первичный халькозин, на месте фазы Т-I появляется тонкая структура распада, состоящая из двух фаз, которые определить пока не удалось, а фазы Т-2 и Т-3 превращаются в стибиовиттихенит и стибиовиттихенит и сурьму соответственно.

Полученные результаты указывают на то, что все тетраэдрито-выс фазы в изучаемом разрезе метастабильны, а сам разрез является псевдобинарным.

Поскольку количество сурьмы в образцах увеличивается с увеличением содержания халькозина, а при 24 % Sb_2S_3 его практически нет, можно заключить, что стибиовиттихенит в указанной области сохраняет свою стехиометрию. Халькозин же должен быть обогащен серой, и таким образом, описываемая область диаграммы до 25 мол % Sb_2S_3 представляет собой разрез трехфазной области системы $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$: халькозин, смещенный в сторону серы, + стибиовиттихенит + сурьма.

Из сказанного также следует, что в разрезе должна присутст -

воват двухфазная область: халькозин, переменного по сере состава, + сурьма, которая согласно экспериментальным данным, при температурах до 550° занимает в нашем разрезе область не более 0,5 мол %.

Термический анализ отожженных образцов позволил построить диаграмму состояния этого участка системы по эффектам нагревания (рис. I). На этом же рисунке нанесен ликвидус, построенный по эффектам охлаждения. Результаты термического анализа представлены в таблице 3. Обращает на себя внимание увеличение склонности к переохлаждению с возрастанием содержания антимонита. Ликвидус по нагреванию прослеживается лишь до 10 мол % Sb_2S_3 . По мере уменьшения содержания халькозина эффект его плавления размывается из-за малой величины и широкого температурного интервала плавления. Область первичной кристаллизации халькозина продолжена до состава 26 % Sb_2S_3 на основании структурных данных. По эффектам охлаждения ликвидус прослеживается полностью. В равновесных условиях стибивиттихенит должен образовываться по реакции тройного трехфазного равновесия перитектического типа. Термический анализ указывает на то, что при высокой температуре халькозин имеет область гомогенности достигающую до 7 мол % Sb_2S_3 при температуре $600 \pm 3^{\circ}$. Получить закаленные гомогенные образцы из этой области пока не удалось. Структура быстроохлажденных образцов представляет собой равномерную мелкую вкрапленность сурьмы и тетраэдрита в халькозине, что подтверждает существование высокотемпературной области гомогенности. При понижении температуры область гомогенности уменьшается. Халькозин начинает обогащаться серой, выделяя жидкую фазу, обогащенную сурьмой. При температуре $585 \pm 3^{\circ}$ равновесная кристаллизация должна заканчиваться реакцией тройного четырехфазного равновесия второго класса по схеме: халькозин + жидкость $\rightleftharpoons$ стибивиттихенит + сурьма. В действительности же из-за растущей с содержанием сурьмы склонности к переохлаждению температура кристаллизации вторичной фазы оказывается резко занижена и плохо воспроизводима. Она может быть указана лишь ориентировочно как $460 \pm 25^{\circ}C$. Результатом такого охлаждения является сложная ассоциация метастабильных фаз, описанная выше.

Низкотемпературные эффекты: $I2I^{\circ}$ для стибивиттихенита и 93° и 185° для халькозина обратимы. Реакции, связанные с ними не изучались.

Кристаллизация сплавов на участке от 26 до 55 мол % Sb_2S_3 также отличается рядом особенностей, не отмечавшимися никем ранее.

Таблица 3

Температуры термических эффектов, регистрируемых
методом ДТА

мол %		Эффекты нагревания °C					Эффекты охлад. °C	
1		2					3	
0	I03	435					II25	
0,5	93	I85	59I	594	II20	II30	III0	
I	92	I85	579	598	II06	III6	II04	
2	93	I85	583	599	II83	III0	I07I	
4	93	I85	584	588	I050	I080	I0I8	
5	90	I85	586		935	I023	I005	
6	92	I85	589		880	I0I4	979	
8	93	I85	587	597	763	990	925	
I0	92	I88	586	598		944	85I	
I5	93	I2I	587	604	609	890	775	
I6	92	I2I	588	607	609		760	
I7	93	I2I	595	605	609		736	
I8	9I	I2I	587	606	6I3		70I	
I9	92	I2I	583	608	6I3		693	
20	93	I2I	587	607	6I3		646	
2I	93	I2I	588	609	6I3		6I4	
22	93	I2I	588	608	6I3		603	
22,5		I2I	588	6I0	6I2		606	
23		I2I	585	6I0	6I2		595	
24		I2I		609	6I5		553	
25		I2I		6I0	6I4		550	
26		I2I	537	609	6I3		5I2	
27		I2I	540	6I0			525	
28		I2I	54I	605			-	
30		I2I	543	602			-	
32		I2I	54I	595			544	
33		I2I	543	592			5II	
34		I2I	543	586			534	
35		I2I	542	584			-	

I2I	540	579	52I
I2I	54I	572	---
I2I	542	556	5I4
I2I	542	555	---
I2I	543	545	463
	542	550	448
	54I	548	468
	54I	554	456
		555	460
	488	553	458
	489	549	445
	492	547	428
	489	533	437
	492	520	442
	490	5I0	420
	490	505	4I6
	495		400
	495	505	400
	495	507	448
	490	5I0	
	493	520	
	494	538	
	494	552	
	488	556	
		550	

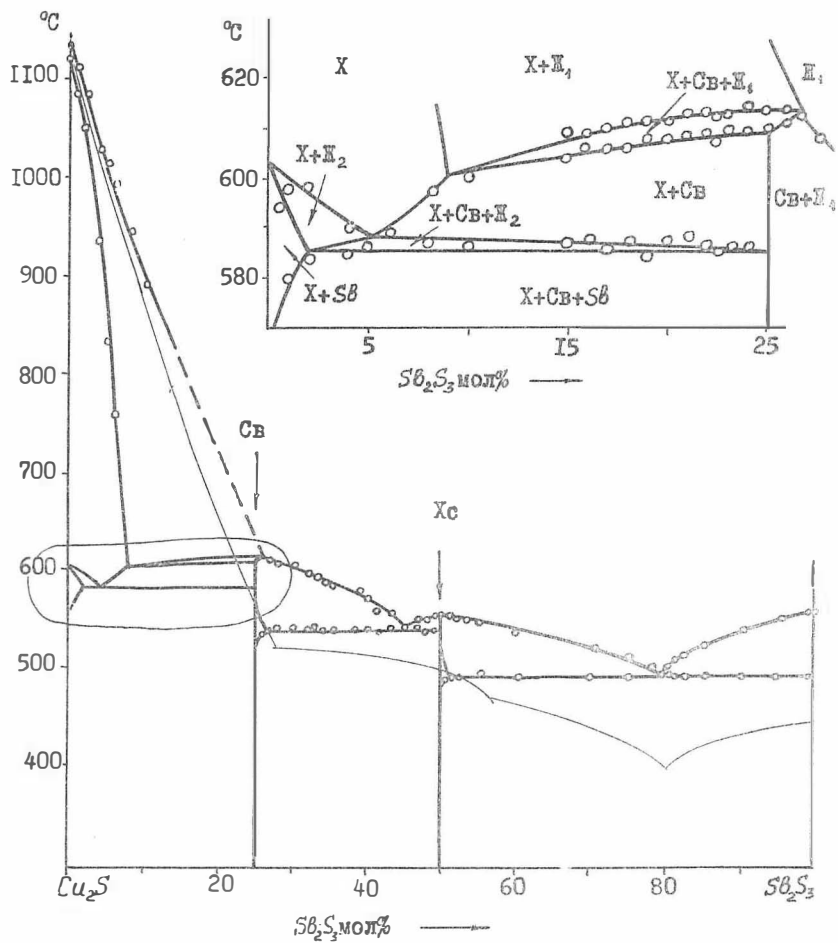
Структура всех образцов, охлажденных из расплавов с пещью, состоит из зерен первичного тетраэдрита типа Т-2, хорошо ограниченных, с тонкими выделениями, халькостибита, вторичного халькостибита и очень небольшого количества сурьмы, которое растет с увеличением содержания халькостибита. Кроме того, начиная с 39% Sb_2S_3 в образцах появляется антимонит в виде эвтектики с халькостибитом. Это указывает на incongruentный характер затвердевания халькостибита. После отжига при температурах 450 и 480° металл из шлифов полностью устраняется, образец состава 50 мол % Sb_2S_3 оказывается однородным халькостибитом, а левее и правее него располагаются области стибивиттитихенит + халькостибит и халькостибит + антимонит, соответственно. Однако, дифференциальный термический анализ отожженного халькостибита регистрирует один четкий пик плавления, характерный для конгруэнтного соединения. Это заставило нас провести исследование зависимости структуры сплавов в окрестности халькостибита от скорости охлаждения.

При выдержке расплавленного образца при температуре 520° в течение 5 час кристаллизация не наступает. Однако выдержанный при этой же температуре образец в течение семи суток представлял собой однородный халькостибит. В интервале скоростей охлаждения от 10 до 30°/мин. температура затвердевания понижается от 470 до 400°C. При скорости охлаждения до 18°/мин. в структуре наблюдается первичный тетраэдрит, а при более быстром охлаждении образцы состоят из халькостибита со следами антимонита и сурьмы. Охлажденные на воздухе из расплава образцы содержащие от 45 до 50 мол % Sb_2S_3 , состоят из первичного халькостибита и эвтектики халькостибит + стибивиттитихенит, а состава 50-55 % Sb_2S_3 из халькостибита и эвтектики халькостибит + антимонит.

Во всех образцах присутствуют следы сурьмы, устраняемые последующим отжигом.

Полученные результаты указывают на то, что халькостибит является конгруэнтным соединением. Однако из-за сильной склонности к переохлаждению при скоростях охлаждения 10-20°/мин. его кристаллизация задерживается и кристаллизуется менее склонный к переохлаждению тетраэдрит по метастабильному продолжению ликвидуса (рис.1, тонкие линии).

Присутствие металла в неотожженных шлифах, говорит о том, что конгруэнтная точка плавления халькостибита смещена в сторону серы, а сам халькостибит имеет область гомогенности в сторону серы.



Этот вывод подтвержден опытом по совместному нагреванию порошка халькостибита с серой в количестве I мол % при температуре 450°C в течение месяца. В полученном продукте не замечено никаких следов серы, а по структуре образец представлял собой однородный халькостибит.

Дифференциальный термический анализ подтвердил эвтектический характер плавления в системе на участке от 25 до 50 мол% Sb_2S_3 . Температура эвтектики по нашим данным $542 \pm 3^{\circ}\text{C}$, состав - 45 мол% Sb_2S_3 .

На участке 50-100 мол % Sb_2S_3 диаграмма имеет эвтектический характер. Температура эвтектики - $492 \pm 3^{\circ}\text{C}$, состав - 79 мол % Sb_2S_3 , что полностью согласуется с результатами (3).

Таким образом несмотря на сравнительно простой вид равновесной диаграммы псевдобинарного разреза $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ пути кристаллизации образцов оказываются достаточно сложными из-за различной склонности фаз к переохлаждению, существования метастабильных фаз и близости полей их кристаллизации.

Полученные результаты, показывают, что при указанных выше условиях тетраэдрит не имеет поля устойчивости в разрезе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, а вопрос о составе, структуре и полях его устойчивости является еще более сложным, чем считалось до этого, и требует дальнейшего изучения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Paravano, P. De Cesaris, Gazz. Chim. Ital., 42, 189 (1912).
2. M. Chikashige, J. Jamauchi. Memoris of the Colleg of Scienca. Kyoto Imperial University, V.1, N9, Kyoto (1916)
3. L. Gambi, M. Elli, Chim. e ind., 42, 122 (1965)
4. Р. А. Кулиев, А. Н. Крестовников, В. М. Глазов, Изв. АН СССР. Неорганические материалы т. V, № 19, 1969. 5. А. А. Годовиков, Н. А. Ильяшева. ДАН СССР, 190, № 4 (1970). 6. Б. А. Алабужев. Сб. "Экспериментальные исследования по минералогии" (1968-1969), Новосибирск, 1969. 7. L. G. Berry, R. M. Thompson, Geol. Soc. Amer. Memoir. 85 (1962)

СИСТЕМА $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ 300°C

Предыдущими исследователями (1,2) в высокотемпературной части системы $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$ по термографическим данным установлена область непрерывных кубических твердых растворов (рис.1), характеризующаяся линейным изменением параметра элементарной ячейки (1). Данных по изменению других физических свойств для указанных твердых растворов эти исследователи не приводят. В связи с этим нами была вновь изучена высокотемпературная область системы $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$ с дополнительными определениями для полученных образцов микротвердости, плотности, параметров ячейки.

М е т о д и к а

Однородный кубический матильдит (AgBiS_2) синтезировался из стехиометрических количеств элементарных Ag (СР - 999,9), Bi (В -000), S (ОСЧ -16-5), нагреваемых до 900°C по 200° в час. Затем сплав выдерживался при 900° в течении 24 часов и охлаждался до комнатной температуры по 25° в час, при этом матильдит оказывался кубическим. Мелкозернистый, пористый галенит получался спеканием элементарных свинца (ОСЧ с содержанием примесей менее $2 \cdot 10^{-3} \%$ из них примесь Bi - $1 \cdot 10^{-4} \%$) и серы (ОСЧ -16-5) в стехиометрическом отношении при 900° в течение 2-3 суток. Промежуточные члены системы $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$ готовились из крайних членов через каждые 5 мол %, а в наиболее интересных областях (в области, отвечающей составу ширмеерита, а также близких к AgBiS_2 и PbS) через 1-2 мол%. Каждый из них нагревался до температуры на 100° выше температуры плавления, выдерживался при этой температуре в течение 24 часов, затем охлаждался до температуры плавления за 1 час, и медленно по 5° в час охлаждался от ликвидуса до солидуса. До комнатной температуры охлаждение проводилось по 25° в час. Все образцы отжигались при температуре 400° и 300°C в течение 1272 и 3408 часов соответственно.

После отжига из сплавов готовились аншлифы, изучавшиеся под

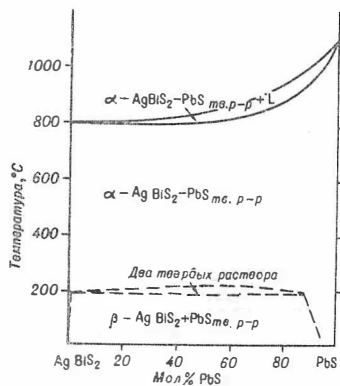


Рис. 1 Фазовая диаграмма системы AgBiS_2 - PbS по данным (2).

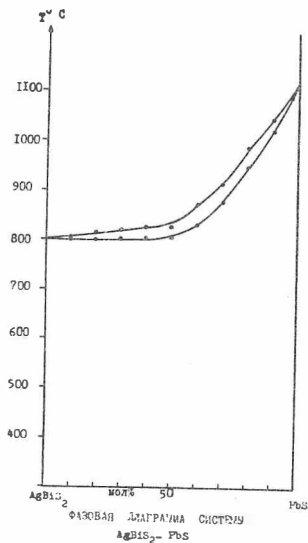
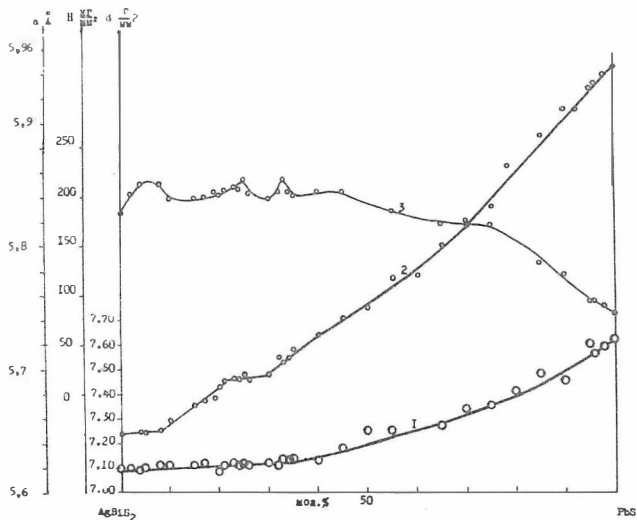


Рис. 2



ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ (1), ПАРАМЕТРА ПРЯМОУГОЛЬНИКА (2), МИКРОТВЕРДОСТИ (3) ОТ СОСТАВА.

Рис. 3

микроскопом № . Рентгенографическое исследование проводилось на рентгеновском аппарате УРС-55 в камерах для съемки поликристаллов типа РКД с диаметром 57,3 мм на Co излучении с Fe фильтром. Расстояния между линиями измерялись на компараторе ИЗА-2. Параметры определялись с точностью $\pm 0,002 \text{ \AA}$ по дуплету (600)- d_1 и d_2 .

Термический анализ проводился на установке для микроаналезов повышенной точности (3).

Плотность определялась из микроаналезов (4) с точностью $\pm 0,03 \text{ г/см}^3$. Микротвердость измерялась на микротвердомере фир - мы Райхерт к микроскопу MeF с точностью $\pm 3 \text{ кг/мм}^2$.

Результаты исследования

Изучение полированных шлифов образцов, отожженных при 300° и 400° показало, что они однородны и изотропны. Цвет меняется с изменением состава от белого с кремовым оттенком у матильдита - AgBiS_2 до ярко белого у PbS . Таким образом, при температуре выше 300° существует непрерывный ряд твердых растворов.

Результаты дифференциально-термического анализа подтверждают эти выводы (таблица I, рис.2).

Рентгенографическое же изучение показало, что все образцы кубические и их параметры изменяются с изменением состава. Зависимость линейна для составов от 40 мол % PbS до PbS . В области составов от AgBiS_2 до 40 мол % PbS намечаются две горизонтальные площадки: одна от 4 мол % PbS до 8 мол % PbS , вторая от 20 мол % PbS до 30 мол % PbS (рис.2 и таблица I).

Измеренная плотность оказалась близкой к постоянной величине равной $7,12 \text{ г/см}^3$ для образцов, состав которых изменяется от AgBiS_2 до 40 мол % PbS , далее до PbS плотность изменяется линейно (таблица I, рис.3).

На графике зависимости микротвердости от состава (рис.3) четко фиксируются три максимума при составах: 6 мол % PbS , 25 мол % PbS и 33 мол % PbS , далее изменение почти линейно.

Таким образом, согласно термическому анализу и оптическому исследованию в высокотемпературной части системы AgBiS_2 - PbS намечается непрерывный ряд твердых растворов. Нелинейное же изменение параметров ячейки, постоянная в определенном интервале составов плотность и три максимума на кривой твердости заставляют

Таблица I

Физические свойства однородных образцов системы $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$

Состав в мол. %		Параметр ячейки в $\text{\AA}$	Плотность в г/см^3	Микротвер- дость кг/мм^2	Термич. эффекты при наг- при ох- реждении лажен.	
AgBiS_2	PbS					
100	0	5,647	7,13	182	800 ⁰	
96	4	5,648	7,09	211		
95	5	5,647	7,10	193		
92	8	5,650	7,11	211		
90	10	5,657	7,11	196	800	805
85	15	5,670	7,11	197		
83	17	5,674	7,12	198		
81	19	5,676	7,10	203		
80	20	5,685	7,08	200	801	815
79	21	5,690	7,11	206		
77	23	5,692	7,12	208		
76	24	5,691	7,11	206		
75	25	5,695	7,12	217		
74	26	5,690	7,11	202		
70	30	5,695	7,12	196	806	822
68	32	5,710	7,11	203	806	822
67	33	5,705	7,14	216		
66	34	5,709	7,13	203		
65	35	5,713	7,14	200		
60	40	5,727	7,13	204	806	825
55	45	5,742	7,18	204		
50	50	5,750	7,25	179	807	826
45	55	5,774	7,25	184		
40	60	5,776			830	875
35	65	5,800	7,27	171		
30	70	5,817	7,34	174	880	915
25	75	5,832	7,35	170		
20	80	5,826	7,41	175	950	990
15	85	5,889	7,48	132		
10	90	5,910	7,45	120	1075	1090
5	95	5,927	7,60	93		
4	96	5,930	7,56	94		
2	98	5,937	7,59	88		
0	100	5,947	7,62	81	1115	

предполагать, что твердые растворы с статистическим распределением атомов существуют только в интервале от 40 мол % PbS до PbS. В области с более высоким содержанием AgBiS_2 могут существовать либо упорядоченные твердые растворы $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$, отвечающие определенным соотношениям крайних членов, либо самостоятельные кубические фазы очень похожие между собой и на кубические неупорядоченные твердые растворы более богатые PbS.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.W. Wernik, Am. mineral, 45, No 5-6 (1960).
2. Van Hook, Econ. Geol. 55, N 4, 1960.
3. Б.А.Алабушев. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), Новосибирск, 1969.
4. В.А.Кляхин, В.Г.Якушев, Сб.Матер.по генетической и экспериментальной минералогии, 5, 1967, стр.280.

УДК: 549.07:549,3

С.Н.Ненашева, А.А.Годовиков

СУБСОЛИДНАЯ ЧАСТЬ СИСТЕМЫ $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$.

Для системы $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ до сих пор была исследована лишь высокотемпературная часть, характеризующаяся непрерывным рядом твердых растворов (I). Изучение низкотемпературной части затруднялось главным образом из-за длительности процессов гомогенизации. Большую трудность вызывает и близость физических свойств образующихся фаз, что приводит к необходимости использования максимальных увеличений при микроскопии и тщательных наблюдений за изменениями физических свойств отдельных фаз.

Методика

Условия получения крайних членов описываемой системы, так же как и исходных образцов промежуточного состава те же, что и ранее (I). Исходные образцы с составом через каждые 5 мол % (иногда этот интервал сокращался при необходимости детализации фазовых взаимоотношений) подвергались длительному отжигу (таблица I).

Температуры и время отжига исходных образцов.

$T^{\circ} C$	400	375	360	350	335	300	290	275	250	200
t час.	984	1056	1056	1032	1152	960	1440	3264	3264	2712

После отжига образцы изучались под микроскопом Nu фирмы Карл Цейс (увеличения 600–1000 крат.). Однородные фазы изучались рентгенографически на аппарате УРС-55 (камера РКД-57, 3 мм, от - фильтрованное Co - излучение). Измерение расстояний между линиями проводилось с помощью компаратора ИЗА-2.

Из-за чрезвычайно мелкозернистой структуры полученных образцов микротвердость и отражательная способность не измерялись. Термический анализ образцов проводился на установке повышенной чувствительности (2).

Результаты исследования.

В субсолидусной части системы $AgSbS_2-PbS$ установлено два самостоятельных соединения. Одно из них - $Ag_3PbSb_3S_7$ достаточно подробно описано ранее (3). Оно устойчиво в интервале температур 275 - 352 $^{\circ}C$. Выше 352 $^{\circ}$ описываемое соединение переходит в кубическую фазу ($a = 5,714 \text{ \AA}$), являющуюся представителем серии твердых растворов ряда $AgSbS_2-PbS$. Ниже 275 $^{\circ}C$ соединение $Ag_3PbSb_3S_7$ распадается на твердый раствор PbS в моноклинном $AgSbS_2$ (3 мол % PbS) и другое промежуточное соединение, близкое по составу к $Ag_3PbSb_3S_7$ (48,5 мол % $AgSbS_2$) *).

*) Во всех образцах эта фаза находится в ассоциации либо с не-большими количествами $Ag_3PbSb_3S_7$, либо с твердым раствором на основе PbS . Неоднородным оказался и образец, отвечающий составу $Ag_3PbSb_3S_7$. Не исключено, что присутствие в нем второй фазы является результатом кинетических затруднений в достижении равновесия. Однако меньшие пока данные скорее говорят, что гомогенная фаза имеет состав несколько отклоняющийся от $Ag_3PbSb_3S_7$ в сторону более высокого содержания PbS . К этому выводу приводят следующие данные. Образец состава 51 мол % PbS 4,9 мол % $AgSbS_2$ содержит мелкие зерна $Ag_3PbSb_3S_7$. В то же время образец состава 52 мол % PbS 4,8 мол % $AgSbS_2$, кроме основной фазы содержит очень мало твердого раствора на основе PbS . Из сказанного сделан вывод, что состав описываемой фазы 48,5 мол % $AgSbS_2$ 51 мол % PbS .

Таблица 2

Сравнение дебаеграммы соединения, близкого по составу
к AgPbSbS_3 и диафорита.

Фаза близкая по составу к AgPbSbS_3			Диафорит (4)			Фаза близкая по составу к AgPbSbS_3			Диафорит (4)		
получ.пи-росинте-зом			получ.по методу Зоммер-лада			получ.пи-росинте-зом			получ.по методу Зоммер-лада		
J	d/n		J	d/n		J	d/n		J	d/n	
2	4,42		I 4,36		I/4 5,64	2	I,642		3	I,639	
			I 4,16		I/4 4,48	I	I,631				
I	3,85		2 4,06		I/4 3,97	I	I,611				
			I 3,66			I	I,575	I	I,535	I/2 I,575	
I	3,39					I	I,547				
			I 3,33		I 3,32	I	I,507			I/2 I,514	
I 3,24			I 3,24		I 3,29	I	I,478	I	I,464	I I,467	
I 3,14			I 3,17			I	I,454	I	I,453		
			I 2,96			I	I,442				
5 2,94			5 2,92		3 2,93	2	I,421	2	I,408	3 I,408	
I 2,85			2 2,84			I	I,402				
I 2,82			9 2,78		8 2,81	2	I,357	I	I,361	I/2 I,358	
I 2,81						3	I,325	I	I,312	3 I,324	
I 2,60			I 2,52			I	I,311				
			I 2,37			2	I,303	I	I,295	I I,302	
2 2,28			I 2,30		I 2,24	I	I,280			I I,287	
2 2,21						2	I,270	I	I,267	2 I,269	
I 2,16						I	I,253	I	I,251	I I,249	
3 2,08			I 2,07		I 2,08	2	I,240				
I 2,05						I	I,224				
I 2,04						3	I,208				
8 2,02			7 2,02		5 2,03	I	I,201				
I 1,994			3 2,001		I 1,998	2	I,192				
2 1,969			I 1,962		I 1,973	I	I,185				
I 1,904			I 1,880			I	I,174				
I 1,834			I 1,822		I 1,838	I	I,157	2, I,150	I/2 I,166		
5 1,779			I 1,785		I 1,791	2	I,139	I,126	I/2 I,154		
5 1,754			3 1,749		3 1,759	I	I,092		I/2 I,133		
I 1,733						2	I,084	I	I,081	I/2 I,106	
5 1,705			4 1,700		3 1,704	2	I,049			I I,086	
2 1,697						I	I,031			I/2 I,034	
I 1,689						I	I,018			I/2 I,018	
I 1,668			3 1,655		2 1,653	2	I,002	I	I,007		
						I	0,960	I	0,958	I/2 0,963	

Таблица 3

Результаты оптического изучения образцов ряда $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$
отожженных при различных температурах.

Состав образ- ца в мол %		Температура отжига								
AgSbS_2	PbS	400	375	360	350	335	290	275	250	200
98	2	A	A+C	A+C	A+C	C	C	C	C+E	C+B
96	4	A	A+C	A+C	A+C	C	C+Д	C+Д	C+E	C+B
95	5	A	A+C	A+C	A+C	A+C	C+Д	C+Д	C+E	C+B
94	6	A	A+C	A+C	A+C	A+C	C+Д	C+Д	C+E	C+B
92	8	A	A	A+C	A+C	A+C	C+Д	C+Д	C+E	C+B
90	10	A	A	A+C	A+C	A+C	C+Д	C+Д	C+E	C+B
85	15	A	A	A	A	A+C	C+Д	C+Д	C+E	C+B
84	16							C+Д		C+B
83	17							C+Д		C+B
82	18							C+Д		C+B
81	19							C+Д		C+B
80	20	A	A	A	A	A+Д	Д	C+Д	C+E	C+B
79	21							C+Д		C+B
78	22							C+Д		C+B
77	23							C+Д		C+B
75	25	A	A	A+Д	A+Д	A+Д	Д	Д	C+E	C+B
74	26							Д+Е		C+B
73	27							Д+Е		C+B
72	28							Д+Е		C+B
71	29							Д+Е		C+B
70	30	A	A	A	A+Д	A+Д	Д+Е	Д+Е	C+E	C+B
65	35	A	A	A	A+Д	A+Д	Д+Е	Д+Е	C+E	C+B
60	40	A	A	A	A	A+Д	Д+Е	Д+Е	C+E	C+B
55	45	A	A	A	A	A	Д+Е	Д+Е	C+E	C+B
53	47	A	A	A		A	Д+Е	Д+Е	C+E	C+B
52	48							Д+Е		C+B
51	49	A	A	A	A	A	Д+Е	Д+Е	C+E	C+B
50	50	A	A	A	A	A	Д+Е	Д+Е	C+E	C+B
49	51							Д+Е		C+B
48	52							Е+В		C+B
47	53	A	A	A	A			Е+В	Е+В	C+B
46	54							Е+В	Е+В	C+B
45	55	A	A	A	A	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
40	60	A	A	A+B	A+B	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
35	65	A	A+B	A+B	A+B	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
30	70	A	A+B	A+B	A+B	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
25	75	A+B	A+B	A+B	A+B	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
20	80	A+B	A+B	A+B	A+B	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
15	85	A+B	A+B	A+B	A+B	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
10	90	B	B	A+B	A+B	A+B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
5	95	B	B	B	B	B	Е+В	Е+В	Е+В	C+B
3	97							Е+В		C+B
2	98	B	B	B	B	B	B	B	B	B

- А - твердый раствор на основе кубического AgSbS_2
 В - твердый раствор на основе PbS
 С - моноклинный AgSbS_2 и твердый раствор на его основе
 Д - фаза $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$
 Е - фаза, близкая по составу к AgPbSbS_3 (48,5 мол % AgSbS_2).

Таблица 4

Термические эффекты образцов ряда $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$

Состав в мол %		Термические эффекты в °С			
AgSbS_2	PbS				
100	0				375
98	2	23I			352 384
96	4		277 296		342 364
94	6	II6	274	32I	33I 367
92	8	I20 220	274	32I	363
90	10	I20	260	320	358
85	15	I20 220	273	3I8	342
82	18	I20 220	276	3I9	
8I	19	I23 208	277	32I	334
80	20		I96 276	3I9	339
79	2I		227 276		33I 344
78	22	220 220	27I	3I5	
77	23		272	309	344
75	25	I26 205	272	305	335 350
74	26		220 273		352
73	27		220 267		304 347
72	28	I25 208	272		304 342
7I	29	I30 220	269		302 338
70	30		220 265		306 337
65	35	I20 220	276		304 332
60	40	I25 220	279		30I 333
55	45		2I5 268		30I 322
53	47		I93 270		295 3I6
52	48		2I9 27I		300 3I5
50	50	I20 2I7	27I		300 320
49	5I	II5 225	27I		299 326
48	52	I20 2I3	276	293	326
47	53	I23 225		295	3I5
46	54	I25 220		295	320
45	55	I59 220		29I	336
40	60		220	296	353
35	65		220	292	285

Таблица 4 (продолжение)

Состав в мол.%		Термические эффекты в °C		
AgSbS ₂	PbS			
30	70	220	290	395
25	75	220	295	395
20	80	219	292	397
15	85	229	289	387
10	90	228	290	360
5	95	214	295	310
0	100			

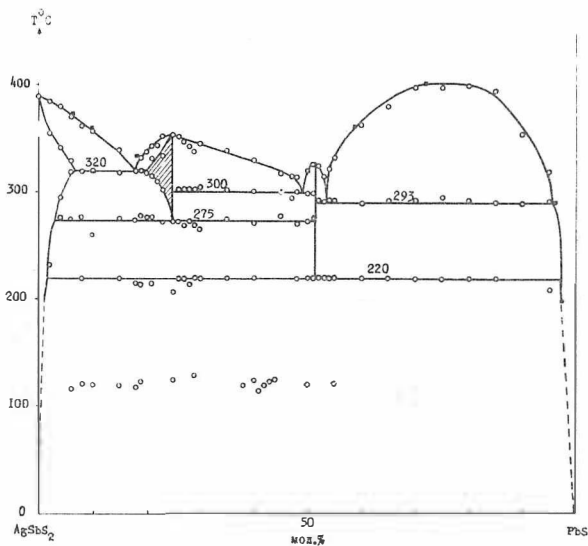
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СУБСОЛИДНОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ AgSbS₂-PbS

Рис. I. ○ Точки термических эффектов,
 ■ Состав твердых растворов при соответствующих температурах (по данным рентгенографии).

Соединение, близкое по составу к AgPbSbS_3 , устойчиво в интервале температур от 220° до 325°C . При 325°C оно переходит в кубическую фазу, являющуюся членом серии непрерывных твердых растворов $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ ($a = 5,760 \text{ \AA}$). При 220°C это соединение распадается на твердый раствор PbS в моноклинном AgSbS_2 (1,5 мол % PbS) и твердый раствор AgSbS_2 в PbS (1 мол % AgSbS_2). Рентгенограмма этого соединения аналогична рентгенограмме природного диафорита (таблица 2). Оптические наблюдения показали, что эта фаза имеет светлосерый цвет, немного темнее, чем у фазы $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$, но светлее, чем у миаргирита — AgSbS_2 . Двухотражение слабое от серого до темносерого цвета. Анизотропия заметная, но слабее, чем у $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$ и миаргирита. Цвета анизотропии меняются от светлосерого до темносерого.

Результаты оптического изучения отдельных образцов (таблица 3) и термического анализа (таблица 4) позволили обнаружить, что на базе соединения $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$ существует твердый раствор с AgSbS_2 , достигающий максимального содержания (80 мол % AgSbS_2) при 320°C . При этой же температуре между твердым раствором на базе AgSbS_2 (5 мол % PbS) и соединением (80 мол % AgSbS_2) установлен эвтектоид (82 мол % $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$). Второй эвтектоид, при 300°C отвечает суммарному составу 51 мол % $\text{AgSbS}_2 + 49$ мол % PbS . Третий эвтектоид при 293°C , отвечающий составу системы 53,5 мол % PbS , установлен между фазой, содержащей 48,5 мол % AgSbS_2 и твердым раствором AgSbS_2 в PbS состава 4 мол % $\text{AgSbS}_2 + 96$ мол % PbS . При температурах от 293° до 400°C и составах системы от 53,5 мол % PbS до 96 мол % PbS установлена область существования двух несмешивающихся твердых растворов на основе AgSbS_2 и PbS , состав которых меняется с изменением температуры.

Фазовые взаимоотношения в субсолидусной части системы $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ графически показаны на рис. I. На нем же отмечены эффекты при $120 \pm 5^\circ \text{C}$, которые пока трудно идентифицировать с каким-то определенным фазовым превращением и которые отмечаются на термограммах (П Т А) в виде небольших пиков вплоть до образцов, содержащих 55 мол % PbS .

ЛИТЕРАТУРА

И. А. А. Годовиков, С. Н. Ненашева. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), 61-64, Новосибирск, 1969. 2. Б. А.

Алабушев, там же, 168-174. 3. А.А.Годовиков, С.Н.Ненашева, ДАН СССР, 185, № I, (1969). 4. L.G.Berry, R.M.Thompson, X-ray powder data for ore minerals, the Peacock atlas. Geol.Ser. Amer., Memoir, 85, 1962.

УДК: 549.07:549.3

С.Н.Ненашева

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$

Фазовая диаграмма высокотемпературной части системы $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$ построена ранее (1) и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов. Однако, еще в работе (1) отмечалось, что физические свойства сплавов, системы $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$ изменяются нелинейно, а именно, на кривой зависимости параметра ячейки от состава отмечено четыре горизонтальных ступеньки с равными или почти равными значениями параметра при разном составе образцов. В этой же работе отмечалось нелинейное изменение микротвердости и плотности от состава. Таким образом, данные оптики и термографии указывали на существование в системе $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$ при температуре выше 480°C непрерывного ряда твердых растворов, данные же по изменению физических свойств с изменением состава, указывали на возможность существования промежуточных соединений с кубической решеткой. Эти противоречия были объяснены предположением об образовании в системе при низких температурах упорядоченных твердых растворов.

В работе (1) дифференциальный термический анализ проводился с помощью пирометра Курнакова ФПК-55 с точностью измерения $\pm 10^\circ\text{C}$. Вновь проведенные термографические исследования на установке по повышенной чувствительности, позволяющей записывать не только обычную дифференциальную кривую, но и первую производную (2), позволили выявить дополнительные термические эффекты в субсолидусной части системы $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$. Эти эффекты указывают, по-видимому, на переход порядок-беспорядок первого рода. Такого рода явления известны для некоторых металлических систем. В качестве примера можно привести систему Au-Cu (3). Термический эффект перехода порядок-беспорядок значительно меньше эффекта плавления, а для образцов состава от 15 мол % PbS до 50 мол % PbS он

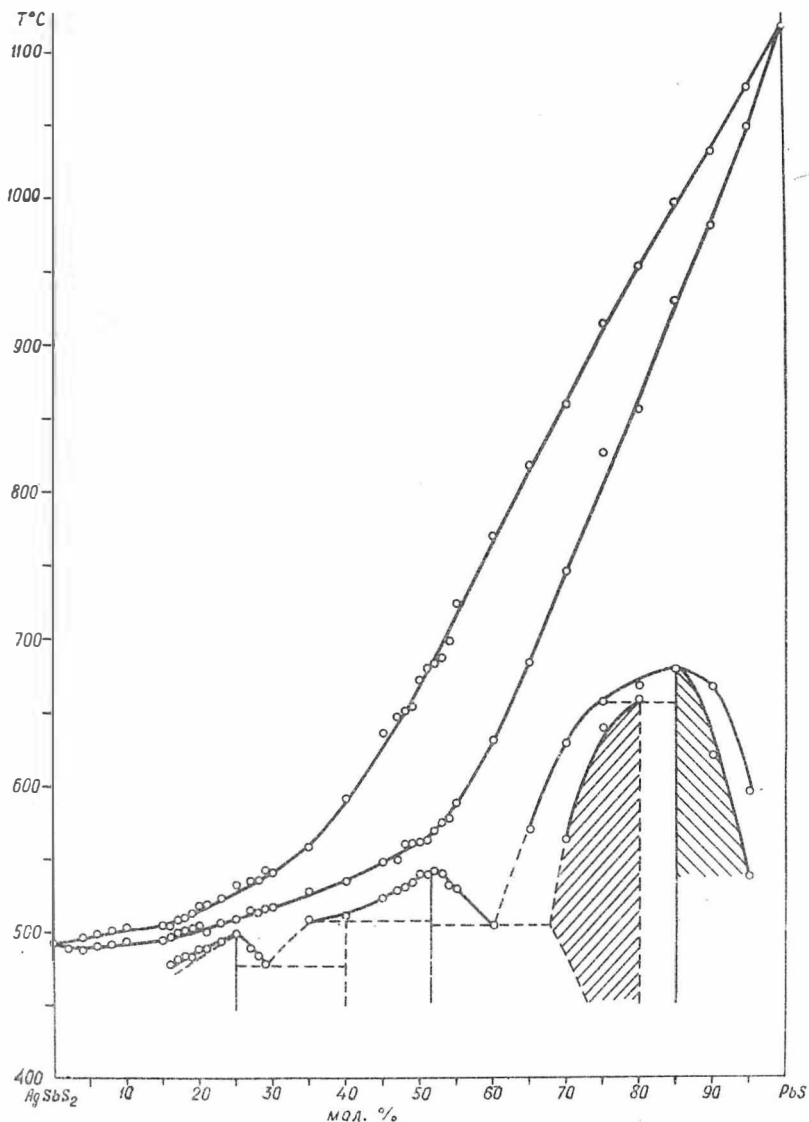


Рис. I Фазовая диаграмма системы AgSbS_2 - PbS при температурах выше 450°C .

еще и очень близок к температуре плавления (эффект плавления выше эффекта перехода порядок-беспорядок только на 10-15°C), поэтому на пирометре ФПК-55 зафиксировать его не удалось.

Итак, в системе $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ при температуре ниже температуры плавления, но выше 450°C фиксируются пять соединений с упорядоченной структурой (рис. I). Три из них: 1) 25 мол % PbS - $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$, 2) 51,5 мол % PbS-AgPbSbS_3 и 3) 85 мол % PbS фиксируются максимумами на кривой перехода порядок-беспорядок, и два соединения: 1) 40 мол % $\text{PbS-Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ и 2) 80 мол % $\text{PbS-AgPb}_4\text{SbS}_6$ фиксируются перегибами кривой перехода порядок-беспорядок. На основе соединений 80 мол % PbS намечаются области твердых растворов (рис. I). Два из пяти вышеописанных соединений - $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$ и AgPbSbS_3 установлены в низкотемпературной части системы $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ (4). Они при температурах 352°C для соединения $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$ и 326°C для соединения близкого по составу к AgPbSbS_3 испытывают полиморфные превращения и при более низких температурах имеют структуру отличную от кубической. Оба соединения получены как пирометрическим синтезом, так и по методу Зоммерлаха (5).

Поскольку данных для выделения соединений составов 40 мол % PbS и 80 мол % PbS недостаточно, они выделены условно, хотя в пользу соединения $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ говорит существование в природе диафорита. Для доказательства предположения, что слабые эффекты перед плавлением являются эффектами перехода порядок-беспорядок, были сняты термограммы образцов, закаленных из расплава, т.е. заведомо находящихся в беспорядочном состоянии. Оказалось, что образцы, имеющие состав от 60 мол % PbS до 95 мол % PbS , закаленные из расплава, не имеют эффекта перед плавлением (таблица I). Сложнее картина для образцов состава от 15 мол % PbS до 55 мол % PbS . Поскольку при быстрой кристаллизации этих сплавов происходит выделение твердого раствора более богатого галенимом

(рис. I), то при термическом анализе перед эффектом плавления при более высокой температуре, чем эффект перехода порядок-беспорядок, отмечавшийся на отожженных образцах этого состава, появляется еще эффект, который следует отождествлять с плавлением выделившегося более богатого галенимом твердого раствора. Эффекта же перехода порядок-беспорядок нет (таблица I). То есть, и эти сплавы, находясь в беспорядочном состоянии, не дают эффекта перед плавлением. Следовательно, отождествление эффекта перед

Таблица I

Термические эффекты образцов ряда $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$
для температур выше 450°C

Состав в мол %		Термические эффекты в градусах C						
		образцы, отожженные при 450°C			образцы, закаленные из расплава			
I00	0			499				
98	2		489	490				
96	4		488	497				
94	6		491	499				
92	8		492	501				
90	10		494	504				
85	15		494	505				
84	16	478	497	504				
83	17	481	500	508				
82	18	483	502	510				
81	19	483	503	510				
80	20	489	505	518				
79	21	489	500	519				
77	23	494	506	524				
75	25	499	509	532				
73	27	489	515	535				
72	28	484	513	535				
71	29	479	516	542				
70	30		517	540				
65	35	509	528	563				
60	40	511	535	591	520	535	595	
55	45	523	547	635	533	549	637	
53	47	527	548	646				
52	48	530	565	650				
51	49	533	560	652				
50	50	539	561	671				
49	51	539	562	679				
48	52	544	570	682				
47	53	539	574	685				
46	54	531	576	697				
45	55	529	574	723				
40	60	504	628	769				
35	65	569	682	816				
30	70	566	628	744		732	860	
25	75	627	656	825		840	909	
20	80	656	666	854		844	942	
15	85		676	927		933	I009	
I0	90	617	666	978	I029			
5	95	535	595	I046	I082			
0	I00			I115				

плавлением, отмеченного на отожженных образцах, с эффектом пере - хода порядок-беспорядок вполне допустимо.

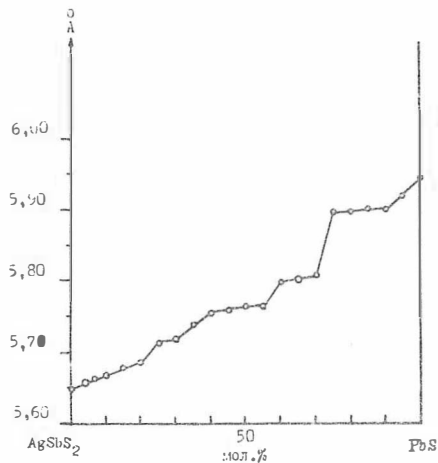
Предлагаемая фазовая диаграмма системы $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ для температур выше 450°C (рис.1), позволяет объяснить ступеньки на кривой изменения параметра решетки от состава образцов, отожженных при 480°C . Так как структуры всех фаз одинаковые, и параметры фаз, близких по составу, близки, рентгенограммы механических смесей не отличаются по количеству линий от рентгенограмм одно - родных образцов. Первая ступенька (рис.2) фиксирует соединение $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$, продолжаясь в область эвтектической смеси с фазой $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$. Но, поскольку, количество фазы $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ возрастает, а параметр этой фазы больше, чем параметр фазы $\text{Ag}_3\text{PbSb}_3\text{S}_7$, то ступенька не совсем горизонтальна.

Вторая ступенька фиксирует фазы $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ и AgPbSbS_3 , имеющие очень близкие параметры, равные соответственно: $a=5,755\text{\AA}$ и $a=5,764\text{\AA}$. Третья ступенька отвечает эвтектической смеси AgPbSbS_3 и твердого раствора на основе фазы состава $80\text{мол}\% \text{PbS}$. Четвертая ступенька - смеси двух фаз состава $80\text{ мол } \% \text{ PbS}$ и $85\text{ мол } \% \text{ PbS}$.

Таким образом, ступеньки на кривой изменения параметра ячейки от состава объясняются наличием фаз с упорядоченной структурой существующей вплоть до температур близких к температуре плавления.

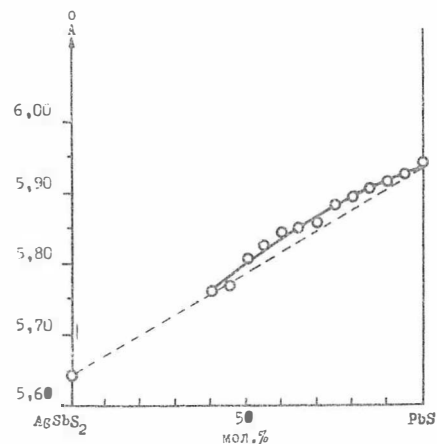
Этот вывод легко доказать, определив параметры ячейки образцов, имеющих заведомо беспорядочную структуру. Так как рентгенограммы образцов, закаленных из расплава, получить очень трудно из-за их плохой раскristализации, а температура перехода порядок-беспорядок для сплавов состава от $15\text{ мол } \% \text{ PbS}$ до $50\text{ мол } \% \text{ PbS}$ очень близка к температуре плавления и, следовательно, отлечь эти образцы при температуре выше температуры перехода порядок-беспорядок невозможно, параметры для образцов с беспорядочной структурой считались только для составов от $50\text{ мол } \% \text{ PbS}$ до $95\text{ мол } \% \text{ PbS}$, для которых такой обжиг возможен. Для составов 40 и $45\text{ мол } \% \text{ PbS}$ удалось получить рентгенограмму с закаленных образцов.

На рис.3 показано, что параметры образцов с беспорядочной структурой изменяются не ступенчато, а плавно, давая положительное отклонение от закона Вегарда.



зависимость параметра ячейки от состава образцов, отожженных при 480°C .

Рис. 2 Зависимость параметра ячейки от состава образцов, отожженных при 480°C .



Зависимость параметров ячейки от состава для образцов с разупорядоченной структурой.

Рис. 3 Зависимость параметров ячейки от состава для образцов с разупорядоченной структурой.

1. А.А.Годовиков, С.Н.Ненашева, ДАН СССР, 185, № 1 (1969).
 2. Б.А.Алабужев. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), Новосибирск, 1969. 3. М.Хансен, К.Андерко. Структуры двойных сплавов, т.1, Москва, 1962. 4. С.Н.Ненашева, А.А.Годовиков. Настоящий сборник. 5. А.А.Годовиков, С.Н.Ненашева, ДАН СССР, 193, № 2, 1970.

УДК: 549.313:549.07

А.Б.Птицын, А.А.Годовиков

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ МЕДИ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ И В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКЕ

Исследование системы $Cu_2S-Bi_2S_3$ гидротермальным путем, проведенное ранее (1), обнаружило определенную зависимость состава образующихся сульфосолей от pH раствора, которая осталась недостаточно изученной. Поэтому представляло интерес провести более детальные исследования в этом направлении. Кроме того, факт существования меди в двух валентных состояниях вызывает необходимость изучения кристаллизации висмутовых сульфосолей меди в окислительных условиях и в частности возможность образования сульфосолей двухвалентной меди.

М е т о д и к а

Опыты проводились в запаянных кварцевых ампулах по методике, более подробно описанной в (1). Все они проходили с молярным раствором NH_4Cl при 250 и 300°C и давлении насыщенного пара. Исходная шихта представляла собой смесь Cu_2S и Bi_2S_3 , полученных тем же путем, что и раньше (1), взятых в определенном отношении и предварительно растертых совместно под ацетоном в яшмовой ступке.

Окислительная обстановка создавалась либо избытком серы, загружавшейся в ампулу вместе с шихтой, либо раствором $KClO_3$ (марки "ХЧ").

Условия отдельных опытов, их результаты, в том числе данные

Таблица I

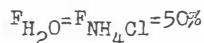
Результаты опытов по гидротермальному синтезу висмутовых сульфосоели меди в кислых растворах и в окислительной обстановке.

№ ОПЫТОВ	меди в кислых растворах и в окислительной обстановке.											
	Состав шихты		в $KClO_3$	pH раствора	Содержание серы в (мг) в 1 мл р-ра			После опыта в 1 мл р-ра содерж.		Образовавшиеся твердые фазы		
	Cu_2S	избыток S мол. %			исходного	конечного	S^{2-}	S^{6+}	$\frac{S^{2-}}{S^{6+}}$	Bi^{3+}	Cu	
41	3:1	5,0	-	5,5	2,25	0,0033	0,012	1/3,64	<0,03		Cu_3BiS_3 ; CuS	
50	3:1	14,5	-	5,5	1,95						Cu_3BiS_3 ; CuS	
43	3:1	20,0	-	5,5	2,3	0,0186	0,072	1/3,86	<0,03	<0,003	Cu_3BiS_3 ; CuS	
44	3:1	54,5	-	5,5	2,05	0,019	0,055	1/2,9	<0,03	<0,003	Фаза 2; CuS	
66	1:1	1,0	-	5,5	5,35	0,00	0,015				Эмплектит; купробис-мтит	
52	1:1	5,0	-	5,5	2,7	0,0127	0,0244	1/1,92	"	"	Эмплектит	
53	1:1	10,0	-	5,5	2,0	0,0166	0,0384	1/2,32	"	"	Эмплектит	
75	1:1	54,5	-	5,5	1,7	-	-	-	-	-	Фаза 2; CuS S	
54	1:3	5,0	-	5,5	2,4	0,0225	0,005	1/0,22	"	"	Bi_2S_3 ; $CuBi_3S_5$	
68	1:3	14,5	-	5,5	2,4	0,027	0,067	1/2,5	"	"	Bi_2S_3 ; $CuBi_3S_5$	
56	1:3	20,0	-	5,5	2,55	0,036	0,0043	1/0,12	"	"	Bi_2S_3 ; фаза 2	
57	1:3	54,5	-	5,5	1,8	0,084	не опр	1/4,65	"	"	Bi_2S_3 ; S; фаза 2	
45	3:1	-	0,5	5,55	1,7	0	0,38		0,15	0,015	Cu_3BiS_3 ; $BiOCl$	
46	3:1	-	1,0	5,65	1,4	0	0,92		0,4	0,013	Cu_3BiS_3 ; $BiOCl$; Cu_2S ; CuS	
47	3:1	-	2,0	5,95	0,8						Cu_3BiS_3 ; $BiOCl$; Cu_2S ; CuS	
48	3:1	-	3,0	6,00	0,85	0,008	-		0,25	0,002	Cu_3BiS_3 ; $BiOCl$; Cu_2S ; CuS	

Таблица I (продолжение)

58	I:I	-	0,5	5,55	не изм.	0,019	0,46	I/24,2	0,17	0,001	Эмплектит; Cu_3BiS_3 BiOCl
59	I:I	-	1,0	5,65	не изм.	0,015	0,68	I/45,3	0,35	0,002	Фаза I(?); BiOCl
29	I:I	-	2,0	5,95	0,8						Фаза I; фаза 2 ; Cu_3BiS_3 BiOCl
30	I:I	-	3,0	6,00	0,8						Фаза I; фаза 2 ; Cu_3BiS_3 BiOCl
64	I:3	-	2,0	5,95	не изм.						CuBi_3S_5 ; BiOCl ; купробисмутит
65	I:3	-	3,0	6,00	не изм.	0,019	0,3	I/15,8	1,0	0,001	BiOCl ; CuBi_3S_5 фаза I
49	3:I	-	-	0,9	0,9	0,0174	0,043	I/2,5	0,041	не обн.	Cu_3BiS_3
67	I:I	-	-	0,9	1,0	0,0025	0		0,01	следы	Фаза I; эмплектит + Cu_3BiS_3 (мало)
69	I:3	-	-	0,9	1,0	0,0050	0,0125	I/2,5	0,01	следы	Bi_2S_5 ; CuBi_3S_5

Температура 300°C, I моль. р-р NH_4Cl , ампулы из прозрачного кварца



по химическому анализу растворов после опытов, приведены в таблице I.

В качестве основного метода диагностики использовалась рентгенография тщательно отобранного материала, однородность которого контролировалась изучением под микроскопом.

Результаты эксперимента.

Исследование образующихся продуктов позволило установить среди них кроме синтезированных ранее (I) виттихенита Cu_3BiS_3 , эмплектита CuBiS_2 , купробисмутита $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ (?) и догначкаита CuBi_3S_5 , ковеллин CuS , бисмоклит BiOCl и две новых висмутовых сульфосоли меди, названных условно фазой I и фазой 2. Обе они имеют характерные дебаегранмы, четко отличающиеся от дебаегранм других синтетических фаз (таблица 2), характерные для фазы I: 3, 56(6); 2,67(4); 2,149(8); 1,944 (10); 1,714 (6), фазы 2 — см (2). Из-за тесных сростаний этих соединений с другими веществами химический анализ их провести не удалось. Не удалось применить и рентгеновский микроанализатор, поскольку недостаточная толщина игольчатых выделений этих фаз не позволяет приготовить препарат для исследования. Состав фазы 2 можно принять, судя по (2) в виде $\text{Cu}_{13}(\text{Bi}_6\text{S}_{14})_2$. О составе фазы I можно судить лишь по косвенным данным. Так, учитывая, что она возникает из смеси, отвечающей составу эмплектита CuBiS_2 , совместно с виттихенитом Cu_3BiS_3 , состав фазы I должен отличаться от CuBiS_2 относительно более высоким содержанием Bi_2S_3 . С другой стороны фаза I появляется при повышении окислительного потенциала (таблица I), иногда совместно с фазой 2. Если учесть, что фаза 2 образуется в еще более окислительной обстановке, чем фаза I, когда берется большой избыток серы и иногда совместно с ковеллином, то следует прийти к выводу, что фаза I также должна содержать двухвалентную медь, относительное количество которой будет ниже, чем в фазе 2. Таким образом состав фазы I скорее всего лежит между составами догначкаита, эмплектита и фазы 2, будучи сравнительно близким к CuBiS_2 .

а) Влияние pH раствора

Влияние pH раствора на состав образующихся сульфосолей об —

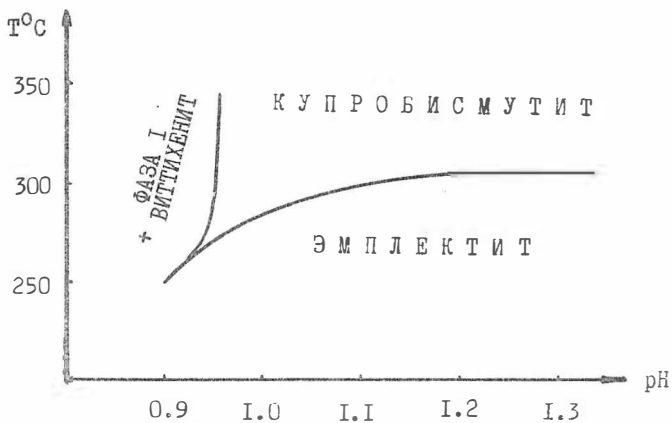


Рис. I Поля синтеза соединений, образующихся из шихты эмплектитового состава.

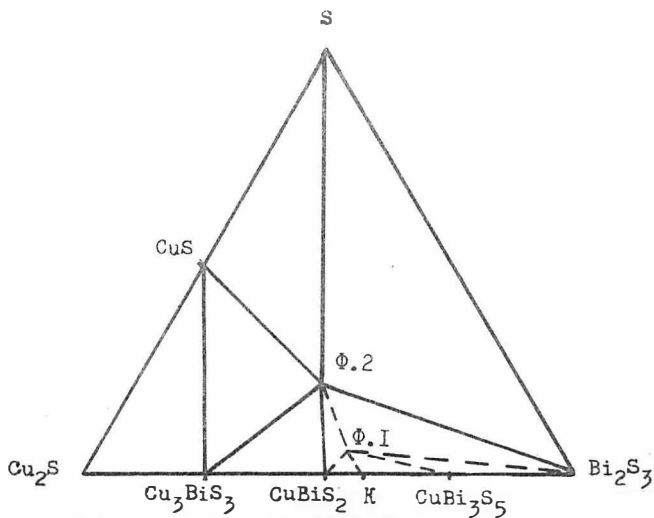


Рис. 2 Фазовые взаимоотношения в системе Cu_2S - Bi_2S_3 -S
K-купробисмутит, $\Phi.1$ -фаза I, $\Phi.2$ -фаза 2

наруживается только в кислой области и наиболее заметно для шихты, отвечающей составу эмплектита ($\text{Cu}_2\text{S}:\text{Bi}_2\text{S}_3=1:1$). На рис. I в координатах температура – pH нанесены границы полей синтеза эмплектита, купробисмутита и "фазы I" с виттихенитом. Из него следует, что фаза I вместе с виттихенитом образуется в наиболее кислых условиях, причем граница поля ее синтеза с полями синтеза эмплектита и купробисмутита мало зависит от температуры. В то же время она весьма чувствительна к изменению pH – фаза I образуется при $\text{pH}=0,9$, тогда как при $\text{pH}=1$ она уже не возникает. Напротив, граница эмплектит – купробисмутит определяется температурой и на нее мало влияет pH раствора. Интересно, что эта температура всего около 300°C , тогда как термографические исследования давали температуру перехода эмплектита в купробисмутит (+виттихенит или клапротит ?) в 366 (3) и 333°C (I). Скорее всего, это связано с перегреванием эмплектита при термографии и тогда верхняя температура устойчивости эмплектита должна быть принята в 300°C . Не исключено, что снижение этой температуры в гидротермальных условиях связано и с влиянием самих гидротермальных растворов.

Из шихты, отвечающей по составу догначкаиту (Cu_3BiS_3), при уменьшении pH до $0,9$ образуется ассоциация догначкаит + висмутин, тогда как фаза I не возникает (таблица I). Таким образом, увеличение кислотности раствора и в этом случае благоприятствует образованию соединений, относительно более богатых висмутом.

б) Влияние окислителя

Из таблицы I видно, что добавление в систему окислителя приводит к появлению фазы I, фазы 2 и ковеллина – CuS . Кроме того, в присутствии KClO_3 обычно образуется бисмоклит, не возникающий в случае избытка серы. Последнее связано очевидно с тем, что добавление KClO_3 не только повышает окислительный потенциал системы, но и химический потенциал кислорода в ней.

Фазовые отношения в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{S}$ схематически показаны на рис. 2, а в системе $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{S}-\text{O}$ – на рис. 3.

Химические анализы раствора после опытов с KClO_3 показали большое содержание сульфатной серы и висмута, и низкое содержание сульфидной серы и меди (таблица I), из чего можно сделать вывод, что перенос висмута кислыми растворами с высоким окислительным потенциалом может происходить при достаточно низких температурах,

Таблица 2

Дебаеграмма новых синтетических висмутовых
сульфоселей меди и бисмоклита.

Фаза I		Фаза 2		Фаза I		Фаза 2	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	4,32	-	-	-	-	2	2,170
2	4,03	-	-	8	2,149	-	-
-	-	4	3,71	2	2,117	-	-
6	3,56	5	3,51	2	2,085	-	-
2	3,46	3	3,44	-	-	6	2,069
2	3,21	2	3,23	2	2,017	-	-
3	3,17	-	-	2	1,996	-	-
6	3,11	6	3,12	-	-	6	1,966
4	3,05	-	-	10	1,944	-	-
2	2,86	7	2,88	1	1,913	-	-
2	2,74	10	2,76	-	-	10	1,870
4	2,67	-	-	2	1,839	-	-
4	2,515	-	-	2	1,813	-	-
-	-	5	2,44	2	1,782	-	-
4	2,414	-	-	4	1,732	-	-
1	2,297	3	2,300	6	1,714	-	-
2	2,246	-	-				

Б и с м о к л и т - BiOCl

7	6,65	10	2,66	1	1,692
8	6,56	1	2,48	10	1,661
2	3,74	6	2,442	5	1,572
3	3,65	3	2,201	4	1,526
6	3,44	3	1,947	6	1,376
1	2,75	5	1,832	6	1,226

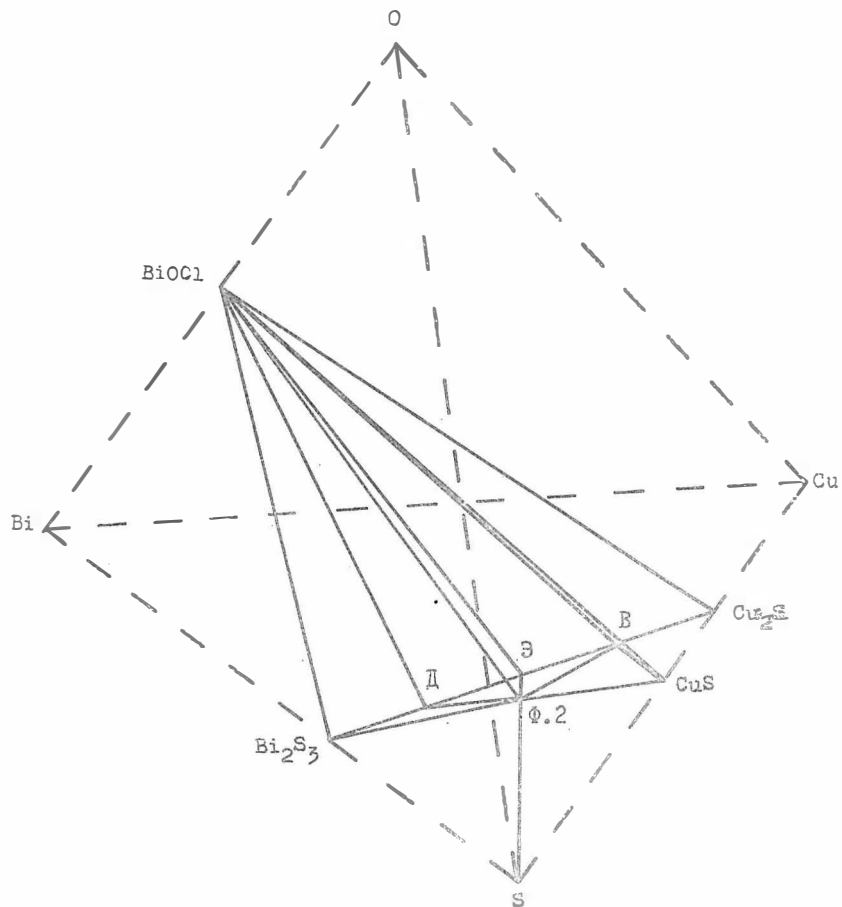


Рис. 3 Фазовые взаимоотношения в системе Cu-Bi-S-O
Д-догначкаит, Э-эмплектит, В-виттихенит, Ф.2-фаза 2
Для упрощения рисунка точки купробисмутита и фазы I
не нанесены.

причем следует подчеркнуть, что при разбавлении полученного раствора зоной висмут моментально гидролизует, образуя хлопьевидный осадок.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, А.Б.Птицын. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), 29-41, Новосибирск, 1969. 2. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, А.Б.Птицын. Настоящий сборник. 3. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), 23-28, Новосибирск (1969).

УДК: 546.19.22:541.12.034:54-161.6

В.А.Киркинский, В.Г.Якушев

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКЛА ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА ОТ ДАВЛЕНИЯ

Температура размягчения (стеклования) T_g является важной характеристикой стекол. В области T_g происходит аномально быстрое изменение основных термодинамических характеристик стекла: теплоемкости, энтальпии, коэффициента объемного расширения, сжимаемости, плотности (см. например, обзор Эйтеля (1)). На кривых ДТА фиксируются эндо-термические эффекты при нагревании. При размягчении (стекловании) происходит изменение практически всех физических свойств: вязкости, коэффициентов упругости и механических потерь, показателя преломления, оптической активности, электропроводности, люминесценции и так далее (1). Знание температуры стеклования необходимо при практическом использовании стекол, так как все основные технологические операции их изготовления могут производиться только при $T > T_g$.

Для некоторых легкоплавких веществ отмечалось стеклование при приложении давления (2), однако детально зависимость температуры размягчения стекол от давления почти не исследовалось. Причиной этого, по-видимому, являются весьма малые величины термических эффектов, отвечающих размягчению, которые трудно зафиксировать термографией под давлением.

В данной работе ставилась задача исследовать экспериментально влияние давления на температуру размягчения одного из наиболее широко используемых халькогенидных стекол — сульфида мышьяка As_2S_3 .

Исходный селенид мышьяка был получен пиросинтетически из стехиометрических количеств мышьяка марки В-4 с содержанием примесей менее 0.01% и серы марки ОСЧ-16-5. Отвешенные количества исходных элементов смешивались и всыпались в кварцевую ампулу, в которой создавался вакуум до 10^{-3} мм рт. ст. Ампула заваривалась и помещалась в печь. Температура медленно (50° в час) повышалась до 650°C , выдерживалась постоянной в течение 3 суток, затем производилось охлаждение с печью до комнатной температуры (10 часов). Продуктом синтеза было однородное стекло красного цвета.

Определение температуры размягчения под давлением производилось методом дифференциально-термического анализа, методика работы и краткое описание установки высокого давления описывались нами ранее (3,4). Ввиду малой величины теплового эффекта размягчения использовалась максимальная чувствительность потенциометра ЕЗ-4: $100\mu\text{X/V}$ на всю шкалу. Нагрев проводился со скоростью 12-15 град/мин. до температуры на $40-50^\circ$ превышающей T_g , после чего нагреватель отключался и образец охлаждался со скоростью около 150-200 град/мин. Давление повышалось и проводили следующий цикл нагрева и охлаждения. Во избежание взаимодействия с полисилоксановой жидкостью, служившей в качестве среды, передающей давление, исследуемое стекло помещалось в герметичный тефлоновый сосуд. Результаты экспериментов приведены на рисунке (верхняя кривая).

В изученном интервале давлений температура размягчения стекла As_2S_3 растет от 180°C при атмосферных условиях до 283°C (при 17 кбарах). Зависимость несколько отличается от линейной: dT_g/dP с ростом давления падает. Увеличение T_g с давлением свидетельствует о том, что активационный объем вязкого течения положителен.

На том же рисунке приведена изученная нами ранее линия размягчения стекла селенида мышьяка As_2Se_3 до давления 10 кбар (4). При более высоких давлениях в интервале размягчения стекло раскристаллизовывается. Как видно зависимость T_g от давления практически линейна: $dT_g/dP = +6$ град/кбар.

Как известно, сульфид и селенид мышьяка изоструктурны, тем-

пературы плавления их под давлением изменяются с одинаковым наклоном = 16 град/кбар (3,5), структуры стекол этих соединений, не смотря на некоторые различия, сходны (6).

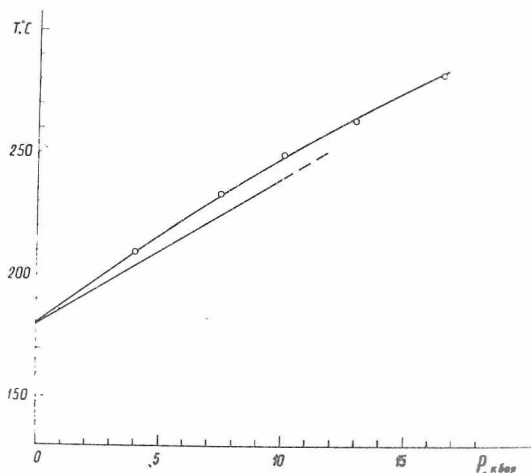


Рис. Изменение температуры размягчения стекла As_2S_3 (верхняя кривая) и As_2Se_3 (нижняя кривая) под давлением.

Проведенные эксперименты показали, что зависимость температур стеклования As_2S_3 и As_2Se_3 от давления так же почти аналогична, при этом для обоих соединений $dT_g/dP < dT_{пл}/dP$. Исходя из близости структур и свойств стекол сульфида и селенида можно ожидать, что стекла системы $\text{As}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ будут также повышать температуру размягчения с давлением с наклоном около 6 град/кбар.

В ы в о д ы

I. Температура размягчения стекла As_2S_3 растет с увеличением давления. Начальный наклон кривой составляет 7,3 град/кбар.

С ростом давления dT_g/dP уменьшается.

2. Поведение стекол селенида и сульфида мышьяка под давлением сходно. У обоих соединений температура стеклования (размягчения) медленнее увеличивается с ростом давления по сравнению с точкой плавления. Активационные объемы вязкого течения стекол As_2S_3 и As_2Se_3 положительны.

3. Сделано предложение о характере изменения температур размягчения с давлением для стекол системы As_2S_3 - As_2Se_3 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.Эйтель. Физическая химия силикатов. Изд-во иностр. лит. М., (1962). 2. П.В.Бриджмен. Физика высоких давлений. ОНТИ, М., 1935. 3. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев, ДАН СССР, 182, № 5, 1083 (1968). 4. В.Г.Якушев, В.А.Киркинский. В сб. Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969), Новосибирск, (1969). 5. В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Г.Якушев. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, III, № 10, 1931 (1967). 6. А.А.Вайполин, Е.А.Порай-Кошиц. Физ. тв. тела, 2, вып. 7, 1656 (1960).

УДК: 546.87,23:541.12.034:548.33+549.1

В.Г.Якушев, В.А.Киркинский

ОБЛАСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ Bi_2Se_3

Обычный селенид висмута Bi_2Se_3 , получаемый пиросинтезом, имеет тригональную структуру. Параметры элементарной ячейки, определенные разными авторами, хорошо согласуются между собой (см. таблицу I).

Тригональный селенид висмута встречается в природе — минерал парагуанахуатит, но содержит в виде изоморфной примеси серу.

В 1964 году Верещагиным и сотрудниками (9) при давлениях выше 65 кбар и температуре 750-800°C получена новая полиморфная модификация Bi_2Se_3 , изоструктурная висмутину. Были определены

Таблица I

Параметры ячейки гексагонального Bi_2Se_3
по литературным данным

Автор, год, ссылка	Метод	Параметры в кХ	
		a	c
Dönges , 1951 (1)	рентгенограмма вращения	4,14	28,55
Schubert и др., 1953 (2)	"	4,14	28,59
Семилетов, Пинскер, 1954-55 (3, 4)	электронография	4,12-4,17	28,6-29,2
Годовиков, 1962 (5)	дебаеграммы	4,14	28,7
Годовиков и сотр., 1965 (6) (кристалл полученный гидротермально)	рентгенограмма вращения, дебаеграммы	4,14	28,7
Стасова, 1965*) (7)	рентгенограммы на КЮРе	4,14	28,76

параметры ромбической ячейки: $a = 11,63 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 11,76 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 4,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и измерена плотность новой фазы: $8,0 \pm 0,3 \text{ г/см}^3$. Линия равновесия с тригональной модификацией не была построена.

В работе Годовикова и сотрудников (6) селениды висмута синтезировались не только сплавлением исходных компонентов, но и из гидротермальных растворов при давлениях около 1000 атм. Во всех случаях получался тригональный Bi_2Se_3 .

Анализируя данные по природным селенидам висмута на основе результатов исследования системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (Ю, II) Годовиков и Кляхин (8) пришли к выводу, что описанный Рамдором (12) природный ромбический селенид висмута, содержащий серу - минерал "гуанахуатит" по своему составу относится к твердым растворам на основе Bi_2Se_3 и предложили называть его селенистым висмутином.

*) Пересчитано из оригинальных данных, приведенных в 9.

Представляло интерес выяснить, при каких минимальных давлениях чистый Bi_2Se_3 устойчив в виде ромбической модификации.

Исходная тригональная форма Bi_2Se_3 была получена пирсинтетически в запаянной кварцевой ампуле из стехиометрических количеств висмута особой чистоты (99,99%) и селена особой чистоты (для выпрямителей) с содержанием основного вещества 99,99%. Синтез проводился при температуре 850°C в течение одного часа с последующим отжигом в течение двух недель при 650°C . Рентгенографический, микроскопический и термографический контроль показали однофазность полученного продукта.

Эксперименты проводились в мультипликаторе высокого давления. Рабочей камерой служил двухслойный, предварительно напряженный цилиндр, сконструированный и изготовленный во ВНИИФТРИ. Внутренняя часть цилиндра изготовлена из высоколегированной стали 45Х2ПН2МСФА и термомеханически обработана. Описанная камера позволяет получать гидростатические давления до 30 кбар в большом объеме (около 100 см^3) при диаметре рабочего канала 30 мм. Давление передавалось полисилоксановой жидкостью и измерялось предварительно градуированным манганиновым манометром сопротивления с точностью ± 150 бар. Температура, создаваемая проволоочным нагревателем из сплава ЭИ-626, измерялась хромель-алюмелевыми термомпарами с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$.

Ромбическая модификация была получена из исходной путем отжига под давлением 27 кбар при температуре 580°C в течение 30 мин. Во избежание взаимодействия с жидкостью, передающей давление, образец заключался в заваренную стальную ампулу, футерованную стеклом.

В каждом опыте закладывались образцы обеих модификаций Bi_2Se_3 . После достижения заданных значений давления и температуры проводилась выдержка в течение 30–120 минут, затем производилась закалка путем отключения нагревателя, температура при этом в течение 1–2 минут падала до 200°C . После остывания до комнатной температуры сбрасывалось давление. Оба образца исследовались рентгенографически. Переход из одной модификации в другую при температурах выше 500°C за время выдержки как правило, был полным. Всего было проделано более 20 опытов (таблица 2), которые позволили определить положение линии равновесия между модификациями (см.рис.1).

Найденная линия равновесия имеет отрицательный наклон и мо-

Таблица 2

№ опыта	Температура, °C	Давление кбар	Время мин.	Результат опыта при исходном образце	
				триг.	ромб.
I	720	II	I5	триг.	—
2	720	I4	I5	триг.	—
3	720	I7	I5	триг.	—
4	720	I9,3	25	триг.	триг.
5	7I5	23	30	ромб.	ромб.
6	705	24	30	ромб.	ромб.
7	695	2I	30	ромб.	ромб.
8	670	I9,3	25	триг.	триг.
9	650	23	30	ромб.	ромб.
IO	630	24	30	ромб.	ромб.
II	6IO	2I,3	90	триг.	триг.
I2	580	23	I20	Ромб.	ромб.
I3	580	24	60	ромб.	ромб.
I4	580	27	30	ромб.	ромб.
I5	570	22,2	60	триг.	ромб.
I6	520	22,2	60	триг.	ромб.
I7	470	I7,5	40	триг.	триг.
I8	470	23,5	240	триг.	триг.+ромб
I9	450	22,2	60	триг.	ромб.
20	435	I7,5	40	триг.	триг.
2I	350	I5,5	40	триг.	триг.

жет быть описана уравнением

$$P = I9,3 + \frac{750 - t}{56}$$

где P — давление в кбарах, t — температура в °C.

Таким образом, ромбическая модификация Bi_2Se_3 становится устойчивой при давлениях I9–25 кбар. Если же учесть, что присутствие изоморфной серы должно снижать давление превращения, то

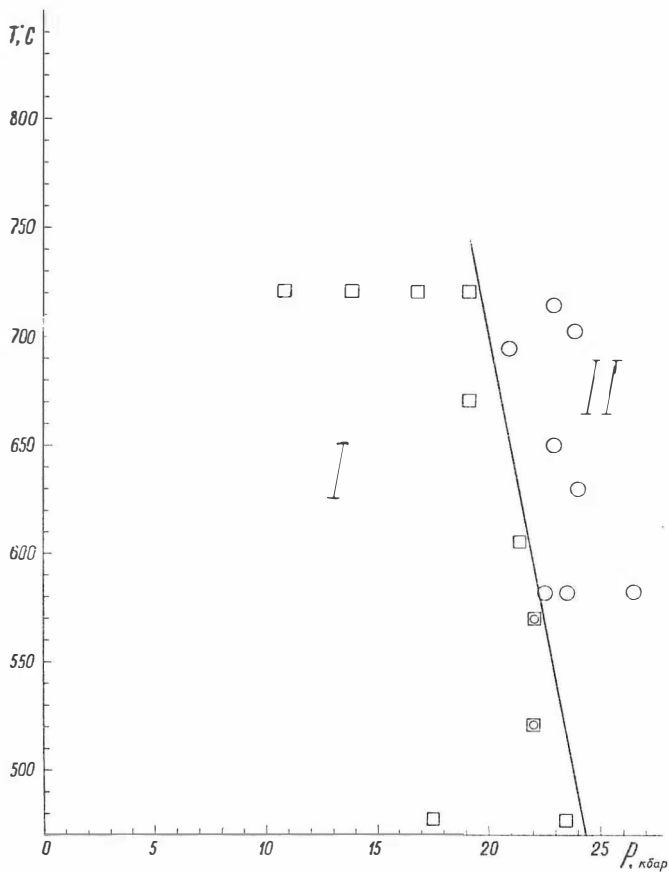


Рис. I Результаты опытов по определению областей устойчивости тригональной и ромбической модификаций Bi_2Se_3 и линии равновесия между ними на диаграмме давление (P) - температура (T).

Условные обозначения

- $\circ$ - тригональная фаза перешла в ромбическую;
- $\square$ - ромбическая фаза перешла в тригональную;
- $\odot$ - обе фазы сохранились.

можно сделать предположение о возможности образования твердых растворов на основе Bi_2Se_3 ромбической сингонии при гидротермальных процессах в Земной коре.

На полученных при высоких давлениях образцах фазы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$ были изучены некоторые ее физические свойства. Ромбическая модификация селенида висмута представляет из себя плотную темносерую массу с металлическим блеском. В отличие от тригональной формы она не имеет четко выраженной спайности. Отражающая способность ниже, чем у исходной фазы, а двуотражение более сильное.

Штрихдиаграммы обеих модификаций Bi_2Se_3 , снятых на фильтрованном кобальтовом излучении в камере РКД-57, приведены на рис.2.

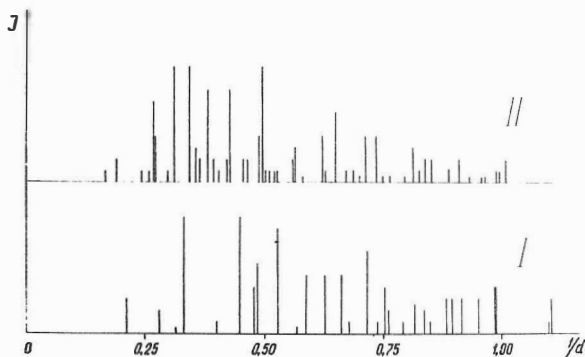


Рис.2 Штрихдиаграммы тригональной (I) и ромбической модификации (II) селенида висмута. Рентгенограммы сняты на излучении Co .

Плотность новой фазы, определенная по способу, описанному в работах (I3,I4) оказалась равной $7,75 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$. Измеренная тем же методом плотность тригональной модификации равна $7,64 \pm 0,02$

г/см³. Таким образом, увеличение плотности при полиморфном переходе составляет 1,4 % (без учета различия сжимаемостей). Такое же значение скачка плотности даст расчет по рентгеновским данным работ, цитированных выше. (Для тригональной модификации принято среднее значение из литературных данных $a = 4,13 \text{ \AA}$ ($4,14 \text{ н\AA}$) и $c = 28,6 \text{ \AA}$ ($28,66 \text{ н\AA}$)).

Вычисленная и экспериментально определенная нами разница плотностей модификаций - 1,4% отличается от значения 2,2%, данного в (9). Основной причиной расхождения является большая погрешность ($\pm 0,3 \text{ г/см}^3$) определения плотности фазы Bi_2Se_3 -II в работе (9).

По установленному наклону линии равновесия полиморфных модификаций и объемному скачку при переходе, пользуясь уравнением Клаузуса-Клапейрона, можно рассчитать энтропию ΔS и теплоту ΔH превращения $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{I} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$. $\Delta S = + 0,5 \text{ кал/моль.град}$, ΔH при 298°K составляет + 150 кал/моль. Ввиду того, что сжимаемости фаз не известны, а ΔV мало, точность расчета ΔS и ΔH невелика и составляет около 30-40%. Таким образом, объемные и термические эффекты полиморфного перехода малы, несмотря на существенное различие кристаллических структур модификаций.

Фаза $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$ была изучена термографически в запаянной кварцевой ампуле. На кривой нагревания имеется небольшой эндотермический эффект при 280-300°С, при 706° наблюдается обычный эффект плавления. Рентгенограмма образца фазы высокого давления, охлажденной в течение 30 минут при 300°С была полностью идентична тригональной модификации.

Кинетика перехода $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3\text{I}$ существенно изменяется под давлением (см.таблицу). Например, в опытах I5, I6 и I9 после часового отжига не было обнаружено даже малых количеств

тригональной фазы, а в опыте I8 за 4 часа переход был неполным. (Во всех рассмотренных случаях параметры отвечали области устойчивости фазы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{I}$). Следовательно, при увеличении давления и приближении к линии равновесия скорость превращения существенно меньше, чем при атмосферном давлении.

В ы в о д ы

I. Линия равновесия между тригональной и ромбической модификациями Bi_2Se_3 описывается уравнением $P = 19,3 + (750 - t)$: 56 (где t° выражено в °С, а P в кбар).

2. Экспериментально определенная при атмосферном давлении плотность фазы высокого давления селенида висмута равна $7,75 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$, увеличение плотности при переходе составляет 1,4 % (без учета различия сжимаемостей фаз).

3. Вычисленная по уравнению Клаузиуса-Клапейрона энтропия перехода $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{I} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$ равна + 0,5 кал/моль.град, теплота этого превращения при 298°K составляет + 150 кал/моль. Точность расчета ΔS и ΔH — 30-40%.

4. Ромбический Bi_2Se_3 имеет более низкую отражательную способность и более сильное двуотражение в сравнении с тригональной модификацией. $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$ в отличие от исходной фазы не имеет хорошо выраженной спайности.

5. В условиях атмосферного давления ромбическая модификация переходит в тригональную при температуре около 300°C . Скорость этого перехода при высоких давлениях (но в области устойчивости фазы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-I}$) резко снижается при тех же температурах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Dönges, Z. anorg. und allgem. Chem., 265, 1-3, 56, (1951).
2. K. Schubert, Naturwissenschaften, 40, 9, 269 (1953).
3. С. А. Семилетов, Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 10, 76 (1954).
4. С. А. Семилетов, В. Г. Пинскер, Докл. АН СССР, 100, 6, 1079 (1955). 5. А. А. Годовиков, Ж. структ. химии, 3, № 1, 44 (1962). 6. А. А. Годовиков, Н. А. Ильяшева, В. А. Кляхин, Г. Н. Кузнецов, В. С. Павлюченко, Н. Н. Попова, Ж. Н. Федорова В сб. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, Наука, Новосибирск, (1965). 7. М. М. Стасова, Неорганические материалы, 1, 12, 2134 (1965). 8. А. А. Годовиков, В. А. Кляхин, Геол. и геофиз., № 7, 67 (1966). 9. Л. В. Верещагин, Е. С. Ицкевич, Э. Я. Атабаева, С. В. Попова, ФТТ, 6, № 7, 223, (1964). 10. М. А. Бегларян, Н. Х. Абрикосов, Докл. АН СССР, 128, № 2 (1959). 11. И. Б. Дьячкова, Труды ИМПРЭ АН СССР, вып. 7 (1961). 12. P. Ramdohr, Mineral Mexico Vol. 1, № 20, (1948). 13. М. М. Василевский, Зав. лаб. № 10, (1960). 14. В. А. Кляхин, В. Г. Якушев, Материалы по генет. и эксперим. минералогии, 5, 280, "Наука", Новосибирск (1967).

УДК: 549.07+549.643+541.121

Д.В.Калинин, Е.Д.Грацианова, Н.Д.Денискина

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОР-АМФИБОЛОВ РИБЕКИТ-АРФВЕДСОНИТОВОГО
РЯДА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Устойчивость рибекита и амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда изучалась в (I). Это исследование касалось только гидроксил-амфиболов. В связи с практическими задачами высокотемпературного синтеза фтор-амфиболовых асбестов представляет интерес выяснение их полей устойчивости и отличий от соответствующих гидроксил-амфиболов.

Исследовался щелочной амфибол рибекит-арфведсонитового ряда при режиме $P O_2$ кварц-магнетит-фаялитового буфера.

Методика и техника экспериментов.

Сосуды. Эксперименты проводились в автоклавах рабочим объемом 8-13 см³, изготовленных из стали IX18H9T. Футеровка автоклавов драгметаллами не применялась и условия опытов соответствовали таковым в практических синтезах.

Исходными веществами служили SiO_2 , Fe_2O_3 , NaF марки х.ч., которые брались в стехиометрии рибекита и растирались перед опытом в течение 20 минут. Для каждого опыта бралась навеска общим весом 30 мг.

Нагрев сосудов осуществлялся в печах сопротивления с автоматической регулировкой с точностью $\pm 1^\circ C$. Время выхода сосудов в режим опыта и охлаждения не превышали в сумме 0,5 часа.

Давление воды определялось по степени заполнения сосудов дистиллированной водой с использованием таблиц (2).

Режим $P O_2$ создавался за счет реакции стенок сосуда и гематита пихты с водой. Стационарное давление кислорода устанавливалось в системе через 1-2 часа и соответствовало кварц-фаялит-магнетитовому буферу (3).

Исследование синтезированных фаз осуществлялось с помощью

рентгеноструктурного анализа и кристаллооптики. Для определения химического состава получаемых амфиболов и содержания в них фтора, они синтезировались при тех же условиях отдельно в больших количествах, достаточных для химического анализа и ИКС-спектроскопии и другого изучения.

Оценка стабильности получаемого амфибола осуществлялась главным образом кинетическим методом (4) с постановкой опытов больших экспозиций. При этом фиксировалось накопление во времени стабильных фаз и разложение метастабильных.

Результаты экспериментов

В ходе экспериментов получены следующие фазы: амфибол рибекит-арфведсонитового ряда, магнетит, кварц, кристобалит, эгирин, фаялит, виллиомит. Результаты опытов различной длительности представлены в таблице. По данным оптического изучения и химических анализов синтезированный амфибол более близок к арфведсониту. Замена гидроксил-иона на фтор осуществлено согласно химическим анализам более чем на 50%, а по данным ИКС-спектроскопии на 80 - 90%. С повышением температуры синтеза состав и оптические свойства получаемого амфибола меняются в пределах ряда в сторону арфведсонита. Установлено, что амфибол волокнистого габитуса является метастабильным и при увеличении длительности опытов переходит в игольчатопризматический и призматический.

Устойчивость фтор-амфибола рибекит-арфведсонитового р я д а

Амфибол синтезирован при температуре от 400 до 700°C и давлениях пара от 10 до 1000 атм. В точках 700°C 30 атм и 700°C 100 атм амфибол не получен. При 700°C и 200 атм, а также 700°C 10 атм амфибол образуется, но с увеличением продолжительности опытов разлагается. В остальных точках амфибол сосуществовал с магнетитом, кварцем, эгирином, кристобалитом, виллиомитом, фаялитом (см. таблицу). При равной продолжительности опытов количество амфибола увеличивается с давлением. Основным указанием на стабильность получаемого рибекит-арфведсонита служило уменьшение количества метастабильных фаз примесей во времени при постоянных t и P и увеличение содержания амфибола. Признаком неста-

Таблица

Результаты кристаллизации смеси рибекитового
с о с т а в а

№	T°C	P _{H₂O} атм	H ₂ O (мл)	V со- суда (мл)	Время (часы)	Синтезированные фазы
I	2	3	4	5	6	7
I	400	50	0,15I	8,9	3I8	/A/ КВ М Э Кр В
2	400	50	0,157	9,3	3I8	/A/ КВ М Э Кр В
3	400	50	0,220	13,0	24	/A/ КВ М Э Кр В
4	450	50	0,20I	13,0	24	/A/ КВ М Э Кр В
5	500	20	0,048	8,55	144	/A/ М Э Кр/В/ /Ф/
6	500	20	0,055	9,9	144	/A/ М Э Кр/В/ /Ф/
7	500	30	0,072	8,55	452	/A// КВ/ М Э Кр/В/
8	500	30	0,075	8,9	452	/A// КВ/ М Э Кр/В/
9	500	50	0,15I	9,6	356	A / КВ/ М/Э/Кр
10	500	50	0,186	13,0	25	/A// КВ/ М Э Кр
11	500	100	0,388	13,0	24	A / КВ/ М/Э/Кр
12	500	150	0,61I	13,0	240	A / КВ/ М/Э/Кр
13	500	173	0,737	13,0	234	A КВ М/Э/Кр
14	500	500	2,700	9,5	104	A КВ М Кр
15	550	50	0,173	13,0	48	A / КВ/ М/Э/Кр В /Ф/
16	550	70	0,245	13,0	24	A М Э Кр В Ф
17	550	150	0,555	13,0	31	A / КВ/ М/Э/Кр
18	550	200	0,769	13,0	137	A / КВ/ М Кр Ф
19	550	300	1,000	9,5	43	A / КВ/ М/Э/Кр /Ф/
20	600	10	0,023	9,3	163	/A/ М/Э/Кр/В/ /Ф/
21	600	10	0,022	8,87	163	/A/ М/Э/Кр/В/ /Ф/
22	600	10	0,025	10,1	44	/A/ М Э Кр/В/ /Ф/
23	600	20	0,063	13,0	24	/A/ М Э Кр В /Ф/
24	600	20	0,047	9,9	20	/A/ М Э Кр В /Ф/
25	600	20	0,048	9,7	114	A М/Э/Кр В
26	600	20	0,044	8,9	114	A М/Э/Кр/В/ Ф
27	600	30	0,079	10,6	354	A / КВ/ М Кр/В/ Ф
28	600	50	0,161	13,0	72	A М/Э/Кр В /Ф/

1	2	3	4	5	6	7			
29	600	50	0,112	9,0	214	A	M/Э/Кр/В/	/Ф/	
30	600	50	0,113	9,1	214	A	M/Э/Кр/В/	/Ф/	
31	600	150	0,512	13,0	80	A	M	Кр	/Ф/
32	600	200	0,701	13,0	94	A	M	Кр	Ф
33	600	231	0,827	13,0	96	A	/Кв/ M	Кр	Ф
34	600	250	0,972	13,0	94	A	Кв M	Кр	Ф
35	600	300	1,114	13,0	96	A	Кв M	Кр/В/	Ф
36	650	10	0,030	13,0	168	A	Кв M/Э/Кр		Ф
37	650	50	0,153	13,0	48	/A/	M	Кр Э	Ф
38	650	50	0,104	8,85	168	A	M	Кр/В/	Ф
39	650	50	0,117	10,1	168	A	M/Э/ Кр/В/		Ф
40	650	100	0,335	13,0	48	A	Кв M/Э/ Кр		/Ф/
41	650	150	0,476	13,0	6	A	Кв M	Кр	Ф
42	650	200	0,648	13,0	18	A	Кв M	Кр	Ф
43	650	250	0,579	13,0	24	A	/Кв/ M	Кр	Ф
44	650	300	1,015	13,0	96	A	Кв M	Кр	/Ф/
45	700	300	0,937	13,0	24	A	Кв M		Ф
46	700	400	1,291	13,0	24	A	Кв M	/Кр/ /В/ /Ф/	
47	700	1000	3,591	13,0	24	A	Кв M		/Ф/
48	700	1000	3,591	13,0	24	A	Кв M	Кр	Ф
Кривая рибекит - арфведсонит + магнетит + кварц + фаялит + эгирин + пар.									
49	700	200	0,604	13,0	24	/A/ Кв	M	Кр	Ф
50	700	200	0,604	13	144		Кв M Э	Кр	Ф
Поле магнетит + эгирин + фаялит + кварц + пар.									
51	700	10	0,019	8,85	166		M Э	Кр	Ф
52	700	10	0,022	10,1	44	/A/	M Э	Кр	Ф
53	700	30	0,058	8,85	161		M Э	Кр	Ф
54	700	30	0,067	10,1	161		M Э	Кр	Ф
55	700	100	0,295	13,0	124		Кв M Э	Кр/В/	Ф

A - амфибол рибекит - арфведсонитового ряда, Кв - кварц, M - магнетит, Э - эгирин, Кр - кристобалит, В - виллиомит, Ф - фаялит

Скобками помечены минералы, содержание которых в продуктах синтеза не превышает 1 %.

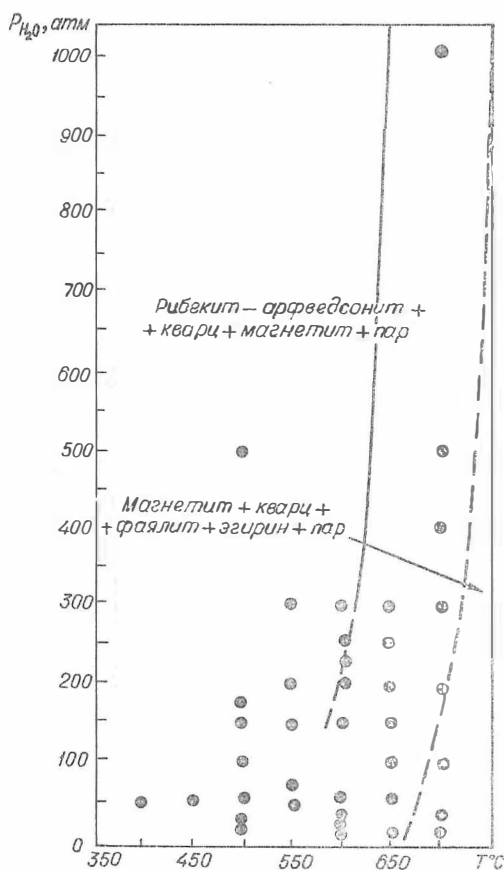


Рис. Поле устойчивости фторсодержащего АРФВЕДСОНИТА при окислительно-восстановительных условиях, соответствующих кварц-магнетит-фаялитовому буферу (граница поля показана пунктирной линией. Для сравнения сплошной линией показана граница поля устойчивости рибекит-арфведсонита по данным Эрнста при том же буфере).

бильности являлось отсутствие минерала в длительных опытах или его разложение с увеличением экспозиции. На рисунке изображена граница поля устойчивости гидроксилсодержащего рибекит-арфведсонита по Эрнсту (I) и кривая, ограничивающая область стабильного образования фторсодержащего рибекит-арфведсонита, проведенная параллельно первой. Фторсодержащий минерал имеет приблизительно на 100°C большую область устойчивости, что согласуется с данными (4). Поскольку фтор-амфиболы синтезируются из солевых расплавов при атмосферном давлении, кривую устойчивости фторсодержащего рибекит-арфведсонита следует проводить до пересечения с осью температур.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W.G.Ernst, J.Geol., 70, № 6, p 689-736 (1962).
2. М.П.Вукалович. Термодинамические свойства воды и водяного пара, Москва, (1958).
3. И.Ю.Малиновский. Геол.и геоф., № 5, (1968).
4. L.E.Corneforo, I.A.Kohn, Amer.Mineral, №39, p.537 (1954).

УДК:549.07+66I, I83.6+54I. I24

Д.В.Калинин, В.В.Сердобинцева

КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ТАЛЬКА И ФОРСТЕРИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Исследование механизмов и кинетики реакций в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ имеет большое прикладное значение в связи с решением задач синтеза волокнистых силикатов - куммингтонита, антофиллита - та, хризотила; с другой стороны, накопление разнообразного кинетического экспериментального материала важно для решения общих вопросов кинетики и механизмов гидротермальных реакций силикатообразования. В данной статье внимание ограничено составом системы $MgO \cdot SiO_2$ и температурой в интервале 500-650°C при 500 атм давления 5%-го раствора NaCl. Кинетических данных для этих условий не имеется. Статическое состояние системы в целом изучалось в (1,2,3). В работе (4) дана кинетическая характеристика реакций синтеза разложения талька и антофиллита и образования за

их счет энстатита. Кинетика реакций образования форстерита при составе системы $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ изучалась в (5). Таким образом, получение новых кинетических данных позволит составить более полную картину кинетики и механизмов реакций в изучаемой системе.

Методика экспериментов.

В качестве исходных веществ использовались прокаленные MgO и SiO_2 марки х.ч. Шихта с размером частиц 15–20 мкм общим весом 300 мг помещалась в сосуды из сплава ЭИ 437А объемом 12 см³. Нагрев автоклавов, вывод в режим и контроль температуры опытов были аналогичны использованным в (6). Давление задавалось по степени заполнения сосудов раствором NaCl с учетом поправок по (7). Выход фаз в зависимости от времени опытов оценивался с помощью количественного рентгеноструктурного анализа аналогично (5,6).

Результаты экспериментов и обсуждение

Из составов $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ в интервале температур 500–600°С при давлении 500 атм 5% раствора NaCl в результате параллельной реакции синтезирована стабильная смесь талька и форстерита в отношении 50/50 мол %. Для форстерита при температурах 500, 550, 600 и 650°С построены кинетические кривые (см.рис.) зависимости выхода фазы от времени, которые имеют экспоненциальный характер и описываются уравнением: $x = x_0 (1 - e^{-\frac{t}{a}})$, где x_0 — максимальная концентрация форстерита (50 мол %), x — концентрация через промежуток времени t , a — характеристическое время, обратное показателю экспоненты в -1 . Аппроксимация экспериментальных кривых приведенным уравнением дает хорошие результаты с отклонением не более 5%. Обозначив $\frac{1}{a} = K$, получим уравнение реакции первого порядка $x = x_0 (1 - e^{-Kt})$, где K — константа скорости реакции. Числовые значения констант скоростей параллельной реакции образования талька и форстерита (определенные по форстериту) имеют значения: 500°С — $2,94 \cdot 10^{-4}$ (сек⁻¹), 550°С — $3,64 \cdot 10^{-4}$ (сек⁻¹); 600°С — $4,45 \cdot 10^{-4}$ (сек⁻¹), 650°С — $5,72 \cdot 10^{-4}$ (сек⁻¹). Расчет энергии активации реакции по уравнению (8):

$E = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$, где E — энергия активации, дает значение 6300 кал/моль для температурного интервала 500–650°С. Это значительно ниже приближенной оценки энергии активации реакции

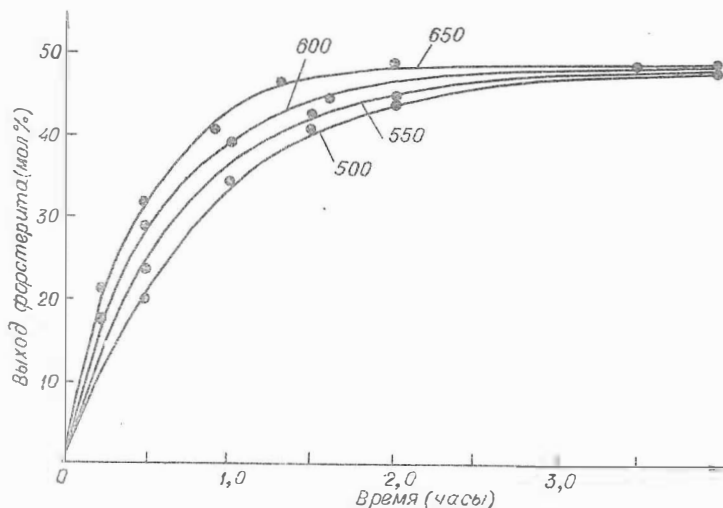


Рис. Кинетические кривые выхода форстерита при реакции в системе $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Давление 5% раствора NaCl равно 500 атм.

образования форстерита из стехиометрической шихты (45700 кал/гмоль) для тех же условий (5).

Полученные данные подтверждают сделанные ранее выводы о том, что в большинстве случаев гидротермальные реакции силикатообразования являются реакциями первого порядка (4,9). Весьма интересным является тот факт, что параллельная реакция образования форстерита и талька в поле стабильности этих фаз из шихты энстатитового состава имеет более низкую энергию активации, чем реакция образования форстерита из стехиометрической шихты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И.Л.Буэн, О.Ф.Таттл. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. ИЛ, Москва (1950).
2. Х.С.Йодер. Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. ИЛ, Москва (1954).
3. W.S.Fyfe, Amer. J. Sci., 260 (1962).

4. Н. I. Greenwood, J. Petrology 4, № 3, (1963). 5. Д. В. Калинин. Геология и геофизика, № 10, (1968). 6. Д. В. Калинин, Ю. В. Шурупов. Настоящий сборник. 7. Г. Г. Леммлейн, П. В. Клевцов. Геохимия, № 2, (1961). 8. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Изд. "Высшая школа", Москва (1960). 9. Д. В. Калинин. Геохимия, № 10, (1969).

УДК: 549.07+661.6+541.124

Д. В. Калинин, Ю. В. Шурупов

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА АНДРАДИТА В СИСТЕМЕ $3\text{CaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SiO}_2$ В 5% РАСТВОРЕ NaCl .

Количественных исследований влияния давления воды на скорость реакций гидротермального синтеза силикатов не проводилось. Эти исследования могут помочь в решении вопроса о характере частиц в растворе, реагирующих с образованием силикатов и интересны с точки зрения генетической и прикладной экспериментальной минералогии.

В качестве объекта исследования выбрана реакция синтеза андрадита в системе $3\text{CaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SiO}_2$. Андрадит не относится к силикатным фазам, для формирования структур которых необходимо повышенное давление. Следовательно можно ожидать, что изменение скорости реакции его синтеза с давлением будет связано только с влиянием давления на свойства среды синтеза и реагирующие частицы. Кинетика реакций синтеза андрадита при давлении 500 атм и температуре 500°C изучалась в (1,2). Действие 5% раствора NaCl , как катализатора реакции оценено в (3).

Методика экспериментов

Методика экспериментов в основных чертах аналогична использованной в (1,2). Исходными веществами в опытах служили прокаленная аморфная SiO_2 , Fe_2O_3 и CaCO_3 марки х.ч. Навеска исходных веществ (400 мг) истралялась в агатовой ступке со спиртом в течение 20 минут до размера частиц 8-12μ. Обращалось особое внимание на стандартизацию всех операций. Эксперименты осуществля-

лись в автоклавах из сплава ЭИ-437А с рабочим объемом 12 см³. Нагревателем служили трубчатая электропечь, снабженная медным цилиндром специальной конструкции, позволявшим вести опыт без температурных перепадов по автоклаву с выводом в режим опыта в течение 2-3 минут. Температура опыта выдерживалась с точностью 5°C. Давление оценивалось по степени заполнения сосуда раствором с использованием таблиц (4). Анализ ошибок, возможных при определении давления дает точность ± 35 атм. Определение выхода граната осуществлялось на дифрактометре УРС50Им, с погрешностью ± 5 мол %.

Результаты экспериментов

Выход андрадита во времени изучен при давлениях 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 атм и температуре 500°C. Построенные для этих параметров кинетические кривые практически совпадают между собой, различаясь на величину меньшую, чем ошибка определения выхода. В связи с этим на приводимом рисунке дана одна кинетическая кривая, усредняющая полученные результаты и показаны интервалы разброса экспериментальных точек. Изменение давления в пределах 250-2000 атм не оказало влияния на скорость реакции образования андрадита и её механизм, имеющий в целом последовательный характер (1,2). Начиная с 30% выхода андрадита полученная кинетическая кривая хорошо описывается уравнением реакции первого порядка: $X = X_{\max}(1 - e^{-k(t-t_0)})$, где X - выход граната за время t ; $X_{\max}$ - максимально осуществимый выход при $t \rightarrow \infty$. Вычисленная по этому уравнению теоретическая кривая приведена на рисунке.

В интервале выхода граната 0-30% математическое описание кривой в настоящее время невозможно ввиду сложности протекающих в этот этап реакций (2).

Обсуждение результатов

При изменении давления в интервале 250-2000 атм плотность среды синтеза меняется от 0,3 до 0,5 г/см³ и можно ожидать соответственного увеличения диэлектрической постоянной раствора от 4,6 до 8. Диэлектрическая константа раствора является одним из основных факторов, оказывающих влияние на скорость взаимодействия заряженных или полярных частиц в растворе. Если не принимать во внимание сжимаемость ионов и активированного комплекса, то

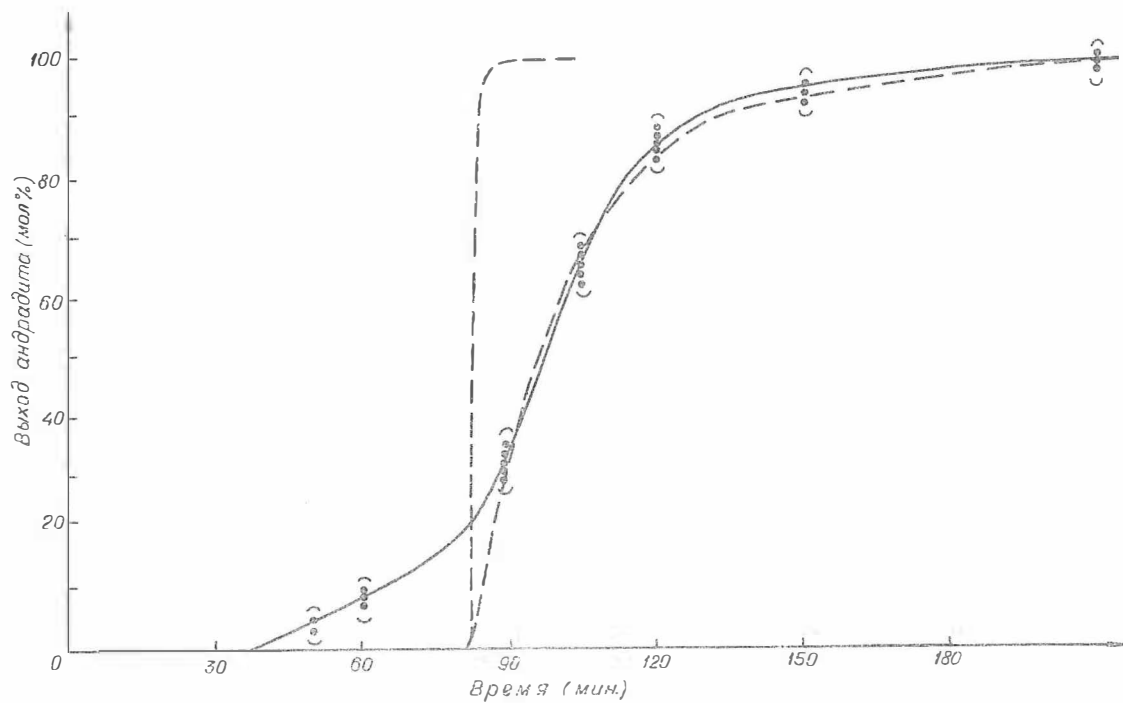


Рис. Экспериментальная (сплошная линия) и расчетные (пунктир) кинетические кривые выхода эндрадита при реакции в системе $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ с использованием 5%-го раствора NaCl . Точки показывают значения выхода при различных давлениях в интервале 250–1500 атм. Температура 500°C .

зависимость константы скорости реакции от диэлектрической постоянной раствора выразится несложными уравнениями, учитывающими энергию электростатического взаимодействия. Из них следует, что с ростом диэлектрической постоянной константа скорости растет для одноименно заряженных ионов и падает для различно заряженных ионов (5).

Более слабо выраженный и непостоянный эффект влияния диэлектрической константы на скорость реакции наблюдается при взаимодействии ионов с нейтральной молекулой или двух полярных молекул. Полученный экспериментальный материал согласуется именно с этим случаем, что заставляет допускать переход SiO_2 в раствор NaCl в виде нейтральных молекул кремневой кислоты.

Нельзя полностью игнорировать возможность сбалансированного противоположного по знаку действия различных факторов на скорость реакции. С ростом давления и плотности возрастает концентрация в системе H_2O , NaCl и продуктов их диссоциации, являющихся катализаторами в синтезе, что должно приводить к увеличению скорости процесса через возрастание скорости растворения исходных веществ. Это увеличение скорости реакции может быть компенсировано ее уменьшением за счет роста диэлектрической постоянной при реакции ионов с нейтральными молекулами.

Изложенный материал позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятным при гидротермальном синтезе андрадита в растворах NaCl является ион-молекулярное взаимодействие.

В приложении к геологическим проблемам полученные данные показывают, что характер динамического анализа процессов минералообразования, очевидно, не будет явно зависеть от давления и глубины их развития.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д.В.Калинин, Докл.АН СССР, т.181, № 4 (1968). 2. Д.В.Калинин, Г.Ю.Шведенков. Настоящий сборник. 3. Д.В.Калинин, О.Н.Овчинникова. Докл.АН СССР, т.181, № 5 (1968). 4. Г.Г.Леммлейн, П.В.Клевцов. Геохимия, № 2, (1961). 5. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. Курс химической кинетики, изд. "Высшая школа", Москва (1960).

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА CaCO_3 НА СКОРОСТЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ
 РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АНДРАДИТА В СИСТЕМЕ $n\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
 - 5 % РАСТВОРЕ NaCl .

Точных исследований влияния колебаний соотношения исходных веществ на скорость протекания гидротермальных реакций силикатообразования не проводилось. Это исследование представляет интерес, как с точки зрения гидротермальной химии силикатов, так и в геологическом отношении, приближая условия эксперимента к природной обстановке. В качестве объекта изучения, выбрана реакция синтеза андрадита из CaCO_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 (аморфн.) в 5% растворе NaCl . Механизм и кинетика её рассмотрены в предыдущей работе (1). Здесь кратко изложены результаты дальнейшего изучения этой реакции протекающей при избытке CaCO_3 в системе. В работах (2,3) имеются качественные указания на благоприятное действие избытка CaCO_3 при синтезе андрадита в гидротермальных условиях.

Методика экспериментов

Методика экспериментов в своих основных чертах подобна принятой в работах (1,4). В опытах использовались автоклавы объемом 10 см³ из стали 1Х18Н10Т. Исходные вещества и способ приготовления шихты аналогичны (4). Методическое отличие состояло в том, что с целью уменьшения времени вывода сосуда в режим опыта до 2,5-3 минут, его нагревали до температуры опыта во вспомогательной цилиндрической печи, имевшей температуру на 300° выше, и затем быстро помещали в рабочую печь с заданной температурой, для чего вспомогательная печь располагалась соосно с основной и выше её. Оценка выхода андрадита осуществлялась с помощью количественного рентгеноструктурного анализа так же как в работе (4). Эталонные смеси для этого готовились с использованием синтетических минералов.

Результаты экспериментов

Все эксперименты проведены при температуре 500 °С атм давления 5 %-го раствора NaCl, заданного по степени заполнения сосудов. Андрадит синтезирован в системах $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; $6\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; $12\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$.

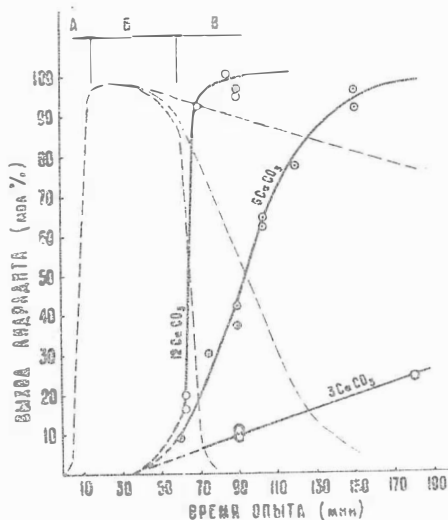


Рис. Кинетические кривые выхода андрадита в системе $\text{CaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с избытком CaCO_3 при 500°С и 500 атм давления 5 % раствора NaCl

С шихтой содержащей 3CaCO_3 поставлено ограниченное количество опытов, поскольку для этого состава уже имеются кинетические данные (I) и требовалась лишь их проверка. С двумя другими составами выполнено около 50 опытов и получены кинетические кривые (см. рисунок).

В результате экспериментов синтезированы андрадит, волластонит и фаза X, обнаруженная с помощью электронной микроскопии. Волластонит и фаза X являются промежуточными соединениями обра-

зующимися в ходе последовательной реакции синтеза андрадита. Кристаллы андрадита и волластонита имеют облик, аналогичный описанному в (I). Фаза X представлена в виде скоплений призматических и игольчатых кристалликов размерами $0,1-1\mu$, окутывающих в виде кружев и бахромы агрегаты чешуек гематита и волластонита. Состав её пока не установлен. Вероятнее всего это кальциево-железный силикат типа $\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{SiO}_7$. Скорость образования волластонита в данных условиях велика и при данной методике не может быть измерена. Свободная SiO_2 исчезает через 15 минут после вывода в режим опыта и выход волластонита к этому времени приближается к 100% (по SiO_2). На графике кривая выхода волластонита нанесена пунктиром (участок "а"). Вторая ступень реакции (образование граната из волластонита и гематита) осложнена появлением фазы X. Электронномикроскопическое исследование показывает, что её возникновение не предшествует появлению андрадита, а образуются они параллельно. Эта параллельная реакция в момент зародышеобразования и начала роста кристалликов андрадита обуславливает наличие на кинетических кривых пологого участка "б" — замедленного образования андрадита. Вслед за ним происходит резкое нарастание выхода андрадита и фаза X при этом исчезает расходясь на образование граната.

Таким образом реакция синтеза андрадита имеет в целом последовательный характер, осложненный наличием параллельного процесса во второй ступени. Это осложнение в предыдущем исследовании (I) не было выявлено. Избыток CaCO_3 в шихте против стехиометрического значительно увеличивают скорость реакции синтеза андрадита в растворе NaCl . По определению (5) скорость равна

$$v = \frac{1}{w} \frac{dN}{dt}, \quad \text{где } w - \text{масса твердой фазы, } N - \text{количество синтезированных молей андрадита, } t - \text{время.}$$

$v_w = \frac{\Delta N}{\Delta t}$ Тогда для системы с $\text{I}2\text{CaCO}_3 : v_{12} \cdot w = 0,103$ г моля/мин, для системы с $6\text{CaCO}_3 : v_6 \cdot w = 0,0113$ г моля/мин, для системы с $3\text{CaCO}_3 : v_3 \cdot w = 0,0016$ г моля/мин. Таким образом, с увеличением количества CaCO_3 в шихте в 2 раза скорость реакции возрастает на порядок.

Некоторые следствия

Изученная реакция является катализированной NaCl . Поскольку зафиксировано только ускорение последней ступени процес-

са (участки "б" и "в"), в которой разлагаются силикатные фазы и Fe_2O_3 , то ускоряющее реакцию действие избытка CaCO_3 следует объяснить влиянием его на активность продуктов гидролитического разложения NaCl , как катализатора (см. рисунок). Принципиальная схема процессов катализа требует дополнительных исследований. С геологической точки зрения важен факт резкого ускорения скорости реакции в условиях избытка CaCO_3 . Это заставляет переоценить время протекания реакций при скарнировании. Допущение Д.С.Коржинского о преобладании скорости установления равновесия над скоростями фильтрации растворов, лежащее в основе анализа природных процессов с позиции принципа локальных равновесий получает экспериментальное подтверждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В.Калинин. Докл. АН СССР, т.181, № 4 (1968). 2. Б.В.Мидль, Д.В.Калинин. Докл. АН СССР, т.167, № 3, (1966). 3. Д.В.Калинин. Экспериментальные исследования физико-химических условий скарнирования. Изд. "Наука", (1969). 4. Д.В.Калинин, Ю.В.Шурупов. Настоящий сборник. 5. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. Курс химической кинетики. Изд. "Высшая школа", М., (1962).

УДК:549.07+549.643+549.01

Н.Д.Денискина, Д.В.Калинин

О ГЕНЕЗИСЕ АМФИБОЛОВЫХ АСБЕСТОВ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Расшифровка генезиса амфиболовых асбестов является одной из интереснейших задач генетической минералогии. Волокна амфиболовых асбестов представляют собой монокристаллы сильно удлиненные по оси С (или иногда параллельные сростки кристаллов). В связи с этим задача может быть сужена и в первую очередь необходимо выяснить общие физико-химические условия, приводящие к образованию волокон. В геологической литературе подобный анализ отсутствует. Экспериментальные данные по синтезу амфиболовых асбестов всегда очень конкретны и не содержат выводов интересных для геологов. В

предлагаемой статье на основе экспериментального материала авторов и литературных данных рассмотрены основные физико-химические условия образования амфиболовых асбестов реальные для природной обстановки.

Химические условия образования асбеста

В работах цитируемых в (I), посвященных исследованиям полей устойчивости амфиболов, в качестве исходных веществ использовались окислы, стекла, гели или смеси минералов, без хорошо растворимых солей. В этом случае амфиболовые минералы имели призматический или игольчато-призматический облик. Исследователи, ставившие целью синтез волокнистых амфиболов (2-6), добивались успеха при использовании в опытах хорошо растворимых солей щелочных и щелочно-земельных металлов. Положительный эффект достигим не ниже определенной для каждого случая критической концентрации растворимых солей (7). Специальные кинетические исследования показали, что участие в реакциях галоидных или других хорошо растворимых солей вызывает резкое увеличение скоростей протекания процесса и пересыщение раствора по отношению к растущему силикату. Волокнистая форма кристалла амфибола, таким образом является следствием тех же причин, что и образование сложных скелетных и дендритных форм кристаллов при больших степенях пересыщения и высоких скоростях роста.

Другим обязательным условием синтеза волокнистых амфиболов является обеспечение высокой активности в растворе катионов группы у [формула амфиболов $A_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH,F)_2$].

Эти наиболее общие химические условия должны быть справедливы и для природного гидротермального амфиболового асбестообразования. Одновременное выполнение приведенных требований в природе наблюдается очевидно достаточно редко, чем можно объяснить незначительное распространение амфиболовых асбестов.

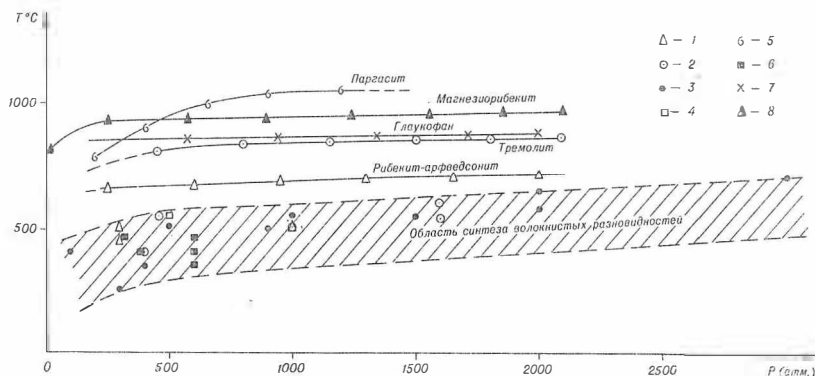
Экспериментальные исследования (8) показывают, что асбестовая форма амфиболов является метастабильной в сравнении с призматической. Длительные экспозиции приводят к перекристаллизации волокон в призмы при тех же химических условиях, которые обеспечили образование волокон. Поэтому время формирования волокнистой массы в жилах выполнения не может быть очень большим и необходимо быстрое изменение физико-химических условий не допускающее явле-

ний перекристаллизации.

Учитывая все сказанное, природные асбестообразующие гидротермальные растворы должны быть охарактеризованы, как высококонцентрированные солевые растворы, имеющие высокую плотность и большой удельный вес при сравнительно невысоких давлениях. Последнее следует из анализа данных работы (3).

Температура и давление

Значительное повышение температуры (свыше 500–600°C) приводит к термическому разрушению комплексных группировок в растворе (9) и возрастанию явлений гидролиза. Вместе с тем показано, (10) что при преобладании в растворе сложных комплексных ионов быстро растут грани, с наиболее прочными связями, имеющими место у амфиболов по оси (II). Эти обстоятельства следует класть в основу объяснения того факта, что амфиболовые асбесты синтезируются только при сравнительно невысоких температурах в нижней половине их поля устойчивости (см. рисунок), примерно на 200°C ниже верхней температурной границы соответствующего амфибола.



"Верхние границы полей устойчивости ряда амфиболов и область синтеза их волокнистых разновидностей".

1 - рибекит-арфведсонит, 2 - тремолит, 3 - рихтерит,
4 - куммингтонит, 5 - паргасит, 6 - ферроактинолит,
7 - глаукофан, 8 - магнезиорибекит.

Для того, чтобы получить волокнистые амфиболы при более высоких температурах необходимо сильно повышать давление (3) увеличивая плотность среды и способствуя тем самым увеличению степени ассоциации частиц.

Повышение давления в области синтеза амфиболовых асбестов (по температуре) при прочих равных условиях улучшает волокнистость амфиболовых асбестов.

При гидротермальном асбестообразовании в природе трудно предполагать высокие давления (выше 1500-2000 атм). Поэтому и температуру процесса следует оценивать сравнительно невысокой, не выше 500-550°C. Для каждой минеральной разновидности асбеста эта максимальная температура своя.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W.G.Ernest, *Amphiboles*, 1, New York (1968).
2. Ф.В.Сыромятников. Сб. "Минеральное сырье", ВИМС, вып.8 (1963).
3. T.E.Gier, N.Z.Cox, H.S.Ioung. *Inorgan. Chem.* Vd 3,7 (1964).
4. А.Д.Федосеев, Т.А.Макарова, Л.Ф.Григорьева. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. Изд. "Наука", М-Л., (1966).
5. Д.В.Калинин, Н.Д.Денискина. Геол. и геофиз., № 1, 128 (1968).
6. Н.Д.Денискина. Геол. и геофиз., № 8, (1969).
7. Д.В.Калинин, Г.Г.Лохова. Геол. и геофиз., № 1, (1966).
8. Д.В.Калинин, Е.Д.Грацианова, Н.Д.Денискина, Настоящий сборник.
9. Д.В.Калинин, Геохимия, № 2, (1964).
10. С.А.Строителив. Геол. и геофиз., № 6, (1961).
11. А.С.Поваренных. Морфология и генезис минералов. Изд. "Наукова думка", Киев (1965).

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА АМФИБОЛОВЫХ АСБЕСТОВ

Синтетические амфиболовые асбесты приобретают в настоящее время серьезное промышленное значение. В связи с этим становятся актуальными исследования механизмов и кинетики гидротермальных реакций синтеза амфиболов. В предлагаемой статье на основе кинетических данных по реакциям синтеза амфиболов актинолитовой и рибекит-арфведсонитовой групп отмечены некоторые общие особенности протекания реакций образования амфиболов.

Методика экспериментов полностью идентична методике, описанной в работах (1-3).

Механизм реакций синтеза амфиболов

Имеющийся экспериментальный материал (4,5,6) и проводимые в настоящее время исследования показывают, что механизм реакций гидротермального синтеза амфиболов сложен. Наиболее изученным является механизм реакций синтеза щелочных амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда в поле его стабильности при температурах 500°С и давлениях пара 200-400 атм (4). В этом диапазоне рибекит-арфведсониты образуются из шихты $2 \text{NaF} \cdot 5 \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 8 \text{SiO}_2$ в результате последовательной реакции, в которой промежуточной фазой является эгирин и в незначительном количестве фаялит и магнетит. Ассоциация эгирин+фаялит+магнетит+пар стабильна выше поля устойчивости амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда (7). Возможность ее метастабильного (по составу системы) проявления при более низкой температуре в поле синтеза амфибола вытекает из соотношения уровней свободной энергии системы, представленной суммой этих фаз и амфиболом. Однако, реализуется эта возможность благодаря значительно большим скоростям образования эгирина и фаялита в сравнении со скоростью синтеза амфибола. Аналогичная картина наблюдается при синтезе ферроактинолита из CaO и SiO_2 (аморфн.) и восстановленного железа в качестве исходных веществ при 500°С и 500 атм. Реакция в этом случае имеет параллельно-последовательный механизм (5) и в качестве промежуточных фаз высту-

пают геденберит и фаялит. Продуктами разложения ферроактинолита выше 570°C (давление 1000 бар) являются геденбергит, фаялит и кварц (6). По данным (7) ферроактинолит устойчив всего лишь до температуры 460°C при давлении пара 1000 бар и PO_2 соответствующем железо-магнетитовому и кварц-магнетит-фаялитовому буферу. Но тот факт, что он образуется при 500°C и меньшем давлении воды через геденбергит и фаялит, на которые он должен разлагаться, в этих условиях заставляет сомневаться в правильности оценки верхней границы его поля устойчивости в работе (7). Более верными являются, очевидно, данные Хеллнера и Шурмана (8). Однако, приведенная в их работе фазовая диаграмма серии тремолит-ферроактинолит (рис. I) с многочисленными дивариантными полями не отвечает действительности. Наличие таких ассоциаций, как актинолит+оливин+кальцит+кварц, актинолит+талк+кальцит+кварц, актинолит+талк+диопсид и других в действительности связано только с низкими скоростями протекания реакций в области нижней температурной границы поля устойчивости актинолита, когда наряду с конечной фазой присутствуют промежуточные фазы, существующие стабильно по другую сторону линии равновесия. В подобных случаях всегда следует учитывать резкое падение скоростей реакций вблизи равновесной кривой.

Тремолит также синтезируется в результате последовательной реакции, промежуточными продуктами которой являются диопсид и талк (9), причем образованию диопсида предшествует появление талка (10).

Приведенные примеры характеризуют сложность и многостадийность гидротермальных реакций синтеза амфиболов из окислов и карбонатов в качестве исходных веществ. Намечается определенная общность в их протекании и характере промежуточных фаз. Таким образом, амфиболы прямой реакцией могут быть синтезированы при использовании в качестве исходных веществ силикатов-пироксенов, талка и других.

Скорость реакции синтеза амфиболов

Установлено (4. II), что скорость образования амфиболов в гидротермальных условиях зависит от природы исходных компонентов, температуры и давления процесса синтеза, а также избыточного содержания некоторых компонентов в исходной шихте.

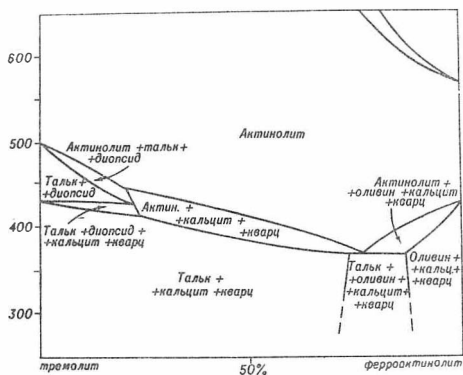


Рис. I Фазовая диаграмма серии тремолит-ферроактинолит, $P_{H_2O} - 1000$ бар, $P_{CO_2} - 50$ бар (по Хеллеру и Шурману, 1966).

Ступенчатый механизм образования амфибола через ряд промежуточных стадий позволяет рассмотреть отдельно влияние каждого фактора на скорость реакции.

По данным (II) скорость образования натриево-магниевого амфибола при использовании растворимых компонентов ($MgCl_2$ и Na_2SiO_3) значительно выше, чем из нерастворимых ($Mg(OH)_2$ и SiO_2). Различие природы исходных веществ в этом случае определяет также различие лимитирующих стадий в процессах синтеза. Для первого состава образование амфибола идет через сепиолит, а во втором — через серпентин.

При синтезе амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда из хорошо растворимых веществ (хлоридов и соосажденного геля ($SiO_2 + Fe(OH)_3$)) скорость реакции возрастает почти в 3 раза по сравнению с реакцией с использованием труднорастворимых реагентов $Fe(OH)_3$ и SiO_2 (аморф.). Механизм реакции также изменяется.

Наряду с образованием промежуточной фазы наблюдается рост амфибола непосредственно из исходных веществ.

Аналогичное явление наблюдалось при создании окислительно-восстановительной обстановки синтеза, когда образование эгирина исключено полностью и рост амфибола осуществляется через раство-

римые комплексы с большой скоростью.

Количественную оценку влияния природы исходных компонентов на скорость образования амфиболов можно рассмотреть на примере синтеза антофиллита и рибекит-арфведсонита. По данным Гринвуда (5) энергия активизации реакции синтеза антофиллита из смеси MgO и SiO_2 в гидротермальных условиях составляет в среднем 150 ± 20 ккал/моль, в то время как энергия активации реакции синтеза рибекит-арфведсонита в присутствии хорошо растворимых солей на порядок меньше и не превышает 27 ккал/моль. Независимо от природы исходных веществ увеличение скорости реакции синтеза амфиболовых асбестов происходит с повышением температуры синтеза. Установлено, что для амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда увеличение температуры синтеза на $50^\circ C$ вызывает возрастание скорости процесса в 2 раза. Скорость образования антофиллита при увеличении температуры синтеза на $50^\circ C$ возрастает на три порядка.

Найдено (4, II), что на скорость реакции синтеза амфибола влияет избыточное количество одного из компонентов шихты по отношению к ее стехиометрическому составу.

В опытах авторов содержание фтористого натрия в шихте в четырехкратном избытке по отношению к стехиометрическому содержанию натрия в рибеките обеспечивало высокую скорость образования амфибола. Наличие фтористого натрия в таком количестве способствует высокой скорости растворения эгирина, как лимитирующей стадии реакции синтеза амфибола.

Избыточное содержание кремнезема до 10 вес.% в исходной смеси при синтезе магниезиального рихтерита сводит к минимуму побочный процесс образования серпентина, повышая тем самым скорость синтеза основного продукта.

Таким образом, изменяя условия синтеза амфибола с учетом особенностей механизма реакции процесс асбестообразования можно в большой степени интенсифицировать.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. В. Калинин, Г. Ю. Шведенков. Настоящий сборник. 2. Д. В. Калинин, Ю. В. Шурупов. Настоящий сборник. 3. Д. В. Калинин, В. В. Сердобинцева. Настоящий сборник. 4. Г. Г. Лохова "Геология и геофизика", № 1, 135-138 (1970). 5. H. I. Greenwood, J. of Petrology vol. 4, Part 3, p. 317-51 (1963). 6. Д. В. Калинин, М. Д. Исаева. Экспериментальные исследования по мине-

ралогии, 77-81, Новосибирск, (1970). 7. W.G. Ernest, Journ.
of Geology, 70, p.689-37 (1962). 8. E. Heliner,
K., Schirman, Series. Journ of Geology, vol.74, N3 (1966)
9. Д.В.Калинин. Геохимия, № 10, 1210-16 (1969). 10. Д.В.Калинин,
О.Н.Овчинникова. Геология и геофизика, № 1, (1970). 11. Н.И.Нес-
терчук, Автореферат диссертации, Ленинград (1970).

У Д К: 550.41:549.352.21

Г.Р.Колонин, А.Б.Птицын

E_h -рН - УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ
МЕДИ (РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ)

Кислотность-щелочность и окислительно-восстановительный потенциал являются одними из основных характеристик гидротермального раствора. Знание этих параметров необходимо для понимания как отдельных деталей, так и всего процесса рудообразования.

В данной работе приводятся результаты расчетов диаграмм E_h -рН устойчивости сульфидов меди и висмута при 300°C и $\Sigma S = 10^{-1}$ моля/л по методу, описанному в (1,2).

Изобарно-изотермические потенциалы при 300°C, необходимые для расчетов ΔG реакций, приведены в таблице I. Они частично рассчитаны по способу, описанному нами в (3), а в основном заимствованы из литературы (4,5).

Таблица I

Величины изобарно-изотермических потенциалов веществ, участвующих в реакциях

Вещество	ΔG_{573} ккал/моль	Источник
H ₂ O	- 46,86	Дьячкова, Ходаковский (5)
H ₂ S	- 6,4	"
HS ⁻	15,2	"
SO ₄ ²⁻	-199,5	"
HSO ₄ ⁻	-146,5	"
CuCl ₃ ²⁻	- 80,73	рассчитано из ΔG_{258} и $S_{258}^{(9)}$
Cl ⁻	- 30,05	рассчитано из данных (9)
Cu ₃ BiS ₃	- 50,75	" суммированием
CuBiS ₂	- 27,85	ΔG_{Cu_2S} и $\Delta G_{Bi_2S_3}$
CuBi ₃ S ₅	- 60,85	"

Bi ⁰	- 4,49	рассчитано из данных (4) по
Cu ⁰	- 2,78	формуле $\Delta g_{573} = H_{573} - H_{298} -$
BiOCl	- 62,0	$(573 \cdot S_{573} - 298 \cdot S_{298})$
		рассчитано по формуле $\Delta g_{573} =$
		$\Delta H_{298} - 573 \cdot \Delta S_{298}$
Bi ₂ O ₃	- 100,11	Роби и Вальдбаум (4)
Cu ₂ O	- 30,23	"

Опираясь на полученные экспериментальные данные (6), мы рассматривали главным образом равновесия сульфосолей и простых сульфидов с самородными элементами (Bi-и Cu) и бисмоклитом (BiOCl). Равновесия с окислами и хлорокомплексом меди изучены для полноты картины. Выбор комплекса CuCl_3^{2-} в качестве формы нахождения меди в растворе обусловлен значительно большей его устойчивостью при 300°C по сравнению с другими комплексами меди (7). Значения активностей $[\text{H}_2\text{S}]$, $[\text{HS}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{HSO}_4^-]$ принимались равными $\sum s$ (10^{-1} моля/л), а активность CuCl_3^{2-} - 10^{-6} моля/л.

Рассмотренные реакции, их избороано-изотермические потенциалы и соответствующие уравнения зависимости E_h -pH приведены в таблице 2, а диаграмма полей устойчивости соединений меди и висмута в координатах E_h -pH изображена на рис. I.

Как видно из рисунка, при увеличении содержания висмута в сульфидах поля их устойчивости уменьшаются, что отражает факт большей степени самородности висмута по сравнению с медью. Здесь имеется в виду самородность по отношению к сульфидной фазе, т.е. большее сродство меди к сере по сравнению с висмутом. В то же время, сродство к кислороду больше у висмута (окислительный потенциал реакции $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ выше, чем $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$). Здесь же следует подчеркнуть, что поля Bi, Bi_2S_3 и Bi_2O_3 , показанные на рис. I, должны значительно точнее отражать условия образования минералов висмута по сравнению с диаграммой, рассчитанной ранее одним из авторов (2) с помощью экстраполяционного уравнения Вант-Гоффа.

Область значений pH, при которых возможно выпадение висмутовых сульфосолей меди, ограничивается при $\sum s = 10^{-1}$ моля/л pH = 10-11.6 и будет уменьшаться при уменьшении активности серы. В экспериментах при 300°C в щелочных растворах, при pH=10 нами (8) получены все три висмутовые сульфосоли меди (виттихенит, эмплектит и догначкаит), из чего, по-видимому, можно заключить, что

Таблица 2

Результаты термодинамических расчетов реакций

№№	Уравнения реакций	Δg_{298}	Уравнения $E_h = f(pH)$
I	$\text{Bi} + \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{S} == \text{CuBiS}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	- 9,98	$E_h = -0.11\text{pH} - 0.03$
2	$\text{Bi} + \text{Cu} + 2\text{HS}^- == \text{CuBiS}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	- 53,18	$E_h = -0.06\text{pH} - 0.5$
3	$\text{CuBiS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} == \text{Bi} + \text{Cu} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	+ 89,1	$E_h = -0.15\text{pH} + 0.44$
4	$\text{Bi} + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{S} == \text{Cu}_3\text{BiS}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	- 25,32	$E_h = -0.11\text{pH} - 0.08$
5	$\text{Bi} + 3\text{Cu} + 3\text{HS}^- == \text{Cu}_3\text{BiS}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	- 90,12	$E_h = -0.06\text{pH} - 0.56$
6	$\text{Cu}_3\text{BiS}_3 + 12\text{H}_2\text{O} == \text{Bi} + 3\text{Cu} + 3\text{SO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ + 18\text{e}^-$	+273,49	$E_h = -0.15\text{pH} + 0.50$
7	$3\text{Bi} + \text{Cu} + 5\text{H}_2\text{S} == \text{CuBi}_3\text{S}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	- 14,60	$E_h = -0.11\text{pH} - 0.01$
8	$3\text{Bi} + \text{Cu} + 5\text{HS}^- == \text{CuBi}_3\text{S}_5 + 5\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	-122,6	$E_h = -0.06\text{pH} - 0.46$
9	$\text{CuBi}_3\text{S}_5 + 20\text{H}_2\text{O} == 3\text{Bi} + \text{Cu} + 5\text{SO}_4^{2-} + 40\text{H}^+ + 30\text{e}^-$	428,22	$E_h = -0.15\text{pH} + 0.44$
10	$2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{S} == \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	- 4,62	$E_h = -0.11\text{pH} + 0.03$
II	$2\text{Bi} + 3\text{HS}^- == \text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	- 69,42	$E_h = -0.06\text{pH} - 0.44$
12	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 12\text{H}_2\text{O} == 2\text{Bi} + 3\text{SO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ + 18\text{e}^-$	197,64	$E_h = -0.15\text{pH} + 0.455$
13	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 14\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- == 2\text{BiOCl} + 3\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 24\text{e}^-$	185,44	$E_h = -0.12\text{pH} + 0.32$
14	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 12\text{H}_2\text{O} == 2\text{Bi} + 3\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 18\text{e}^-$	146,64	$E_h = -0.128\text{pH} + 0.332$
15	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- == \text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	19,4	$E_h = -0.073\text{pH} + 0.28$
16	$2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O} == \text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	49,45	$E_h = -0.11\text{pH} + 0.36$
17	$2\text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O} == \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$	10,65	$\text{pH} = 2.02$
18	$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} == \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	- 10,97	$E_h = -0.11\text{pH} - 0.18$
19	$2\text{Cu} + \text{HS}^- == \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	- 32,57	$E_h = -0.06\text{pH} - 0.65$
20	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} == 2\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	75,31	$E_h = -0.15\text{pH} + 0.525$
21	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} == 2\text{Cu} + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	58,31	$E_h = -0.117\text{pH} + 0.4$
22	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^- == \text{HSO}_4^- + 2\text{CuCl}_3^{2-} + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	82,71	$E_h = -0.1\text{pH} + 0.25$
23	$\text{Cu} + 3\text{Cl}^- == \text{CuCl}_3^{2-} + \text{e}^-$	12,2	$E_h = 0.13$
24	$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} == \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	21,49	$E_h = -0.11\text{pH} + 0.47$
25	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- == 2\text{CuCl}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2,21	$\text{pH} = 5.55$

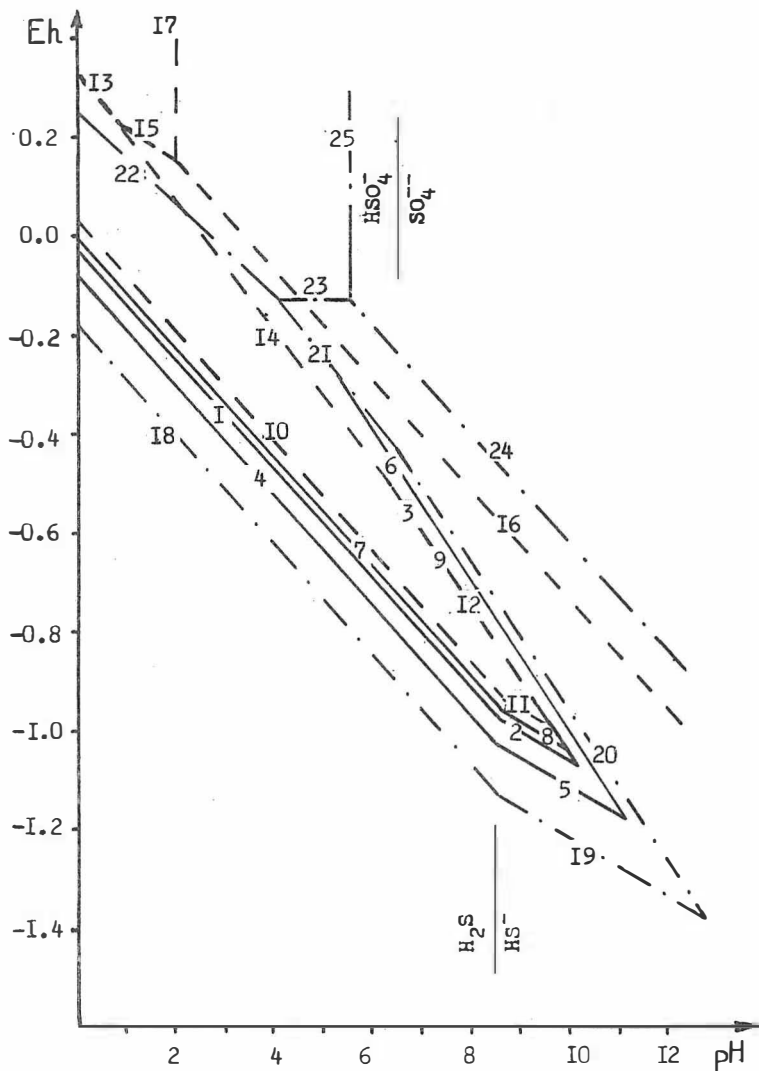


Рис. I Диаграмма полей устойчивости соединений меди и висмута при 300°C. Активности H_2S , HS^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- приняты равными 10^{-1} моля/л, активность CuCl_3^{2-} - 10^{-6} моля/л, активность Cl^- - 1 моль/л.

активность растворенной серы была не меньше 10^{-1} моля/л.

Существование поля устойчивости бисмоклита в кислых растворах с высоким окислительным потенциалом определенным образом подтверждается его образованием в опытах с кислыми растворами в присутствии окислителя (6). Вместе с тем линия равновесия Bi/BiOCl наряду с линией $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ может рассматриваться, как верхний никогда не достижимый предел Eh-pH - условий природных гидротермальных растворов, поскольку ни бисмоклит, ни окислы висмута никогда не встречались в качестве первичных минералов.

Наиболее существенным выводом из построенной диаграммы нам представляется факт значительного расширения области устойчивости висмутовых сульфосолей меди по сравнению с полем висмутита. Другими словами, присутствие в растворе одновалентной меди будет способствовать выделению висмута в сульфидной форме и в тех условиях, в которых из раствора, содержащего только висмут и сульфидную серу, происходило бы образование самородного висмута. Очевидно, это связано с большей халькофильностью Cu (I) по сравнению с висмутом. По-видимому аналогичное расширение области устойчивости по сравнению с Bi_2S_3 будет происходить и для свинцово-висмутовых сульфосолей.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р.М.Гаррелс, Ч.Л.Крайст "Растворы, минералы, равновесия" Москва, (1968). 2. Г.Р.Колонин, ДАН СССР, т.163, № 1 (1965). 3. Г.Р.Колонин, А.Б.Птицын. Настоящий сборник. 4. R.A.Robie and D.R.Waldbaum, Geol. surv. bull., 1259. United States gov. print. office Washington (1968). 5. И.Б.Дьячкова, И.Л.Ходаковский. Геохимия, № II, (1968). 6. А.А.Годовиков, А.Б.Птицын. Настоящий сборник. 7. Г.Р.Колонин, Настоящий сборник. 8. А.А.Годовиков, А.Б.Птицын. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии" (1968-1969), Новосибирск, (1969). 9. И.Л.Ходаковский, Геохимия, № I, (1969).

Г.Р.Колонин, А.Б.Птицын

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ СУЛЬФИД-
РАСТВОР НА ПРИМЕРЕ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ МЕДИ

Физико-химическая обстановка выделения сульфосолей в природе и механизм реакций их гидротермального синтеза изучены плохо. В связи с этим нами предпринята попытка термодинамического анализа условий их образования из кислых хлоридных гидротермальных растворов на примере медно-висмутовых сульфосолей. Необходимость этого усугубляется экспериментально обнаруженным фактом кристаллизации из I M раствора NH_4Cl при $\text{pH} < 1$ ($t = 300^\circ\text{C}$) минералов, более богатых Bi_2S_3 , по сравнению с исходным отношением $\text{Cu}_2\text{S}:\text{Bi}_2\text{S}_3$ (1).

В основе проведенного анализа лежит допущение, что в первом приближении изобарно-изотермические потенциалы сульфосолей могут находиться простым суммированием ΔG° для соответствующих количеств простых сульфидов, поскольку ошибки в этом случае не превышают нескольких десятых килокалории (2).

Результаты расчетов для 300°C термодинамических характеристик веществ, участвующих в реакциях, приведены в таблице I. При этом, вычисление ΔG_{573}° для Bi_2S_3 и Cu_2S , необходимых для последующего расчета ΔG_{573} сульфосолей, производилось по формулам, рекомендуемым в (3). Расчеты энтропий ионов в растворе выполнены по способу, предлагаемому в (4,5) с дальнейшим использованием таблиц (3). Закомплексованность ϕ_m , которая представляет из себя отношение общей концентрации данного металла в растворе к концентрации "свободных" ионов ($\phi_m = \frac{C_m}{M_m^{n+}}$), в случае Cu^{2+} находилась по формуле $\phi = 1 + \sum \beta_n [\text{Cl}^-]^n$ на основании констант образования хлоридных комплексов для 300°C , заимствованных в (6). В случае Bi^{3+} эти константы были рассчитаны по формулам Хельгесона на основании констант для стандартной температуры, взятых из (7). Расчеты показали, что $\phi_{\text{Cu}} = 2,2 \cdot 10^8$ и $\phi_{\text{Bi}} = 3,9 \cdot 10^7$.

Поскольку $[\text{Cu}^{2+}]^* = \frac{C_{\text{Cu}}}{\phi_{\text{Cu}}}$ и $[\text{Bi}^{3+}] = \frac{C_{\text{Bi}}}{\phi_{\text{Bi}}}$, а в общем случае $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 \sum S}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$

Активности ионов вынуждено принимаются равными их концентрациям.

Таблица I

Величины изобарно-изотермических потенциалов
веществ участвующих в реакциях для 573°K

Вещество		ΔG_{573}° ккал/моль
Халькозин	Cu_2S	- 22,93
Виттихенит	Cu_3BiS_3	- 50,75
Эмплектит	CuBiS_2	- 27,85
Догначкаит	CuBi_3S_5	- 60,65
Висмутин	Bi_2S_3	- 32,8
	Cu^{+}aq	+ 15,92
	Bi^{3+}aq	+ 30,13
	S^{2-}aq	+ 45,80

где K_1 и K_2 - первая и вторая константы диссоциации H_2S при температуре 300°С из работы (8), а $\sum S$ - общая концентрация сульфидной серы в растворе, то мы получаем возможность написать про - изведения растворимости (ПР) простых сульфидов в виде:

$$\text{ПР}_{\text{Cu}_2\text{S}} = \frac{c_{\text{Cu}}^2}{\phi_{\text{Cu}}^2} \left(\frac{K_1 K_2 \sum S}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \right) \quad (1)$$

$$\text{ПР}_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = \frac{c_{\text{Bi}}^2}{\phi_{\text{Bi}}^2} \left(\frac{K_1 K_2 \sum S}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \right)^3 \quad (2)$$

Для кислых растворов, в которых члены $K_1 K_2$ и $K_1 [\text{H}^+]$ существенно меньше $[\text{H}^+]^2$, можно считать, что $[\text{S}^{2-}] \approx \frac{K_1 K_2 \sum S}{[\text{H}^+]^2}$

Учитывая это, выражение для произведения растворимости какой-либо сульфосоли, например, виттихенита (Cu_3BiS_3), будет следующим:

$$\text{ПР}_{\text{Cu}_3\text{BiS}_3} = \frac{c_{\text{Cu}}^3}{\phi_{\text{Cu}}^3} \cdot \frac{c_{\text{Bi}}}{\phi_{\text{Bi}}} \left(\frac{K_1 K_2 \sum S}{[\text{H}^+]^2} \right)^3 \quad (3)$$

Поскольку, зная изобарно-изотермический потенциал сульфосоли, можно рассчитать ее ПР, то в уравнении (3) остается четыре неизвест-

ные величины: C_{Cu} ; C_{Bi} ; $[H^+]$ и $\sum S$.

Допустим, что растворение сульфосоли происходит конгруэнтно, т.е. соотношение общих концентраций металлов в растворе равно таковому в растворяющейся фазе (для виттихенита $C_{Cu}/C_{Bi}=3$) и что на границе полей твердой фазы и раствора условно (см.(9))

$C_{Cu}+C_{Bi} = 10^{-6}$ моль/л. В этом случае получим конкретную функциональную зависимость между $[H^+]$ и $\sum S$ для условий кристаллизации (или растворения) сульфосоли. В частности для виттихенита из уравнения (3):

$$\lg \sum S = -2pH + 6,26 \quad (4)$$

Диаграмма конгруэнтной растворимости рассматриваемых минералов Cu и Bi, построенная по результатам термодинамического расчета, показана на рис. I. Из нее следует, что чем выше в минерале относительное содержание меди, тем выше его растворимость. Другими словами, более медистые минералы достигают определенной растворимости (например, 10^{-6} моля/литр, как в нашем случае) в менее кислых и более насыщенных серой растворах, чем менее богатые медью минералы.

Инконгруэнтное растворение является более общим случаем и играет, по-видимому, более важную роль как в природном минералообразовании, так и при гидротермальном синтезе. Формулы для расчета условий равновесия сульфосоли с раствором останутся теми же самыми, но поскольку степень инконгруэнтности обычно неизвестна, теряется возможность количественно оценить в отдельности значения C_{Cu} и C_{Bi} , а следовательно и построить диаграмму, подобную рис. I.

Проанализируем в общем виде влияние различных факторов на степень инконгруэнтности растворения сульфосоли, которую можно рассматривать как двойной сульфид. Если она образована двумя простыми сульфидами A_2S и Bi_2S_3 и имеет, к примеру, состав $ABiS_2$ то

$$\frac{C_B}{C_A} = \sqrt{\frac{IP_{Bi_2S_3}}{IP_{A_2S}}} \cdot \frac{\Phi_B}{\Phi_A} \cdot \frac{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}{K_1 K_2 \sum S} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что отношение общих концентраций двух металлов в растворе, являющееся фактически показателем степени инконгруэнтности растворения, определяется:

1) отношением произведений растворимости простых солей;

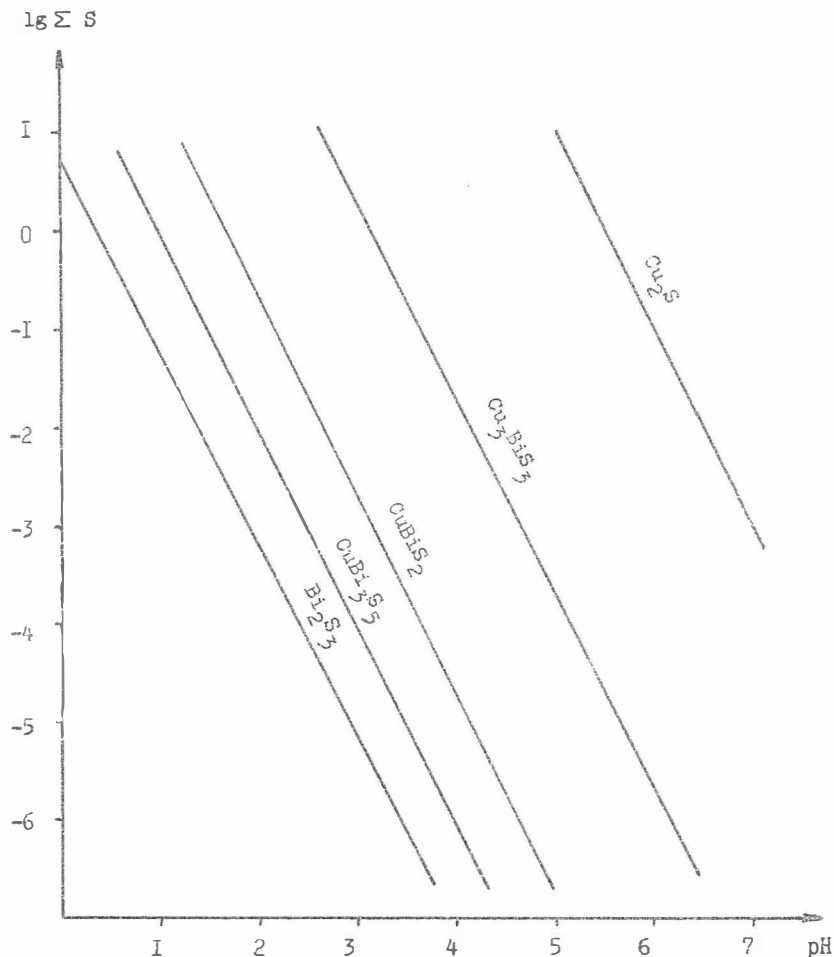


Рис. I Диаграмма конгруэнтной растворимости сульфидов меди и висмута в одномолярном хлоридном растворе при 300°C . Границы сульфид - раствор построены при сумме концентраций металлов, равной 10^{-6} моля

- 2) отношением закомплексованностей металлов,
- 3) кислотностью раствора,
- 4) концентрацией сульфидной серы в растворе.

Для висмутовых сульфосолей меди повышению содержания висмута в твердой фазе прежде всего должно способствовать, что $\Pi_{\text{Cu}_2\text{S}} > \Pi_{\text{Bi}_2\text{S}_3}$ и в какой-то степени, что $\phi_{\text{Cu}} > \phi_{\text{Bi}}$. Поскольку данные по концентрации сульфидной серы в растворах при 300°C отсутствуют, то трудно что-либо сказать относительно количественной стороны неравенства $K_1 K_2 \sum S > K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2$ соблюдение которого также приведет к образованию более висмутовых минералов.

В заключении попытаемся подойти к объяснению того обстоятельства, что повышение содержания Bi в продуктах опытов наблюдается только в сильно кислых растворах. Очевидно, что величины произведений растворимости не зависят от кислотности раствора. Далее, указанное выше неравенство по всей вероятности должно усугубляться при понижении кислотности, поскольку невозможно допустить, чтобы $\sum S$ в этом направлении уменьшалась значительно быстрее, чем $[\text{H}^+]^2$.

Учитывая все это, нам представляется, что объяснение указанного экспериментального факта следует прежде всего искать в резком увеличении закомплексованности Bi при повышении pH, которое может быть обусловлено весьма характерным для этого элемента образованием гидроксокомплексов и усилением в том же направлении комплекссообразования висмута с гидросульфид- и сульфид-ионами.

Количественная оценка увеличения закомплексованности Bi для перехода от инконгруэнтного растворения к конгруэнтному может быть сделана на основании следующего уравнения:

$$\sqrt{\frac{\Pi_{\text{Bi}_2\text{S}_3}}{\Pi_{\text{Cu}_2\text{S}}} \cdot \frac{\phi_{\text{Bi}}}{\phi_{\text{Cu}}} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2 \sum S}} = 1$$

Условно приняв, что $\sum S = 0,1$ моля, а $\text{pH} = 2$, получаем:

$$\sqrt{\frac{10^{-88}}{1.6 \cdot 10^{-39}} \cdot \frac{\phi_{\text{Bi}}}{10^{8.3}} \cdot \frac{[10^{-2}]^2}{10^{-20} \cdot 10^{-1}}} = 1$$

Находим, что в этом случае $\phi_{\text{Bi}} = 10^{15,8}$, т.е. при переходе к конгруэнтному растворению закомплексованность висмута должна увеличиться на 7-8 порядков.

Следует указать и на другую вероятную причину накопления

Bi_2S_3 в твердой фазе при увеличении кислотности раствора. Это общее увеличение растворимости в том же направлении, в результате которого разница растворимостей халькозина и висмута возрастает по абсолютной величине, делая ощутимым отклонение от стехиометрии. Количественно оценить степень участия каждой из этих двух причин пока не представляется возможным.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Г. А.А.Годовиков, А.Б.Птицын. Настоящий сборник. 2.А.Г.
Verdusch and Carl Wagner. J.Phys.chem. 61, №5 (1957)
З.В.А.Николаев, В.В.Доливо-Добровольский, Основы теории процессов магнетизма и метаморфизма. Гос. научн. техн. издат. М., (1961). 4. И.Л. Ходаковский, Б.Н.Рыженко, Г.Б.Наумов. Геохимия, № 12 (1968). 5. И.Л. Ходаковский. Геохимия, № 1, (1969). 6. Н.С. Helgeson. Amer. J. of Science, 267, №7 (1969). В.Е.Миронов, Ф.Я.Кульба, В.А.Федоров, Т.Ф. Никитенко. Журн. неорг. хим., т. 8, вып. 8 (1963). 8. И.Б.Дьячков, И.Л. Ходаковский. Геохимия, № 11, (1968). 9. Р.М.Гаррелс, Ч.Л.Крайст. Растворы, минералы, равновесия, Изд-во "Мир", (1968).

УДК: 541.49:553.21/24

Г.Р.Колонин

ХЛОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ)

В настоящее время после признания доминирующей роли комплексообразования в переносе тяжелых металлов гидротермальными растворами дискуссия перешла на обсуждение конкретных видов возможных комплексов. При этом одни авторы высказываются в пользу сульфидных и гидросульфидных комплексных соединений (1,2,3), другие уверены в преобладании хлорокомплексов (4,5). Представляется достаточно очевидным, что большинство рудообразующих металлов, являясь весьма сильными комплексообразователями, в природном растворе сложного состава могут образовывать одновременно несколько видов комплексных соединений. Относительная роль каждого из них будет определяться значениями констант образования комплексов и

активностями лигандов.

Например, если

$$\frac{[MCl_n^{+m-n}]}{[M^{+m}][Cl^-]^n} = \beta' \quad \text{и} \quad \frac{[M(HS^-)_p^{+m-p}]}{[M^{+m}][HS^-]^p} = \beta'',$$

то

$$\frac{[MCl_n^{+m-n}]}{[M(HS^-)_p^{+m-p}]} = \frac{\beta' [Cl^-]^n}{\beta'' [HS^-]^p}$$

Подобное соотношение было использовано Барнсом (3), который для ряда металлов решил вопрос в пользу гидросульфидных комплексов. Недостатком здесь является сравнение между собой только двух конкретных комплексов, тогда как хорошо известно, что комплексообразование в данном случае является ступенчатым. Поскольку в растворе одновременно присутствует несколько различных комплексов данного вида, то общую их активность (или концентрацию - в зависимости от характера используемых констант) можно выразить как

$$\sum ML_n^{+m-n} = ML^{+m-1} + ML_2^{+m-2} + \dots + ML_n^{+m-n}$$

Следовательно, в многолигандном растворе со ступенчатым комплексообразованием отношение вкладов различных видов комплексов должно определяться соотношением подобным следующему:

$$\sum_{n=1}^N MCl_n^{+m-n} : \sum_{p=1}^P M(OH^-)_p^{+m-p} : \sum_{z=1}^R M(HS^-)_z^{+m-z} =$$

$$\sum_{n=1}^N \beta'_n [Cl^-]^n : \sum_{p=1}^P \beta''_p [OH^-]^p : \sum_{z=1}^R \beta'''_z [HS^-]^z$$

В настоящее время для повышенных температур можно оценить только степень хлоридного комплексообразования, поскольку соответствующие константы были недавно рассчитаны Хелгесоном (5). Здесь нами приводятся полученные с их помощью закомплексованности при 25 и 200°C для Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} и Pb^{2+} для шести концентраций хлор-иона в пределах от 10^{-2} г-ион/л до 10 г-ион/л. Закомплексованность Bi^{3+} была определена на основании констант образования комплексов висмута, рассчитанных для 200°C по способу, предлагаемому в той же работе

(5) и приведенных в таблице I. Таким же образом была определена константа образования комплекса $HgCl_4^{2-}$, по непонятным причинам отсутствующая у Хелгесона.

Закомплексованность, которую в литературе называют также функцией Ледена, представляет из себя отношение общей концентрации металла в растворе (C_M) к концентрации его "свободных" (на самом деле аквакомплексованных) ионов (M): $\Phi = \frac{C_M}{M}$. Эта величина рассчитывалась по обычной формуле:

$$\Phi = 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [Cl^-]^n$$

Выполняя эти расчеты, мы исходили из того, что приводимые Хелгесоном так называемые "стехиометрические коэффициенты активности индивидуальных ионов" перечисленных металлов (кроме Bi) не всегда являются удобными для использования, хотя по своему смыслу близки к обратным закомплексованностям ($1/\Phi$), выраженным, правда, через активности. Например, в случае природного минералообразования и экспериментов при высоких температурах и давлениях полный состав раствора обычно неизвестен, что вместе с необходимостью экстраполяции коэффициентов активности компонентов раствора в область повышенных температур и высоких ионных сил может сделать их использование хотя и желательным, но необоснованным. Более того, в некоторых случаях важно знать не активности, а концентрации растворенных компонентов. В частности, мы столкнулись с этим при спектрофотометрическом исследовании растворов, где экспериментально определяются именно концентрации конкретных комплексных ионов.

Полученные результаты сведены в табл.2 и показаны на рис.1, 2. Не останавливаясь подробно на их обсуждении, сделаем только выводы, имеющие принципиальный характер:

1. Наиболее слабо закомплексованные при комнатных температурах Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} к 200°C резко увеличивают прочность своих комплексов и общую закомплексованность; в меньшей степени это касается Pb^{2+} .

2. Для таких сильных комплексообразователей, как Au^{3+} , Au^+ и Hg^{2+} прочность хлоридных комплексов и закомплексованность к 200°C существенно уменьшаются, хотя и остаются в целом выше, чем для ранее перечисленных ионов.

3. Закомплексованность Bi^{3+} , Ag^+ и Cu^+ для кото -

Таблица I

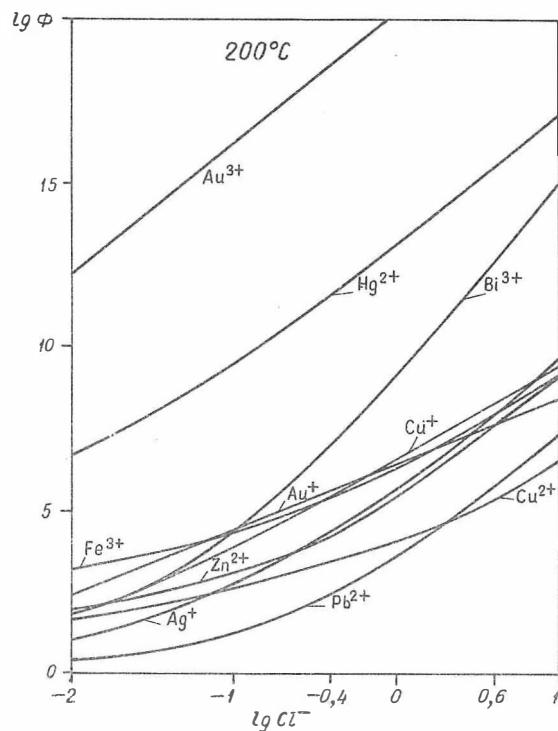
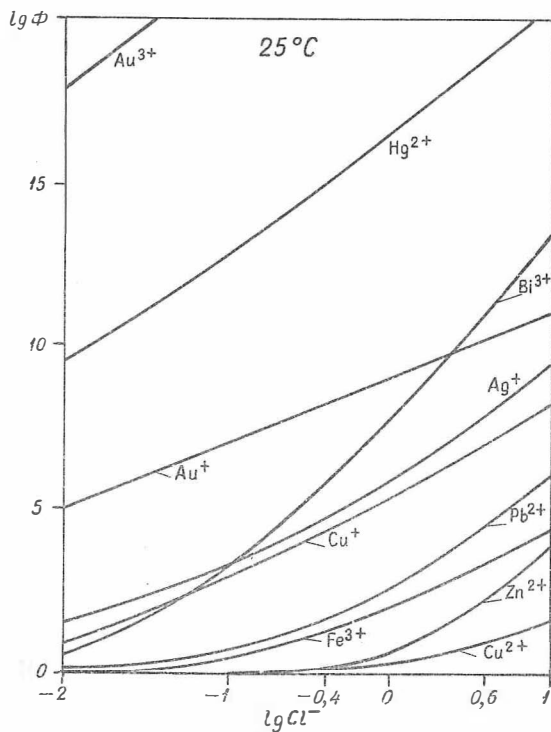
Константы и другие термодинамические характеристики реакций
образования хлорокомплексов висмута и HgCl_4^{2-}

Термодинамическая характеристика	Комплексный ион							Примечания
	BiCl_2^+	BiCl_2^+	BiCl_3	BiCl_4^-	BiCl_5^{2-}	BiCl_6^{3-}	HgCl_4^{2-}	
ΔS_{298} кал/моль град.	18,2	21,4	24,6	27,8	31,0	34,2	22,1	Рассчитано по уравнению $\Delta S = 3,2n + 102,5 - 325/z_m + 1,81$ (5)
β_{298}	2,2	3,5	5,8	6,75	7,3	7,36	16,35	Для BiCl_n - из (6), для HgCl_4^{2-} - из $\beta_3 = 15,35$ (5) и $K_4 = 1,0$ (7)
ΔH_{298}^0 ккал/моль	2,43	1,6	-0,87	-0,92	-0,71	0,15	-15,7	Рассчитано из ΔS_{298}^0 и β_{298}
β_{473}	3,7	4,9	6,9	7,8	8,5	9,0	13,1	Рассчитано по уравнению I6 из (5).

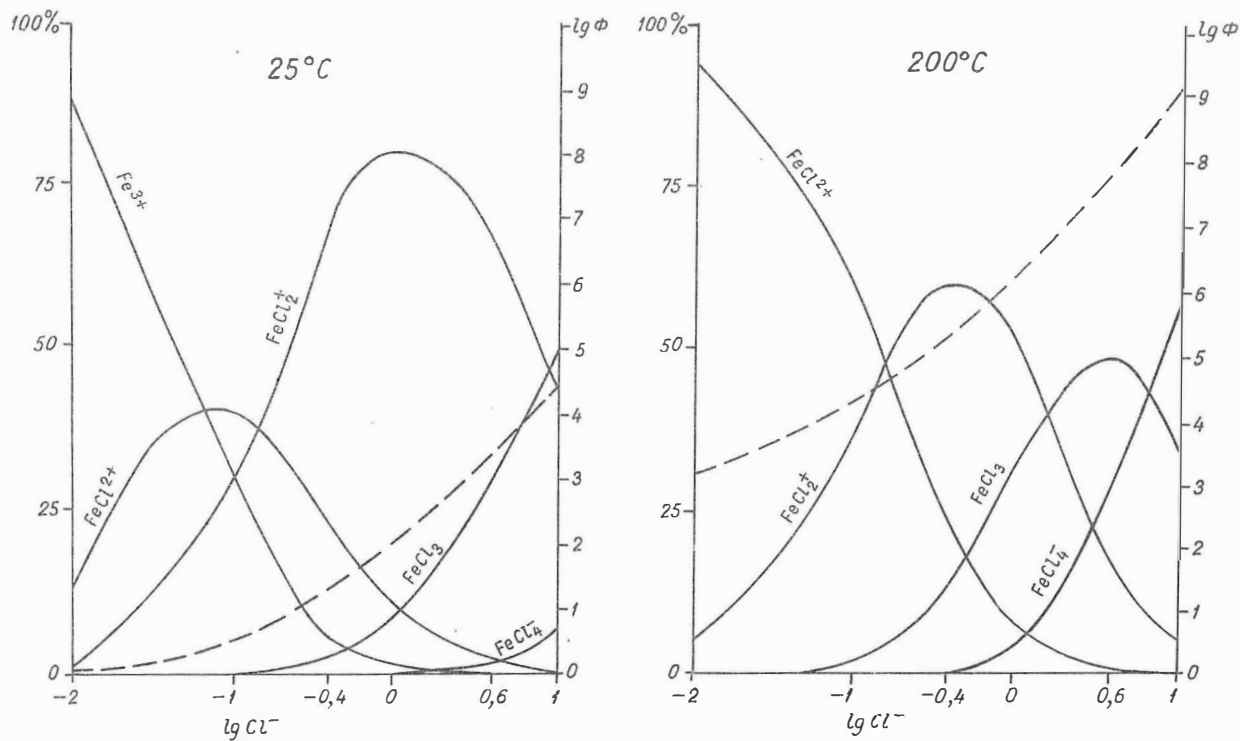
Таблица 2

Логарифмы закомплексованностей рудообразующих металлов
в форме хлорокомплексов при 25 и 200°C для ряда
концентраций хлор-иона

Металл	t °C	Концентрация хлор-иона в растворе					
		10M	4M	1M	0.4M	0.1M	0.01M
Fe ³⁺	25	4,37	3,39	2,10	1,36	0,52	0,06
	200	9,14	7,85	6,18	5,32	4,32	3,13
Cu ⁺	25	8,17	7,01	5,35	4,36	3,00	0,99
	200	9,41	8,23	6,50	5,42	3,94	1,82
Cu ²⁺	25	1,57	0,94	0,35	0,16	0,04	-
	200	6,45	5,31	4,06	3,46	2,74	1,71
Ag ⁺	25	9,54	7,99	5,83	4,69	3,34	1,59
	200	9,61	8,04	5,70	4,37	2,79	1,11
Au ⁺	25	11,0	10,2	9,0	8,2	7,0	5,0
	200	8,0	7,60	6,40	5,60	4,40	2,40
Au ³⁺	25	30,0	28,4	26,0	24,4	22,0	18,0
	200	24,2	22,6	20,2	18,6	16,2	12,2
Zn ²⁺	25	3,89	2,36	0,55	0,14	0,02	-
	200	9,02	7,48	5,29	4,14	3,05	1,92
Hg ²⁺	25	20,35	18,8	16,4	14,9	12,7	9,63
	200	17,10	15,5	13,1	11,6	9,44	6,59
Pb ²⁺	25	6,10	4,59	2,61	1,71	0,88	0,19
	200	7,23	5,68	3,49	2,34	1,27	0,36
Bi ³⁺	25	13,4	11,1	7,69	5,68	3,16	0,56
	200	15,0	12,65	9,14	6,98	4,30	1,83



Р и с. 1-2. Зависимость логарифмов закомплексованностей рудообразующих металлов в форме хлорокомплексов от концентрации хлор - иона в растворе при $25^\circ C$ и $200^\circ C$.



Р и с. 3 - 4. Распределение конкретных хлорокомплексов железа (III) в зависимости от концентрации хлор-иона в растворе при 25°C и 200°C.

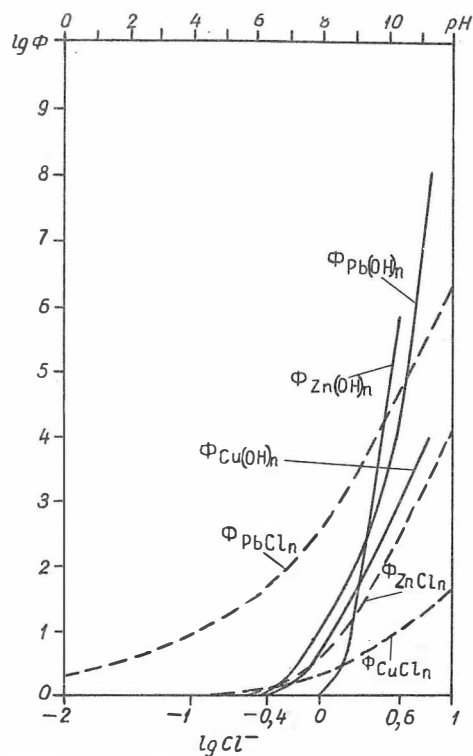
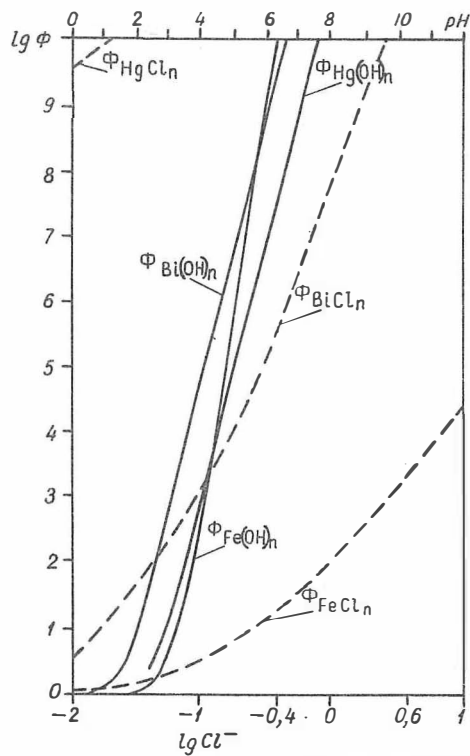
рых прочность комплексов имеет промежуточное значение, меняется не существенно.

4. В целом весьма четко наблюдается выравнивание закомплексованности рассмотренных десяти ионов при повышении температуры; с одной стороны это хорошо подтверждает предположение Смита о приближении растворимости всех труднорастворимых веществ с ростом температуры к одному и тому же значению, а с другой стороны хорошо согласуется с представлением об относительно близких устойчивостях транспортирующих комплексов всех рудообразующих металлов, следующим из геологических наблюдений.

Большой интерес представляют данные о конкретном виде хлоридных комплексов, преобладающих в растворе при той или иной концентрации хлор-иона. Подобные вычисления были выполнены нами для комнатных температур и 200°C на основании учета того вклада, который при данной концентрации Cl^- вносит каждый из комплексов в общую закомплексованность, принятую за 100 %. Результаты сведены в таблицу 3. В качестве графического примера приведен также рис. 3 и 4 для хлоридных комплексов железа.

Поскольку вопрос о возможном вкладе в перенос рудообразующих металлов их гидроксокомплексов является весьма серьезным, для семи из них на основании данных, имеющихся в литературе только для комнатных температур, были рассчитаны закомплексованности в виде комплексов типа $\text{M}(\text{OH})_n^{+n-n}$. Результаты расчетов приведены в таблице 4, а также на рис. 5 и 6. На первом из них показаны величины Φ_{OH^-} для трех очень сильно гидролизующихся ионов - Bi^{3+} , Hg^{2+} и Fe^{3+} , на втором - для трех ионов, подверженных гидролизу только в существенно щелочных растворах (Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+}). Ион Ag^+ даже при $\text{pH} = 11$ еще почти не гидролизуются. Сведения для гидроксокомплексов Cu^+ отсутствуют, очевидно, из-за их крайней неустойчивости. Вопрос о гидролизе золота мы здесь не рассматриваем, так как этот процесс протекает специфичным образом с образованием в первую очередь смешанных комплексов типа AuCl_2OH^- и т.п.

Одновременно на рис. 5 и 6 повторно нанесены для сравнения величины Φ_{Cl^-} для шести рассматриваемых здесь ионов. Это дает возможность быстро определять соотношение хлор- и гидроксокомплексов соответствующих ионов при различных значениях pH и концентрации хлор-иона. Допустимость подобного подхода может быть обоснована следующим рассуждением. В случае образования в одном и том



Р и с. 5 - 6. Зависимость логарифмов закомплексованностей рудообразующих металлов в форме гидроксокомплексов от pH раствора в сравнении с логарифмами закомплексованностей в форме хлорокомплексов.

Таблица 3

Распределение различных видов хлорокомплексов рудообразующих металлов
(в %) при 25 и 200°C ряда концентраций хлор-иона

Ион	25°C (298°K)							200°C (473°K)						
	β_{298}	10M	4M	1M	0.4M	0.1M	0.01M	β_{473}	10M	4M	1M	0.4M	0.1M	0.01M
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Cu ⁺							10,3							1,5
CuCl ₂ ⁻	4,94	6,1	13,6	38,7	61,2	86,1	89,5	5,8	2,4	5,9	20,1	38,7	71,6	94,7
CuCl ₃ ²⁻	5,14	94,0	86,2	61,4	38,9	13,9	0,1	6,4	97,7	94,1	80,0	61,3	28,4	3,8
Cu ²⁺		2,7	11,5	44,8	69,3	90,5							0,2	1,9
CuCl ⁺	0,01	27,6	47,1	45,9	28,3	9,2		3,7	1,8	9,7	44,0	69,5	90,6	97,1
CuCl ₂ ⁻	0,69	55,2	37,6	9,2	2,3	0,2		3,1	17,8	38,8	44,0	27,8	9,1	1,0
CuCl ₃ ²⁻	-2,29	13,9	3,8					3,1	44,8	39,1	11,1	2,8	0,2	
CuCl ₄ ²⁻	-4,59	0,8						2,0	35,6	12,4	0,9			
Ag ⁺							2,5						0,2	7,7
AgCl	3,31			0,3	1,6	9,1	51,8	2,9			0,2	1,3	12,8	61,0
AgCl ₂ ⁻	5,25	0,6	2,9	26,1	58,1	81,4	45,2	4,6		0,5	7,4	27,5	64,4	30,5
AgCl ₃ ²⁻	5,25	5,2	11,7	26,1	23,3	8,2	0,5	5,0	2,5	5,9	18,6	27,5	16,2	0,8
AgCl ₄ ³⁻	5,51	94,2	85,4	47,5	17,0	1,4		5,6	97,5	93,5	73,9	43,8	6,4	
Zn ²⁺			0,4	27,9	72,2	94,7							0,1	1,2
ZnCl ⁺	0,43		0,8	13,4	13,8	4,6		3,9			4,1	23,1	71,0	96,0
ZnCl ₂ ⁻	0,61	1,2	6,2	24,9	10,3	0,8		4,4		1,3	12,7	29,0	22,3	3,0
ZnCl ₃ ²⁻	0,53	6,5	13,9	14,0	2,3			4,8	5,7	13,4	32,2	29,2	5,6	
ZnCl ₄ ²⁻	0,20	92,2	78,5	19,8	1,3			5,0	94,3	85,3	51,0	18,5	0,9	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
HgCl ⁺	6,25							5,5						
HgCl ₂	13,25				0,4	3,8	42,0	10,4				1,0	9,3	64,4
HgCl ₃	15,35	0,9	2,4	9,0	19,9	48,0	52,9	12,1	0,8	2,4	9,4	19,8	45,5	32,3
HgCl ₄	16,35	99,2	97,5	91,1	79,7	48,0	5,2	13,1	99,2	97,5	90,6	79,2	45,5	3,3
Pb ²⁺				0,2	1,9	13,2	64,5					0,5	5,3	43,5
PbCl ⁺	1,60			13,0	41,6	70,7	34,8	2,1			4,2	23,0	67,3	54,8
PbCl ₂	1,78	0,8	4,5	26,7	34,1	14,5	0,6	2,6		1,3	12,8	28,8	21,2	1,7
PbCl ₃	1,68	11,0	22,2	32,8	16,7	1,7		3,0	6,0	13,5	32,2	29,2	5,3	
PbCl ₄	1,38	88,2	73,4	27,2	5,6			3,2	94,0	85,2	50,8	18,5	0,9	
Bi ³⁺							27,8							1,5
BiCl ²⁺	2,2					1,1	44,2	3,7					2,5	74,0
BiCl ₂ ⁺	3,5					2,2	8,8	4,9				0,1	4,0	11,8
BiCl ₃	5,8			1,2	8,3	43,0	17,5	6,9			0,7	5,3	40,5	11,8
BiCl ₄	6,75		1,2	11,5	29,8	38,4	1,6	7,8		0,4	4,3	17,0	31,8	0,9
BiCl ₅	7,3	8,0	17,7	40,7	42,4	13,7		8,5	2,9	7,3	23,0	34,2	16,2	
BiCl ₆	7,36	92,0	81,0	46,5	19,4	1,6		9,0	97,0	92,5	72,0	43,3	5,0	
Fe ³⁺				0,8	4,3	30,1	87,7							
FeCl ²⁺	1,48	0,6	2,1	10,3	22,5	39,3	11,4	5,1		0,8	8,4	24,1	59,7	94,0
FeCl ₂ ⁺	2,13	43,5	66,4	80,0	70,1	30,6	0,9	5,9	5,8	19,3	53,0	60,7	37,7	6,0
FeCl ₃	1,13	48,8	29,7	8,9	3,1			5,7	36,4	48,8	33,3	15,3	2,4	
FeCl ₄	-0,79	7,0	1,7					4,9	57,8	31,3	5,3			

Таблица 4

Логарифмы закомплексованности некоторых рудообразующих металлов
в виде гидроксокомплексов (при 25°C)

И о н	Величины констант образов. гидроксо комплекс- сов	Литера- турный источ- ник	З н а ч е н и е $\lg \varphi$												
			0	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe ³⁺	$\beta_1 = 10.95$ $\beta_2 = 21.69$ $\beta_3 = 32.15$	(6)		0.004	0.04	0.42	2.30	5.16							
Cu ²⁺	$\beta_1 = 6.47$ $\beta_2 = 16.12$	(7)							0.01	0.14	0.60	1.48	2.47		
Ag ⁺	$\beta_1 = 2.30$ $\beta_2 = 3.55$ $\beta_3 = 4.77$	(8)											0.01	0.07	0.48
Zn ²⁺	$\beta_1 = 4.40$ $\beta_2 = 16.08$ $\beta_3 = 16.04$	(8)									0.02	1.12	4.08		
Hg ²⁺	$\beta_1 = 11.51$ $\beta_2 = 22.66$	(8)				0.94	2.69	4.66	0.66	8.66	10.66				
Pb ²⁺	$\beta_1 = 6.9$ $\beta_2 = 10.8$ $\beta_3 = 13.3$	(8)						0.004	0.03	0.25	0.96	1.94	3.16	5.96	
Bi ³⁺	$\beta_1 = 12.42$ $\beta_2 = 24.52$	(8)	0.01	0.11	0.84	2.55	4.52	6.52	8.52	10.52					

же растворе двух указанных видов комплексов из определения закон-
плексованности одновременно следует, что

$$M = \frac{M + \sum_{n=1}^N MCl^{+m-n}}{\Phi_{Cl^-}} \quad , \quad \text{и} \quad M = \frac{M + \sum_{p=1}^P M(OH^-)^{+m-p}}{\Phi_{OH^-}}$$

Следовательно,

$$\frac{M + \sum_{n=1}^N MCl^{+m-n}}{M + \sum_{p=1}^P M(OH^-)^{+m-p}} = \frac{\Phi_{Cl^-}}{\Phi_{OH^-}}$$

Таким образом, частный случай равных общих концентраций хло-
ро-и гидросокомплексов будет иметь место при всех тех сочетани-
ях pH и $\lg[Cl^-]$, при которых $\Phi_{Cl^-} = \Phi_{OH^-}$. Например, при
комнатных температурах в одномолярном хлоридном растворе гидро-
ксокомплексы Fe^{3+} должны преобладать при $pH > 4$, гидрок-
сокомплексы Bi^{3+} - при $pH > 5,5$, гидросокомплексы Cu^{2+} -
при $pH > 7,5$ и т.д.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.Ф.Смит. Физическая геохимия "Недра", М., (1968). 2. И.А. Хо-
даковский. Геохимия, № 8, стр. 960 (1966). 3. ~~E. I. Barnes, H. Helgeson, Am. J. Sci.~~ **Х. Барнс**
~~267, №7, p. 729 (1969) в сб. "Геохимические журн. шесторожд."~~
4. Г. Хелгесон. Комплексообразование в гидротермальных растворах.
"Мир", М., (1967). 5. H. C. Helgeson, Amer. J. of Science, ~~267, №7, p. 729~~
(1969). 6. В. Е. Миронов и др. Журн. неорг. хим., т. 8, вып. 8 (1963).
7. Lindgren etc. Acta Chem. Scand., 3, p. 539 (1949)
8. ~~L. Sillen, A. Martell. Stability constants of metal-ion~~
~~complexes. London (1964)~~

УДК: 541.49:553.21/24

Г. Р. Колонин, Т. П. Аксенова

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ Cu, Fe, Pb И Bi ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Одним из наиболее перспективных методов исследования состоя-

ния вещества в растворах при повышенных температурах является спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Ранее нами были получены некоторые сведения о влиянии температуры на комплексообразование в растворах Cu (II), Fe (III), Pb (II) и Bi (III) в присутствии большого количества NaCl и интервале 20–90°C (I). Здесь сообщаются результаты исследования хлоридных растворов двухвалентной меди и трехвалентного железа^{ж)} до температур 200–250°C при давлениях насыщенного пара.

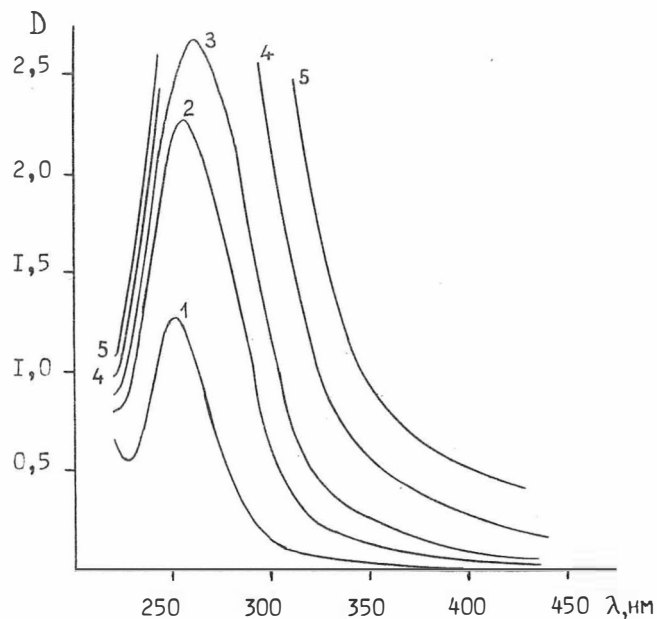
Спектры поглощения растворов до указанных температур снимались с помощью оптических кювет длиной 1,7 см, аналогичных описанным в работе (2)*. Материалом окон служил бесцветный сапфир. Эти кюветы были смонтированы на спектрофотометрической установке, собранной на основе спектромометра V5U-I (ГДР).

Раствор, содержащий 1×10^{-3} M CuCl_2 и 0,4 M NaCl , изучавшийся в работе (I), обнаруживал присутствие целого ряда комплексов Cu (II): Cu^{2+} , aq , CuCl^+ , CuCl_2 , CuCl_3^- , причем при нагревании до 90°C наблюдался определенный сдвиг равновесия в сторону ионов, более насыщенных хлором. При температурах 90–250°C происходит монотонное смещение максимума полосы поглощения от 255 до 275 нм с одновременным существенным ростом её интенсивности (рис. I). Это указывает на продолжение смещения равновесия в направлении образования значительных количеств ионов CuCl_3^- и CuCl_4^{2-} .

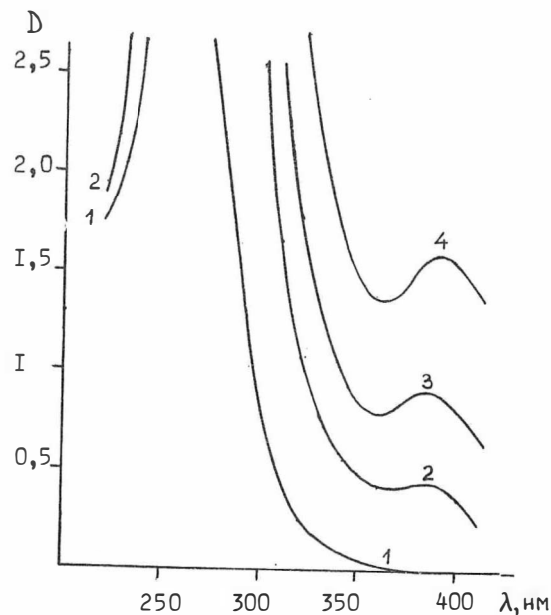
В растворе состава 1×10^{-3} M $\text{CuCl}_2 + 4$ M NaCl при нагревании до 200°C происходят изменения, аналогичные вышеописанным, но в еще более ярко выраженной форме (рис. 2). Спектр при 100°C мало чем отличается от картины, полученной нами ранее при 90°C. В частности, к этой температуре оформляется вполне отчетливая полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 385$ нм, указывающая на присутствие ионов CuCl_4^{2-} . В интервале 100–200°C наблюдается весьма быстрый и незатухающий рост этой полосы, позволяющий предполагать, что относительная концентрация иона CuCl_4^{2-} будет продолжать увеличиваться и при $t > 200^\circ\text{C}$.

ж)

При изучении раствора $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ были использованы кюветы несколько иной конструкции, целиком футерованные фторопластом 4, поскольку в титановых кюветах даже при комнатных температурах нам не удалось получить нормального и устойчивого спектра. Видимо, это объясняется взаимодействием Fe (III) с титаном.



Р и с. 1. Влияние температуры на спектр поглощения $1 \times 10^{-3} \text{M}$ раствора CuCl_2 в $0,4 \text{M}$ NaCl : 1- 20°C , 2- 100°C , 3- 150°C , 4- 200°C , 5- 250°C .



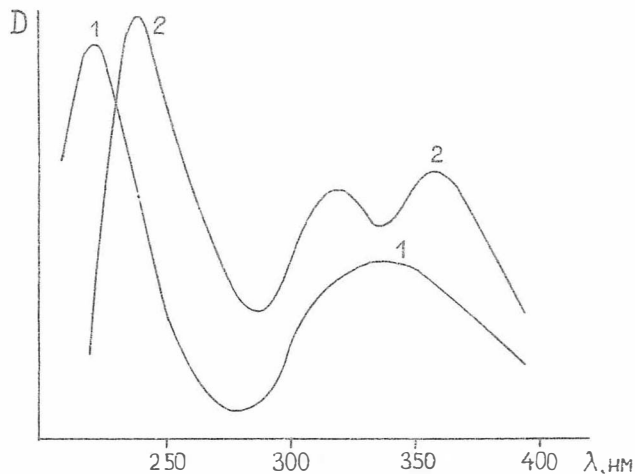
Р и с. 2. Влияние температуры на спектр поглощения $1 \times 10^{-3} \text{M}$ раствора CuCl_2 в 4M NaCl : 1- 20°C , 2- 100°C , 3- 150°C , 4- 200°C .

Изучая ранее раствор состава 1×10^{-4} М $\text{FeCl}_3 + 10^{-3}$ М $\text{HCl} + 4$ М NaCl , мы констатировали, что к 90°C происходит расширение полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 340$ нм (I). Было высказано предположение, что подобная трансформация спектра обусловлена повышением концентрации в растворе иона FeCl_4^- , имеющего полосы с максимумами при 240, 316 и 360 нм. Действительно, нагревание указанного раствора до 200°C показало появление трех самостоятельных полос с $\lambda_{\text{max}} 240, 316-320$ нм и 355 нм (рис.3), что явно указывает на появление в этих условиях существенных количеств тетра-хлороферрат-иона.

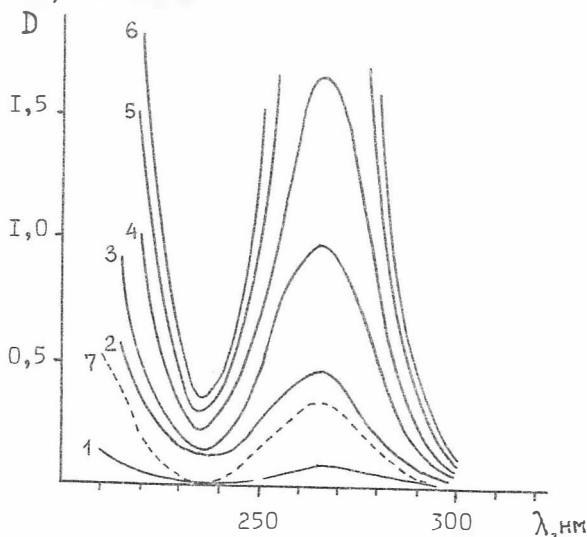
Нами было также проведено спектрофотометрическое наблюдение за процессом растворения галенита PbS , ковеллина CuS и висмута Bi_2S_3 в 4 М растворах NaCl при температуре 90°C . Опыты проводились в кварцевых кюветах с $l = 0,5$ см, которые весьма герметично закрывались фторопластовыми пробками. Были использованы искусственные сульфиды, синтезированные из элементарных Cu , Pb , Bi и S особой чистоты. Размер зерен составлял 0,3–0,7 мм. Объем раствора, находившегося в контакте с твердой фазой, был равен 1 мл. Опыты длились 4–7 суток. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре VSU2-P (ГДР) со специальным нагревательным устройством, имеющимся в комплекте прибора. В перерывах между снятием кривых поглощения кюветы с сульфидными растворами помещались в сушильный шкаф, температура которого поддерживалась равной $90 \pm 5^\circ\text{C}$ и регистрировалась самопишущим потенциометром.

Спектр раствора, соприкасавшегося с галенитом при 90°C , уже через один час после достижения указанной температуры обнаружил полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 265$ нм и край полосы с предполагаемым максимумом порядка 205–210 нм (рис.4, кривая I). Продолжение нагревания приводило к весьма быстрому росту этих полос с некоторым замедлением к концу опыта (кривые 2–6). Хорошо видно, что полученная картина весьма похожа на спектр раствора состава 10^{-4} $\text{PbCl}_2 + 4$ М NaCl , также показанный на рис.4. Это дает основание говорить не только о том, что свинец в равновесии с NaCl находится в виде хлорокомплексов, но и ориентировочно оценить его концентрацию величиной порядка 10^{-3} М.

Полоса с $\lambda_{\text{max}} = 265$ нм, по всей вероятности, обусловлена поглощением не только иона PbCl_3^- , как это говорилось нами ранее (I). В ряде работ указывается, что в этой области спектра нахо-



Р и с. 3. Влияние температуры на спектр поглощения раствора состава $1 \times 10^{-4} \text{M FeCl}_3 + 1 \times 10^{-2} \text{M HCl} + 4 \text{M NaCl}$:
1 - 20°C , 2 - 200°C .



Р и с. 4. Спектры поглощения раствора NaCl (4M) в контакте с PbS при 90°C : 1 - 1 час, 2 - 8 час, 3 - 24 час, 4 - 48 час, 5 - 120 час, 6 - 148 час, 7- спектр поглощения раствора состава $1 \times 10^{-4} \text{M PbCl}_2 + 4 \text{M NaCl}$ (90°C)

дятся и полосы других богатых хлором комплексов Рь (II)-ионов PbCl_4^{2-} (3) и даже PbCl_6^{4-} (4).

Растворение CuS при 90°C сопровождается появлением в спектре поглощения ярко выраженной полосы с $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ нм}$, которая со временем сдвигается к $270\text{--}275 \text{ нм}$ (рис.5).

В данном случае не наблюдается хорошей аналогии со спектром изучавшегося ранее раствора состава $\text{IхIO}^{-3} \text{ М CuCl}_2 + 4 \text{ М NaCl}$, показанном на рисунке. Прежде всего при растворении CuS не наблюдается характерной полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ нм}$, соответствующей иону CuCl_4^{2-} . Кроме того, не было обнаружено какого-либо поглощения в длинноволновой области спектра при $\lambda = 700\text{--}1000 \text{ нм}$, характерного для растворов Cu (II) и придающего им соответствующую окраску (I).

Основную полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 270\text{--}275 \text{ нм}$ мы склонны относить к хлорокомплексам одновалентной меди, растворы которых имеют спектр с характерной полосой при $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ нм}$ (5).

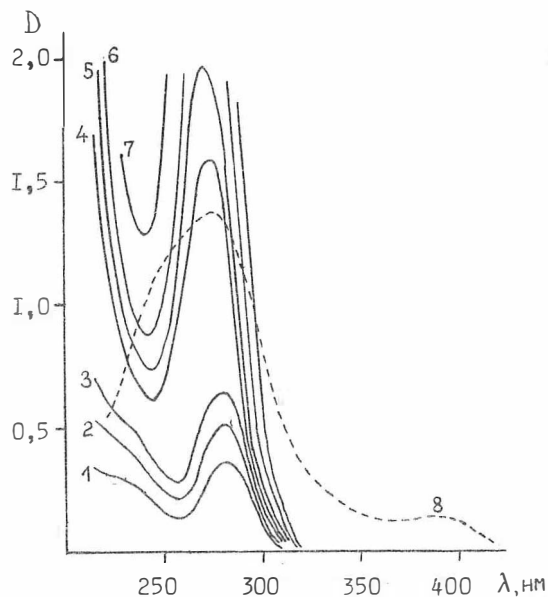
Это должно означать, что при растворении CuS в 4 М растворе NaCl происходит восстановление Cu (II) до Cu (I), обусловленное, вероятно, действием сульфидной серы. Принципиальная возможность подобных реакций может быть подтверждена данными (6) о реакции типа



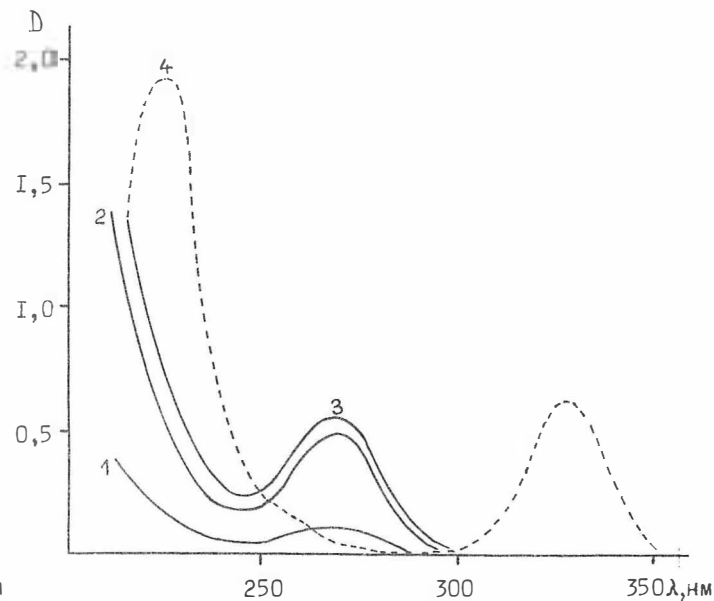
Спектры растворов, находящихся в контакте с Bi_2S_3 , показаны на рис.6. Уже через 1 час после достижения температуры 90°C появляется полоса с $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ нм}$, рост которой прослежен в течение четырех суток. Этот спектр имеет мало общего с картиной, наблюдавшейся нами ранее для раствора состава $\text{IхIO}^{-4} \text{ М Bi}_2\text{S}_3 + 1 \text{ М HCl} + 4 \text{ М NaCl}$ (пунктирная линия).

По данным (7) в этой области спектра находятся полосы комплексов BiCl_2^+ и BiCl_3 . Тем не менее трудно представить, чем может быть обусловлено устойчивое преобладание в растворе этих комплексов, идущее вразрез как с прежними результатами исследования спектров поглощения аналогичных хлоридных растворов висмута, в том числе при 90°C , так и с устоявшимися представлениями об относительном распределении висмутовых хлорокомплексов при данной концентрации хлор-иона.

Не нашло подтверждения наше предположение о принадлежности наблюдавшейся полосы к гидроксокомплексам висмута, которые являются весьма прочными (8) и могли образоваться в больших количествах.



Р и с. 5. Спектры поглощения раствора $\text{NaCl}(4\text{M})$ в контакте с CuS при 90°C : 1- 1 час, 2- 3 час, 3- 5 час, 4- 24 час, 5- 25 час, 6- 48 час, 7- 120 час. 8- спектр поглощения раствора состава $1 \times 10^{-3}\text{M CuCl}_2 + 4\text{M NaCl}$ (90°C)



Р и с. 6. Спектры поглощения раствора NaCl (4M) в контакте с Bi_2S_3 при 90°C : 1- 17 час, 2- 65 час, 3- 113 час, 4- спектр поглощения раствора состава $1 \times 10^{-4}\text{M BiCl}_3 + 1\text{M HCl} + 4\text{M NaCl}$ (90°C)

вах ввиду отсутствия подкисления раствора. После охлаждения раствора и добавления в него одной капли раствора HClO_4 с концентрацией 8М не только не наблюдалось уменьшения рассматриваемой полосы, но ее интенсивность многократно возрасла. Одновременно в спектре этого подкисленного раствора появилась и полоса с $\lambda = 327$ нм, соответствующая поглощению ионов BiCl_4^- , BiCl_5^{2-} , BiCl_6^{3-} .

Приходится констатировать, что форма существования висмута в 4М растворе NaCl в контакте с Bi_2S_3 при 90°C осталась пока не выясненной.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.Р.Колонин, Т.П.Аксенова. Геохимия, № II, (1969).
2. Л.А. Павлюк, Б.С.Смоляков, П.А.Крюков. Спектрофотометрическое определение величин рН некоторых буферных растворов при повышенных температурах. Ин-т неорганической химии СО АН СССР, Новосибирск (1967) № I9I-68 Дел.
3. Н.П.Самсонова "К вопросу о термодинамике образования галогенидных и роданидных комплексов свинца (II) в водно-солевых растворах. Диссертация, Ленинград (ЛТИ) 1969).
4. G.P.Haight, J.R.Peterson, Inorg.Chem. 4, № 7, 1073 (1965).
5. A.Glasner, P.Avinur, Analit.Chem. 33, № 8, (1961).
6. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. Современная неорг.химия, М., (1969).
7. L.Newman, D.N.Hume, J.Am.Chem.S., 79, № 9 (1957).
8. Г.Р.Колонин, настоящий сборник.

УДК:553.2I/24:54I.49:546.78

Г.Р.Колонин, Г.П.Широсова, Ю.В.Лаптев, В.П.Солнцев

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МОЛИБДЕН- И ВОЛЬФРАМ - СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

В работе (I) были рассмотрены результаты спектрофотометрического исследования растворов, получавшихся в опытах по выяснению устойчивости ферберита в сульфидных средах при температуре 300°C. Присутствие в этих растворах значительных количеств иона WOS_3^{2-} побудило использовать спектрофотометрический метод и для изучения растворов, образовавшихся при воздействии раствора

H_2S с концентрацией порядка 0,06–0,09 М на повеллит при температурах 300, 350 и 400°C. Методика проведения экспериментов и съемки спектров оставалась прежней (I, 2).

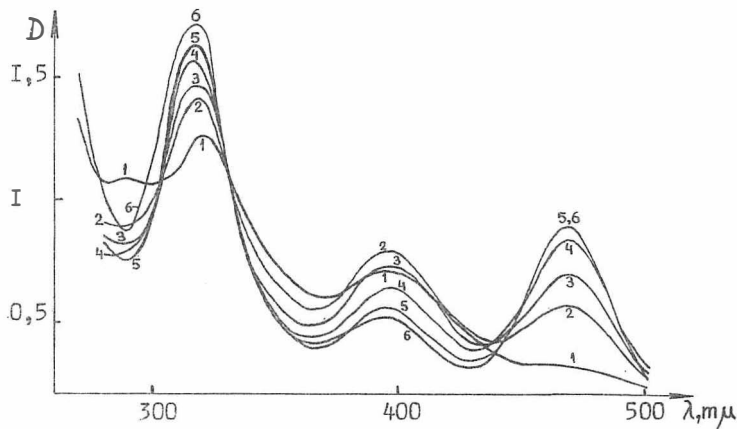
Было обнаружено, что в большинстве случаев в спектрах поглощения растворов после опытов присутствуют отчетливые интенсивные полосы поглощения с максимумами около 290, 320, 395 и 470 (рис. I). Аналогичные спектры приводятся в (3) для растворов молибдатов аммония, насыщенных сероводородом (рис. 2). Эти авторы отнесли первую из перечисленных полос к дитиомолибдату-иону $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, полосу с $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ m}\mu$ – к тритиомолибдату-иону $\text{MoO}_2\text{S}_3^{2-}$, а полосу $\lambda = 470 \text{ m}\mu$ – к тетратиомолибдату-иону MoS_4^{2-} . Наконец, полоса с $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ m}\mu$ (в нашем спектре $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ m}\mu$), по их мнению, является общей полосой ионов MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} . Таким образом, в отличие от вольфрам-содержащих растворов, после опытов с CaMoO_4 в растворе одновременно может присутствовать несколько тиио-ионов молибдена.

Наиболее интенсивные спектры устанавливаются, в целом, для растворов с начальным $\text{pH}=7$. Понижение исходного pH до шести приводит к понижению интенсивности полос, а ион $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ в этих случаях вообще не отмечается. Наконец, при начальном $\text{pH}=5$ только иногда присутствует весьма слабая полоса с максимумом 320 $\text{m}\mu$, а при $\text{pH}=4$ исчезает и она. Подобное уменьшение устойчивости тииомолибдату-ионов в более кислых средах отмечается и в работе (3).

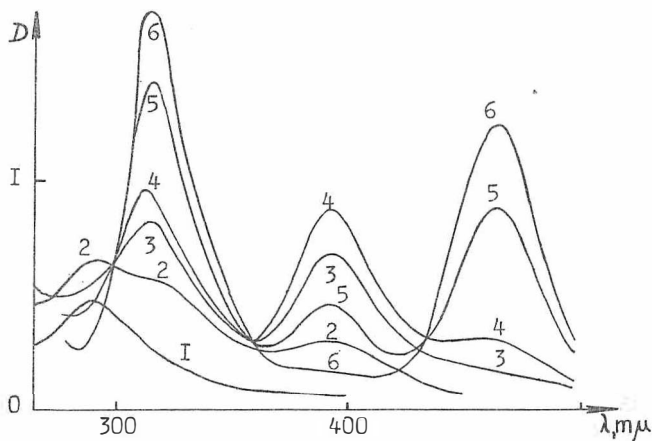
Растворы с начальными $\text{pH}=8$ и 9 были использованы только в экспериментах при $t^0 = 400^\circ\text{C}$. При этом фторопластовая футеровка отсутствовала и опыт проводился в титановом автоклаве. Оказалось, что при $\text{pH}=5, 6, 7$ и 8 в растворах обнаруживаются ионы MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} , а при $\text{pH}=9$ полосы этих ионов отсутствуют и молибден, по-видимому, находится в растворе в виде молибдату-иона.

Было проведено также кинетическое наблюдение за устойчивостью тииомолибдату-ионов. Спектры растворов, извлеченных из автоклавов, периодически снимались в течение длительного времени (в нескольких случаях – до двух месяцев). Растворы хранились в спектрофотометрических кюветах, плотно закрытых крышками, которые на протяжении всего периода наблюдения по возможности не открывались. Примеры довольно типичных кинетических кривых представлены на рис. 3 и 4.

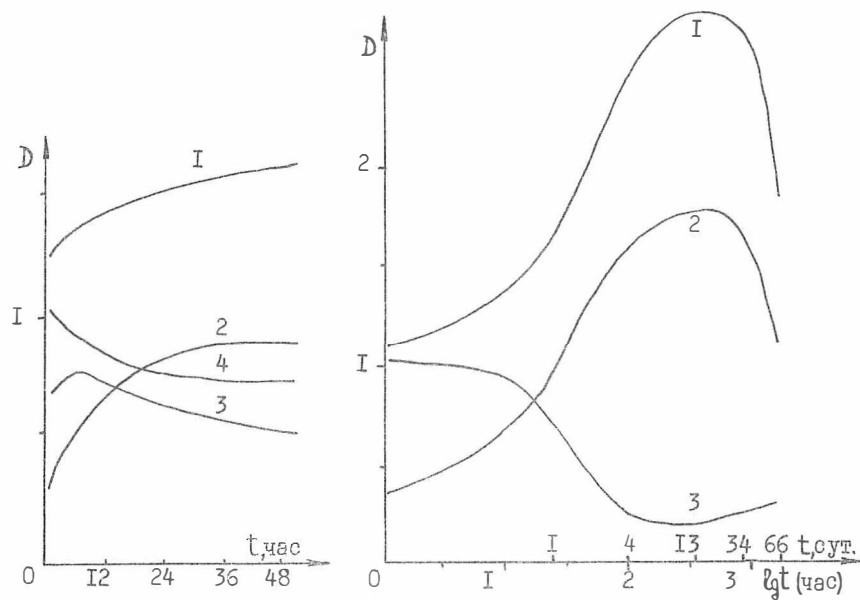
Установлено, что ион $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ можно зафиксировать в некоторых растворах, полученных при 300°C, сразу же после вскрытия авто-



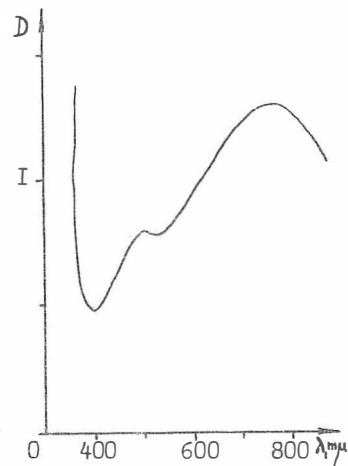
Р и с. 1. Спектры поглощения сульфидного Mo - содержащего раствора с исходным $\text{pH}=7$ через 1(1), 6(2), 12(3), 25(4), 49(5) и 70(6) часов после окончания опыта.



Р и с. 2. Спектры поглощения сульфидизированных растворов молибдата аммония. Возрастание номера кривой соответствует увеличению времени насыщения. По данным работы (3).



Р и с. 3 - 4. Зависимость от времени оптической плотности Мо - содержащих растворов для длин волн, соответствующих максимумам полос поглощения, приписанных ионам 1- $\text{MoS}_4^{2-} + \text{MoOS}_3^{2-}$; 2- MoS_4^{2-} ; 3- MoOS_3^{2-} ; 4- $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$. Рис. 3- 300°C , 500атм; рис. 4- 350°C , 500атм.

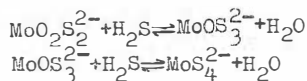


Р и с. 5. Спектр поглощения раствора, содержащего W^{5+} .

клава (рис. I, кривые I-4; рис. 3). Он весьма быстро превращается в ион MoOS_3^{2-} с образованием изобестической точки, у которой $\lambda = 300\text{m}\mu$.

Примерно в течение первых суток в растворах обычно преобладает ион MoOS_3^{2-} (полоса с $\lambda_{\text{max}} = 395\text{m}\mu$), который постепенно разлагается и уступает место иону MoS_4^{2-} (Полоса с максимумом $470\text{m}\mu$) — см. рис. 4. Это превращение некоторое время фиксируется изобестической точкой в районе $\lambda = 440\text{m}\mu$ (рис. I, кривые 2-4). Кривая I не проходит через эту точку, поскольку к этому моменту еще не закончилось образование иона MoOS_3^{2-} за счет $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$. Кривые 5 и 6 (рис. I) также лежат несколько в стороне, вероятно, за счет осложнения какими-то другими процессами.

Таким образом, превращения в растворах после опытов происходят в сторону более насыщенных серой тиомолибдат-ионов по реакциям:



Аналогичная картина наблюдалась в работе (3) по мере насыщения растворов сероводородом. Все это позволяет высказать предположение, что в условиях гидротермальных экспериментов равновесие было смещено в сторону малонасыщенных серой тимо-ионов типа $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, а при охлаждении раствора начинают идти реакции, указанные выше.

Что же касается влияния на характер спектров температуры опытов, то наблюдается исчезновение полосы иона $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ в спектрах растворов, полученных при 350 и 400°C. Кроме того, для опытов при 400°C в ряде случаев после вскрытия автоклава не наблюдается и полосы с $\lambda_{\text{max}} = 395\text{m}\mu$, а фиксируется только ион MoS_4^{2-} . Таким образом, в какой-то степени намечается, что при повышении температуры опытов от 300 до 400°C тиомолибдат-ионы, более насыщенные серой, становятся устойчивее.

С другой стороны, для двух растворов, полученных при 400°C, были обнаружены полосы в длинноволновой области спектра. В одном случае (при исходном pH=5) максимум полосы небольшой интенсивности находился при 700-750mμ (цвет раствора был желтый), в другом случае (pH=9) наблюдалась интенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 900\text{m}\mu$ (темно-зеленый раствор). По нашему мнению, это указывает на присутствие в растворе пентавалентного молибдена. Напомним, что в этих случаях эксперименты проводились в титановых автоклавах, а

признаки тиомолибдат-ионов в целом отсутствовали.

С целью изучения условий образования ферберита FeWO_4 нами была поставлена серия экспериментов по воздействию 0,1 М раствора Na_2WO_4 на пирит при 300°C (4). Опыты проводились в автоклавах, футерованных фторопластом. Другие особенности методики также не отличались от описанных ранее (2). Растворы, получавшиеся после этих опытов, в большинстве случаев имели ярко-синий цвет. Их спектры поглощения обнаруживают широкую и интенсивную полосу с максимумом около 750 мкм и менее интенсивную полосу с $\lambda_{\text{max}} = 500\text{ мкм}$ (рис.5).

Синий цвет растворов весьма определенно указывает на присутствие в них пятивалентного вольфрама. По данным (5), соединения с W^{5+} довольно легко образуются действием H_2S на подкисленные растворы вольфрамата и при комнатных температурах. Очевидно, в нашем случае восстановителем W^{6+} является сульфидная сера, попадающая в раствор при растворении или замещении пирита.

Наиболее интенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 750\text{ мкм}$ отмечена для растворов с исходным $\text{pH}=3,4$ и 6, причем конечный pH во всех этих случаях был равен 6,3–6,5. Если начальный $\text{pH}=2$, то интенсивность этой полосы уменьшается. При начальном $\text{pH}=8$ она вообще отсутствует. Наиболее интенсивное образование W^{5+} при pH от 3 до 6 может быть связано как с наибольшей легкостью этой реакции в указанных условиях, так и с максимальным количеством сульфидной серы, поскольку интенсивное замещение пирита ферберитом протекает именно в кислых растворах.

Следует отметить, что искусственно приготовленные нами при комнатной температуре растворы, содержавшие 0,5 М Na_2WO_4 и 0,04М H_2S , имели одну отчетливую полосу поглощения с максимумом около $750\text{--}800\text{ мкм}$ в интервале pH от 6 до 2, причем наибольшей высоты она достигала при $\text{pH}=4,7$. Эти интенсивно окрашенные в зеленый цвет растворы, содержавшие одновременно вольфрам и сульфидную серу, использовались для экспериментов с закисью железа FeO , также проводившимися при 300°C . В большинстве случаев растворы после опытов были бесцветными и не обнаруживали признаков W^{5+} . Возможно, что это связано с высокими значениями pH растворов (как правило выше восьми как до, так и после опытов).

Если перед опытом $\text{pH} \leq 7$ (после опытов в этих случаях $\text{pH} < 7,5$), то растворы обнаруживали слабую синюю окраску, а с помощью спектрофотометрии обычно устанавливалось некоторое поглощение в области

700-800 μ m.

Присутствие пентавалентного вольфрама в указанных растворах было подтверждено также с помощью метода электронного парамагнитного резонанса.

В спектрах ЭПР (частота $\nu = 9800$ кМГц, $T=770^\circ$ К) растворов после опытов с исходными pH от 3 до 6, имеющих максимумы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 750$ и $500\mu\text{m}$, отмечены линии от парамагнитного центра с электронным спином $S = 1/2$ и $g_{11} = 1,911$, $g_{\perp} = 1,933$, что соответствует значениям g -факторов W^{5+} (8).

В спектрах ЭПР искусственно приготовленных растворов также отмечается парамагнитный центр-комплекс с $S = 1/2$, но $g = 1,837$. Увеличение g -фактора в первом случае по-видимому может быть связано с замещением кислородного окружения на серу (7).

Таким образом, полученные данные показывают, что в природных гидротермальных сульфид-содержащих растворах W и Mo могут находиться не только в виде простых вольфраматов и молибдатов в равновесии с тиоанионами W и Mo (1,6), но и образуют в благоприятных условиях растворимые соединения W^{5+} и Mo^{5+} . Косвенным подтверждением этого, возможно, является присутствие пентавалентного вольфрама в шеелитах (8).

Авторы выражают глубокую признательность М.Я.Щербаковой за ценные советы при обсуждении данных ЭПР.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.Р.Колонин, Г.П.Широносков. Об образовании тритиовольфрамат-иона в сульфидных вольфрам-содержащих растворах. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", Новосибирск (1969). 2. Г.Р.Колонин, Г.П.Широносков. Изучение условий замещения ферберита пиритом в гидротермальных условиях. Там же. 3. G.Tridot, J.C.Bernard, Acta Chimica, Academiae Scientiarum Hungaricae t 34, № 2 (1962). 4. Г.П.Широносков. В сб. "Проблемы региональной геологии и петрографии Сибири и методы геохим. и геофиз. исследований". Материалы конф. молодых ученых и аспирантов, вып.2, Новосибирск (1970). 5. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. Современ. неорг. хим., "Мир", М., (1969). 6. Г.Р.Колонин, Г.П.Широносков. Тезисы докл. симпозиума "Современные минералообразующие гидротермальные растворы областей активного вулканизма", Петропавловск-Камчатский (1970). 7. Н.С.Гарифьянов и др., ТЭХ, т.3, вып.5, 661-

УДК: 543.063.212

В.И.Богданова

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ СВИНЦА И МЕДИ

В анализе природных и синтезированных объектов все чаще применяются новые физико-химические методы и новые органические реагенты.

При разработке методики анализа висмутовых сульфосолей свинца и меди были использованы разработанные нами ранее методики с применением нового органического реагента — пикрамина $P[1]$, — комплексометрическое определение свинца [2], а также методы классической и амальгамной полярографии с накоплением. Наряду с новыми методами был применен уже обработанный и широко вошедший в практику анализа — электролитический метод выделения меди на микрокатоде Фишера [3]. Определения висмута проводили путем гидролитического выделения его из солянокислых растворов [4].

Особенностью разработанного нами хода анализа сульфосолей являлось то, что наряду с определением основных Bi , Pb , Cu , обязательно определяли небольшое количество этих элементов в растворах после отделения их основной массы гидролитически, в виде $PbSO_4$ или электролитически. Такой контроль фильтрата не только делает анализ более надежным, но и несколько упрощает его выполнение, так как допускает некоторые отступления в кислотности, в соотношении элементов и т.д. Кроме того в этом случае отпадает необходимость на проверку полноты выделения элементов, например, меди при электролизе [3].

Разработанная методика была применена к анализу разнообразных синтезированных сульфосолей: виттихенита, купробисмутита, эмплектита, догначкаита и других с различным соотношением Cu , Bi , Pb и S из навесок 16–100 мг [5,6,7].

Х о д а н а л и з а

Навеску сульфосоли 100 мг разлагают 5 мл HNO_3 (уд.вес 1,4),

насыщенной бромом с каплей брома, сначала на холоду (5–10 мин.), затем на водяной бане до полного разложения пробы и удаления брома. При наличии нерастворимого осадка (кварца), его отфильтровывают в литровый стакан, промывают водой, подкисленной HNO_3 и после прокаливании взвешивают.

Фильтрат доводят водой до 450–500 мл водой и нагревают почти до кипения. Добавляют 150 мг NaCl и кипятят 7 минут. Раствор с осадком оставляют стоять в теплом месте 2–3 часа. Осадок отфильтровывают через фильтр "белая лента" и промывают 5–6 раз теплой водой. Получают осадок I и раствор I.

О с а д о к I. Осадок на фильтре смачивают горячей HNO_3 (уд.вес 1,4), затем поочередно наливают полную воронку горячей

HNO_3 (1:1) и (1:3). После этого фильтр тщательно промывают горячей HNO_3 (1:20). Растворенный висмут подпаривают до небольшого объема и переносят во взвешенный платиновый тигель. После доведения до постоянного веса при 600°C определяют содержание основного висмута (коэффициент пересчета $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}$ равен 0,897). К фильтру оставшемуся после растворения висмута, добавляют 1 мл азотной кислоты + 10–15 мл воды и нагревают. Отфильтровывают и определяют висмут фотометрически с 3 мл 10% тиомочевины в кислой среде (1 мл HNO_3 в 25 мл фотометрируемого объема) при $\lambda = 410 \text{ nm}$ в кювете с $l = 50 \text{ mm}$. Количество висмута находят путем сравнения со стандартными растворами висмута, содержащими примерно такое же количество меди и снятыми в тех же условиях: найденный таким образом на фильтрах висмут (0,1 %) прибавляют к основному, к которому прибавляют также висмут, который перешел в фильтрат при гидролизе (0,5–2%).

Р а с т в о р I. Определение серы.

Фильтрат I доводят водой до 500 мл 200/500 мл выпаривают досуха, растворяют 3 мл HCl и выпаривают до влажных солей; добавляют 1,5 мл HCl (1:1) и 70 мл воды. Нагревают почти до кипения и добавляют NH_4OH до явного запаха. Через полчаса после осаждения отфильтровывают гидроокислы свинца и висмута и промывают их подаммиаченным 1% NH_4Cl . Фильтрат, объемом 100 мл с каплей метилоранжа нагревают и добавляют HCl до розового цвета, а затем еще 0,5 мл избытка. Сульфат-ионы осаждают 3 мл горячего 10% раствора BaCl_2 . На другой день фильтруют через фильтр "синяя лента", промывают водой до отсутствия хлор-ионов в фильтрате и определя-

ют содержание серы, (коэффициент пересчета $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{S}$ равен 0,1373).

О п р е д е л е н и е с в и н ц а

200/500 мл фильтрата I выпаривают до малого объема, добавляют 5–8 мл H_2SO_4 *), нагревают до появления паров SO_3 . Затем добавляют воды и снова доводят до паров SO_3 . Эту операцию повторяют трижды для удаления нитрат-ионов. Доводят водой объем раствора до 45–80 мл и кипятят его 7 мин. На другой день отфильтровывают осадок через фильтр "синяя лента", промывают 1% H_2SO_4 и один раз водой. Получают осадок II и раствор II. Осадок II вместе с фильтром помещают в тот же стакан, где проводилось осаждение сульфата свинца и в зависимости от содержания свинца [2] к осадку приливают 5–20 мл ацетатной смеси (30% по ацетату аммония и 4% по ледяной уксусной кислоте). Нагревают (но не до кипения), добавляют 40–50 мл воды и отфильтровывают. Фильтры промывают 1% ацетатной смесью, добавляют воды до 100 мл, ксиленолоранж и титруют 0,01 М трилоном Б. Если содержание свинца больше 5%, то комплексометрическое определение свинца ведут из аликвотной части раствора, содержащей не более 5–7 мл ацетатной смеси.

К фильтрам, оставшимся после растворения PbSO_4 , добавляют 3 мл ацетатной смеси, воды до 100 мл, ксиленолоранж и титруют 0,01 М трилоном Б. Таким образом определяют остатки свинца (0,1–0,2 %) и прибавляют их к основному свинцу, к которому также добавляют свинец, найденный на аноде при электролитическом выделении меди на катоде.

Р а с т в о р П.

Определение меди

200/500 мл раствора I подпаривают и переносят в стакан на 50 мл. Выпаривают почти досуха, добавляют 8 мл H_2O , 4 капли H_2SO_4 , 4 капли HNO_3 и 20 мл воды. Нагревают до 70–80° и проводят электролиз в течение 20 минут при напряжении 2 в на нагретой магнитной мешалке при перемешивании. В качестве катода использовали сетчатый электрод, весом 1,5–1,8 г. За 5 минут до окончания электролиза обмывают водой, подкисленной H_2SO_4 (1 капля на 100 мл раствора) стенки стакана и стекла и продолжают электролиз еще 5 минут. По окончании катод с медью промывают поочередно

*) При наличии в пробе свинца < 5% добавляют 2–3 мл H_2SO_4 и сульфат свинца осаждают из объема 20–25 мл.

погружением в стаканы, содержащие дистиллированную воду и спирт. Доводят до постоянного веса при 110° и взвешивают.

Осадок меди на сетчатом электроде растворяют в 1 мл HNO_3 с добавлением воды, определяют в нем висмут с тиомочевинной. Найденное количество висмута вычитают и определяют основное количество меди.

В аликвотной части раствора после электролиза определяют остатки меди (0,1–0,5%) с пикрамином Р [I]; раствор выпаривают почти досуха, добавляют 0,4 мл HCl , 10 мл H_2O до красно-синего конго. Затем добавляют 3 мл HCl (1:1), 2 мл 0,06% пикрамина Р, доводят до 25 мл и фотометрируют при $\lambda = 550\text{nm}$ в кювете с $l = 50\text{ мм}$. Другую аликвотную часть раствора после электролиза используют для определения свинца и суммы меди висмута методом амальгамной полярографии с накоплением в 0,5 М растворе KNO_3 виннокислого. ($E_{Cu, Bi} = -0,1\text{ в}$; $E_{Pb} = -0,5\text{ в}$).

Раздельное определение Cu^{Pb} , Bi и Pb проводят методом классической полярографии: большую часть раствора после электролиза или весь раствор выпаривают почти досуха. Затем растворяют в таком количестве соляной кислоты, чтобы после добавления аммиака конечный раствор был 4 N по NH_4Cl и 1 N по HCl и 0,015% по желатине. В частности, в случае конечного объема, равного 25 мл сухой остаток растворяют в 12,5 мл HCl , 7 мл NH_4OH и 3–4 капли 0,1% желатины ($E_{Bi} = -0,35\text{ в}$; $E_{Cu} = -0,5\text{ в}$; $E_{Pb} = -0,75\text{ в}$).

Полярографическое определение Pb и Bi после электролиза позволяет контролировать полноту электролитического выделения на аноде, а также позволяет сделать дополнительное определение висмута, оставшегося в растворе после гидролиза путем сложения полученного висмута и найденного на катоде и аноде.

Определение дополнительного свинца.

Черный осадок на аноде растворяют в 5 мл 0,01N Т.Б., слегка нагревают, добавляют 5–10 мл воды, нагревают до растворения и переносят раствор в колбу на 25 мл:

к 15/25 мл добавляют 5 мл хлоридно-аммиачного буфера (1 N по NH_4Cl и 1 N по NH_4OH) воды до 80 мл, хромоген-черного и титруют 0,01 N раствором цинка. Таким образом находят сумму свинца и висмута;

в 10/25 мл разрушают трилон смесью HNO_3 и H_2SO_4 (3 мл H_2SO_4

+ 8 мл HNO_3) и определяют висмут с тиомочевинной. Найденное количество висмута вычитают из суммы свинца и висмута, найденного в I5/25 и, таким образом, находят свинец, оставшийся в растворе после осаждения PbSO_4 . Полученное количество—прибавляют к основному свинцу.

В случае $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ ведут анализ вышеописанным способом, только опускают операцию выделения свинца в виде PbSO_4 и — определение его на аноде.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И.Богданова, Ю.М.Дедков. Журнал аналитической химии 23, 1046 (1968). 2. В.И.Богданова. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т.УІ. 3.И.П.Алимарин, Б.И.Фрид. Количественный микрохимический анализ минералов и руд, Госхимиздат, М., 227 (1961). 4. А.А.Годовиков, К.В.Кочеткова, Г.Р.Колонин, В.И.Богданова. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т.УІ. 5. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова. В сб. экспериментальные исследования по минералогии (1968–1969), Новосибирск, 23 (1969). 6. А.А.Годовиков, А.Б.Птицын. Экспериментальные исследования по минералогии (1968–1969), Н., 29, (1969). 7. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова. Настоящий сборник.

УДК: 553.21/24

В.И.Богданова, О.Г.Селезнева

ВЫДЕЛЕНИЕ СУММЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Определение ниобия и тантала относится к трудным проблемам аналитической химии. Для отделения малых количеств Nb и Ta от сопутствующих элементов и определения Nb довольно широко применяют метод распределительной хроматографии на бумаге (1,2,3,4,5,6).

Целью настоящей работы явились: определение влияния различных факторов на поведение ниобия и определение ниобия методом распределительной хроматографии на бумаге, используя растворитель метиэтилкетон (МЭК)— $\text{H}_2\text{F}_2\text{—H}_2\text{O}$.

I. Реагенты, аппаратура, методика.

1. 40 % H_2F_2
2. Разбавленная H_2F_2 (1:3): один объем 40% H_2F_2 и 3 объема воды.
3. 5% H_2F_2 : (5 мл 40% H_2S_2 + 95 мл H_2O).
4. Карбонат калия. Насыщенный раствор, содержащий твердый K_2CO_3 .
5. Раствор аммиака 25%-ный.
6. Раствор таннина 2% водный или ацетоновый.
7. Стандартные растворы ниобия.

Приготовление (3):

навеску окиси ниобия помещают в платиновую чашечку, обрабатывают смесью 40% H_2F_2 и конц. HNO_3 на водяной бане до полного растворения. Выпаривают досуха. Добавляют 2 раза по 2-3 мл 40% H_2F_2 каждый раз выпаривая досуха. Остаток растворяют в 5% H_2F_2 , переносят в медную колбу, доводят до метки 5% H_2F_2 , быстро переливают в полиэтиленовый сосуд. Из основного раствора готовят менее концентрированные - путем соответствующего разбавления аликвот раствором 5% H_2F_2 .

А п п а р а т у р а

1. Полиэтиленовая камера, представляющая собой полиэтиленовый стакан, высотой 150 мм, диаметром 100 мм. Сверху стакан закрыт полиэтиленовой крышкой.
2. Кварцевые капилляры, отградуированные на 0,01 мл и 0.005 мл
3. Тefлоновая пипетка для работы со фтористоводородной кислотой.
4. Пульверизаторы.
5. Листы хроматографической бумаги марок "Б" и *Whatman* № 3, вырезанные по трафарету [3].
6. Камера для обработки хроматограмм парами аммиака. Для этого были использованы обычные лабораторные стаканы емкостью 1 л. Сверху стакан закрывали чашкой Петри. Внутрь большого стакана ставится маленький, емкостью 100 мл, в который наливали концентрированный раствор NH_4OH . После, примерно, 10-минутной выдержки камера хорошо насыща-

ется парами аммиака.

7. Термостат (тип У 8) и стеклянный сосуд, ёмкостью 10 л, в котором осуществлялось непосредственное термостатирование.

М е т о д и к а

Разложение образцов (3):

Навески образцов (0,5-0,7г) помещали в платиновую чашку и обрабатывали 40% H_2F_2 с добавлением 1-2 мл конц. HNO_3 на водяной бане до полного разложения. Выпаривали досуха, сильно не пересушивая, добавляли 2-3 мл 40% H_2F_2 и выпаривали досуха. Еще раз добавляли 1-2 мл 40% H_2F_2 и снова высушивали. К остатку, с помощью откалиброванной тефлоновой пипетки добавляли 1 мл H_2F_2 (1:3). Смесь хорошо перемешивали платиновыми шпателями и оставляли стоять 30 мин.

Х о д о п р е д е л е н и я

С помощью кварцевого капилляра наносили на хроматограммы стандартные растворы ниобия или отстоявшийся раствор образца (аликвота 0.01-0,03 мо), хроматограмму сушили 30 мин. в эксикаторе над K_2CO_3 , хроматографировали в полиэтиленовой камере, содержащей 30 мл растворителя, при 27° С в термостате. По окончании хроматографирования хроматограмму 7-8 мин. обрабатывали парами аммиака и опрыскивали её 2% водным (или ацетоновым) раствором таннина.

II. Определение влияния различных факторов на поведение ниобия при выделении суммы ниобия и тантала

Прежде всего нами подробно изучалось поведение ниобия и тантала в зависимости от содержания воды и фтористоводородной кислоты в ИЭК'е.

а) МЭК - n % H_2F_2 от 40% H_2F_2 по объему*), где
n = 2%, 4%, 6%, 8%, 15%.

При содержании H_2F_2 в МЭК'е 2% ниобий весь остается на старте, т.е. $R_f \text{ Nb} = 0$, при увеличении концентрации H_2F_2 до 4-8% $R_f \text{ Nb}$ увеличивается и часть ниобия, начинает двигаться вниз

*) В дальнейшем, для краткости "от 40% H_2F_2 по объему" будем опускать.

те с растворителем, причем с увеличением концентрации H_2F_2 увеличивается относительное содержание ниобия на фронте растворителя и уменьшается на старте. При концентрации H_2F_2 15% весь ниобий движется с фронтом растворителя при концентрации $\text{H}_2\text{F}_2 > 8\%$

б) МЭК, насыщенный водой ($\sim 8\% \text{H}_2\text{O}$) - $n\% \text{H}_2\text{F}_2$, где $n = 1, 2, 3, 6, 8, 9, 15\% \text{H}_2\text{F}_2$. В растворителе, не содержащем H_2F_2 ниобий, в основном, остается на старте, хотя часть его движется вместе с растворителем вплоть до $R_f = 0.5$. При концентрации 1% H_2F_2

Nb весь уходит со старта ($R_f \text{ Nb} = 0,72$), но полоса его очень широкая. При дальнейшем увеличении концентрации H_2F_2 в МЭК'е, насыщенном водой от 2% до 6% происходит сужение зоны ниобия на линии фронта растворителя. При концентрации 8%, 9% H_2F_2 ширина зоны практически не меняется, и только при 15% H_2F_2 получается очень концентрированная зона. Таким образом, повышение содержания H_2F_2 в МЭК'е, насыщенном водой, также способствует движению ниобия, однако концентрация H_2F_2 , при которой ниобий весь идет с фронтом растворителя хорошей четкой зоной, снижается и равна 6% (против 15% в случае "а").

в) МЭК, содержащий 6% H_2F_2 и $n\% \text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 5, 8\% \text{H}_2\text{O}$.

При концентрации 1% H_2O в растворителе весь ниобий размазан по хроматограмме, при 5% H_2O большая часть ниобия идет с фронтом растворителя, а незначительная часть остается на линии старта. При концентрации 8% H_2O ниобий полностью концентрируется на линии фронта растворителя.

Таким образом, увеличение содержания воды в МЭК'е, содержащем 6% H_2F_2 больше 5% способствует движению ниобия.

г) Влияние сопутствующих элементов*).

Поведение сопутствующих изучали, используя МЭК, насыщенный водой, содержащей 6% H_2F_2 . Прежде всего нами было определено R_f наиболее мешающего элемента - титана, а также элементов: Al, Mn, As, Zr, Co, Ag, Cu, Bi, V, Se, Sn, W. Оказалось, что в широком диапазоне содержаний титана от 50% до 500% $R_f \text{ Ti} < 0,3$. Ванадий и железо практически не смещаются со старта (при опрыскивании таннином дают серо-черные полосы), Co, Ag, Cu, Bi (в количествах до 500%) полностью остаются на старте ($R_f = 0$), а также элементы как Al, Mn, As, Zr (до 500%) в условиях эксперимента не *) $R_f \text{ Ta}$ в этих условиях = 1, однако он не мешает определению, т.к. не дает окраску с таннином.

Таблица I

Объект	Найдено хромато- графическим ме- тодом в %	Найдено другими методами в %	Относительная ошибка в %
	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	
Руда № 2	9·10 ⁻²	7·10 ⁻² (I)	+ 25%
Гранит (I077)	8·10 ⁻³	8·10 ⁻³ (2)	0 %
Эталон(П)	1,2·10 ⁻¹	1,1·10 ⁻¹ (3)	+ 14%

I. Аналитик Е.М.Гельман.

2,3 Аналитик В.М.Дорош.

Таблица 2

Образец	Введено	Найдено	Относит. ошибка в %
Руда № 2	2 %	2,5 %	+ 25
Руда № 2 + I % Nb	3 %	3,0 %	0
Руда № 2 + 2 % Nb	4 %	4,5 %	+ 12,5
Руда № 2 + 3 % Nb	5 %	5 %	0
Гранит (-I077)	0,5 %	0,5 %	0
Гранит + 0,5 % Nb	1 %	1,3 %	+ 30
Гранит + I % Nb	1,5 %	1,5 %	0
Эталон (П)	3,5 %	4 %	+ 14
Эталон (П)+I % Nb	4,5 %	5 %	+ 11
Эталон (П)+2 % Nb	5,5 %	5,5 %	0
Эталон (П)+3 % Nb	6,5 %	7 %	+ 7

дают окраску с таннином. Элементы W, Se, Sn (до 300 γ) имеют $R_f < 0,3$.

д) Способ сушки хроматограмм.

Нами было изучено влияние различных способов сушки растворов Nb при нанесении на хроматограмму. Оказалось, что наиболее хороший способ сушки хроматограмм — сушка на воздухе, без какого-либо ускорения. Если же сушка ускорялась (вентилятор), то наблюдалось замедление движения ниобия, часть его оставалась на старте. Кроме этого было определено необходимое время высушивания хроматограмм после нанесения раствора ниобия над раствором K_2CO_3 . Наиболее оптимальным временем являются 30 минут. Уменьшение времени сушки до 10 минут затрудняет определение зоны ниобия, т.к. она получается очень широкой, а увеличение времени сушки до 1 часа практически не влияет на ширину зоны. Таким образом, оптимальное время сушки — 30 мин.

Результаты исследования различных факторов на хроматографии —ческое поведение Nb и сопутствующих элементов позволили улучшить имеющуюся методику (I), уменьшив концентрацию H_2F_2 в растворе от 15% до 6% за счет введения в растворитель воды, ускоряющей движение Nb, подобно H_2F_2 .

Чувствительность определения Nb в этих условиях с помощью 2% водного или ацетонового таннинового раствора 0,5 γ Nb.

В выбранных нами оптимальных условиях нами проведено определение Nb в образцах, содержащих Ti, Fe, Zr, V. Данные представлены на таблице I. Для дополнительной проверки методики использовали прием "введено-найдено" (табл.2).

В ы в о ы

Разработана методика выделения суммы ниобия и тантала от сопутствующих элементов в МЭК'е, насыщенном водой, содержащем 6% H_2F_2 . R_f Nb и Ta = 1, R_f сопутствующих (V, Fe, W, Co, Ag, Sn, Se, Bi, Cu, Ti и т.д.) $< 0,3$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е.К. Hunt, R.A. Wells, Analyst, , 79, 939, (1954).
2. Е.К. Hunt, A.A. North, R.A. Wells, Analyst, 80, 179 (1955).
3. В.И. Богданова, Л.С. Шулик, ЖАХ, т. XXI, вып. 10, 1201 (1966).

4. Г.М.Варшал, В.И.Богданова, М.М.Сенявин, О.Ф.Саункин. Труды комиссии по аналитической химии, т.ХУ, 258 (1965). 5.Н.Е.Федорова, П.Н.Коваленко. В сб."Современные методы химической технологии и контроля производства. Ростов н/Д., 23-25 (1968). 6. М.Е.Викторова, В.С.Салтыкова, ЖАХ, т.ХХШ, вып.І, 55 (1968).

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПОРОШКОВ
ГАЛЕНИТА ПРИ ПРЕССОВАНИИ

При исследовании синтезированных минералов, среди многих других задач, возникает задача исследования электрических свойств полученных веществ. Это становится особенно важным при синтезе минералов, принадлежащих к группе полупроводников. Однако здесь встречается ряд трудностей, главная из которых — мелкокристалличность веществ, полученных в результате первичного синтеза.

До сих пор считалось твердо установленным, что сколько-нибудь достоверные электрические измерения таких веществ практически невозможны. Делались попытки решить задачу прессованием таких веществ, но положительных результатов достигнуто не было. В научной литературе имеются многие указания на причины, мешающие измерять истинные электрические параметры поликристаллических образцов и образцов, получаемых прессованием измельченных кристаллов, но поскольку задача определения электрических свойств на основе измерения таких образцов возникает постоянно в практике экспериментальной минералогии, то исследования такого рода продолжают неслыханно на неблагоприятные прогнозы.

В предлагаемой работе показано, что при измерении удельного сопротивления таблеток, изготовленных прессованием порошков кристаллического галенита, можно получить образцы, удельное сопротивление которых отличается от удельного сопротивления исходных кристаллов не более, чем на 20–50 %, и что для достижения такого эффекта оказалось необходимым изменить обычные методы прессования.

Рассмотрим возможный механизм электропроводности порошка галенита в процессе его прессования, опираясь на известные работы, посвященные проводимости порошков (1,2).

При измельчении крупного кристалла галенита получается порошок, состоящий из зерен различного размера, — от сотен микронов до долей микрона. При соприкосновении с воздухом (истирание обычно проводится в воздухе) поверхность зерен окисляется, и на них образуются тонкие пленки с очень высоким удельным сопротивлением,

Кроме того, независимо от окислительных процессов, на поверхности зерен образуется двойной электрический слой, наблюдается различная концентрация примесей, различное количество дислокаций. При соприкосновении зерен галенита все эти факторы приводят к увеличению сопротивления всей массы порошка. Общее сопротивление порошка зависит кроме того, от величины площади соприкосновения зерен между собой. По мере увеличения уплотнения порошка, если условия прессования таковы, что не изменяют электрических свойств поверхности зерен, проводимость прессованных образцов должна, по видимому, расти и достигать при исчезновении пор между зернами некоторой постоянной величины. Дальнейшее увеличение давления, при сохранении поверхностных слоев, не должно изменять удельного сопротивления готовых прессованных образцов, если только высокое давление не меняет необратимо электрических свойств основной массы зерен галенита.

Для проверки этих предположений нами была изготовлена разборная пресс-форма, снабженная пуансонами с уплотнительными кольцами, позволяющая прессовать порошки до 16 кбар и освобождать после прессования готовые таблетки, не внося в них дополнительных деформаций.

Удельное сопротивление исходного материала в виде крупных, до $10 \times 15 \times 20$ мм, кристаллов природного галенита, измерялось миниатюрной четырехзондовой установкой с расстоянием между зондами в 1,1 мм. После прессования до 16 кбар, полученные таблетки измерялись той же установкой. Удельное сопротивление таблеток оказалось во всех случаях выше на порядок чем у кристаллов галенита.

Интересно отметить, что нами была достигнута практически полная воспроизводимость удельных сопротивлений при изготовлении образцов из одного и того же порошка и прессовании его до 16 кбар.

Такое поведение сопротивления прессованных порошков галенита нетрудно объяснить, если допустить, что при прессовании с уплотнительными кольцами (или согласно терминологии (3) – при "закрытом" прессовании) в начале уплотнения деформация массы порошка подчинена законом пластичности сыпучих тел, т.е. происходит течение крупных зерен по смазке из мелкодисперсного материала. На более поздней стадии закрытого прессования процесс течения прекращается напряжения уравниваются силами трения и частично выравниваются небольшими пластическими деформациями зерен. В результате этого, крупные зерна, вносящие основной вклад в величину сопротивле-

ния, почти не изменяются, сохраняя свои поверхностные слои.

Положив в основу концепцию, согласно которой удельное сопротивление прессованного порошка полностью определяется состоянием поверхностных слоев, можно ожидать, что в специально поставленном эксперименте, таком, чтобы создавались условия, при которых разрушаются поверхностные слои, удельное сопротивление прессованных образцов должно резко уменьшиться и приблизиться к удельному сопротивлению исходного кристалла галенита.

Поставленные выше условия можно выполнить если убрать уплотнительные кольца и уменьшить несколько диаметр пуансонов, снабдив их скосами, как это показано на рис. I. Таким пуансоном можно прессовать порошок так, что по мере увеличения давления материал переходит от пластического течения, характерного для сыпучих тел к пластическому течению поликристаллических тел.

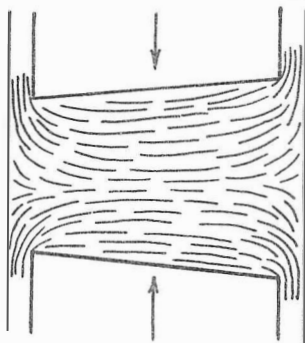
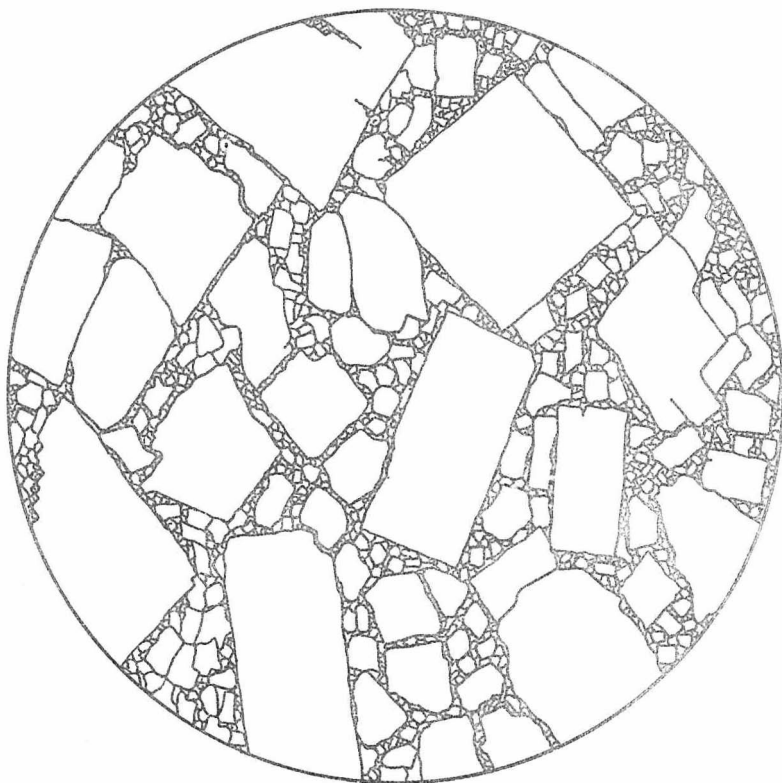


Рис. I

Рис. I Схема прессования порошков скошенными
пуансонами.

Опыты с пуансонами, уменьшенными по диаметру на 1,5 мм, при диаметре матрицы 8,7 мм, проводились на тех же порошках, что и при использовании уплотнительных колец. Измерения показали, что удельное сопротивление готовых таблеток отличается на 20-50 % от удельного сопротивления исходных кристаллов галенита при давле -



1 мм

Рис. 2



1мм
рис. 3

ниях прессования, не превышающих 16 кбар.

Для наблюдения результатов прессования обоими способами были изготовлены структурные шлифты, плоскости которых параллельны направлению приложения усилий.

Изучение шлифов показало, что при прессовании с уплотнительными кольцами на периферии таблеток располагается наиболее крупный, компактно уложенный материал со слабыми пластическими деформациями, образующий своеобразную корку. Внутри таблетки количество мелкого материала резко возрастает, а крупные зерна практически недеформированы. На рис. 2 показан участок микрошлифа внутренней части такой таблетки.

На шлифах образцов прессованных со скошенными пуансонами видно интенсивное течение всего порошка, складывающееся из значительного скольжения крупных зерен по мелкому материалу и очень сильной пластической деформации всех зерен, приводящей к резкому увеличению поверхности зерен. Общая картина линий тока пластического течения показана схематически на рис.1, а на рис.3 приведена микроструктура шлифа при том же увеличении, что и на рис.2. Из рис.3 нетрудно заметить, что поверхность каждого зерна возрасла настолько, что поверхностные пленки должны быть разорваны и деформированные зерна "притираются" друг к другу "свежими" поверхностями. Последнее и может быть предложено в качестве основного объяснения уменьшения проводимости таблетки до проводимости исходного кристалла.

Легко предположить, что могут иметь место и другие механизмы увеличения проводимости при прессовании с пластическим течением всего материала порошка, но имеющиеся в литературе сведения не позволяют дать сейчас иные объяснения опытам.

В заключение заметим, что если механизм предлагаемый в качестве объяснения проводимости прессованных порошков галенита верен, то разумно ожидать, что прессованные порошки других полупроводниковых веществ, обладающих аналогичными галениту свойствами поверхностных слоев, обнаружат те же эффекты при интенсивном пластическом течении.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- И.И.М.Цидильковский. Физика металлов и металловедение, 8, 4, 494, (1959). 2. Полупроводники. Под ред. Н.Б.Хеннея, ИЛ., М. (1962).
З.И.Д.Радомысельский, Г.Г.Сердюк. Порошковая металлургия, №1, (1970).

ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Знание уравнения состояния твердого тела при высоких и сверхвысоких давлениях весьма существенно для решения задач, касающихся процессов, происходящих в глубоких недрах Земли. Однако, экспериментальные данные, относящиеся ко всему интересующему нас диапазону давлений весьма скудны. Поэтому неоднократно предпринимались попытки найти способы теоретического расчета уравнения состояния при сверхвысоких давлениях. Наиболее последовательными и строгими следует признать работы Гандельмана и др. (1), использующие квантово-механические методы и позволяющие вычислять параметры фазовых переходов в твердом теле. Однако, эти работы весьма трудоемки, проведены только для нескольких элементов и их пока нельзя использовать для вычисления уравнений состояния химических соединений. Жарковым и Калининым (2) была предпринята попытка экстраполировать уравнение состояния Дебая в область сверхвысоких давлений с использованием общепринятого потенциала с тремя эмпирическими константами. При использовании этого подхода в разных диапазонах давлений придется выбирать различные числовые значения этих констант, что свидетельствует, вероятно, о неудачном выборе потенциала, вернее о его непригодности в таком широком интервале давлений.

В работе (3) уравнение состояния выбиралось в виде

$$P = \sum_{n=0}^5 a_n P^{-n/3} \quad (I)$$

коэффициенты при двух членах с $n = 5$ и $n = 4$ определялись из условия согласования со статической моделью ТФП (4) при высоких давлениях. Остальные коэффициенты находились из эксперимента методом наименьших квадратов.

Ограничение числа n , требуемое теорией, приводит к недостаточной точности аппроксимации. Так, в области, где уже должно выполняться достаточно точно уравнение состояния ТФП несовпадение с теорией для некоторых элементов (Mg, Al, Ca, Si, Pb и др.) достигает 15-30%. Это вытекает из того, что сама кривая

уравнения состояния ТФП не может быть хорошо аппроксимирована рядом (I).

Однако, уравнение состояния ТФП даже и вне области своей применимости, при $P=0$, дает правильный для оценки порядок плотности (см.(4)). Уравнение Томаса-Ферми, как и уравнение для поправок к нему, автомодельно, что позволяет построить единую для всех веществ таблицу, изображающую давление P как функцию от атомного номера Z и объема, приходящегося на один атом, v . Как показано в (3), можно применить модель ТФП и к химическим соединениям. При этом вычисляются отдельно уравнения состояния для атомов каждого сорта. Однако, численный расчет показывает, что вполне допустимо в этой модели рассматривать химическое соединение как вещество в атомным номером $Z_{cp} = \frac{\sum n_k Z_k}{\sum n_k}$ и объемом, приходящимся на один атом $v_{cp} = \frac{\sum n_k v_k}{\sum n_k}$, где $\sum n_k$ - число атомов K -го сорта в молекуле. Исходя из всего выше изложенного, в данной работе предлагается записывать уравнение состояния твердых тел при холодном сжатии в виде $P = P_{TFP} + \sum_{n=0}^4 a_n v^{-n/3}$, где P_{TFP} - давление по модели ТФП при данных Z, v ; a_n - отыскиваются из сравнения с экспериментом.

Данная формула, как и формулы из (3), (5) является интерполяционной, но, как показали первые расчеты, аппроксимирующая функция выбрана более удачно. Температурную поправку можно вычислять либо как в (6) (для больших температур), либо, для умеренных температур, используя приближение Дебая, как в (2). Тогда, полученное уравнение можно трактовать как уравнение состояния Дебая (как в (2)), но с другим выбором потенциала взаимодействия.

Для вычислений необходимо знание функции $P_{TFP}(Zv)$. К сожалению, таблица этой функции, приведенная в (4) недостаточно подробна и неудобна для интерполяции. Для сжатий, вплоть до 10-15 крат возможно применение следующей аппроксимирующей формулы:

$$P_{TFP} = Z^{5/3} v^{-5/3} 10^{\frac{1}{3}} \sum_{k=0}^5 a_k (Zv)^{0,1k} - Z^{4/3} v^{-4/3} 10^{\frac{1}{3}} \sum_{k=0}^5 b_k (Zv)^{0,1k},$$

где $v_b R^3$ в $(R)^3$

$$a_0 = 13,127794; \quad a_1 = 0,166287; \quad a_2 = 0,916405; \quad a_3 = -1,592347; \\ a_4 = 0,595148; \quad a_5 = -0,0725101;$$

$$\begin{aligned} b_0 &= 12,906418; & b_1 &= -1,260214; & b_2 &= 3,179924; \\ b_3 &= -2,885160; & b_4 &= 0,956385; & b_5 &= -0,112510. \end{aligned}$$

Эта формула описывает уравнения состояния модели ТФП со средней квадратичной ошибкой $\Delta P/P < 0,001$.

Результаты расчетов для некоторых элементов, ряда минералов и горных пород будут опубликованы в другой работе. Считаю своим долгом поблагодарить М.Г.Сербуленку за помощь в программировании вычислений на ЭВМ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.М.Гандельман, *ЖЭТФ*, 48, 6 (1965). А.И.Воропинов, Г.М.Гандельман, В.Г.Подвальный, *УФН*, 100, 2, 193 (1970). 2. В.М.Жарков, В.А.Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, М.Наука, 1968. 3. Н.Н.Калиткин, И.А.Говорукина, *ФТТ*, 7, 2, 355 (1965). 4. Н.Н.Калиткин, *ЖЭТФ*, 38, 5, 1534 (1960). 5. С.Б.Кормер, В.Д.Урлин, *ДАН СССР*, 131, 542 (1960). 6. R.Latter, *Phys.Rev.* 99, 1854 (1955).

У Д К : 549.07+539.893

А.А.Годовиков, И.Ю.Малиновский, С.А.Смирнов, Э.Н.Ран,
Л.И.Кучер, М.С.Пальков, В.Д.Хамбилов, А.М.Доршнев.

УСТАНОВКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ УСИЛИЕМ 500 ТОНН (УВД - 500)

Установка предназначена для синтеза и исследования минералов и горных пород в камерах сверхвысокого давления с внутренним нагревом. Она позволяет использовать различные типы камер СВД с жидкой и твердой передающей давление средой. Предельные параметры по давлению и температуре исследования определяются конструкцией и техническими возможностями используемой камеры.

Установка состоит из следующих отдельных блоков:

1. Пресс гидравлический двухсторонний с подставкой, в которую вмонтирован трансформатор.
2. Пульт управления гидравлической системой установки.
3. Группа приборов автоматического регулирования и регистрации температуры и давления в камерах СВД.

Основные технические характеристики установки:

Максимальное усилие гидравлического пресса	- 500т
Максимальное усилие верхнего цилиндра	- 500т
Максимальное усилие нижнего цилиндра	- 100т
Ход поршня верхнего цилиндра	- 60мм
Ход поршня нижнего цилиндра	- 25мм
Расстояние между цилиндрами	- 330мм
Расстояние между стойками пресса	- 300мм
Вертикальный ход поворотного стола	- 40мм
Давление в гидросистеме прямого хода поршней	до 1500 атм
Мощность трансформатора ОСУ 20/6	- 20квт
Давление в гидросистеме обратного хода поршней	до 150 атм
Максимальное напряжение и сила тока на основной вторичной обмотке	12,6в/1580а

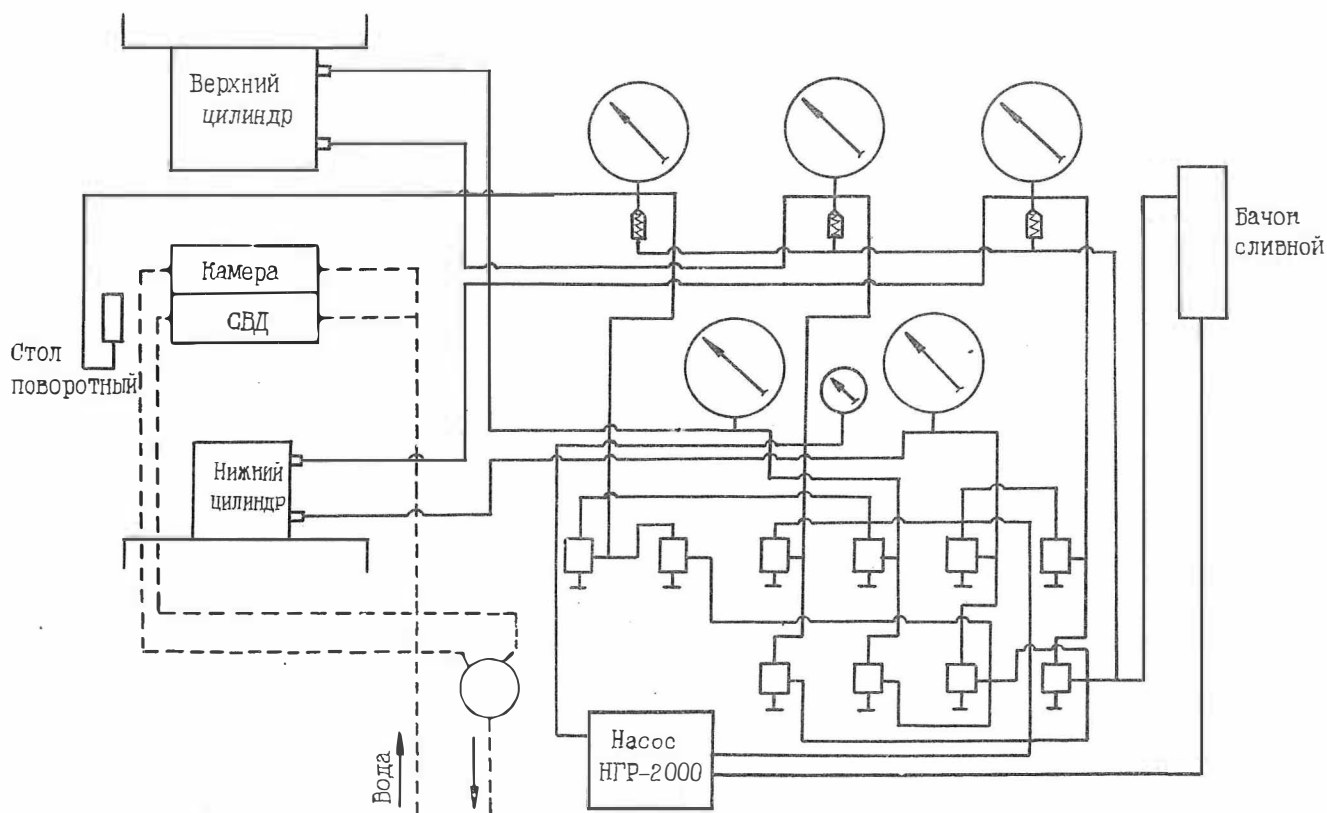


Рис. I. Схема гидравлической системы установки УВД-500.

50 Б/ 50 а

680x550x2000 mm

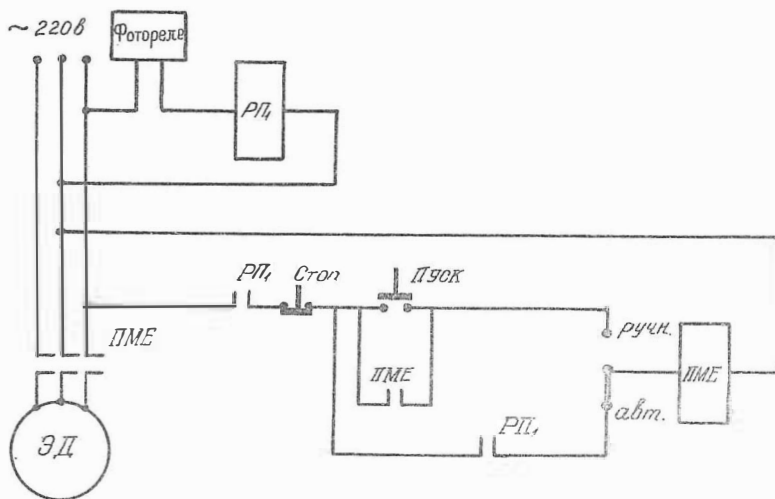
II00x900xI750 

Рис. 2. Электрическая схема управления насосом.

Гидравлическая система установки схематически представлена на рис. I. Она включает в себя гидравлический пресс, гидروпровод и насос НГР - 2000. Пресс оборудован поворотным столом для установки камеры и стальным защитным кожухом. Конструктивной особенностью прессы являются сварные ригели (вместо кованых), что в значительной мере упростило изготовление прессы. Гидропровод и насос расположены в пульте управления. В целом гидравлическая система обеспечивает возможность отдельной и совместной работы цн -

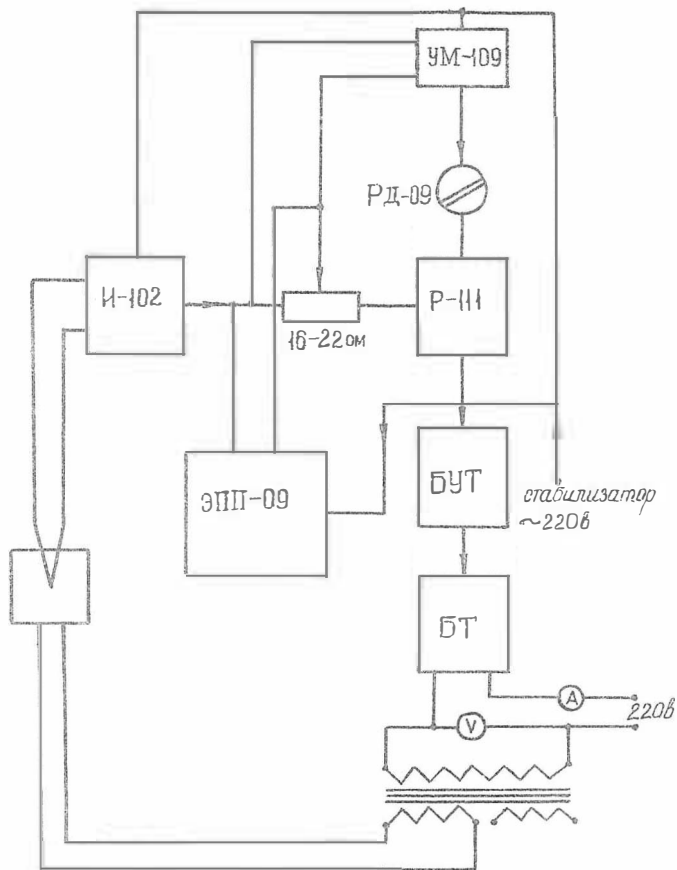


Рис. 3. Электрическая схема нагрева и автоматического регулирования температуры.

линдров пресса, регистрации давления с помощью манометров, а также подъем и опускание поворотного стола с камерой СВД. Управление гидросистемой осуществляется с помощью вентилей, расположенных на нижней передней панели пульта. В дальнейшем предусмотрена замена 10 вентилей на 3 крана управления, разработанных в лаборатории.

Электрическая схема управления насосом представлена на рис.2. Она обеспечивает два режима работы: ручной и автоматический. При ручном режиме, после достижения необходимого давления в гидросистеме, двигатель насоса отключается и переключаются соответствующие вентили.

При автоматическом режиме давление в гидросистеме постоянно регулируется с помощью фотореле по схеме, близкой к используемой в Институте экспериментальной минералогии АН СССР. При этом колебания давления в гидросистеме установки не превышает $\pm 1\%$.

Электрическая схема нагрева и автоматического регулирования температуры в камерах СВД показана на рис.3. Температура задается и регулируется с помощью высокоточного регулятора ВРТ-3, отклонение от заданной температуры регулируется самопишущим потенциометром ЭПП-09. Данная схема позволяет использовать одну термопару (ПП или ПР) в качестве регулирующей и регистрирующей. Плавный выход в режим обеспечивается редуктором с усилителем УМ-109. Нагреватель, в зависимости от типа камеры СВД, включается в основную (до 12,6 в/1580 а (или дополнительную (50в/50А) вторичную обмотку трансформатора).

Электрическая схема регистрации давления в жидкостных камерах СВД аналогична описанной (1). Датчиком давления является манганиновая катушка, связанная с мостом МО-62 или Р-329, ЭДС разбаланса которого регистрируется потенциометром ЭПП-09. С помощью магазина сопротивлений МСР-63 устанавливается необходимое соответствие шкалы потенциометра с давлением в килобарах (1,2 кб и т.д.).

Защитный кожух пресса, корпус пульта управления, защита смотровых окон и система защитных устройств в гидравлической и электрической схемах (концевые выключатели на дверцах кожуха, предохранители на плавких вставках, предохранительные клапаны в гидросистеме и т.п.) обеспечивают полную безопасность работы на уста-

Л И Т Е Р А Т У Р А

И.В.М.Грика, А.П.Ряпосов. В сб. "Проблемы региональной геологии и петрографии и методы геохимических исследований"., Новосибирск, 1969.

УДК: 549.07

А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский, А.А.Годовиков

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТАНОВКА С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

В описываемой установке реализован предложенный ранее (I) способ независимого регулирования парциального давления кислорода, суть которого заключается в автономности реактора с буферной смесью в отношении нагрева и полной замкнутости газовой системы установки. Она представляет собой высокотемпературную закалочную печь с "буферным" блоком и предназначена для лабораторных исследований минералов и приготовления силикатных стекол, содержащих элементы переменной валентности. Схема установки показана на рис.1.

Высокотемпературная печь снабжена трубчатым силитовыми нагревателем ($\varnothing$ 40 мм, l = 400 мм), обеспечивающими нагрев до 1500–1600°C. Термоизоляционная оболочка (толщиной 140 мм) выполнена из огнеупорным кирпичем марки "ультралегковес ЛС-О, 4". Внутри нагревателя находится корундовая труба ($\varnothing$ 26x21 мм, l = 750 мм), к которой с помощью прижимов снизу крепится толстостенный кварцевый стакан ($\varnothing$ 26x21 мм) с патрубком для входа газа, а сверху кварцевая трубка ($\varnothing$ 8x6 мм) с торцевой пластинкой. Герметичность стыков достигается пришлифовкой. Печь оборудована регулирующей платина-платинородиевой термпарой и системой автоматического регулирования. Пропорциональный (статический) регулятор, собранный

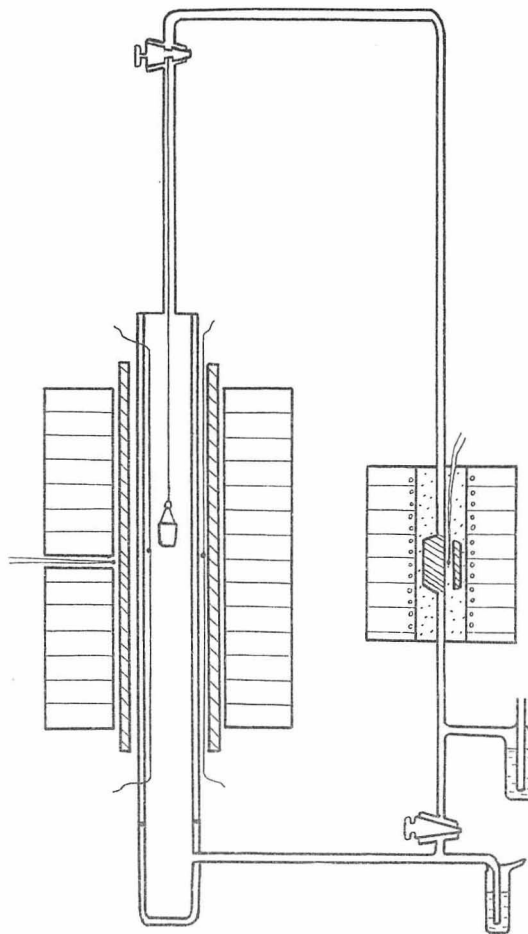


Рис. I. Схема высокотемпературной установки с регулируемым парциальным давлением кислорода.

на базе потенциометра ЭПВ-2 обеспечивает быстрый плавный выход печи в режим и стабильность заданной температуры с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Измерительная термопара расположена вдоль внутренней стенки корундовой трубы так, чтобы спай располагался в зоне максимального нагрева. Закалка производится с помощью подвижного платинового штока ($\varnothing 1 \text{ мм}$, $\ell = 550 \text{ мм}$), на нижнем конце которого подвешивается тигель с исследуемым образцом. Верхний конец штока соединен с леской ($\varnothing 0.25 \text{ мм}$), которая наматывается на Kern двухходового крана, находящегося в верхней трубке для выхода газа. Такая система подвески обеспечивает надежную герметичность, достаточно быстрый (20–30 сек) спуск тигеля для закалки на ртуть в нижнем стакане и подъем его в печь, выведенную в заданный температурный и газовый режим.

Буферный блок представляет собой сосуд ($\varnothing 35 \text{ мм}$, $\ell = 40 \text{ мм}$) с торцевыми патрубками ($\varnothing 10 \times 8 \text{ мм}$, $\ell = 250 \text{ мм}$) для входа и выхода газа, который заполнен буферной смесью (до 40–50 г) и помещен в печь с нихромовой спиралью. Благодаря неравномерной намотке спирали, заполнению асбестом всего свободного пространства в нагревателе и большой теплопроводности обычно используемых буферных смесей (с железом, медью, никелем), удается добиться достаточно широкой зоны (до 50 мм) с незначительным перепадом температуры (в пределах $1-2^\circ\text{C}$) при относительно небольшой длине нагревателя (300 мм). Печь оборудована измерительной и регулирующей платина-платинородиевыми термопарами с автоматической регулировкой режима нагрева. Измерительная термопара вводится в кварцевую трубку, вваренную внутрь "буферного" сосуда.

Циркуляция газа в установке осуществляется по двум путям: первый – для продувки при подготовке к работе, второй – для круговой циркуляции в ходе экспериментов. Продувка газовой системы установки производится для удаления из нее воздуха. При этом нейтральный газ (аргон, азот), поступающий из баллона, осушается в сосуде с концентрированной серной кислотой и проходит через выведенный в нужный температурный режим "буферный" реактор, где поглощается избыточный кислород. Затем газ попадает во внутреннюю полость высокотемпературной печи и выходит через жидкий затвор (сосуд с серной кислотой).

После продувки баллон отключается и открывается кран, обеспечивающий круговую циркуляцию газа. В такой замкнутой системе циркуляция, очевидно, должна иметь место благодаря значительному температурному градиенту в основной печи. Она способствует выравниванию парциального давления кислорода во всей системе в соответствии с равновесным давлением кислорода данной буферной смеси при данной температуре.

Герметичность газовой системы установки в целом может быть проконтролирована по уровню жидкости в трубке затвора: во время опыта он на 40–50 мм ниже общего уровня жидкости в склянке, а после опыта при охлаждении основной печи происходит интенсивное подсосывание жидкости.

Контроль качества работы установки проводился путем сопоставления данных по равновесию $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$, полученных по предложенной нами методике, с данными (2,3,4), использовавших другие методы. В качестве кислородного буфера использовалась смесь железо-вустит, для которой хорошо известны данные по равновесию $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ (4–6).

Буферная смесь приготавливалась следующим образом. Тонкая стружка железа марки АРМКО, примеси в котором по данным полного спектрального анализа не превышают 0,05 %, помещалась в буферный реактор описанной выше установки и окислялась (на 20–30 %) в медленном токе азота, имеющего около 0,001 % кислорода, в течение 8–10 часов при температуре 800°C. Затем поток азота перекрывался и установка переключалась на круговую циркуляцию газа на 6–8 часов, чтобы привести буферную смесь в равновесие. Наличие вустита и отсутствие других окислов железа подтверждается рентгеном.

Для экспериментов использовался порошок никеля марки ПНК-I, содержащий по данным полного спектрального анализа не более 0,05 процентов примесей (главным образом $\text{Cu} = 0,02 \%$, $\text{Fe} = 0,007\%$, $\text{Zn} = 0,007 \%$). Закись никеля NiO приготавливалась окислением порошка никеля в медленном токе азота в течение 24 часов при температуре 800°C. Степень окисления контролировалась по весу. Состав конечного продукта – 99,82 % NiO и 0,18 % Ni , рентгеновская порошковаяграмма отвечает закиси никеля.

Условия и результаты экспериментов приведены в таблице № I и на рис.2. Смесь порошка (150–200 мг) никеля и закиси никеля в

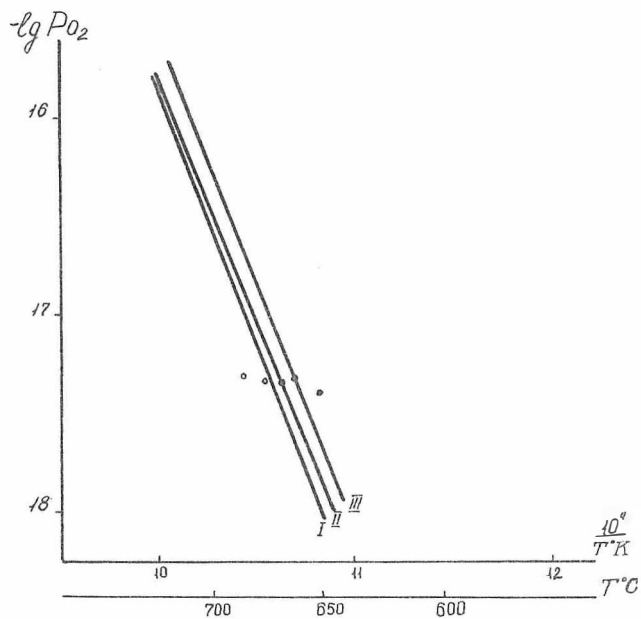


Рис. 2. Сопоставление результатов контрольных опытов с литературными данными по равновесию никель-закись никеля: I по Богатскому (2), II по Эгстеру, Вонсу (4), III по Ветанабе (3). Условные знаки: $\circ$ - восстановление закиси никеля, $\square$ - окисление никеля.

соотношении I:I в контейнере из платиновой фольги помещалась в основную печь установки, выведенной в заданный температурный и газовый режим. Парциальное давление кислорода определялось по данным (5) для равновесия вустит-железо.

Направление реакции определялось по изменению веса смеси никеля и закиси никеля. Изменение состава выражено в весовых процентах закиси никеля по отношению к исходному количеству его в смеси.

Таблица I

Условия и результаты контрольных опытов.

№ опыта	T°C буфера	$-\lg P_{O_2}$	T°C образца	Продолжит. опытов (час.)	Изменен. веса (мг)	Изменен. состава в вес.% NiO
46	867	I7,30	687	2,0	-2,1	-2,2
47	861	I7,43	654	3,0	+7,4	+21,4
48	869	I7,26	660	2,0	+2,7	+ 6,8
49	865	I7,34	669	2,5	+3,9	+ 8,9
50	866	I7,35	675	2,0	-3,6	- 6,7

Интерполяция между опытами № 49 и 50 дает для точки равновесия следующие параметры: $T = 672^{\circ}\text{C}$, $\lg P_{O_2} = -I7,34$. Учитывая неопределенность по температуре буфера $\pm I^{\circ}\text{C}$ и положения точки равновесия $\pm 3^{\circ}\text{C}$, точность нашего определения $\lg P_{O_2}$ составляет около $\pm 0,2$.

Сопоставление наших данных с имеющимися в литературе проведено при температуре $T=672^{\circ}\text{C}$ и представлено в таблице 2.

Вполне удовлетворительное совпадение этих данных подтверждает работоспособность предложенной методики и пригодность описанной установки для экспериментальных исследований в системах, содержащих элементы переменной валентности.

Сопоставление данных по равновесию никель-закись
никеля при $T = 672^{\circ}\text{C}$

№ п/п	$-\lg p_{\text{O}_2}$	Источник
1.	17,06	Watanabe (3)
2.	17,37	(2)
3.	17,21	Eugster, Wones (4)
4.	$17,34 \pm 0,20$	Данная работа

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Ю. Малиновский. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", Новосибирск, 136-138, (1969). 2. Д. П. Богатский. *Металлургия*, 13 (2), 18-25 (1938). 3. М. Watanabe, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 22 (1933). 4. H. P. Engster, D. R. Wones, J. Petrol., 13, 82-125 (1962). 5. L. S. Darken, R. W. Gurry, *Amer. Chem. Soc. Trans.*, 67, 1398 (1945). 6. E. W. Britzke u. a. *Z. anorg. und allg. Chem.*, 219, 287, (1934).

УДК: 621.226

А. П. Ряпосов, С. А. Смирнов

КОНСТРУКЦИЯ ЦИЛИНДРА ПР. ССА УСИЛИЕМ 500 ТОНН

Наиболее важным узлом гидравлических прессов установок высокого давления является цилиндр. Существующие конструкции цилиндров (5) имеют некоторые недостатки, главным образом связанные со сложностью изготовления крупногабаритных деталей с глухим дном. Кроме того, частая деформация днища, повторяющая изгиб траверзы и наличие технологической канавки приводят к образованию кольцевой трещины и разрушению цилиндра. Так, после трехлетней

эксплуатации пресса, описанного в (5), по выше названным причинам цилиндр вышел из строя.

Устраняя имеющиеся недостатки, мы пришли к конструкции цилиндра, устройство и принцип действия которого видны из рисунка.

Корпус 5, крышка 2 и дно II изготовлены из стали 5ХНМ и закалены до твердости HRC = 38. Материалом для плунжера I выбрана штамповая сталь 5ХВ2С, термообработанная до твердости HRC = 48 ÷ 50.

Давление под плунжером удерживается с помощью тефлонового кольца трехугольного сечения 7, работающего по принципу некомпенсированной площади от предварительного поднятия гайки 9, или давления в сосуде. Согласно (3) подобное уплотнение способно работать до давлений 1,6 кбар. Дно II и крышка 2 уплотнены тефлоновыми полукольцами 10, 3 и 4 по способу, описанному в (4). Возвратный ход плунжера обеспечивается подачей жидкости в полость над плунжером. Жидкость удерживается уплотнениями 3, 4 и 6.

Максимально допустимое давление в цилиндре, составляющее около 3100 атм, определялось по формуле, приведенной в (1):

$$P = \frac{\sigma(n^2 - 1)}{n^2 \sqrt{3}}$$

где σ_T - предел текучести материала сосуда, который согласно (2) равен 85 кг/мм²;

n - отношение наружного радиуса цилиндра к внутреннему.

При коэффициенте запаса прочности равном 2,0 допустимо нагружение данного цилиндра до давления 1600 атм, что соответствует усилию 500 тонн.

Основные преимущества предлагаемой нами конструкции заключаются в следующем:

1) При тех же габаритах цилиндра ход плунжера увеличен с 60 до 90 мм;

2) Данная конструкция цилиндра более технологична, т.к. изготовление сосуда со вставным дном значительно проще, чем с глухим;

3) Условия прокаливаемости стенок сосуда улучшаются, что позволяет увеличить прочность при той же толщине стенок;

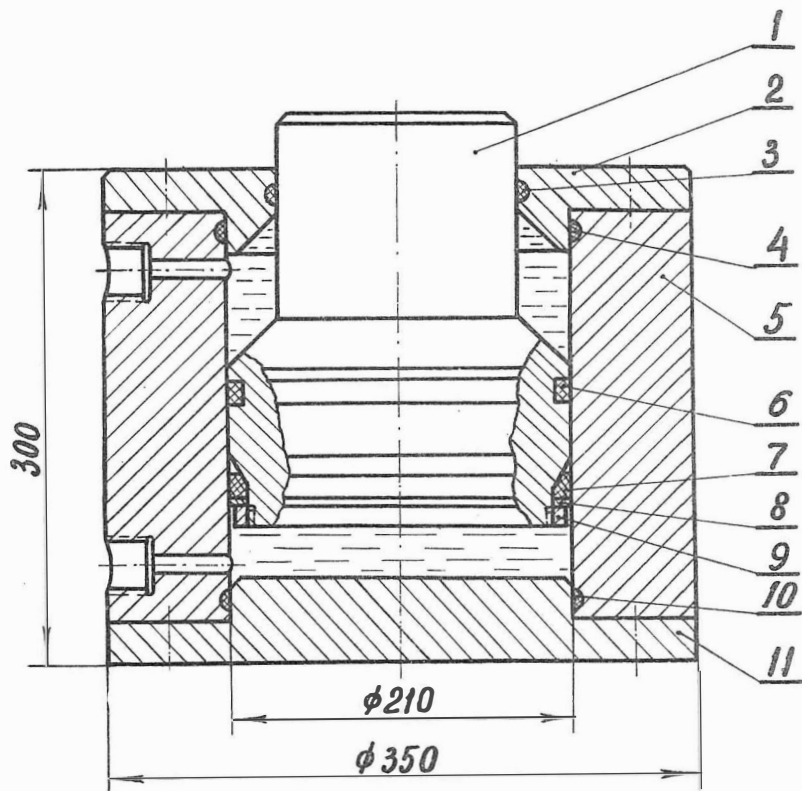


Рис. Устройство цилиндра прессы усилием 500 тонн.
 I - плунжер; 2 - крышка; 3, 4, 6, 7, 10 - уплотнительные кольца; 5 - корпус цилиндра; 8 - шайба; 9 - гайка; II - дно.

4) Примененная система уплотнений отличается простотой и надежностью в работе.

Цилиндр описанной конструкции эксплуатируется нами в течение полутора лет до давлений 850–860 атм (усилие около 270 тонн) без замены уплотнительных колец и заметного ухудшения работы.

Простота в изготовлении и надежность в работе цилиндра позволяет рекомендовать его для широкого внедрения при изготовлении лабораторных прессов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П.М.Беляев. Труды по теории упругости и пластичности. ГИТТЛ, (1957). 2. Марочник стали для машиностроения. Научно-исследовательский ин-т информации по машиностроению, Москва, (1965). 3. H.R.Stephens.-Plastics Technology, V, 3, № 2, p.II3 - 4, I24, (1957). 4. Г.Д.Ушаков. Малогабаритное уплотнение для подвижных и неподвижных штоков в установках высокого давления. Материалы к конференции молодых ученых и аспирантов ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск, (1968). 5. Г.П.Шаховской, ПТЭ, № 5, 95 (1960).

УДК: 539.893:548.733

В.Н.Алямовский, В.А.Киркинский

УСТАНОВКА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 200 КБАР

Рентгеновские исследования при сверхвысоких давлениях дают весьма важную информацию о кристаллических веществах. Так, при определении изотермической объемной сжимаемости при давлении свыше 50–60 кбар, при измерении линейной сжимаемости в различных кристаллографических направлениях, при установлении кристаллического строения фаз, не поддающихся закалке, рентгеновский метод в настоящее время является фактически единственным. Следует отметить, что с расширением доступного изучению интервала давлений относительное число модификаций, обратимо переходящих в

исходные при снятии приложенного давления, будет возрастать. Например, в последние годы выяснилось, что большинство переходов, связанных с увеличением координации катионов с 6 до 8, являются полностью обратимыми.

До начала шестидесятых годов рентгеновскому исследованию был доступен интервал давлений до 20–30 кбар. За последнее десятилетие предел давлений был поднят более чем в десять раз. Резко увеличилось число работ. В настоящее время используются четыре основных типа установок для рентгеновского анализа при сверхвысоких давлениях.

1. Камеры с алмазными наковальнями (1,2,3). В первых вариантах конструкций максимальные давления составляли около 60 кбар. Позже в камерах с алмазами высокого качества достигнуты давления до 250–300 кбар.

2. Тетраэдрический аппарат Барнетта и Холла (4), позволяющий проводить исследования до 100 кбар и 1000°C. Фиксация рентгеновских лучей – дифрактометрическая.

3. Установка с наковальнями из твердого сплава, образец в которой помещается в таблетку из аморфного бора. Давления до 150–160 кбар (5). Эта система была улучшена Перец-Альбуэрном, Форсгреном и Дрикамером (6), которым за счет создания дополнительной поддержки наковален и ювелирной техники приготовления таблеток с образцом удалось поднять предел давлений до 400–450 кбар. В 1967 г. было опубликовано устройство советской установки (7), построенной по типу камеры Джемисона и Лоусона (5).

4. Установка типа аппарата "белт" (8), в которой высокие давления (до 100 кбар) могут быть получены при высокой температуре (до 1000°C).

Главным недостатком тетраэдрического аппарата, а также описанной недавно установки типа "белт" является сложность изготовления и эксплуатации. Камеры с алмазными наковальнями требуют использования дорогих оптических алмазов, часто выходящих из строя вследствие растрескивания. Кроме того они в принципе не позволяют работать при температурах выше 500–600°C из-за обугливания алмаза.

По этим причинам, когда в 1965 году нами было начато конструирование установки для рентгеновского анализа под давлением,

за основу была взята система, предложенная Джемисоном и Лоусоном, как наиболее простая и надежная.

Устройство сконструированной установки приведено на рис. I.

Основной частью установки являются наковальни Бриджмена 20, изготовленные из твердого сплава ВК-6 или ВК-4, запрессованные в стальные конусные оправки 20а (угол конуса $4-5^{\circ}$). Усилие запрессовки 5-6 тонн. Диаметр плоской рабочей поверхности наковальни - 2-2,5 мм, угол наклона верхней конической поверхности $16-17^{\circ}$. Исследуемое вещество помещается в канал (диаметром 0,2 - 0,3 мм) специальной таблетки 24, спрессованной из аморфного бора с эпоксидной смолой в качестве связки. Усилие на наковальни и через них на образец создается верхним поджимным винтом 18 через поджимной шарик 15 и верхний поршень 14. Шарик служит для того, чтобы вращательное движение винта не передавалось на наковальни.

Толстостенный стальной корпус 5, выполняющий роль прессовых тяг, рассчитан на создание усилий до $9-10 \cdot 10^3$ кг/см². Корпус, кроме того, центрирует наковальни друг относительно друга и по отношению к кассете 7 с фотопленкой 8, а также служит дополнительной поддержкой для оправки с наковальнями при максимальных усилиях. В боковой поверхности корпуса имеются отверстия для коллиматора 9 и ловушки 26, а также прорези, позволяющие регистрировать дифрагированные рентгеновские лучи в области углов от 11° до 80° (рис. Ia).

Съемная кассета, (рис. Ib) с внутренним диаметром $114,6$ мм передвигается по внешней поверхности корпуса (скользящая посадка) и закрепляется в четырех положениях с помощью фиксатора 21. Таким образом, на одной фотопленке можно зарегистрировать дебаграммы при четырех различных давлениях, что повышает точность определения давления по внутреннему стандарту и уменьшает погрешность измерения сжимаемости. Закладка пленки производится при снятой верхней крышке кассеты.

Втулка 31 с наклеенными тензодатчиками 30 служит для измерения приложенного усилия. Тензодатчики предварительно градуируются в гидравлическом прессе.

Нижний упорный винт 1 служит для регулирования высоты положения таблетки с образцом.

Снаряжение камеры производится путем опускания сверху по -

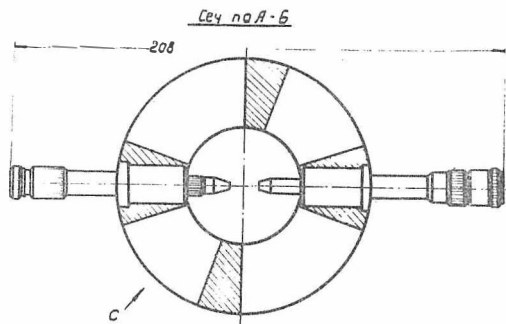


Рис. 1а. Горизонтальное сечение корпуса с вставленным коллиматором и ловушкой по линии А-Б (см. рис. 1)

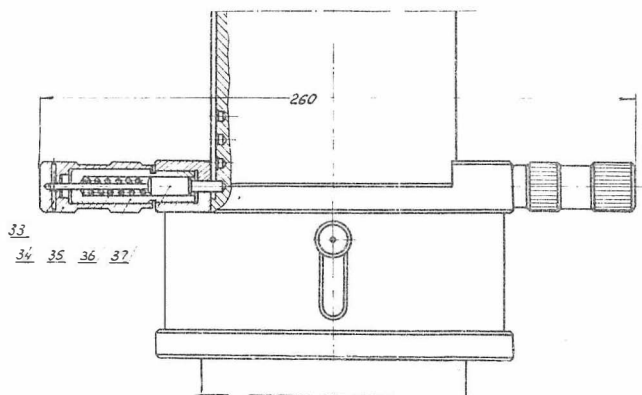


Рис. 1б. Общий вид кассеты.
Обозначения: 33-стопор-штифт, 34-колпачек фиксатора, 35-пружина фиксатора, 36-корпус фиксатора, 37-фиксатор.

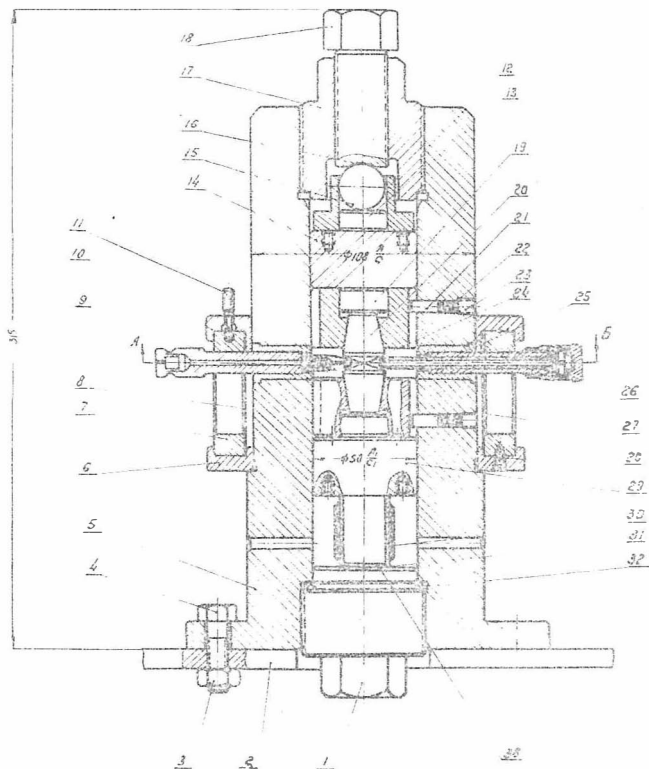


Рис. I Общий вид установки для рентгеновского анализа под давлением до 200 кбар.

Обозначение деталей: 1-нижний упор, 2-верхняя плита стола, 3-гайка, 4-болт, 5-корпус установки, 6-крышка камеры нижней, 7-корпус кассеты, 8-фотошленка, 9-коллиматор, 10-крышка камеры верхней, 11-винт специальный, 12-втулка направляющая, 13-плашка опорная, 14-поршень верхний, 15-подвижный шарик, 16-прокладка, 17-гайка поджимная, 18-поджимной винт, 19-опорная плитка, 20-наковальня, 21-фиксатор, 22-пружина фиксатора, 23-винт фиксатора, 24-исследуемый образец, 25-втулка направляющая, 26-ловушка, 27-кольцо обжимное, 28-винт, 29-поршень нижний, 30-тензодатчик, 31-втулка специальная, 32-кольцо упорное.

следовательно нижнего поршня 29, нижней наковальни с образцом 24, верхней наковальни 20, верхнего поршня 14. Для этой цели в перечисленных деталях имеются резьбовые отверстия, в которые вставляются штифты.

В установке предусмотрена возможность создания в исследуемом образце сдвиговых напряжений при высоких давлениях. Для этой цели нижняя оправка наковальни закреплена неподвижно с помощью фиксатора 21, а между подвижным винтом 18 и верхней оправкой помещается поршень так, что при вращении винта вращается и верхняя наковальня.

Установка может быть размещена на стандартных рентгеновских аппаратах УРС-60, УРС-70, УРС-55, т.п. и др. В целях приближения исследуемого образца к источнику рентгеновского излучения более выгодно использовать выносные рентгеновские трубки. На рабочем месте корпуса установки может быть закреплен с помощью трех болтов 4.

Основные преимущества предложенной конструкции следующие:

1. Возможность весьма длительного поддержания постоянного давления в образце за счет винтового способа создания усилия. В чаще применяемых гидравлических системах происходит заметное уменьшение усилия в течение экспозиции (24-48 часов) вследствие утечки рабочей жидкости через уплотнения.

2. Самоцентрирование наковалек относительно друг друга и относительно кассеты с фотопленкой. Автоматическое выполнение условия параллельности рабочих поверхностей наковален.

3. Возможность комбинации высоких давлений со сдвиговыми напряжениями в образце, что позволяет, например, стимулировать полиморфные переходы при низких температурах.

4. Малогабаритность и автономность установки.

Описанная выше установка эксплуатируется более трех лет. На ней проведены исследования сжимаемости природных гранатов до давлений около 200 кбар (9), полиморфизма гологенидов серебра при 80-100 кбар (10), двуокиси свинца (11) и т.д. Различные методические вопросы работы подробно описаны в (12).

Максимальное давление, полученное в данной установке, составляет 220 кбар.

1. C.I. Piermarini, C.E. Weir, J. Res. Nat. Bur. Stand. (sec. A), Phys. and Chem., 66 A, №4, 325, (1962).
2. J.E. Martin, P.L. Smith, Brit. J. Appl. Phys., 16, №4, 495, (1965).
3. В. Бассет, Т. Такахаши и Огук, Приборы для научн. исслед., № 1, 40, (1967).
4. Дж. Барнет, Г. Холл, Приборы для научн. исслед., № 2, 30, (1964).
5. J.C. Jamieson, A. Lawson, J. Appl. Phys., 33, № 3, 776, (1962).
6. Е. А. Перец-Альбуэрн, К. Ф. Форсгрэн, Г. Дж. Дрикамер, Приборы для научн. исслед., № 1, (1964).
7. С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Лиягина, ДАН СССР, 176, 1044, (1967).
8. Дж. Фрейд, С. Б. Склэр, Приборы для научн. исслед., № 3, 39, (1969).
9. В. А. Киркинский, Б. А. Фурсенко. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии" (1968-1969), Новосибирск, (1969).
10. В. А. Киркинский, Б. А. Фурсенко. Там же. II. В. А. Киркинский, А. А. Дерибаев, Б. А. Фурсенко. Там же. II. В. А. Киркинский, Б. А. Фурсенко. В сб. "Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. VII, "Наука", Новосибирск (в печати).

УДК: 531.78

А. Н. Ряпосов, Б. А. Киркинский

РЕГИСТРАЦИЯ КАЛИБРОВочНЫХ ТОЧЕК В КАМЕРАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ЗАПИСИ ПРОИЗВОДНОЙ ИЗМЕНЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ДАТЧИКА

Методика регистрации калибровочных точек в камерах высокого давления обычно сводится к измерению изменения абсолютного значения сопротивления реперного вещества. Способы автоматической записи сопротивления описаны в (2, 3). Нередко для этой цели используют кривые ДТА (4). Описанные методы отличаются сравнительно низкой чувствительностью записи, а введение термомпар в камеру высокого давления для записи ДТА не всегда возможно.

В данном сообщении предлагается осуществлять калибровку аппарата по давлению методом записи производной изменения сопротивления реперного вещества по следующей схеме:

датчик сопротивления → мост сопротивления → дифференцирующее

звено $\rightarrow$ регистратор кривых производной сопротивления датчика.

1. Датчик сопротивления представляет собой набор последовательно соединенных отрезков проволоки из материала реперных веществ диаметром $0,3 \div 0,5$ мм общей длиной $2,5 \pm 3$ мм.

2. Мост сопротивления - одинарно-двойной постоянного тока Р 329. Питание моста - от любого источника постоянного напряжения током 300-500 мА.

3. Дифференцирующее звено - RC цепочка с постоянной времени равной 1,5 секундам, описанная в (1).

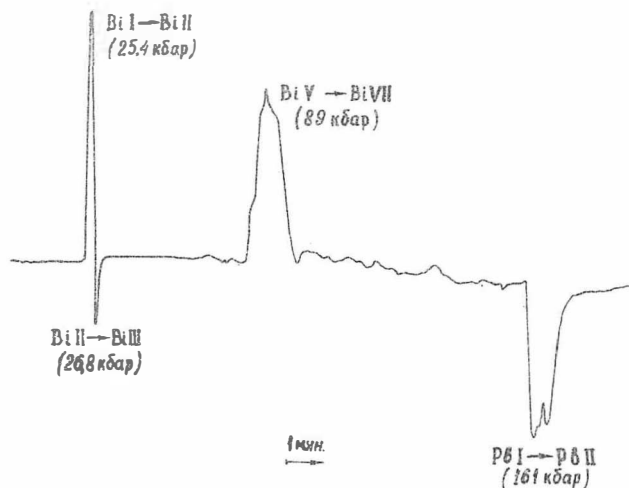


Рис. Кривые записи производной изменения сопротивления висмута и свинца в зависимости от давления. Чувствительность записи при регистрации переходов

$Bi I \rightarrow Bi II$ и $Bi II \rightarrow Bi III$
5 мВ на шкалу, а переходов $Bi V \rightarrow Bi VII$ и
 $Pb I \rightarrow Pb II$ - 200 мкВ. Скорость протяжки
диаграммной ленты 20 мм/мин.

4. Регистратор производной –самопишущий потенциометр ЕЗ-2 (ЧСР), имеющий максимальную чувствительность 100 мкв на всю шкалу. Такой чувствительности достаточно для регистрации большинства переходов, используемых в качестве реперных точек.

В случае необходимости чувствительность записи можно увеличить, применив микровольт-микроамперметр Ф ИБ/І, обеспечив его выход фильтром РС для защиты от переменной составляющей (І). Качество записи при этом не ухудшается: кривая идет вблизи нулевой линии.

На рисунке приведены записанные при калибровке аппарата СВД кривые производной изменения сопротивления датчика, набранного из отрезков висмутовой и свинцовой проволоки $\varnothing 0,4$ мм общей длиной 3 мм.

Описанная методика позволяет регистрировать любые фазовые превращения веществ, сопровождаемые изменениями сопротивления на величину, находящуюся в пределах чувствительности схемы.

Преимущества предлагаемого способа следующие:

І. Более высокая чувствительность по сравнению с записью абсолютного значения сопротивления. Применение чувствительного потенциометра, а также введение в схему микровольт-микроамперметра Ф ИБ/І позволяет уверенно фиксировать изменения сопротивления до $1 \cdot 10^{-5}$ ома.

2. Более точная фиксация момента наибольшей скорости превращения, которая соответствует максимуму или минимуму на кривой производной. Начало и конец полиморфного перехода также регистрируются с повышенной точностью.

3. Возможность регистрации весьма больших изменений абсолютного значения сопротивления (на несколько порядков).

4. Значительное, но плавное изменение сопротивления каждой полиморфной модификации не препятствует обнаружению скачка при их взаимном переходе.

5. Возможность регистрировать фазовые превращения при быстром повышении давления.

Л И Т Е Р А Т У Р А

І. Б.А.Алабужев. Установка дифференциального и производного термического анализа. В сб. "Экспериментальные исследования по

минералогии", Новосибирск, (1969). 2. В.М.Грика, А.П.Рянов. Автоматическая регистрация давлений, измеряемых электрическими манометрами. В сб. "Проблемы региональной геологии и петрографии и методы геохимических и геофизических исследований", Новосибирск, (1969). 3. Е.П.Ступаков. "Геохимия", № 9, 1139-1140, (1968). 4. Б.Р. Чурагулов, Е.М.Фекличев, Я.А.Каламников, Л.Ф.Верещагин. ДАН СССР, 163, № 6, 1437, (1965).

УДК:542.91

Г.Р.Колонин, Г.П.Широносова

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ФУТЕРОВКИ ИЗ ФТОРОПЛАСТА-4 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В связи с высокими требованиями, которые предъявляются в настоящее время к экспериментальным исследованиям с гидротермальными растворами, значительной проблемой является поиск подходящих инертных материалов для футеровки. Если в опытах с обычными щелочными или кислыми растворами (например, при синтезе силикатов) в большинстве случаев хорошим решением проблемы является применение меди, сплавов на основе никеля, не говоря уже про серебро, платину и другие благородные металлы, то найти материал, инертный в сульфидных средах, значительно труднее. Широко применяющиеся в этих случаях титановые сплавы часто далеко не безупречны (1), а золото в нужных количествах не всегда доступно.

Нами для работы с сульфидными растворами при 300°C в последнее время (2) широко применялась футеровка автоклавов фторопластом-4. Этот материал считается весьма инертным по отношению к растворам самого разнообразного состава (3).

Для объективной оценки устойчивости фторопласта-4 в условиях, аналогичных нашим экспериментам, была поставлена серия опытов с дистиллированной водой при температурах 300 и 350°C и при давлении 500 атм. рН воды, предварительно прокипяченной, измерялся непосредственно перед заливкой в автоклавы на приборе ЛПУ-01.

После опытов, продолжительность которых составляла от 1 до 38 суток, определялось количество фтора, содержавшегося в воде. Для этого был использован калориметрический метод определения,

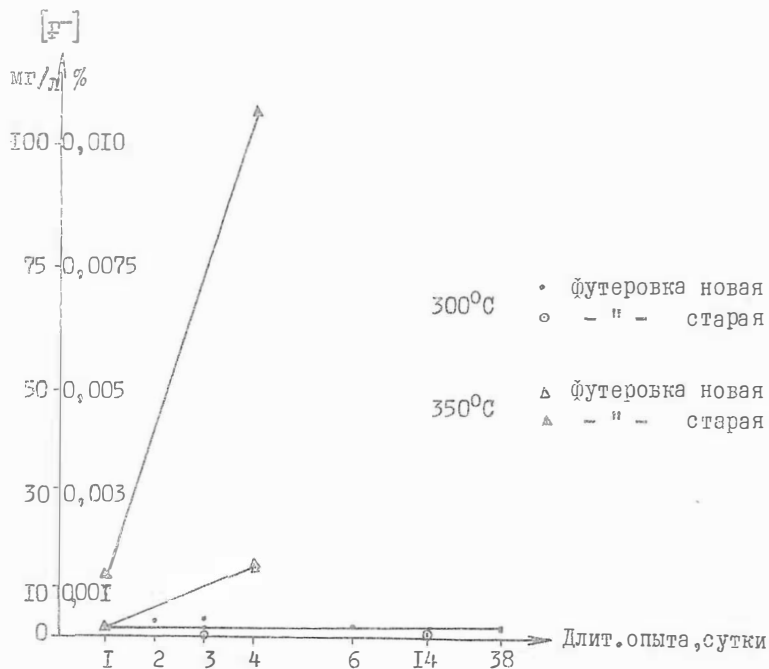
разработанный И.Б.Мойжес (Смирновой) и И.А.Столяровой, ВСЕГЕМ. Он основан на ослаблении в присутствии иона F^- синей окраски комплексного соединения тория с арсеназо, образующегося в интервале $pH = 1,8-2,3$. Фотометрия растворов производилась на приборе ФЭК-М с красным фильтром. Результаты измерений сравнивались с калибровочными кривыми.

Установлено (табл. I, рис.), что содержание фтор-иона в воде после опытов при $300^{\circ}C$ не превышает 4 мг/л (0.0004 %). При этом, как будто намечается ослабление деструкции фторопласта по мере его старения от опыта к опыту. Увеличение длительности опытов не сопровождается повышением концентрации иона F^- . Наблюдается понижение pH воды после опытов на 1-2 единицы, но четкой корреляции с содержанием фтор-иона при этом не чувствуется. Иодометрическое титрование воды, подвергшейся нагреванию во фторопласте, не обнаруживает в ней каких-либо признаков органического вещества.

Предварительные опыты, проведенные нами при $350^{\circ}C$ (табл. 2, рис. I) показали в целом более высокие содержания в воде иона F^- . В трех случаях оно составляло 12,5 - 14,6 мг/л, а в одном эксперименте доходило до 107,5 мг/л. pH воды после этих опытов понижался в большей степени. Намечается также увеличение концентрации фторид-иона по мере старения футеровки и при увеличении длительности опыта.

Таким образом, в воду из фторопласта в процессе экспериментов при $300^{\circ}C$ переходят весьма малые количества фтор-иона, которые в общем случае не должны влиять на их результаты. Концентрация фтора в воде, контактирующей с фторопластом при $350^{\circ}C$, существенно выше, хотя также не очень велика. Для выяснения роли продолжительности опыта и старения фторопласта в этом случае необходимы дополнительные данные.

В работе принимала участие Р.П.Акентьева, которой были выполнены все аналитические определения содержания фтора, за что авторы выражают ей свою благодарность. Авторы признательны также за помощь, оказанную им И.К.Кузнецовой и хим.лабораторией ИГиГ.



Р и с. I. Схематическая диаграмма результатов экспериментов.

Таблица I

Результаты экспериментов, проводившихся при 300°C и 500атм.

№ п/п	№ опыта	Длитель- ность опыта, в сутках	рН воды		Концент- рация F ⁻ , в мг/л	Концентрация F ⁻ , в %
			до опыта	после опыта		
I	I76/0	I	6,3	4,2	I,75	0,000I75
2	I76/2	2	6,3	4,35	2,9	0,00029
3	I76/4	3	6,3	4,2	3,8	0,00038
4	I76/5	"	6,3	4,25	I,7	0,000I7
5**I)	I75/3	"	6,4	5,3	0,I5	0,0000I5
6**	I75/I	"	6,4	5,35	0,I5	0,0000I5
7	I76/6	6	6,3	4,2	2,0	0,00020
8 ^x	I73/I	I4	6,45	5,3	0,25	0,000025
9 ^x	I73/3	"	6,45	5,05	0,6	0,00006
IO	I73/I	38	6,3	6,27	I,8	0,000I8
II	I73/3	38	6,3	5,25	I,6	0,000I6

Таблица 2

Результаты опытов, проводившихся при 350°C и 500 атм.

№ п/п	№ опыта	Длитель- ность опыта, в сутках	рН воды		Концентра- ция фтора, в мг/л	Концентра- ция фтора, %
			до опыта	после опыта		
I	I77/7	I	6,35	4,0	2,0	0,0002
2***	I77/I	"	"	2,85	I2,5	0,00I25
3	I77/8	4	"	3,55	I4,0	0,00I40
42	I77/IO	"	"	3,55	I4,6	0,00I46
5***	I77/3	"	"	2,85	IO7,5	0,0IO75

- I) Звездочками отмечены опыты, в которых использовалась не новая фторопластовая футеровка.Количество звездочек соответствует числу предшестввавших опытов.
- 2) Анализ фтора сделан в хим.лаборатории ИГиГ Л.А.Непеиной.

1. Г.Р.Колонин. Сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", Новосибирск (1969). 2. Г.Р.Колонин, Г.П.Широносова. Изучение условий замещения ферберита пиритом в гидротермальных условиях. Там же. 3. Д.Д.Чегодаев и др. Фторопласты, Госхимиздат (1960).

УДК: 62.501,62.502,536.62

О.И.Снегирев, И.А.Белицкий

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОСТОГО ЭЛЕКТРОННОГО ИНТЕГРАТОРА ДЛЯ РАБОТЫ С ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МИКРОКАЛОРИМЕТРОМ

Необходимость исследования энергетики микроскопического механизма различных физико-химических процессов привело к созданию современных микрокалориметров (1,2). Такие калориметры, обладая небольшой собственной теплоемкостью, имеют высокую чувствительность (до 1 микроватта (1)) и малую постоянную времени. Конструкция их включает дифференциальную систему термопар, в которой измеряется изменение э.д.с. во времени.

Серийно выпускаемыми вариантами микрокалориметров является низкотемпературная (0-200°C) и высокотемпературная (0-800°C) модели дифференциального микрокалориметра Кальве, изготавливаемые фирмой "Сетарам" (Франция). Определение величины тепловых эффектов в стандартных микрокалориметрах Кальве производится путем измерения площади под кривой э.д.с. - время, записанной на самописце "Сефрам". Обычно измерение площади производится с помощью планиметра или путем взвешивания, что представляет весьма трудоемкую операцию. При этом величины случайных ошибок могут быть недопустимо велики.

Для непосредственного получения количественной характеристики тепловых эффектов удобно использование наряду с самописцем интегратора (3), который уменьшает случайные ошибки и значительно сокращает затраты труда и времени. В данной статье дается описание простого электронного интегратора, использованного при работе со стандартной моделью микрокалориметра Кальве (0-200°C).

Блок-схема описываемого интегратора показана на рис.1. Основным узлом его является преобразователь "напряжение-частота", позволяющий получить импульсы, частота следования которых пропорциональна входному напряжению. На вход преобразователя подается предварительно усиленный сигнал (0-5 в), поступающий с батареи термопар микрокалориметра (этот же сигнал поступает на вход самописца), а к выходу преобразователя подключен пересчетный прибор, фиксирующий количество полученных импульсов, которое пропорционально интегралу входного напряжения. Если преобразуемое напряжение изменяется во времени, что обусловлено тепловым эффектом в рабочей ячейке микрокалориметра, количество импульсов (N) фиксируемых пересчетным прибором за время (t) будет:

$$N = S \int_0^t U_{bx} dt, \quad \text{где}$$

S - крутизна характеристики преобразования,

U_{bx} - преобразуемое (входное) напряжение.

Время, прошедшее с момента начала эксперимента, отсчитывается электрическим секундомером, который включается и выключается одновременно с пересчетным прибором. Число импульсов, соответствующее экспериментальной нулевой линии микрокалориметра (N_0) определится так:

$$N_0 = S \int_0^t U_{on} dt = F_0 t, \quad \text{где}$$

F_0 - "нулевая частота", соответствующая экспериментальному нулю, обусловленная подачей на вход преобразователя опорного напряжения ($U_{on} = 1,5$ в), необходимого для работы на линейном участке характеристики преобразования.

Таким образом, количество импульсов (N э), равное

$$N_э = S \int_0^t U_{bx} dt - S \int_0^t U_{on} dt = N - N_0$$

определяет площадь под кривой, характеризующей исследуемый тепловой эффект.

Принципиальная схема преобразователя "напряжение-частота" изображена на рис.2. Она построена на основе схемы, опубликованной в работе (4). Некоторые изменения схемы позволили увеличить крутизну характеристики преобразования до 440 гц/в, что необходимо для получения достаточной чувствительности при ма -

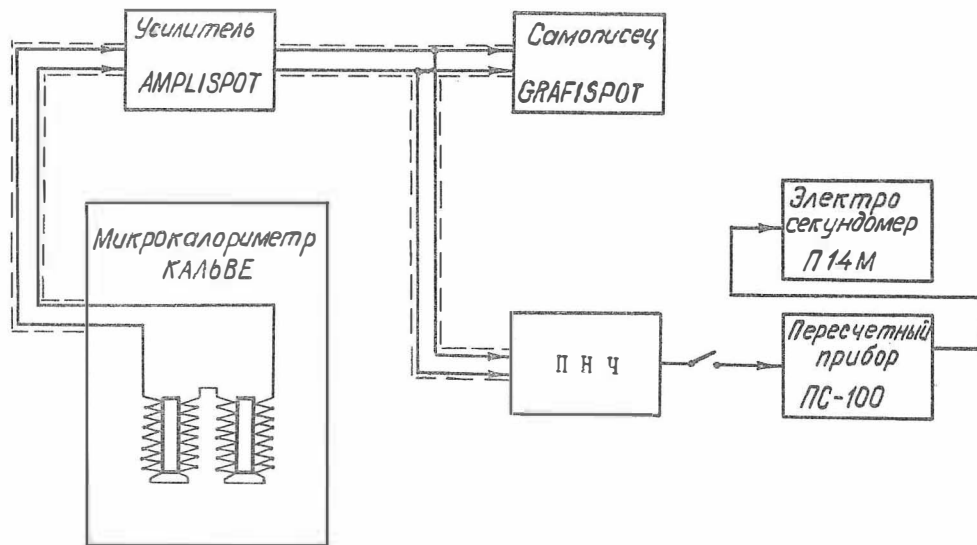


Рис. I

Блок-схема устройства для автоматического измерения тепловых эффектов на микрокалориметре Кальве.

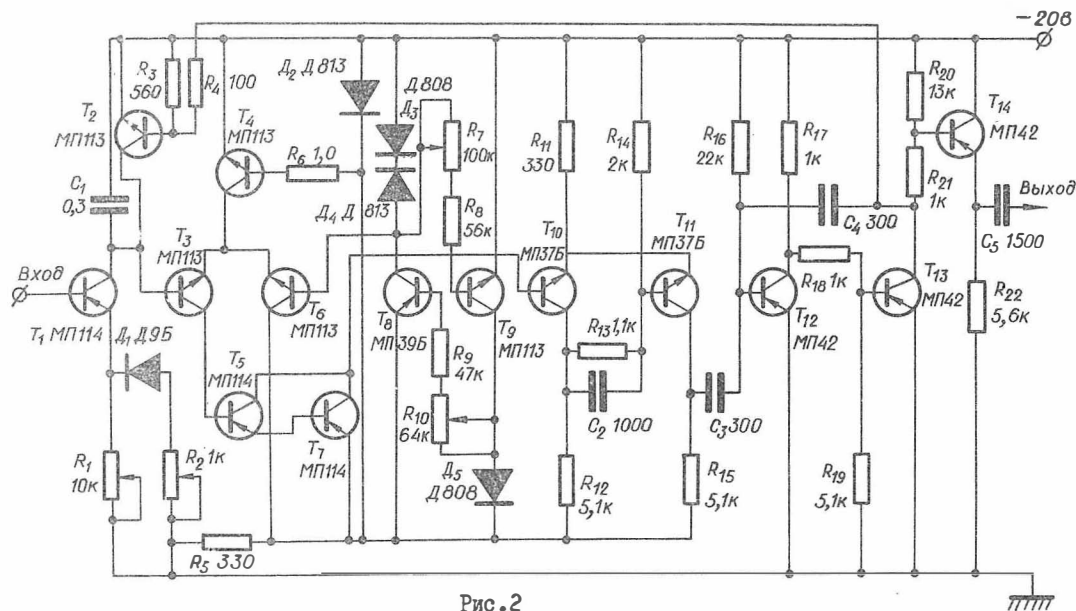


Рис.2
Принципиальная схема преобразователя "напряжение-
частота" (ПНЧ).

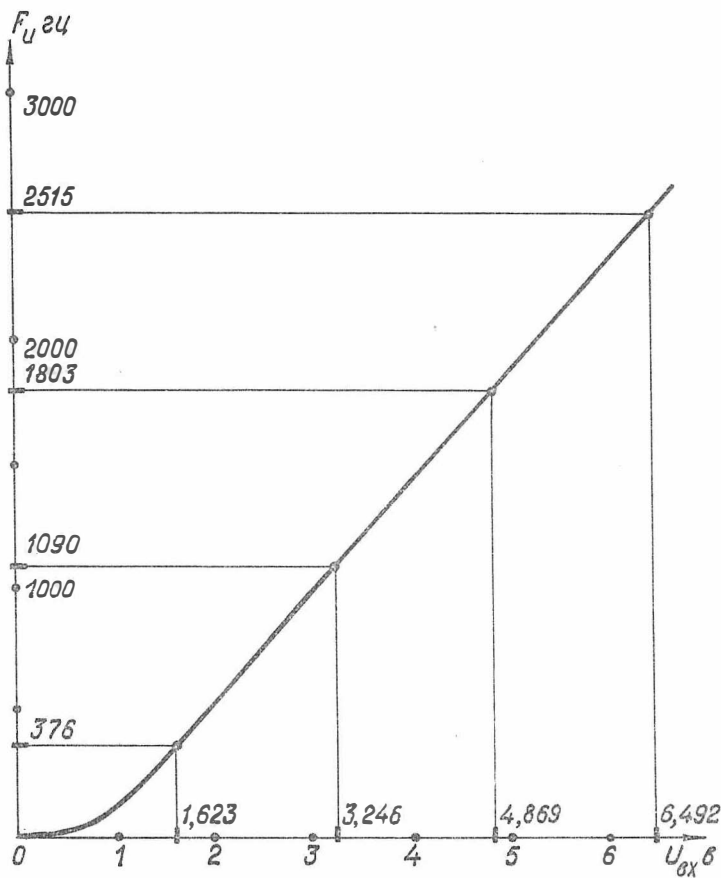


Рис. 3

Зависимость частоты выходных импульсов от величины входного напряжения.

лых изменениях входного сигнала.

Принцип работы схемы заключается в следующем.

Входное напряжение подается на базу зарядного триода (T_1). В коллекторную цепь этого триода включена емкость (C_1), которая заряжается током, пропорциональным входному напряжению. На правый вход дифференциального усилителя (база T_6) подается потенциал от стабилизатора опорного напряжения (T_8 - T_9). Напряжение на емкости (C_1) возрастает до тех пор, пока не откроется триод (T_3). Коллекторный ток триода (T_3) усиливается каскадом на составном триоде (T_5 - T_7) до запуска формирующей схемы (T_{10} - T_{11}), импульс с выхода которой запускает универсатор (T_{12} - T_{13}). Универсатор вырабатывает положительный импульс, поступающий на базу разрядного триода (T_2), открывая его, а также на базу триода (T_{14}) выходного каскада, который представляет собой эмиттерный повторитель. Емкость C_1 разряжается через разрядный триод (T_2) и весь процесс повторяется. Для компенсации влияния времени разряда, которое возрастает с увеличением частоты, в эмиттерное сопротивление зарядного триода (T_1) вводится нелинейный элемент из резистора R_2 и диода D_1 . При правильном подборе получается характеристика, линейная при изменении входного напряжения от 1,5 до 6,5 в.

График зависимости частоты выходных импульсов преобразователя от величины входного напряжения показан на рис.3. Входное сопротивление преобразователя около 40 ком. Выходные импульсы положительной полярности имеют длительность 8 мксек и амплитуду 16 вольт.

Ошибка измерения данным интегратором определится в основном нелинейностью характеристики преобразования, которая при работе на линейном участке (от 1,5 до 6,5 в) при максимально возможном входном сигнале (5 в) не превышает 0,15%, а также температурным изменением частоты, которое не превышает 0,05% на градус. Отсчет времени производится с точностью до 0,01 сек, поэтому при продолжительности эксперимента более двух минут погрешность за счет измерения времени не превышает 0,01%.

Выше описанный интегратор оказался прост в изготовлении и надежен в эксплуатации, что позволило полностью избежать ручного измерения площадей. Случайная ошибка при измерении интегратором не превышала 0,25%.

Авторы благодарят Я.А.Крафтмахера и Б.А.Алабушева за содей-

ствие и советы при изготовлении интегратора.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Calvet, H. Prat, Microcalorimetrie, Paris, 1956.
2. E. Calvet, H. Prat, Recent progress in microcalorimetry, Pergamon Press, 1963. 3. J. J. Eichholz and J. B. Darby, R S I, 34, № II, I274-I275 (1963). 4. В. Н. Крон, Н. М. Гопштейн, Оптико-механ. промышл., № 3, 31-33 (1967).

УДК: 541.12.034.2

Я. И. Шурин, И. А. Белицкий

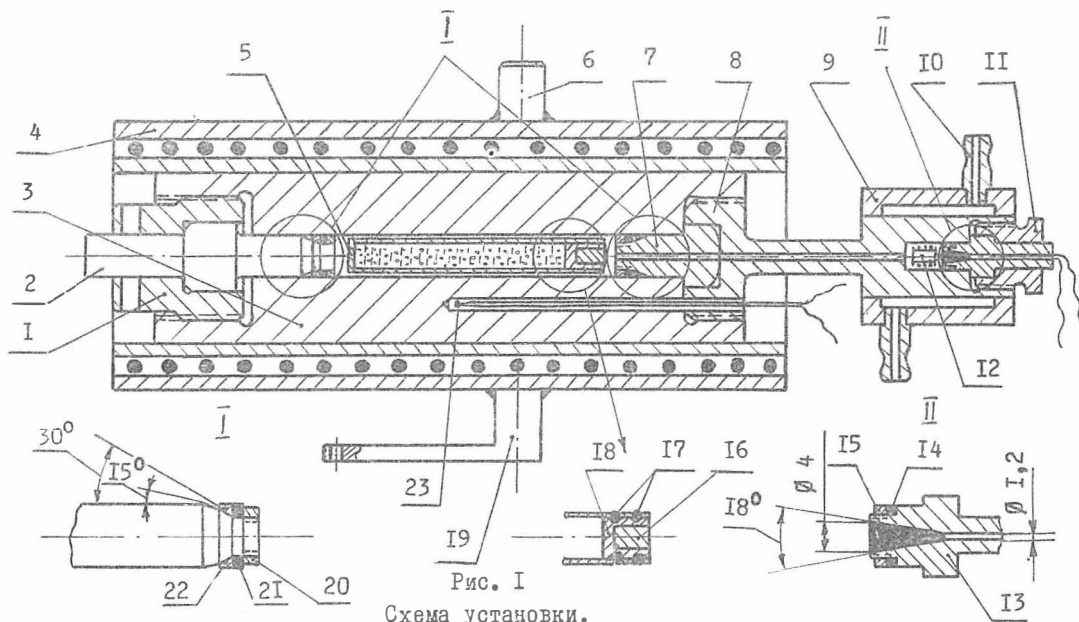
КАЧАЮЩИЙСЯ СОСУД ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА 10000 бар.

При исследовании синтеза соединений, ионного обмена и т. п. в условиях высоких давлений, в качестве исходных веществ часто используются двухфазные смеси твердое-раствор. Компоненты раствора при этом входят в состав конечных продуктов. В отсутствии перемешивания, слабо растворимые твердые вещества могут слежаться в плотный осадок, поверхность которого ограничивает контакт твердого вещества с раствором. В таком случае на скорость установления равновесия в системе влияет кинетика диффузии компонентов в твердом слое и растворе, градиент содержания компонентов раствора в твердом слое и связанная с этим сложная последовательность промежуточных реакций. Перечисленные факторы особенно заметны при исследованиях в интервале умеренных температур (до 300°C).

С целью устранения отмеченных кинетических трудностей, при изучении ионообменных явлений в минералах, была изготовлена простая установка создающая давление до 10000 бар в объеме около 12 см³ и обеспечивающая гравитационное перемешивание содержимого.

Установка включает следующие основные узлы (рис. 1, 2):

1. Сосуд высокого давления.
2. Печь.
3. Качающее устройство.

Рис. I
Схема установки.

1. Прижимная гайка. 2. Шток подвижный. 3. Сосуд высокого давления. 4. Печь. 5. Ампула с веществом. 6. Цапфа. 7. Шток неподвижный. 8. Прижим. 9. Рубашка охлажденная. 10. Оливы. 11. Прижим. 12. Манганиновый манометр. 13. Electro-ввод. 14. Кольцо уплотнительное. 15. Гайка. 16. Стержень. 17. Кольца. 18. Заглушка. 19. Цапфа. 20. Гайка. 21. Кольцо уплотнительное. 22. Кольцо экструзионное. 23. Термомпара.

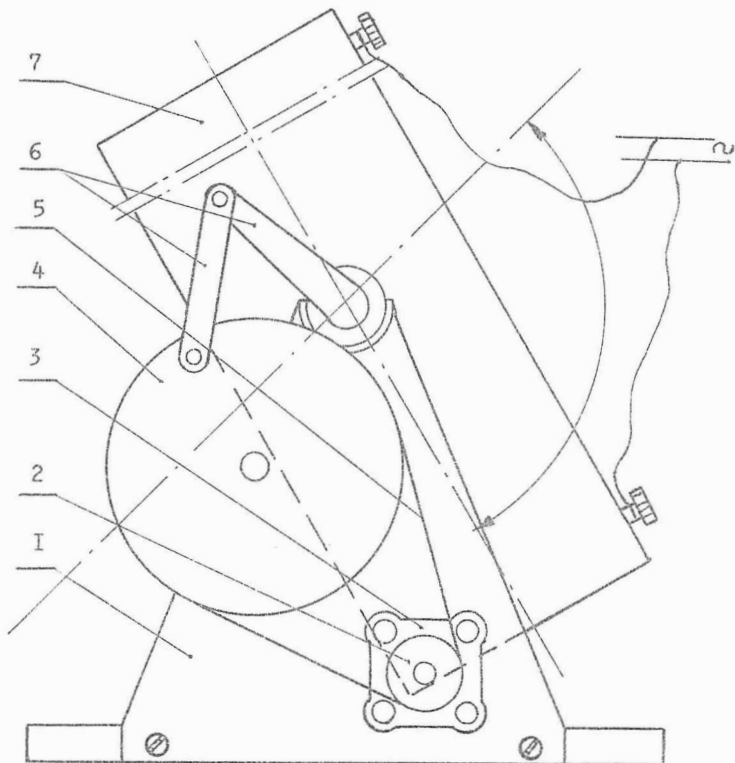


Рис. 2

Схема качающего устройства.

1. Станина качающего устройства. 2. Шкив ведущий. 3. Электромотор.
4. Шкив ведомый. 5. Ремень. 6. Рычаги. 7. Сосуд высокого давления
с нагревательной печью.

Сосуд высокого давления (рис. I) состоит из цилиндра, подвижного и неподвижного штоков, камеры для манганинового манометра и системы ее охлаждения.

Цилиндр имеет внутренний диаметр 12 мм и наружный 70 мм. Длина канала 165 мм. Цилиндр изготовлен из стали 45 ХНМФА и термообработан до твердости Н RC - 38-42. Поверхность канала тщательно притерта. В стенке цилиндра параллельно оси сделано отверстие диаметром 2 мм на глубину 80 мм, для ввода термопары. Канал запирается неподвижным штоком, имеющим отверстие для сообщения рабочей камеры с камерой манганинового манометра. С другой стороны в канал входит подвижный шток, который фиксируется прижимной гайкой. Штоки изготовлены из стали ХВГ и термообработаны до твердости HRC - 60 - 62. На каждом штоке монтируется уплотнение состоящее из стального (сталь 3) и резинового (силиконовая) колец, предварительно поджатых гайкой.

Со стороны неподвижного штока расположена камера манганинового манометра, являющаяся одновременно прижимом штока. Для уменьшения теплообмена между сосудом высокого давления и камерой манганинового манометра часть корпуса камеры выполнена в виде капилляра с внутренним диаметром 1,2 мм и наружным - 12 мм. Камера изготовлена из стали 40 X и термообработана до HRC - 38-42. Вывод концов манганинового манометра из камеры осуществляется через электроввод уплотненный эпоксидной смолой ЭД-5. Канал камеры уплотнен с помощью резинового кольца одетого на корпус электроввода. Для поддержания постоянной температуры манганинового манометра камера имеет кожух, полость которого подсоединяется к жидкостному термостату.

П е ч ь состоит (рис. I) из двух металлических цилиндров, между которыми расположены нагревательные элементы. На внешнем цилиндре приварены цапфы устройства для качания. Конструкция печи позволяет вставлять в нее сосуд высокого давления, фиксируя его в определенном положении.

Качающее устройство представляет кривошипный механизм (рис 2), приводящийся в движение двигателем типа РД-09. Угол поворота при качании (120-170°) обеспечивает необходимое перемешивание.

Вещество помещается в ампулу. В данном случае использовались тонкостенные фторопластовые ампулы объемом около 8 см³. Ампула закрывается фторопластовой пробочкой с двумя кольцевыми канавками и глухим отверстием под металлический стержень. Герметизация достигается обжатием стенки ампулы по канавкам пробки с помощью мягкой проволоки (рис. 1). Металлический стержень в пробке придает ей жесткость.

Среда, передающая давление на ампулу — силиконовое масло (жидкость № 5). Давление в сосуде создается гидравлическим прессом и фиксируется прижимом подвижного штока. Использовался школьный пресс с некоторой переделкой, обеспечивающий необходимое усилие. После создания и фиксации давления в сосуде он помещался в печь с качающимся устройством. По окончании эксперимента давление в сосуде снимается под прессом путем постепенного выворачивания прижимной гайки.

Описанное устройство может быть использовано для работы при давлениях до 10000 бар и температур до 350°C. Изготовление сосуда высокого давления из сталей типа Р-18, ЭИ и др. позволит существенно повысить допустимую рабочую температуру.

Авторы благодарны С.М.Деревцову за помощь при сборке и отладке конструкции.

УДК:538.13,538.27,541.12.034.2

Б.И.Обоин, Н.К.Мороз,Д.С.Миринский,
И.А.Белицкий.

БОМБА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯМР.

В работах (1) и (2) описаны конструкции для проведения исследований ядерного магнитного резонанса при гидростатических давлениях до 10 кбар. Основным недостатком этих устройств является большой наружный диаметр, не позволяющий проводить измерения в стандартных радиоспектрометрах. Изготовление специальных электромагнитов обычно связано с рядом трудностей. Жесткая

Рис.1

Бомба высокого давления.

1.Шток. 2.Фиксирующая гайка. 3.Корпус бомбы. 4.Поршень. 5.Электроввод. 6.Манганиновый манометр. 7.Высокочастотная катушка. 8.Обтраватор. 9.Опорная гайка. 10.Высокочастотный разъём.

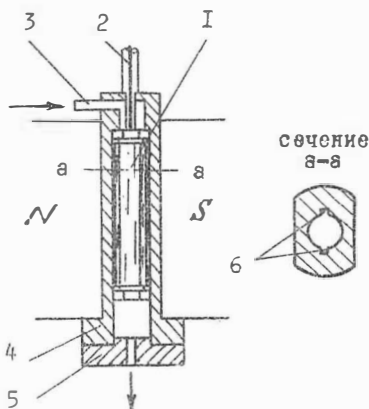
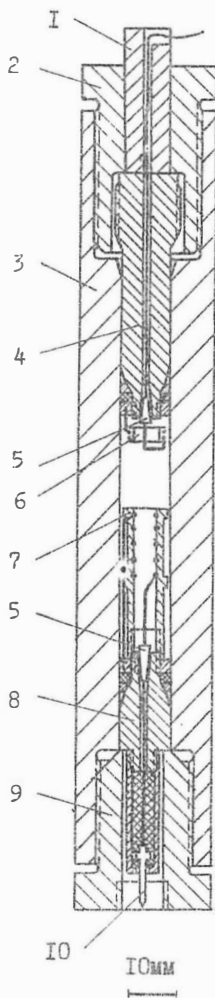


Рис.2

Бомба в пенопластовом дьмаре между полюсами электромагнита.

1.Бомба. 2.Жёсткий неактивный радиоввод. 3.Патрубок для входа газа. 4.Пенопластовый дьмар. 5.Пробка. 6.Канавки для протоочного газа.

связь бомбы с системой создающей давление (мультипликатор, насос и др.) затрудняет изучение угловых зависимостей спектров ЯМР при исследовании монокристаллов.

В настоящей работе описана аппаратура, позволяющая проводить измерения на серийном спектрометре ЯМР типа РЯ-2301 в широком диапазоне температур и давлений. Автономность бомбы высокого давления позволяет изменять положение образца относительно магнитного поля.

Конструкция бомбы показана на рис.1. Давление в рабочей камере создается при комнатной температуре путем приложения усилия гидравлического пресса к поршню с уплотнением описанным в (3). Обтюратор 8, поджимаемый гайкой 9, также имеет аналогичное уплотнение. Поршень и обтюратор имеют по одному электровводу, представляющих собой конуса из бериллиевой бронзы 5 с изоляцией из чертёжной кальки. На поршне крепится манганиновый манометр 6, а на обтюраторе смонтирована высокочастотная катушка 7, в которую помещается исследуемый образец. Вторые концы высокочастотной катушки и манганинового манометра выведены на корпус.

При исследовании протонного резонанса корпус высокочастотной катушки изготавливается из фторопласта, а средой, передающей давление, является сероуглерод. При измерениях на F^{19} корпус катушки изготавливается из органического стекла, а среда для создания давления представляет собой смесь обезвоженных керосина с трансформаторным маслом (4). В последнем случае уплотнения электровводов делаются из эпоксидной смолы ЭД-6, которую заливают в конуса поршня и обтюратора. Это позволяет вывести через отверстие поршня несколько проводов и измерять электросопротивление манганинового манометра четырехконтактным методом, что повышает точность определения давления. Кроме того, появляется возможность ввести термолару в рабочую камеру к образцу.

Внутренний диаметр высокочастотной катушки равен 7 мм, диаметр рабочей камеры - 10 мм, наружный диаметр бомбы - 27 мм. Высота бомбы без штока I при полностью завернутой гайке 2 равна 173 мм. Канал корпуса бомбы, поршень и обтюратор тщательно притираются. Резьба верхней 2 и нижней 9 гаек равны соответственно М 22х1,5 и М 20х1,5. Все детали бомбы изготовлены из облагороженной бронзы Бр-Б2, за исключением штока I, который сделан из стали ХВГ. Бериллиевая бронза термообрабатывалась до твердости

Бомба многократно испытывалась до 9 кбар при комнатной температуре. После создания заданного давления положение поршня 4 фиксируется гайкой 2. Затем бомба извлекается из пресса, освобождается от штока I и помещается в пенопластовый дьюар 4 (рис. 2). Соединение бомбы с измерительной аппаратурой спектрометра осуществляется жестким коаксиальным радиоводом 2 (рис. 2).

Дьюар изготовлен из плотного пенопласта ПС-1. Регулирование температуры осуществляется за счет скорости подачи газообразного и жидкого азота из транспортного дьюара, который, протекая по каналам 6, охлаждает бомбу от + 20 до - 190°C. Выброс газов происходит через отверстие в пробке 5. Нагревание бомбы до +80°C достигается регулированием температуры подогретого воздуха, подаваемого от воздуходувки.

Авторы благодарят Я.И.Шурина за ценные советы и внимание к работе и С.М.Мидко, принимавшего участие в конструировании частей аппаратуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G.B.Benedek, Magnetic resonance at high pressure, Interscience, New York, 1963. 2. Z.Pajak et al., Magnetic resonance and relaxation, Amsterdam, p. 971, 1967.
3. С.М.Стишов и др. ПТЭ, № 6 209, (1966). 4. Е.С.Ицкевич, ПТЭ, № 6, 161, (1966).

УДК: 539.313:539.41:539.893

Г.Ф.Шпак, С.А.Смирнов, Э.Н.Ран

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ РАСЧЕТА СОСТАВНЫХ СОСУДОВ СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В связи с интенсивным развитием экспериментальной минералогии, тектоники и методов синтеза сверхтвердых материалов встала задача упорядочить и систематизировать уже известные методы расчета сосудов СВД в упругой и пластической областях, разрабо -

татъ новые методы (I), а также упростить расчетные зависимости, например, путем поиска и применения конечных выражений, вместо использования громоздкой системы промежуточных уравнений. Так, известный метод расчета сосудов СВД, основанный на применении теоремы о трех давлениях М.Э.Вармана (2,3), при вычислении натягов между кольцами с разными прочностными и упругими свойствами приводит к системе уравнений, решение которой в каждом конкретном случае весьма трудоемко.

Поэтому представлялось целесообразным, во-первых, попытаться найти из подобной системы конечные выражения для натягов Δ_i и, во-вторых, обобщить их на сосуды с n числом колец, работающих в упругой области. Это было достигнуто посредством замены внутреннего давления P_0 в формулах для Δ_i его выражением через допускаемые напряжения $[\sigma]_i$ и применения системы нижних индексов в обозначении величин. В результате были получены уравнения, которые учитывают напряженно-деформированное состояние и условия равнопрочности в n кольцевом сосуде, находящемся под действием внутреннего давления P_0 и натягов Δ_i ; они могут быть использованы для оценок этих величин по максимуму при расчетах сосудов СВД.

На рис. приведена схема цилиндра СВД с обозначениями, удобными для применения упомянутой теоремы (2). В последующих формулах нижние цифровые индексы при величинах относятся к соответствующим кольцам цилиндра, пронумерованным теми же цифрами (за исключением натягов Δ_i , в которых смысл индекса ясен из рис.).

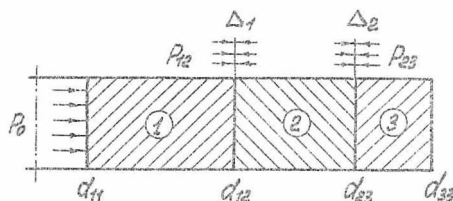


Рис. Схема трехкольцевого цилиндра.

$$E_1 \neq E_2 \neq E_3 \neq E_1, \quad \nu_1 \neq \nu_2 \neq \nu_3 \neq \nu_1, \quad [\sigma]_1 \neq [\sigma]_2 \neq [\sigma]_3 \neq [\sigma]_1,$$

$$K_1 = \frac{d_{11}}{d_{12}}, \quad K_2 = \frac{d_{21}}{d_{23}}, \quad K_3 = \frac{d_{32}}{d_{33}}, \quad d_{12} = d_{21}, \quad d_{23} = d_{32},$$

где E_i, ν_i - соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона, $[\sigma]_i$ - допускаемое напряжение, $K_i < 1$ - отношение диаметров i -го кольца.

$$[\sigma]_1 \geq \frac{2}{1-K_1^2}(P_0 - P_{12}), \quad [\sigma]_2 \geq \frac{2}{1-K_2^2}(P_{12} - P_{23}), \quad [\sigma]_3 \geq \frac{2}{1-K_3^2}(P_{23}) -$$

- условия прочности колец по третьей теории прочности (3), где

P_{12}, P_{23} - контактные напряжения в кольцах.

$$\frac{U}{d} = \frac{1-\nu}{E} \cdot \frac{K^2 P_1 - P_2}{1-K^2} + \frac{1+\nu}{E} \cdot \frac{P_1 - P_2}{1-K^2} \cdot \frac{d_1^2}{d^2}, \quad (d_1 \leq d \leq d_2),$$

$\frac{U}{d}$ - относительное смещение по диаметру d произвольного кольца с внутренним давлением - P_1 по диаметру d_1 и внешним давлением - P_2 по диаметру d_2 .

При использовании приведенных выше соотношений, обозначений и теоремы (2) получаются конечные выражения для P_0 , Δ_1 и Δ_2 в трехкольцевом цилиндре.

Они имеют следующий вид:

$$P_0 \leq \frac{[\sigma]_1}{2}(1-K_1^2) + \frac{[\sigma]_2}{2}(1-K_2^2) + \frac{[\sigma]_3}{2}(1-K_3^2),$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_1}{d_{12}} = \frac{U_{21} - U_{12}}{d_{12}} \leq & - \frac{[\sigma]_1}{E_1} K_1^2 + \frac{[\sigma]_2}{2E_2} (1+K_2^2) + \left(\frac{1-\nu_1}{E_1} + \frac{\nu_2}{E_2} \right) \frac{[\sigma]_2}{2} (1-K_2^2) + \\ & + \left(\frac{1-\nu_1}{E_1} - \frac{1-\nu_2}{E_2} \right) \frac{[\sigma]_3}{2} (1-K_3^2), \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta_2}{d_{23}} = \frac{U_{32} - U_{23}}{d_{23}} \leq - \frac{[\sigma]_2}{E_2} K_2^2 + \frac{[\sigma]_3}{2E_3} (1+K_3^2) + \left(\frac{1-\nu_2}{E_2} + \frac{\nu_3}{E_3} \right) \frac{[\sigma]_3}{2} (1-K_3^2),$$

$\frac{\Delta_1}{a_{12}}$ и $\frac{\Delta_2}{a_{23}}$ - относительные натяги в кольцах.

Аналогичные формулы получаются для 4-х, 5-ти кольцевого и более сложного сосуда, причем с увеличением числа колец возрастает количество Δ_i , но всегда, как это можно видеть, число натягов на единицу меньше общего количества колец.

Если теперь заменить цифровые обозначения нижних индексов на буквенные и сопоставить соответствующие уравнения для 3-х, 4-х, 5-ти и более кольцевых цилиндров, то можно получить общие формулы для внутреннего давления и натягов в n кольцевом сосудах, которые имеют следующий вид:

$$P_0 \leq \sum_{l=1}^n \frac{[G]_l}{2} (1 - K_l^2),$$

$$\frac{\Delta_i}{d_{ij}} = \frac{U_{ji} - U_{ij}}{d_{ij}} \leq -\frac{[G]_i}{E_i} K_i^2 + \frac{[G]_j}{2 E_j} (1 + K_j^2) + \left(\frac{1 - \nu_i}{E_i} + \frac{\nu_j}{E_j} \right) \frac{[G]_j}{2} (1 - K_j^2) +$$

$$+ \left(\frac{1 - \nu_i}{E_i} - \frac{1 - \nu_j}{E_j} \right) \sum_{m=\theta}^n \frac{[G]_m}{2} (1 - K_m^2), \quad j = i+1 \quad (i=1, \dots, n-1)$$

$\theta = j+1$ при всех $j \leq n-1$; при $j=n$ $\sum (\dots) = 0$

В приведенных формулах нижний индекс l получает значения от 1 до n , а индекс i - значения от 1 до $n-1$, где n - общее число колец в сосуде СВД.

В качестве примера из общих уравнений для n кольцевого цилиндра можно получить выше приведенные уравнения для P_0, Δ_1 и Δ_2 в трехкольцевом цилиндре, положив $n = 3$; $i=1, 2$; $\theta=3$ и учитывая, что при $j=3$ члены

$$\left(\frac{1 - \nu_i}{E_i} - \frac{1 - \nu_j}{E_j} \right) \sum_{m=\theta}^n \frac{[G]_m}{2} (1 - K_m^2)$$

равны нулю согласно условных требований при уравнениях. Из общих уравнений аналогично получаются выражения для внутреннего давления и натягов в 4-х, 5-ти, 6-ти кольцевых и более сложных сосудах, для этого достаточно положить n равным соответственно четырем, пяти, шести и т.д.

В Ы В О Д Ы

1. Получены конечные выражения для внутреннего давления и натягов в многокольцевом сосуде СВД, которые могут быть использованы в расчетах при оценках этих величин по максимуму.

2. Основные уравнения для P_0 и Δi представлены в компактной индексной форме применительно к n кольцевому сосуду, из них могут быть выведены соответствующие уравнения для трех, четырех, 5-ти кольцевого и более сложных сосудов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Ильшин, П.М.Огибалов. Упруго-пластические деформации полых цилиндров, М., изд. МГУ, (1960). 2. М.Э.Берман. Расчет тонкостенных и толстостенных сосудов, М., 1938. 3. Э.Б.Канторович. Основы расчета химических машин и аппаратов, М., Машгиз, (1960).

УДК: 539.313:539.41:539.893

Г.Ф.Шпак, Э.Н.Ран

ОБ УРАВНЕНИЯХ, УЧИТЫВАЮЩИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ НАТЯГОВ В СОСТАВНЫХ СОСУДАХ

Как известно, при сборке составного сосуда СВД образующие его кольца вставляются одно в другое с некоторыми натягами Δi , благодаря этому достигается более равномерное распределение напряжений в стенке сосуда и одновременно существенно повышается внутреннее давление P_0 по сравнению с однослойным цилиндром таких же размеров (1).

Если число колец в сосуде превышает два — $n \geq 3$, то появля-

ется возможность по усмотрению варьировать последовательность сборки сосуда. Именно, можно начать с меньшего внутреннего кольца, вставив его в предварительно нагретое второе кольцо, затем оба поместить в нагретое третье и т.д. Очевидно, в данном случае натяги Δi будут образованы изнутри сосуда во вне – в прямой последовательности. Наоборот, можно начать с самого большого внешнего кольца, поместив в него, например, предварительно охлажденное предпоследнее кольцо, затем вставить охлажденное следующее и т.д. В этом случае натяги будут образованы извне во внутрь сосуда – в обратной последовательности. Возможны и другие варианты сборки, в том числе смешанные.

В связи с этим представляло интерес установить насколько изложенные факты учитываются в применяемых расчетных формулах. В основу метода исследования была положена теорема о трех давлениях и известный (2) принцип наложения, используемый при малых деформациях; применительно к составному цилиндру он состоит в отдельном рассмотрении компонент напряженного состояния, вызванных внутренним давлением P_0 и каждым из Δi . Полученные результаты доложены (3), они используются ниже при выводе предельных зависимостей для расчета трехслойных сосудов СВД. Последние выбраны по следующим соображениям: во-первых, эти сосуды являются простейшими среди прочих, в которых проявляются последовательности образования натягов, во-вторых, обобщение данных зависимостей на n – кольцевые цилиндры посредством варьирования нижних индексов в обозначении величин (4) не представляется возможным и, следовательно, для каждого конкретного составного сосуда с числом колец равным четырем, пяти и т.д. должны быть найдены свои формулы по тому же методу.

I. Прямая последовательность в образовании натягов.

На рис. I дана схема цилиндра СВД с обозначениями удобными для применения названного метода исследования: рис. Ia иллюстрирует контактные напряжения результирующего деформированного состояния, рис. Ib – контактные напряжения в цилиндре, вызванные внутренним давлением, рис. Iv и Ig – последовательность образования натягов Δ_1 и Δ_2 и вызванные ими напряжения.

Для получения предельных зависимостей используются следующие основные соотношения и обозначения, найденные по упомянутому методу. При этом используются также обозначения работы (4).

$$P_{12} = P_{012} + P_{H1} + \nabla_1 P_{H2}, \quad P_{12} \leq \frac{[G]_2}{2}(1-K_2^2) + \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2),$$

$$P_{23} = P_{023} + P_{H2}, \quad P_{23} \leq \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2),$$

$$Q = \frac{1}{E_1} \left(\frac{1+K_1^2}{1-K_1^2} \nu_1 \right) + \frac{1}{E_2} \left(\frac{1+K_2^2}{1-K_2^2} \nu_2 \right), \quad f = \frac{1}{E_1} \cdot \frac{2K_1^2}{1-K_1^2},$$

$$\theta = \frac{1}{E_2} \left(\frac{1+K_2^2}{1-K_2^2} \nu_2 \right) + \frac{1}{E_3} \left(\frac{1+K_3^2}{1-K_3^2} \nu_3 \right), \quad c = \frac{1}{E_2} \cdot \frac{2K_2^2}{1-K_2^2},$$

$$\nabla_1 P_{H2} = \frac{c}{QK_2^2} P_{H2}, \quad P_{012} = \frac{bf}{a\theta - \frac{c^2}{K_2^2}} P_0, \quad P_{023} = \frac{cf}{a\theta - \frac{c^2}{K_2^2}} P_0,$$

$$\frac{\Delta_1}{d_{12}} = Q P_{H1}, \quad \frac{\Delta_2}{d_{23}} = \frac{1}{a} \left(a\theta - \frac{c^2}{K_2^2} \right) P_{H2}.$$

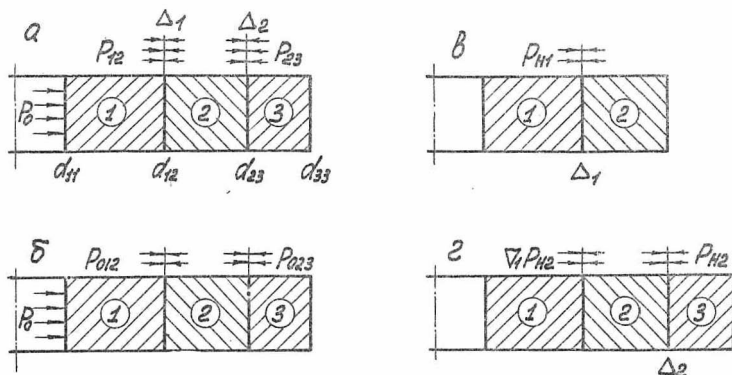


Рис. I. Схема трехкольцевого цилиндра с прямой последовательностью в создании натягов.

P_0 - внутреннее давление,
 Δ_1 - натяг между кольцами I и 2,
 Δ_2 - натяг между кольцами 2 и 3.

$$P_0 \leq \frac{[G]_1}{2}(1-K_1^2) + \frac{[G]_2}{2}(1-K_2^2) + \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2),$$

$$\frac{\Delta_1}{d_{12}} \leq -\frac{[G]_1}{E_1} K_1^2 + \frac{[G]_2}{2E_2}(1+K_2^2) + \left(\frac{1-\nu_1}{E_1} + \frac{\nu_2}{E_2}\right) \frac{[G]_2}{2}(1-K_2^2) +$$

$$+ \left(\frac{1-\nu_1}{E_1} - \frac{1-\nu_2}{E_2}\right) \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2),$$

$$\frac{\Delta_2}{d_{23}} \leq \beta \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2) - \frac{C}{Q} \left\{ \frac{[G]_1}{E_1} K_1^2 + \frac{[G]_2}{E_1} K_1^2 \frac{1-K_2^2}{1-K_1^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{[G]_3}{E_1} K_1^2 \frac{1-K_3^2}{1-K_1^2} + \frac{[G]_3}{E_2} \frac{1-K_3^2}{1-K_2^2} \right\}.$$

2. Обратная последовательность в образовании катыгов.

На рис.2 показана схема контактных напряжений от натягов Δ_1 и Δ_2 , схемы результирующего состояния и контактных напряжений от P_0 соответствуют рис. 1а,б.

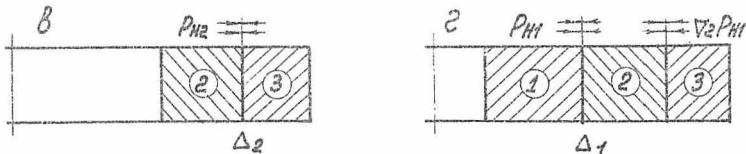


Рис.2. Схема контактных напряжений от натягов, созданных в обретной последовательности.

δ - первая посадка колец,
 2 - вторая посадка колец.

Основные соотношения для данной последовательности имеют вид

$$\begin{aligned}
 P_{12} &= P_{012} + P_{H1}, & P_{12} &\leq \frac{[G]_2}{2}(1-K_2^2) + \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2), \\
 P_{23} &= P_{023} + V_2 P_{H1} + P_{H2}, & P_{23} &\leq \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2), \\
 V_2 P_{H1} &= \frac{C}{\beta} P_{H1}, & P_{012} &= \frac{\beta f}{\alpha\beta - \frac{C^2}{K_2^2}} P_0, & P_{023} &= \frac{Cf}{\alpha\beta - \frac{C^2}{K_2^2}} P_0, \\
 \frac{\Delta_1}{d_{12}} &= \frac{1}{\beta} \left(\alpha\beta - \frac{C^2}{K_2^2} \right) P_{H1}, & \frac{\Delta_2}{d_{23}} &= \beta P_{H2}.
 \end{aligned}$$

Предельные зависимости.

$$\begin{aligned}
 P_0 &\leq \frac{[G]_1}{2}(1-K_1^2) + \frac{[G]_2}{2}(1-K_2^2) + \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2), \\
 \frac{\Delta_1}{d_{12}} &\leq -f \frac{[G]_1}{2}(1-K_1^2) + \left\{ \frac{1}{\beta} \left(\alpha\beta - \frac{C^2}{K_2^2} \right) - f \right\} \left\{ \frac{[G]_2}{2}(1-K_2^2) + \frac{[G]_3}{2}(1-K_3^2) \right\}, \\
 \frac{\Delta_2}{d_{23}} &\leq -\frac{[G]_2}{E_2} K_2^2 + \frac{[G]_3}{2E_3} (1+K_3^2) + \left(\frac{1-V_2}{E_2} + \frac{V_3}{E_3} \right) \frac{[G]_3}{2} (1-K_3^2).
 \end{aligned}$$

3. Симметричный способ образования натягов.

Этот способ иллюстрируется рис.3, и в отличие от двух предшествующих характеризуется симметричным распределением контактных напряжений от Δ_1 и Δ_2 .

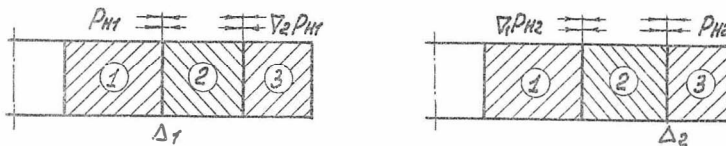


Рис. 3. Схема контактных напряжений от натягов в цилиндре при симметричной посадке колец.

Основные соотношения для данной последовательности имеют вид

$$P_{12} = P_{012} + P_{H1} + \sqrt{2}P_{H2}, \quad P_{12} \leq \frac{[G]_2}{2}(1 - K_2^2) + \frac{[G]_3}{2}(1 - K_3^2),$$

$$P_{23} = P_{023} + \sqrt{2}P_{H1} + P_{H2}, \quad P_{23} \leq \frac{[G]_3}{2}(1 - K_3^2);$$

а предельные зависимости совпадают с найденными в работе (4) и потому здесь не приводятся. Натяги по симметричному способу можно получить к примеру, таким образом; первое кольцо подвергнуть охлаждению, третье – нагреванию, затем оба одновременно состыковать со вторым кольцом. Своим названием данный способ обязан также симметричному виду уравнений для P_{12} и P_{23} . Напротив, уравнения для P_{12} и P_{23} двух предшествующих пунктов имеют несимметричный вид, поэтому прямая и обратная последовательности относятся к несимметричным способам образования натягов.

Числовой пример.

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 0,25, \quad E_1 = 3E_2 = 4E_3,$$

$$[G]_1 = 1,2[G]_2 = 1,4[G]_3, \quad K_1 = K_2 = K_3 = 0,5;$$

– прямая последовательность образования натягов

$$P_0 \leq 0,955 [\sigma]_1; \quad \frac{\Delta_1}{d_{12}} \leq 1,38 \frac{[\sigma]_1}{E_1}; \quad \frac{\Delta_2}{d_{23}} \leq 2,31 \frac{[\sigma]_1}{E_1};$$

- обратная последовательность образования натягов

$$P_0 \leq 0,955 [\sigma]_1; \quad \frac{\Delta_1}{d_{12}} \leq 1,38 \frac{[\sigma]_1}{E_1}; \quad \frac{\Delta_2}{d_{23}} \leq 2,03 \frac{[\sigma]_1}{E_1}.$$

- симметричный способ образования натягов

$$P_0 \leq 0,955 [\sigma]_1; \quad \frac{\Delta_1}{d_{12}} \leq 2,75 \frac{[\sigma]_1}{E_1}; \quad \frac{\Delta_2}{d_{23}} \leq 2,03 \frac{[\sigma]_1}{E_1};$$

Таким образом, несимметричные способы в общем характеризуются большей величиной натягов, чем симметричный для одного и того же составного сосуда.

В ы в о д н ы

1. Установлены уравнения для натягов, образованных в прямой и обратной последовательностях, они могут быть использованы при расчетах трехслойных цилиндров СВД.

2. Разработан метод расчета, учитывающий последовательности образования Δ_i , встречающиеся в практике создания сосудов, и позволяющий получить необходимые формулы для трех, четырех, пяти-кольцевых и более сложных цилиндров.

3. Обычно используемый метод расчета, основанный на применении теоремы о трех давлениях к результирующему деформированному состоянию в сосуде, по существу отвечает лишь симметричному способу образования натягов.

Л и т е р а т у р а

1. Д.С.Циклис. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях., М., изд. "Химия", (1965).
2. Л.И.Седов. Механика сплошной среды, т. I, М., "Наука", (1970).
3. Н.И.Хитаров. Геохимия. в печати (1970).
4. Г.Ф.Шпак, С.А.Смирнов, Э.Н.Ран. Настоящий сборник.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОРИЕНТИРОВКИ ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛОВ

До настоящего времени широко используются два основных метода ориентировки кристаллов – ориентировка при помощи универсального столика Федорова и рентгеновский метод. Первый из них требует обязательного изготовления тонкого ориентированного шлифа и, естественно, прозрачности в видимой области света, а второй, применяемый, чаще, требует хорошей подготовки отражающей поверхности кристалла или, в другой модификации, изготовления тонкой ориентированной пластины.

При выращивании некоторых искусственных оптически одноосных минералов часто возникают два обстоятельства, затрудняющих ориентировку – нежелательность преждевременного разрезания полученных монокристаллов и невозможность получения лауэграмм от поверхности, получившей сильный неустраняемый наклеп в результате полировки.

В предлагаемой работе рассматривается простой и быстрый метод ориентировки одноосных непоглощающих кристаллов с известными показателями преломления n_o и n_e , не требующий вырезания тонких пластин из монокристалла и не предъявляющий высоких требований к его обработке. Ниже следует описание метода.

Ориентируемый монокристалл (обычно "була") ограняется двумя параллельными гранями с минимально возможными потерями материала. Через получившуюся толстую плоскопараллельную пластину пропускается тонкий луч света, который благодаря двойному лучепреломлению распадается, в общем случае, на обыкновенный и необыкновенный лучи. Луч направляется на входную грань пластины таким образом, чтобы плоскость его падения содержала в себе плоскость, в которой лежат обыкновенный и необыкновенный лучи. Найдя заранее связь между направлением оптической оси, индикатриссой, углом падения луча и расстоянием между обыкновенным и необыкновенным лучами после их выхода из пластины, можно, дважды изменив угол падения, вычислить направление оптической оси.

Рассмотрим теорию метода. Пусть дан одноосный, например,

оптически отрицательный кристалл. И пусть заданы значения n_o и n_e . Примем скорость обыкновенного луча за единицу, а максимальную скорость необыкновенного луча выразим в долях скорости обыкновенного луча

$$v_{\text{max}} = \beta = \frac{n_o}{n_e}$$

В таких обозначениях уравнение эллипса лучевых скоростей необыкновенного луча, при горизонтальном расположении оптической оси кристалла примет вид

$$x^2 + \frac{z^2}{\beta^2} = 1 \quad (1)$$

Повернем ось X на угол φ против часовой стрелки:

$$\begin{aligned} x &= x' \cos \varphi - z' \sin \varphi \\ z &= x' \sin \varphi + z' \cos \varphi \end{aligned}$$

В новых координатах уравнение эллипса запишется следующим образом

$$\begin{aligned} (x')^2 \left(\cos^2 \varphi + \frac{\sin^2 \varphi}{\beta^2} \right) + (z')^2 \left(\sin^2 \varphi + \frac{\cos^2 \varphi}{\beta^2} \right) + \\ + 2x'z' \cos \varphi \sin \varphi \left(\frac{1}{\beta^2} - 1 \right) = 1 \end{aligned}$$

Пусть новая ось x' лежит в плоскости входной грани исследуемого монокристалла. Заменяя x' и z' на x и z переопишем уравнение эллипса еще раз

$$\begin{aligned} x^2 \left(\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{\beta^2} \right) + z^2 \left(\sin^2 \theta + \frac{\cos^2 \theta}{\beta^2} \right) + \\ + 2xz \sin \theta \cos \theta \left(\frac{1}{\beta^2} - 1 \right) = 1 \quad (2) \end{aligned}$$

где θ - угол между осью X и оптической осью кристалла (отсчитанный по часовой стрелке).

Введя обозначения

$$\begin{aligned} \alpha &= \cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{\beta^2} \\ \beta &= \sin^2 \theta + \frac{\cos^2 \theta}{\beta^2} \\ \gamma &= \sin \theta \cos \theta \left(\frac{1}{\beta^2} - 1 \right), \end{aligned}$$

запишем (2) короче

$$\alpha x^2 + \beta z^2 + 2\gamma xz = 1 \quad (3)$$

Направим на верхнюю входную грань монокристаллической пластины луч света, как это было указано раньше. Если кристалл не поглощает, то можно найти направления обыкновенного и необыкновенного лучей в пластине из построения Гюгенса (рис.).

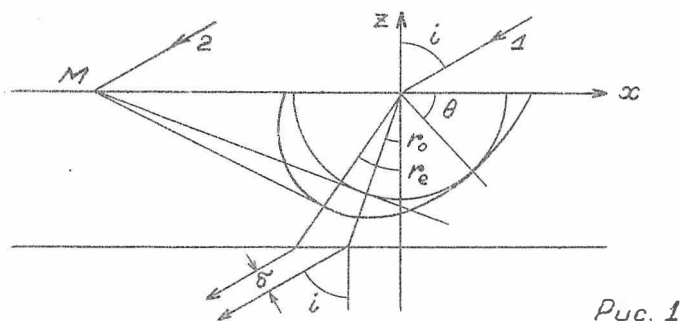


Рис. Построение Гюгенса для обыкновенного и необыкновенного лучей.

Для этого, задавшись углом падения i , найдем направление обыкновенного луча в пластине кристалла. На основании закона преломления имеем

$$\tau_o = \arcsin\left(\frac{\sin i}{n_o}\right) \quad (4)$$

Пусть за некоторое время обыкновенный луч прошел в кристалле путь равный единице. Тогда за это же время луч 2 из построения Гюгенса только коснется грани пластины в точке М, расположенной на оси x . Касательная к единичной волновой окружности, проходящая через точку М задает положение фронта обыкновенной волны в кристалле. Нетрудно заметить, что положение точки М находится из соотношения

$$\frac{1}{M} = -\sin \tau_o$$

откуда

$$M = \frac{-1}{\sin(\arcsin(\frac{\sin i}{n_0}))} = \frac{n_0}{\sin i} \quad (5)$$

Далее, для построения Гюйгенса, необходимо найти касательную к эллипсу (3), описывающему положение волнового фронта необыкновенной волны в момент времени, когда обыкновенный луч прошел единицу длины. Уравнение касательной к эллипсу находим на основании известной формулы

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x}(X-x) + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial z}(Z-z) = 0,$$

использование которой дает выражение

$$x\alpha(X-x) + z\beta(Z-z) + z\gamma(X-x) + x\gamma(Z-z) = 0$$

или

$$X\alpha x + Z\beta x + X\gamma z + Z\gamma x = 1 \quad (6)$$

Найдем касательную, проходящую через точку М. Подставим для этой координаты точки М в уравнение касательной (6) и получим

$$M\alpha x_k + M\gamma z_k = 1,$$

откуда

$$x_k = \frac{1 - M\gamma z_k}{M\alpha} \quad (7)$$

$$z_k = \frac{1 - M\alpha x_k}{M\gamma} \quad (8)$$

Из уравнений (7) или (8) можно найти только одну координату точки касания новой касательной. Вторую координату можно получить, решая совместно (7) и (3). После необходимых преобразований получаем

$$z_k = - \sqrt{\frac{1 - \frac{1}{M^2\alpha}}{\beta - \frac{\gamma^2}{\alpha}}}, \quad (9)$$

где перед корнем сохранен знак минус, так как вторая касательная, проходящая над поверхностью пластины, лишена физического

смысла.

Зная обе координаты точки касания прямой, проходящей через точку M , находим направление необыкновенного луча, вышедшего из начала координат. Прямая, проходящая через начало координат и точку с координатами (x_k, z_k) , задает это направление.

Сейчас легко найти расстояние между обыкновенным и необыкновенным лучами после выхода из толстой пластины. Согласно построению на рисунке легко заметить соотношение

$$\frac{x_k}{z_k} = \operatorname{tg} \tau_e \quad \tau_e = \arctg\left(\frac{x_k}{z_k}\right)$$

на основе которого, а также выражения (4) можно написать два равенства

$$\frac{\ell_o}{h} = \operatorname{tg} \tau_o \quad \text{и} \quad \frac{\ell_e}{h} = \operatorname{tg} \tau_e \quad (10)$$

где h - толщина плоскопараллельной пластины, ℓ_o - расстояние между осью z и точкой выхода обыкновенного луча, ℓ_e - расстояние между осью z и точкой выхода необыкновенного луча.

Из последних двух равенств можно найти расстояние между лучами после их выхода из пластины, если учесть, что угол выхода обоих лучей равен углу падения

$$\delta = (\ell_e - \ell_o) \cos i, \quad (11)$$

где

$$\ell_e = h \frac{x_k}{z_k}$$

$$\ell_o = h \operatorname{tg}\left(\arcsin\left(\frac{\sin i}{n_o}\right)\right)$$

Легко заметить, что поскольку эллипс является двухпараметрической кривой, то при одном и том же значении n_o одному и тому же фронту необыкновенной волны в пластинке могут соответствовать два разных значения угла наклона оптической оси θ . Следовательно, на основании одного измерения δ нельзя определить однозначно θ . Поэтому необходимо производить два независимых замера δ при двух различных углах падения света i и решать систему из двух уравнений (11).

Непосредственное вычисление угла θ из (11), (10), (9), (7), (5) и (3) приводит к необходимости решать систему трансцендентных уравнений, содержащих иррациональные выражения. Обойти эту

трудность можно, прибегнув к численным методам или номографическому решению задачи.

В практической работе предпочтительнее второй способ. Нами вычислены на ЭГМ "МИР" величины расстояний δ между лучами в зависимости от искомого угла θ и угла падения i для некоторых одноосных кристаллов. Анализ графиков, построенных в крупном масштабе показывает, что, например, при $(n_o - n_e)$ порядка 0,2, n_o около 3-х и тонкие пластины в 1 см для экспрессной ориентировки монокристалла с точностью в пять дуговых градусов достаточно изменения величины δ любым микроскопом с длиннофокусным объективом (х3, 7-х5,5) или микроскопом типа МБС. Ориентировка монокристалла с точностью одного градуса и более потребовала разработки специальной измерительной установки, конструкция которой после отладки будет опубликована отдельно.

В заключение хотелось бы выразить благодарность А.Х.Тимченко за проверку основных формул и В.М.Грике за полезное обсуждение работы.

СУЛЬФИДЫ и СУЛЬФОСОЛИ

<u>А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, В.С.Павлюченко, А.Б.Птицын</u>	
Новая синтетическая висмутовая сульфосоли меди $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$	3
<u>Ж.Н.Федорова, В.С.Павлюченко</u>	
Новые данные по исследованию системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$	9
<u>А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, В.И.Семенов</u>	
Термографическое исследование айкинита	20
<u>Н.А.Ильяшева</u>	
Исследование диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$..	24
<u>А.А.Годовиков, С.Н.Ненашева</u>	
Система $\text{AgBiS}_2 - \text{PbS}$ при температуре выше 300°C	35
<u>С.Н.Ненашева, А.А.Годовиков</u>	
Субсолидная часть системы $\text{AgSbS}_2-\text{PbS}$	39
<u>С.Н.Ненашева</u>	
Дополнительные данные по высокотемпературной части системы $\text{AgSbS}_2-\text{PbS}$	46
<u>А.Б.Птицын, А.А.Годовиков</u>	
Гидротермальный синтез висмутовых сульфосолей меди в кислых растворах и в окислительной обстановке	52
<u>В.А.Киркинский, В.Г.Якушев</u>	
Зависимость температуры размягчения стекла трисульфида мышьяка от давления	60
<u>В.Г.Якушев, В.А.Киркинский</u>	
Область устойчивости и некоторые свойства фазы высокого давления Bi_2Se_3	63

Д.В.Калинин, Е.Д.Грацианова, Н.Д.Денискина

Об устойчивости фтор-амфиболов-рибисит-арфведсонитового ряда
в гидротермальных условиях 71

Д.В.Калинин, В.В.Сердобинцева

Кинетическая характеристика реакций синтеза талька и форстерита
в гидротермальных условиях 76

Д.В.Калинин, Ю.В.Шурупов

Влияние давления на скорость реакций гидротермального синтеза
андрадита в системе $3\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-3SiO}_2$ в 5% растворе
NaCl 79

Д.В.Калинин, Г.Ю.Шведенков

Влияние избытка CaCO_3 на скорость гидротермальной реакции
синтеза андрадита в системе $n\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - 5%
растворе NaCl 83

Н.Д.Денискина, Д.В.Калинин

О генезисе амфиболовых асбестов в свете экспериментальных дан-
ных 86

В.Д.Калинин, Г.Г.Дюхова, Н.Д.Денискина

Кинетика реакций гидротермального синтеза амфиболовых асбестов 90

Р А З Н Ы Е В О П Р О С Ы

Г.Р.Колонин, А.Б.Птицын

$Eh\text{-}pH$ - условия образования висмутовых сульфосоели меди (рас-
четные данные) 95

Г.Р.Колонин, А.Б.Птицын

Термодинамическое рассмотрение равновесия сульфид-раствор на
примере висмутовых сульфосоели меди 100

Г.Р.Колонин

Хлоридные комплексы рудообразующих металлов при повышенных
температурах (расчетные данные) 105

Г.Р.Колонин, Т.П.Аксенова

Некоторые результаты спектрофотометрического исследования хлоридных растворов Cu , Fe , Pb и Bi при повышенных температурах I17

Г.Р.Колонин, Г.П.Широнослова, Ю.В.Лаптев, В.П.Солнцев

Новые данные о спектрах поглощения сульфидных молибден и вольфрам-содержащих растворов I24

В.И.Богданова

Химический анализ синтезированных висмутовых сульфосолей свинца и меди I31

В.И.Богданова, О.Г.Селезнева

Выделение суммы ниобия и тантала и определение ниобия методом распределительной хроматографии на бумаге I35

И.А.Федорова, М.Г.Сербуленко

К вопросу о механизме изменения проводимости порошков галениита при прессовании I42

Г.Н.Кузнецов

Интерполяционная формула для уравнения состояния твердого тела при высоких давлениях I48

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

А.А.Годовиков, И.Ю.Малиновский, С.А.Смирнов, Э.Н.Ран, Л.И.Кучер
М.С.Паньков, В.Д.Хамбиков, А.М.Дорошев

Установка высокого давления усилием 500 тонн (УВД-500) 151

А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский, А.А.Годовиков

Высокотемпературная установка с регулируемым парциальным давлением кислорода 156

А.П.Ряпосов, С.А.Смирнов

Конструкция цилиндра пресса усилием 500 тонн 162

В.Н.Алямовский, В.А.Киркинский

Установка для рентгеновского анализа при давлениях до 200 кбар 165

А.П.Ряпосов, В.А.Киркинский

<u>А.П.Ряпосов, В.А.Киркинский</u>	
Регистрация калибровочных точек в камерах высокого давления методом записи производной изменения сопротивления датчика...	171
<u>Г.Р.Колонин, Г.П.Широносова</u>	
Об устойчивости флуоресценции из фторопласта-4 в гидротермальных условиях	174
<u>О.И.Снегирев, И.А.Белицкий</u>	
Использование простого электронного интегратора для работы с дифференциальным микрокалориметром	178
<u>Я.И.Шурин, И.А.Белицкий</u>	
Качающийся сосуд высокого давления на 10000 бар	184
<u>Б.И.Обмоин, Н.К.Мороз, Д.С.Миринский, И.А.Белицкий</u>	
Бомба высокого давления для исследования ЯМР.....	188
<u>Г.Ф.Шпак, С.А.Смирнов, Э.Н.Ран</u>	
Предельные зависимости для расчета составных сосудов сверх-высокого давления	191
<u>Г.Ф.Шпак, Э.Н.Ран</u>	
Об уравнениях, учитывающих последовательность образования натягов в составных сосудах	195
<u>М.Г.Сербуленко</u>	
Оптический метод ориентировки одноосных кристаллов -.....	202

CONTENTS

SULPHIDES AND SULPHOSALTS

A.A. Godovikov, Zh. N. Fedorova, V.S. Pavljuchenko, A.B. Ptitzin. New syntetic bismuth sylphosalt of copper - Cu^{+1} $\text{Cu}_2^{2+} \text{Bi}_3 \text{S}_7$	3
Zh. N. Fedorova, V.S. Pavljuchenko New data on the system $\text{Cu}_2 \text{S} - \text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$	9
A.A. Godovikov, Zh. N. Fedorova, V.I. Semenov Thermogra- phical study of aikinite	20
N.A. Iljasheva $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ system	24
A.A. Godovikov, S.N. Nenasheva Ag BiS_2 - PbS system at the temperature above 300°C	35
S.N. Nenasheva, A.A. Godovikov Subsolidus part of the system $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$	39
S.N. Nenasheva Futher data on the high temperature part of the system $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$	46
A.B. Ptitzin, A.A. Godovikov Hydrothermal synthesis of bismuth sulphosalts of copper in acid solutions and oxi- dative medium	52
V.A. Kirkinsky, V.G. Jakushev Influence of pressure on the softening temperature for As_2S_3 glass	60
V.G. Jakushev, V.A. Kirkinsky Stability region and some properties of high pressure phase of Bi_2Se_3	63

SILICATES

D.V. Kalinin, E.D Gratzianova, N.D. Deniskina. On sta- bility of the fluorine-amphiboles riebeckite - arfvedsonite under hydrothermal conditions	71
--	----

D.V. Kalinin, V.V. Serdobintzeva Kinetic character of reactions of talk and forsterite synthesis under hydrothermal conditions	76
D.V. Kalinin, Ju.V. Shurupov. Effect of pressure on rate reactions of hydrothermal synthesis of andradite in the sustem $3\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ with the 5% NaCl solution	79
D.V. Kalinin, G. Ju. Shvedenkov Effect of CaCO_3 abundance on the rate of hydrothermal reaction of the andradite synthesis in the $n\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ system with 5% NaCl solution	83
N.D. Deniskina, D.V. Kalinin On genesis of amphibole asbestos in the aspect of the experimental data . . .	86
D.V. Kalinin, G.G. Lohova, N.D. Deniskina Kinetics of the hydrothermal synthesis of amphibole asbestos . . .	90
VARIA	
G.R. Kolonin, A.B. Ptitzin Eh - pH conditions of formation of bismuth sulphosalts of copper (calculated data)	95
G.R. Kolonin, A.B. Ptitzin Thermodynamic consideration of "sulphide - solution" equilibrium on the example of bismuth sulphosalts of copper.	100
G.R. Kolonin . Chloride complexes of ore-forming metals at elevated temperatures (Calculated data)	
G.R. Kolonin, T.P. Aksenova. Some results of Spectrophotometric study of Cu -, Fe-, Pb-, - and Bi - chloride solutions at elevated temperatures.	105
G.R. Kolonin, G.P. Shironosova, Ju. V. Laptev, V.P. Solnzev. New data on the absorption spectra of molybdenum - and tungsten - bearing sulphide Solutions. . . .	117
V.J. Bogdanova Chemical analysis of synthetic bismuth Sulphosalts of lead and copper	124

V.I. Bogdanova, O.G. Selesneva. Separation of niobium and tantalum Sum and determination of niobium by the method of distributstive chromatography on a paper	135
J.A. Fedorova, M.G. Serbulenko On the mechanisme of change of galena powder conductivity at pressing	142
G.N. Kuznetsov Interpolation formula for state equation of solids at high pressures	148

METHODICAL STUDIES

A.A. Godovokov, J. JU Malinovsky, S.A. Smirnov. E.N. Ran, L.I. Kutsher, M.S. Pan'kov, B.D. Chambikov, A.M. Doroshev. High pressure apparatus with the 500 tons effort (UVD-500)	151
A.M. Doroshev, J. JU. Malinovsky, A.A. Godovikov. High temperathure apparatus with control oxygen partial pressure	156
A.P. Rjaposov, S.A. Smirnov Construction of press cylinder with the 500 tons effort.	162
V.N. Aljamovsky, V.A. Kirkinsky High pressure -ray analysis apparatus np to 200 kbar	165
A.P. Rjaposov, V.A. Kirkinsky Registration of calibration points in high pressure chambers by the method of the recording of derivative of pickup resistanse change	171
G.R. Kolonin, G.P. Shironodova On stability of the teflon -4 jacket under hydrothermal conditions	174
O.I. Snegirev, I.A. Belitzku Use of simple electrinic integrator for the work with differential micro- calorimeter	178
Ja.I. Shurin, I.A. Belitzky Oscillating high pressure vessel np to 10 kbar	184
B.I. Obmoin, N.K. Moroz, D.S. Mirinski. I.A. Belitzku High pressure bombe tor NMR- investigations	188

G.F. Shpak, S.A. Smirnov, E.N. Ran. Limiting relations for design compositional super high pressure vessels	194
G.F. Shpak, E.N. Ran On equations, taking account of the sequence of tension formation in compositional vessels	195
M.G. Serbulenko Optical method of orientation of one-axis crystals.	202

Технический редактор *Л. А. Панина*

Подписано к печати 15 . XII . 1970 г. МН 01170
Бумага 60×84/16. Печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 12,9.
Тираж 50 0. Заказ 54. Цена 90 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.

