

### Анионный твердый раствор ютенбогаардит-петцит

Я. И. Корепанов, Е. Г. Осадчий  
 Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка  
 euo@iem.ac.ru, факс.: (49652) 49687, тел.: (49652) 44425

*Ключевые слова:* ЭДС-метод, халькогениды золота и серебра, параметр решетки.

**Ссылка:** Корепанов, Я. И., Е. Г. Осадчий (2011), Анионный твердый раствор ютенбогаардит-петцит, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6041, doi:10.2205/2011NZ000171.

В системах Ag-Au-Халькогенид, где X=S, Se, Te [Osadchii, Rappo, 2004], [Osadchii, Eshmaeva, 2007] существуют три изотипных соединения  $Ag_3AuX_2$ , известные как минералы ютенбогаардит ( $Ag_3AuS_2$ ), фишессерит ( $Ag_3AuSe_2$ ) и петцит ( $Ag_3AuTe_2$ ). Минералы и их синтетические аналоги имеют кубическую структуру. Минералы проявляют ограниченную смесимость, а их синтетические аналоги могут образовывать непрерывные ряды твердых растворов.

Для изучения их на предмет непрерывности и определения зависимости параметр - состав были синтезированы шесть образцов  $Ag_3Au(Te_xS_{1-x})_2$  с шагом 0.2x. Синтез твердых растворов осуществлялся сухим методом в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла из предварительно синтезированных конечных членов. В экспериментах по синтезу использовались золотая (99,9%) и серебряная (99,9%) фольга, S (99,9%) и Te (99,9%) порошок.

Крайние члены, ютенбогаардит и петцит, были синтезированы из сплава  $Ag_3Au$  и соответствующего халькогена. Сплав нужного состава был получен путем плавления смеси маленьких кусочков золотой и серебряной фольги ( $\sim 1\text{мм}^2$ ) в вакуумированной ампуле в пламени газовой горелки. Соответствующие стехиометрические количества теллура и серы загружались в ампулу. Для элиминирования газовой фазы в ампулу помещался хорошо подогнанный стержень из кварцевого стекла, после чего ампула откачивалась до  $\sim 10^{-4}$  атм. и запаивалась в пламени газовой горелки.

Синтез происходил в горизонтальных трубчатых печах сопротивления. Крайние члены отжигались в течении 2 недель при температуре  $600^\circ\text{C}$  с двумя промежуточными истираниями в ступке для гомогенизации смеси и улучшения кинетики процесса. Аналогичным методом получались твердые растворы из ютенбогаардита и петцита. Образцы заданного состава отжигались одновременно при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 недель с последующим плавным охлаждением.

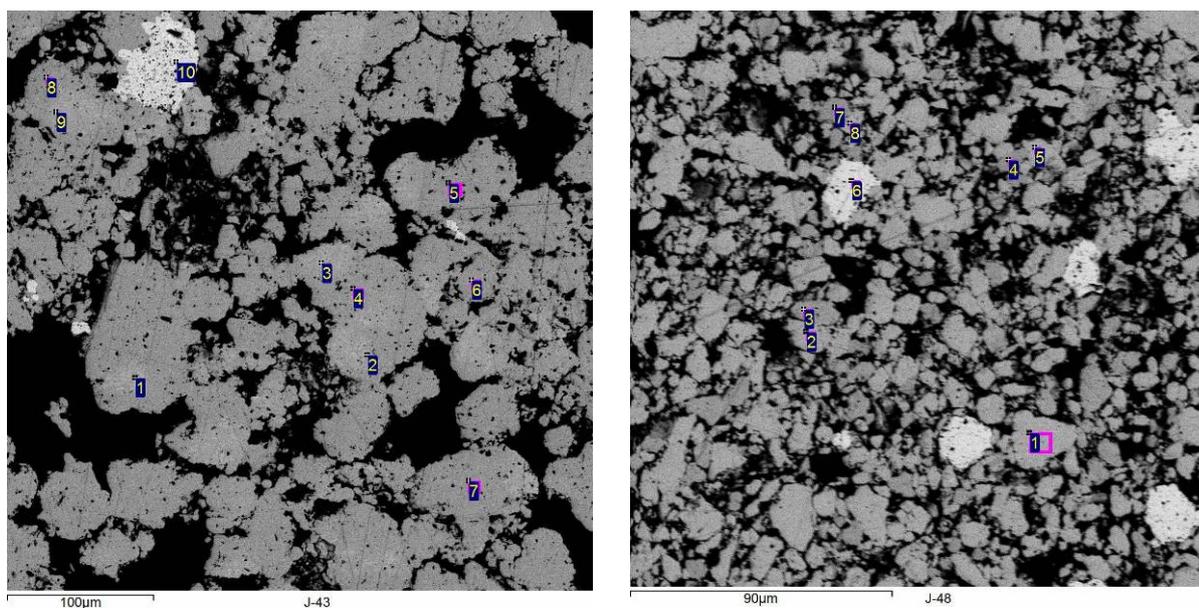
В ходе синтеза петцита всегда оставалось непрореагировавшее золото в весьма незначительных количествах (менее 0.5% объемных).

Этот факт мы можем наблюдать на снимках сделанных на микронзонде. На рис.1. показаны снимки двух образцов с различными содержаниями серы и теллура, не сложно заметить, что количество непрореагировавшего золота больше в твердом растворе, при синтезе которого использовалось большее количество петцита. Такая же особенность была отмечена в работе [Smit et al., 1970]. При синтезе  $Ag_3AuS_2$  была получена фаза, в которой не было обнаружено непрореагировавшего золота. По всей вероятности это происходит из-за меньшей кинетики реакции образования петцита, чем ютенбогаардита.

Рентгеновские исследования образцов проводились на дифрактометре Bruker-8 (CuK $\alpha_1$  излучение). Для исследования зависимости параметра решетки были выбраны три пика, присутствующих в рентгенограмме каждого образца, достаточно удаленных друг от друга. Приведенные в таблице данные являются усреднением по ним((110), (431) и (222)).

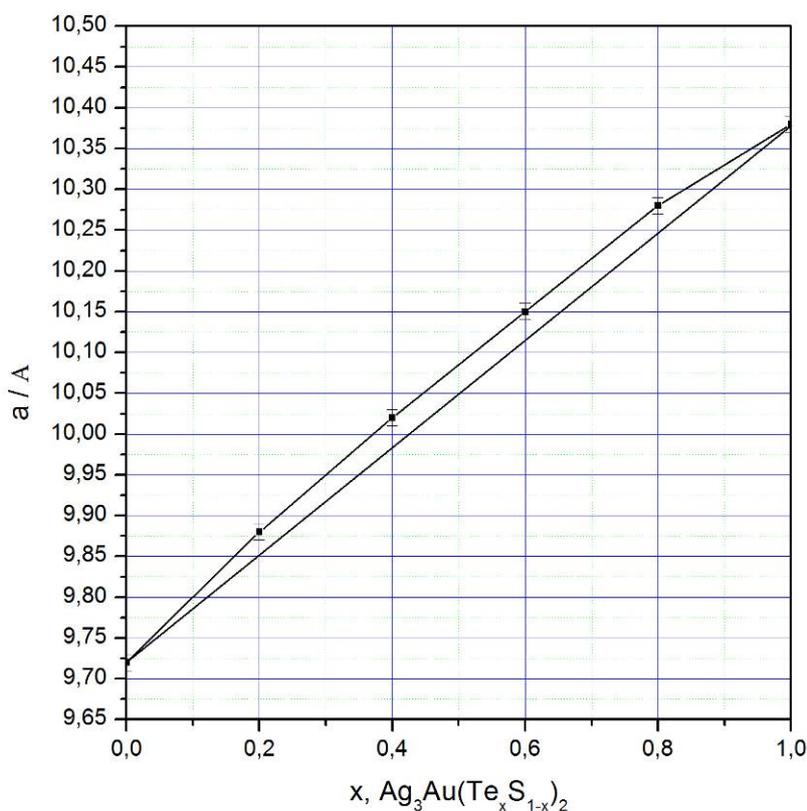
x, $Ag_3Au(Te_xS_{1-x})_2$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
a(Å)	9.72	9.88	10.02	10.15	10.28	10.38

Для остальных пиков рентгенограмм отклонение параметра решетки от приведенных ниже данных составляет не более 0,01 Å.



**Рис.1.** Фотографии составов  $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.8})_2$  слева и  $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$  справа. Светлые области на фотографиях – это фаза близкая по составу к чистому золоту.

Результаты определения параметра решетки от состава по рефлексам (110), (431) и (222) приведены на графике



**Рис.2.** График зависимости параметра решетки от состава твердого раствора

Из данных, приведенных на графике можно увидеть, что твердый раствор ютенбогаардтит – петцит имеет небольшое положительное отклонение от правила Вегарда, что является первым шагом к доказательству существования ряда непрерывных твердых растворов.

## КОРЕПАНОВ И ОСАДЧИЙ: ТВЕРДЫЙ РАСТВОР ЮТЕНБОГААРДТИТ-ПЕТЦИТ

Качество образцов контролировалось методом РФА, с помощью микроскопа в отраженном свете и на микрозонде. Параметры кристаллических решеток крайних членов соответствуют данным базы Минкрисст.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №№ 10-05-00328) и частично по программе № 2 ОНЗ РАН*

### **Литература**

Osadchii E. G. and O. A. Rappo, (2004) "Determination of Standard Thermodynamic Properties of Sulfides in the Ag-Fe-S System by Means of a Solid-State Galvanic Cell," *Am. Mineral.*, 89, 1405-1410.

Osadchii E. G., E.A. Echmaeva. "The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique" *American Mineralogist, Volume 92*, pages 640-647, 2007

Smit T. J. M., E. Venema, J. Wiersma, and G. A. Wiegers, (1970) "Phase Transitions in Silver Gold Chalcogenides" *Journal Of Solid State Chemistry* 2, 309-312.