

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РОМБИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФИДА ТАЛЛИЯ (I)

И. С. Чаус, Ю. П. Красан, Н. М. Компаниченко, В. Г. Андрейченко

Известно, что форма кристаллов сульфида таллия (I), их размеры и внешний вид существенно зависят от условий синтеза. Так, коричнево-черные пластинки Tl_2S можно получить обработкой слабокислых растворов сульфата таллия (I) сероводородом с последующим промыванием водой и высушиванием в вакууме над серной кислотой. Под микроскопом кристаллы имеют форму отдельных или сросшихся тетраэдров. Кристаллический осадок с металлическим блеском получают при пропускании сероводорода в нейтральный или слабокислый раствор сульфата таллия (I) в присутствии уксуснокислого натрия или солей аммония [1]. Из слабощелочных сред осаждается аморфный осадок Tl_2S . Если предварительно полученный аморфный осадок сульфида таллия нагревать в течение 3 ч в ампуле при 423—473 К под раствором сульфида аммония, то образуются шестиугольные пластинки и иглы, обладающие сильным металлическим блеском [2]. Однако отмеченные особенности кристаллов Tl_2S до настоящего времени исследователи не учитывали. Рентгенографически изучали лишь полученные напылением пленки и образцы, синтезированные ампульным методом из элементов или осажденные из растворов, но предварительно прокаленные [3—7].

Результаты рентгенографического изучения сульфида таллия (I)

$d_{\text{эксп}}$	hkl	$d_{\text{выч}}$	$d_{\text{эксп}}$	hkl	$d_{\text{выч}}$
6,93	011	6,74	2,938	220	2,938
5,93	110	5,88	2,765	130	2,766
4,43	020	4,43	2,698	023	2,727
3,92	200	3,922	2,569	032	2,568
3,41	211	3,389	2,217	040	2,217
3,16	103	3,163	2,176	041	2,168
3,00	212; 030	2,951; 2,959	2,144	124	2,153

Цель настоящей работы — рентгенографически изучить монокристаллы сернистого таллия (I), полученные по рекомендациям [2]. Для этого в стеклянную ампулу диаметром 15 мм и длиной 200 мм помещали 0,05 г поликристаллического образца Tl_2S , осажденного сероводородом из кислого раствора сульфата одновалентного таллия, и добавляли 25 мл свежеприготовленного сульфида аммония (~ 12 моль/л). После запаивания ампулу хранили при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Полученные небольшие хорошо ограненные кристаллы анализировали. Таллий определяли броматометрическим методом после растворения навески в смеси концентрированных соляной кислоты и перекиси водорода, а серу — в виде сульфата бария после окисления ее бромом [8, 9]. Найдено, %: Tl 92,48; S 7,35. Вычислено, %: Tl 92,73; S 7,27.

Рентгенографические исследования полученных кристаллов в камере КФОР подтвердили монокристалличность и позволили определить параметры ромбической элементарной ячейки. Параметры уточняли методом порошка (после измельчения кристаллов). Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-1 с FeK_{α} -излучением (таблица).

В результате определены параметры ромбической элементарной ячейки низкотемпературной модификации сульфида таллия (I): $a = 7,84 \pm 0,03$; $b = 8,87 \pm 0,04$; $c = 10,37 \pm 0,06$ Å; $Z = 8$; $d_{\text{выч}} = 8,11$ г/см³. Термическими исследованиями показано, что нагревание образца до 433—453 К приводит к необратимому фазовому переходу.

1. Moser L., Behr M. Die Bestimmung der Metalle der Schwefelammongruppe durch Schwefelwasserstoff unter Druck.— Z. anorg. und allg. Chem., 1924, 134, N 1, S. 53—56.
2. Stanek V. Über einige Schwefelsalze.— Ibid., 1898, 17, N 1, S. 117—125.
3. Ketelaar J. A. A., Gorter E. W. Die Kristallstruktur von Thalliosulfid (Tl₂S).— Z. Kristallogr., 1939, 101, N 5, S. 367—375.
4. Karbe S., Guittard M., Flahaut J. Sur le diagramme de phases du système thallium—soufre.— C. r. Acad. sci., 1974, 278, N 16, p. 1043—1046.
5. Васильев В. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Фазовые равновесия в системе таллий—сера в твердом состоянии.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 4, с. 553—556.
6. Банбалы М. Б., Кулиев А. А. Исследование системы Tl₂S—In₂S₃.— Журн. неорган. химии, 1977, 22, № 2, с. 471—475.
7. Ман Л. И., Имамов Р. И., Семилетов С. А. Типы кристаллических структур халькогенидов Ga, In, Tl.— Кристаллография, 1976, 21, № 3, с. 628—639.
8. Rienäcker G., Knaul G. Die maßanalytische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie.— Z. analyt. Chem., 1948, 128, N 4/5, S. 459—467.
9. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Д. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман.— М.: Госхимиздат, 1957.—734 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

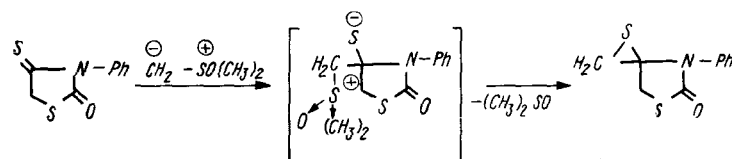
Поступила
21 июля 1981 г.

УДК 547.789.78.543

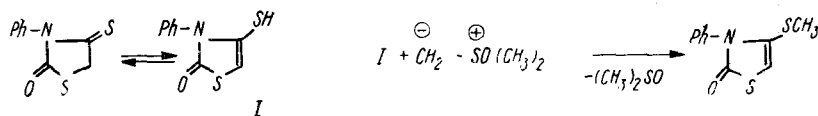
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСОНИЙМЕТИЛИДА С АЗОЛИДИНАМИ

Б. Е. Житарь, О. И. Рудик, И. Г. Баева

Диметилсульфоксонийметирид (ДМСМ) $\text{CH}_2=\text{SO}^+(\text{CH}_3)_2$ относится к группе иридов серы, которые являются нуклеофильными реагентами и способны вступать в разнообразные реакции. В литературе описаны реакции ДМСМ с соединениями, содержащими $\text{C}=\text{O}$ -, $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}=\text{S}$ - и $\text{C}=\text{N}$ -группировки [1—4]. В данной работе изучены реакции ДМСМ с некоторыми азолидинами (N-фенилизороданин; тиазолидиндион-2,4; 5-арилиденазолидины). В случае N-фенилизороданина можно получить тиран, конденсированный с азолидиновым циклом, по схеме



Однако вследствие легкой енолизации N-фенилизороданина идет алкилирование по атому серы с образованием Δ^4 -тиазолинона-2:



Строение полученного Δ^4 -тиазолинона-2 доказано кислотным гидролизом до известного N-фенилтиазолидиндиона-2,4. Установив, что ДМСМ является алкилирующим агентом в реакции с N-фенилизороданином, мы провели эту реакцию с тиазолидиндион-2,4. Оказалось, что при комнатной температуре реакции не наблюдается, а при более высокой (80°) — разрушается азолидиновый цикл. Учитывая последнее обстоятельство, в аналогичной реакции мы использовали 5-арилиденазолидины, отличающиеся повышенной устойчивостью по сравнению с незамещенными азолидинами. 5-Арилиденазолидины содержат два реакционных центра: двойную экзоциклическую $\text{C}=\text{C}$ -связь, сопря-