

УДК 546.221

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДОВ

И. С. Чайс и И. А. Шека

В работе обсуждаются особенности взаимодействия сульфидов металлов при спекании, плавлении и совместном осаждении из растворов. Показано, что образование твердых растворов замещения при повышенных температурах обусловливается близостью эффективных радиусов металлов, определяемых с учетом степени ковалентности связи $M - S$. Обнаружено, что по мере усложнения состава реагирующих сульфидов их взаимная растворимость увеличивается и что чем ближе ионные радиусы металлов, тем легче происходит образование твердых растворов сульфидов при их совместном осаждении из растворов. Библиография — 213 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	797
II. Взаимодействие сульфидов при повышенных температурах	798
III. Взаимодействие сульфидов при осаждении из водных растворов	811

I. ВВЕДЕНИЕ

Сульфидные соединения уже давно обратили на себя внимание химиков-неоргаников и аналитиков, поскольку их малая растворимость и свойственная им в большинстве случаев окраска способствует их применению для качественного и количественного анализов. Однако более тщательное изучение условий выделения из сложных растворов, а также свойств полученных индивидуальных сульфидов показало, что изменение кислотности раствора, являющейся определяющим фактором при их осаждении, недостаточно для количественного разделения. Попытки предотвратить соосаждение добавлением в раствор перед выделением осадка различных органических и неорганических комплексообразователей в большинстве случаев не дали положительных результатов.

Интерес к сульфидам в последнее десятилетие объясняется тем, что они, как и вообще халькогениды, обладают полупроводниковыми свойствами¹⁻⁵, причем, имея высокую температуру плавления, могут успешно применяться в области температур до 800—900°. Большая устойчивость к термической диссоциации при высоких температурах в отсутствие окислителей позволяет использовать сульфиды в качестве конструкционных материалов при получении чистых веществ.

Бурное развитие промышленности редких металлов, которая базируется в основном на переработке полиметаллических сульфидных руд, также требует более полного изучения химического поведения сульфидов.

Причина высокой реакционной способности сульфидов, по-видимому, заключается в том, что в большинстве сульфидных соединений теплота атомизации серы значительно выше, чем металлов, и поэтому зачастую образуются полимеры⁶⁻⁸. Положительное значение разницы электроотрицательностей указывает на поляризацию сульфидной серы^{8, 9}, что также должно способствовать проявлению реакционной способности сульфидов.

Взаимодействие описываемых соединений усложняется наличием в них трех типов связи: ковалентного, металлического и ионного. Значительная ионность связей характерна для сульфидов щелочных, щелочноземельных металлов и лантанидов. Для сульфидов металлов побочных групп характерен ковалентный, а для сульфидов переходных металлов — ковалентно-металлический тип связи^{2, 3, 6, 10-12}.

Структуры, в которых кристаллизуются сульфидные соединения, разнообразны, но большинство из них высокосимметричны, с плотнейшей упаковкой сульфидной серы или металла^{13, 14}. Отмечается¹⁴, что подобные структуры дефектны по металлу.

Следует добавить, что многие сульфиды склонны к образованию двух или более полиморфных модификаций, устойчивость которых определяется не только температурой, но и наличием другого сульфида (иногда в незначительных количествах).

Таким образом, реакционная способность сульфидных соединений должна зависеть от характера связи и типа решетки, размеров атомов или ионов металлов, соединения которых вступают во взаимодействие, и их поляризующей способности.

В настоящее время установлено, что сульфиды взаимодействуют между собой с образованием твердых растворов и сложных сульфидов. Тем не менее, до сих пор отсутствуют сведения, по которым можно было бы предсказать характер взаимодействия простых сульфидов.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1. Образование твердых растворов

Согласно общим представлениям, образование твердых растворов между металлами или химическими соединениями наблюдается в случае принадлежности кристаллов к одному или подобным структурным типам, малой разности параметров кристаллических решеток и радиусов взаимозамещающихся ионов или атомов, а также близости химических свойств металлов или типа химической связи¹⁵. Невыполнение какого-либо из указанных условий приводит к образованию узкой области твердых растворов или вообще их отсутствию.

Интерпретируя экспериментальные результаты, исследователи обычно сопоставляют либо атомные, либо ионные радиусы (в зависимости от полученных данных), не учитывая, как правило, характер связи. Так, Флао с сотр.¹⁴ при обсуждении данных по образованию твердых растворов между сульфидами алюминия, галлия, индия и магния, марганца, цинка, кадмия исходят из близости атомных радиусов, а для редкоземельных элементов и магния, подгруппы кальция, марганца, свинца — ионных. Однако в полуторных сульфидах редкоземельных элементов^{16, 17}, как и в большинстве сульфидных соединений, имеется значительная доля ковалентной связи.

Как следует из табл. 1, где представлены имеющиеся сведения о существовании твердых растворов в сульфидных системах, различие атомных радиусов не может объяснить образование более широкой области твердых растворов сульфида галлия с Cu_2S , чем с Ag_2S . Сказанное в равной мере относится к системам Cu_2S-Ag_2S , Ga_2S_3-MnS и т. д. В то же время сульфиды германия и олова при прочих равных условиях образуют непрерывный ряд твердых растворов. Приведенные примеры показывают, что, оперируя лишь атомными или ионными радиусами, нельзя объяснить наличие или отсутствие твердого раствора в данной системе.

ТАБЛИЦА 1

Области существования твердых растворов в сульфидных системах

Система	Разница радиусов, %			Растворимость, мол. %	Тип решетки твердого раствора	Ссылки на литературу
	ионных	атомных	эффективных			
$\text{B}_2\text{S}_3-\text{BeS}$	41,2	19,4	—	Нет	—	14
$\text{B}_2\text{S}_3-\text{MgS}$	74,4	43,1	—	Нет	—	14
$\text{B}_2\text{S}_3-\text{ZnS}$	76,0	34,5	—	Нет	—	14
$\text{B}_2\text{S}_3-\text{CdS}$	80,6	41,7	—	Нет	—	14
$\text{Al}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$	40,6	10,5	15,3	Нет	—	18
$\text{Al}_2\text{S}_3-\text{Ag}_2\text{S}$	50,0	0,7	25,8	Нет	—	18
$\text{Al}_2\text{S}_3-\text{MgS}$	27,0	10,6	9,8	Нет со стороны MgS	—	14
$\text{Al}_2\text{S}_3-\text{ZnS}$	31,3	7,0	10,3	0—49,9 атом. % Al	вюрцит	14
$\text{Al}_2\text{S}_3-\text{CdS}$	44,6	4,0	23,4	Нет со стороны CdS	—	14
$\text{Al}_2\text{S}_3-\text{MnS}$	37,4	8,4	12,1	Нет со стороны MnS	—	14
$\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$	35,4	8,0	3,5	30 (Cu_2S)	кубич.	18
$\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ag}_2\text{S}$	45,1	3,5	9,8	15 (Ag_2S)	кубич.	20
$\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{MgS}$	20,5	13,1	8,8	до 12 (MgS)	вюрцит	14
$\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{ZnS}$	25,3	4,3	4,1	0—20 и 70—90 90—100 (ZnS)	кубич. вюрцит	14, 19
$\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{CdS}$	40,0	7,0	7,0	до 16 (CdS)	вюрцит	14, 19
$\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{MnS}$	31,2	6,0	6,5	до 16 (MnS)	вюрцит	14
$\text{In}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$	4,2	18,0	—	меньше, чем с Ga_2S_3	—	18
$\text{In}_2\text{S}_3-\text{Ag}_2\text{S}$	19,0	8,3	—	то же	—	18
$\text{Y}_2\text{S}_3-\text{MgS}$	26,0	11,1	—	до 23 (Y_2S_3)	кубич.	14, 20 21
$\text{Y}_2\text{S}_3-\text{CaS}$	0,0	8,6	—	до 5 (Y_2S_3)	кубич.	14, 20, 21, 22
$\text{Y}_2\text{S}_3-\text{SrS}$	16,3	16,5	—	если есть, то очень узкая	—	14, 20
$\text{Y}_2\text{S}_3-\text{BaS}$	20,0	26,0	—	нет	—	14, 20
$\text{Y}_2\text{S}_3-\text{MnS}$	14,1	27,2	—	до 23 (Y_2S_3)	кубич.	14, 20, 21
$\text{Y}_2\text{S}_3-\text{PbS}$	20,0	3,3	—	до 5 (Y_2S_3)	кубич.	21
$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$	15,0	11,0	13,0	нет	—	23, 24
$\text{ZnS}-\text{MnS}$	7,7	1,5	2,0	0—52 (MnS)	гексагон.	25
$\text{CdS}-\text{MnS}$	11,6	10,7	12,9	непрерывный ряд	то же	26
$\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}$	14,4	17,2	—	0,4 (Ag_2S для 700°) 3,0 (PbS для 605°)	—	26
$\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$	3,0	20,9	—	4,0 (Bi_2S_3 для 615°)	—	26
$\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$	9,1	4,4	—	9 (Bi_2S_3 для 800°) 3 (Bi_2S_3 для 400°)	—	26
$\text{GeS}-\text{SnS}$	4,0	11,4	—	непрерывный ряд	ромбич.	27
$\text{ZnS}-\text{FeS}$	4,5	0,0	6,8	до 16 (FeS)	—	28
$\text{FeS}-(\text{TiS}\cdot\text{TiS}_2)$	12,4	16,9	4,7		тип NiAs , CdI_2	29
$\text{CoS}-(\text{TiS}\cdot\text{TiS}_2)$	13,8	15,9	11,1		тип CdI_2	29
$\text{NiS}-(\text{TiS}\cdot\text{TiS}_2)$	14,5	11,5	14,2		то же	29

Поэтому вряд ли можно согласиться с указанием^{14, 20}, что образование широкой области твердых растворов возможно в системах, где ионные радиусы металлов отличаются на 27—28%.

Наличие ковалентного типа связи должно уменьшать взаимную растворимость сульфидов, так как при этом взаимозамещаются не атомы или ионы металлов, а группы типа $M_xS_y^{n(\pm)}$. Однако поскольку сульфидная сера стремится образовать собственную решетку, можно полагать, что при ее постройке сера, входящая в частицу типа $M_xS_y^{n(\pm)}$, может тоже служить «строительным материалом». Поэтому формально размеры этой частицы можно описать величиной радиуса металла.

Определение эффективных зарядов элементов в сульфидных соединениях показало, что ионность связи значительно отличается для различных металлов и находится в пределах 30—60%^{6, 12}. Эта величина до-

ТАБЛИЦА 2

«Эффективные» радиусы металлов в сульфидных соединениях

Сульфид	Эффективный радиус, Å	Сульфид	Эффективный радиус, Å	Сульфид	Эффективный радиус, Å
Cu_2S	1,18	BaS	1,95	FeS	1,06
Ag_2S	1,35	ZnS	1,16	CoS	1,12
MgS	1,11	CdS	1,31	NiS	1,09
CaS	1,47	MnS	1,14	Al_2S_3	1,00
				Ga_2S_3	1,22

статочно ощутима при расчетах близости радиусов ионов или атомов металлов, поэтому необходимо вводить на нее поправку. В связи с этим нами рассчитаны «эффективные» радиусы (табл. 2), представляющие собой сумму:

$$\frac{q \cdot r_{M^{n+}}}{n} + \left(1 - \frac{q}{n} \cdot r_{M^-}\right)$$

где n — валентность металла; q — его эффективный заряд в сульфиде; r_{M^+} и $r_{M^{n\pm}}$ — атомные или ионные радиусы.

Правильность приведенных расчетов подтверждается тем, что вычисленные эффективные радиусы как для катионов, так и для сульфидной серы хорошо укладываются на прямой, соединяющей значения ионных и атомных радиусов (см. рис. 1).

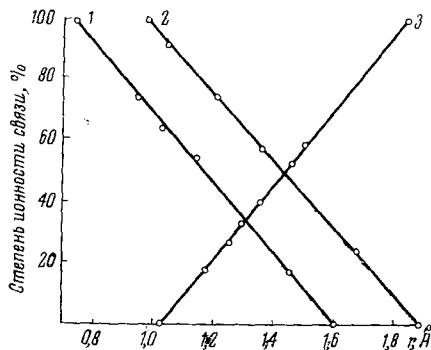


Рис. 1. Изменение эффективного радиуса в зависимости от степени ионности связи. 1 — для натрия, 2 — для магния, 3 — для серы в их соединениях

Сопоставление полученных таким образом радиусов металлов с найденным опытным путем для галлия в Ga_2S_3 показывает (табл. 1), что они различаются не более чем на 9,8 %. На основании расчетных данных построен следующий ряд по величине области твердого раствора сульфидов галлия и некоторых металлов: $\text{Cu}_2\text{S} > \text{ZnS} > \text{MnS} > \text{CdS} > \text{MgS} > \text{Ag}_2\text{S}$, который хорошо совпадает с экспериментально найденным 14, 18, 19:



Некоторое отклонение, наблюдаемое в случае Ag_2S , очевидно, объясняется тем, что область существования твердого раствора в этой системе установлена ориентировочно. По нашему мнению, растворимость Ag_2S в Ga_2S_3 должна быть меньше 12 мол. %.

Высказанное положение хорошо согласуется с результатами исследования систем, состоящих из FeS , CoS , NiS и $(\text{TiS} \cdot \text{TiS}_2)$ ²⁹, где эмпирически установленный ряд областей существования твердых растворов — $\text{FeS} \gg \text{CoS} > \text{NiS}$ — совпадает с рядом, найденным исходя из разницы эффективных радиусов металлов (табл. 1). Расчет последних осуществляли по радиусу титана в TiS , который в данном случае является определяющим. Сульфиды CrS , VS , MnS еще в меньшей мере способны к образованию твердых растворов с $(\text{TiS} \cdot \text{TiS}_2)$.

Из-за отсутствия значений эффективного заряда металла и серы в полуторных сульфидах редкоземельных металлов нельзя, к сожалению, провести аналогичное сопоставление их взаимодействия с сульфидами магния, марганца, свинца и металлами подгруппы кальция^{14, 20, 21}. Однако наличие этих величин для последних позволяет объяснить, почему в экспериментально найденном ряду величин областей твердых растворов: $MgS > MnS > CaS > PbS > SrS > BaS$ сульфид марганца занимает промежуточное положение, а с сульфидами стронция и бария вообще не образуется твердых растворов или получается очень узкая область.

Введение понятия «эффективный» радиус металлов в сульфидах позволяет устранить имеющиеся в литературе противоречия. В качестве примера можно привести данные Флао с сотр.²⁰, которые не смогли объяснить, почему в системах Y_2S_3 — MgS или Y_2S_3 — MnS область твердых растворов больше, чем в Y_2S_3 — CaS , хотя ионные радиусы кальция и иттрия практически равны.

Следует отметить, что сульфидная сера образует плотно упакованную подрешетку с октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами, которые занимают в определенном порядке металлы. Так как размеры этих мест меньше большинства металлов, то при заполнении пустот появляется эффект поляризации. Анализ приведенных данных показывает, что образование твердых растворов должно быть наиболее полным, если увеличивается или сохраняется высокая симметрия кристаллов. Это, в свою очередь, возможно при близких размерах взаимозамещающихся металлов и аналогичных типах связи. Действительно, полученные твердые растворы в подавляющем большинстве кристаллизуются в кубической или гексагональной сингонии (табл. 1). Высокая симметрия кристаллов при образовании твердых растворов обусловливается также стремлением сульфидной серы к построению собственной подрешетки. Поэтому факторы, приводящие к ее искажению, изменяют энергию кристалла, вследствие чего он становится менее стабильным. И наоборот, если добавление другого сульфида способствует образованию неискаженной подрешетки серы, то наблюдается взаимная растворимость даже в том случае, если исходные вещества значительно отличаются по типу симметрии. В качестве примера можно привести исследования Хана с сотр.¹⁸, наблюдавших, что добавка незначительных количеств сульфида меди или серебра стабилизирует неустойчивую для сульфида галлия при 900° структуру цинковой обманки. Исключение представляет система GeS — SnS , где образуется непрерывный ряд твердых растворов. Однако рентгенографические исследования показали, что указанные сульфиды дают два типа твердых растворов на основе GeS и SnS ²⁷.

Так как характер химической связи в сульфидах различен, то при образовании твердых растворов должна изменяться величина заряда на металлах и сере. Это способствует увеличению или уменьшению ковалентной доли связи и симбатному отклонению радиусов металлов от таковых в исходных соединениях. Изменения эти невелики, так как образование смешанных кристаллов происходит лишь при условии близости характера химической связи и размеров металлов в исходных сульфидах. Действительно, при добавлении сульфида алюминия к ZnS межатомное расстояние $Al—S$ уменьшается, а в системах $MS—L_2S_3$ (L — редкоземельный элемент) $L—S$ увеличивается. В первом примере добавление более ионного соединения (Al_2S_3) приводит к увеличению в последнем доли ковалентной связи, вследствие чего уменьшается межатомное расстояние $Al—S$. Добавка Ga_2S_3 к ZnS , степень ионности свя-

зи в которых близка, практически не изменяет расстояния Ga—S. Отсутствие данных по распределению заряда для сульфидов редкоземельных элементов не позволяет провести аналогичное сравнение, но увеличение расстояния L—S дает основание полагать, что доля ковалентной связи в L_2S_3 меньше, чем в изученных MS.

Кроме указанных систем, в литературе имеется ряд сообщений, для которых из-за отсутствия необходимых данных, невозможно провести подобную систематизацию^{30, 31}.

Растворимость сульфидов значительно увеличивается, если одним из компонентов системы является двойной сульфид. Так сульфиды висмута и свинца практически не смешиваются, однако в $AgBiS_2$ при 200 и 615° растворяется соответственно 1,7 и 10 мол. % PbS . Сульфид висмута образует смешанные кристаллы с $AgBiS_2$ с предельным содержанием 16 мол. % Bi_2S_3 , а в PbS при 195° растворяется 14 мол. % $AgBiS_2$ ²⁶. Исследователи считают, что повышенная растворимость компонентов обусловлена замещением $Ag^+ + Bi^{3+} \rightarrow 2Pb^{2+}$ с образованием кубической структуры. Замена в соединении $AgBiS_2$ серебра на таллий, размеры которого более близки к таковым для свинца и висмута, приводит к сбразованию в системе $PbS—TlBiS_2$ непрерывного ряда твердых растворов³². Меньшая взаимная растворимость PbS и $AgBiS_2$, по-видимому, обусловлена не только большей разницей размеров металлов, но и недостаточной гомогенизацией смесей системы. Область твердых растворов в системах $CuGaS_2—ZnS$ и $AgGaS_2—ZnS$ соответственно равна 40 и 5—10 мол. % ZnS ³³. По мнению указанных авторов, меньшая область твердого раствора с $AgGaS_2$ обусловлена не пространственными затруднениями взаимозамены серебра на цинк, а большим отклонением ячейки от псевдокубической. Шпинели $MgIn_2S_4$, $CrIn_2S_4$, $MnIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$, $CoIn_2S_4$ с In_2S_3 , а $ZnAl_2S_4$ с Al_2S_3 образуют практически неограниченную область твердых растворов^{14, 34}; исключение составляет $CaIn_2S_4$. Отмечается, что в области, богатой MS, твердые растворы не образуются¹⁴. Это явление, по-видимому, обусловлено тем, что параметры решеток шпинели и сульфида трехвалентного металла различаются меньше, чем для сульфида MS.

Соединение $PbSnS_2$ с исходными компонентами образует двусторонний твердый раствор с областью гомогенизации ~30—53 мол. % PbS ^{35—37}. Существование большей области твердых растворов $PbSnS_2$ с SnS , чем с PbS , объясняется близостью параметров их кристаллических решеток.

Согласно рентгенографическим данным, хромтиошпинельные системы $ZnCr_2S_4—CdCr_2S_4$ и $FeCr_2S_4—CdCr_2S_4$ образуют непрерывный ряд твердых растворов, что объясняют близостью атомных радиусов цинка, кадмия и железа²⁸.

Полная смешиваемость компонентов наблюдается также в системах $Ag_3AsS_3—Ag_3SbS_3$ и $Ag_8GeS_6—Ag_8SnS_6$ ^{38—39}. Можно полагать, что в системе $Ag_8SnS_6—Ag_8SiS_6$, соединения которой изоморфны, должна наблюдаться неограниченная взаимная растворимость.

Легкое образование твердых растворов в случае сложных сульфидов и неограниченная смешиваемость компонентов позволяют считать, что в описываемых соединениях металлы не разделяются на катионы и анионы, а статистически распределяются в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, образованных подрешеткой серы.

Как отмечалось выше, твердые растворы между простыми сульфидами образуются в случае близости их кристаллических структур, типов химической связи, эффективных радиусов взаимозамещающихся металлов. По мере усложнения состава соединений указанные признаки те-

ряют свою значимость. Для двойных сульфидов фактор, ограничивающий взаимную растворимость, состоит, очевидно, в следующем: пустоты в подрешетке серы по своим размерам не превышают $0,76 \text{ \AA}^{13}$, эффективные же радиусы большинства металлов значительно больше, поэтому внедрение последних вызывает деформацию решетки и поляризацию серы. Образованию двойного сульфида способствует высокая температура, ионасыщенность химического сродства сульфидной серы. Одновременно происходит увеличение параметров подрешетки серы, вследствие чего создаются благоприятные условия для более свободного замещения металлов. Этому содействует также отсутствие кислотных радикалов для многих двойных сульфидных соединений типа $[\text{M}_2\text{S}_4]^{2-}$, $[\text{MS}_6]^{8-}$ и т. д.

2. Образование сложных сульфидных соединений

Систематическое исследование сульфидных систем⁷ при высоких температурах проводили Флао, Хан и их сотрудники. Наиболее полно изучены сложные сульфидные соединения, образованные одно-, трех- или двухвалентными металлами общего состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{S}_2$, где $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$, а $\text{M}^{\text{III}} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}^{3, 18, 26, 40, 41, 64-66, 70, 72-75, 79, 97, 114, 183, 199-205}$. Некоторые исследователи склонны приписывать приведенным соединениям формулу $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{S}_4$, чтобы провести аналогию с двойными сульфидами $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{S}_4$, где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Eu}$, а $\text{M}^{\text{III}} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}^{3, 14, 19, 21, 22, 26, 42, 44, 46-63}$.

Химическая устойчивость описываемых сульфидов по отношению к кислотам и щелочам значительно возрастает по сравнению с индивидуальными соединениями. Так, если Al_2S_3 , Ga_2S_3 , Cr_2S_3 легко гидролизуются во влажном воздухе, то $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_2\text{In}_2\text{S}_4$, $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{S}_4$, $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_4$, $\text{Rb}_2\text{In}_2\text{S}_4$, $\text{Cs}_2\text{In}_2\text{S}_4$ водой не разлагаются⁶⁴⁻⁶⁶, а $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{S}_4$ и $\text{K}_2\text{In}_2\text{S}_4$ образуют кристаллогидраты. Двойные сульфиды $\text{M}\text{Bi}\text{S}_2$ (M — щелочной металл) устойчивы по отношению к воде, а CuAlS_2 — даже к разбавленной соляной кислоте при обычной температуре.

Многие из приведенных сульфидов не разлагаются при высоких температурах, что позволяет очищать их перекристаллизацией из расплава галоидных солей, содержащих такой же катион M^{48} , или с помощью газотранспортных реакций^{46, 48}. Прочность соединений, образованных взаимодействием сульфидов подгруппы цинка и галлия, увеличивается при переходе от ртуть- до цинкодержащих и от алюминий- до индий- содержащих двойных сульфидов, но она ниже аналогичных кислородных соединений.

Секолов⁶⁷ предложил эмпирическое правило для определения возможности образования соединений в бинарных сульфидных системах, согласно которому допускается протекание реакций, когда межатомное расстояние между анионом и катионом-комплексообразователем в кристаллическом состоянии меньше, чем расстояние между другим катионом и анионом. Однако во многих системах наблюдается взаимная координация исходных соединений в зависимости от их соотношения (например, $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ и $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 9\text{Na}_2\text{S}$). Указанные недостатки затрудняют распространение правила на многие сульфидные системы, и поэтому в настоящем обзоре оно не используется.

Существует три типа кристаллических решеток сульфидов: халькопиритный, шпинельный и солеподобный.

В халькопиритной структуре кристаллизуются двойные сульфиды, содержащие одно- и трехвалентный металл, причем положение атомов соответствует тетрагональной деформированной структуре цинковой обманки со статистическим распределением металлов. Согласно данным Хана с сотр.¹⁹, многие простые сульфиды стремятся к тетраэдрической координации, однако этому препятствует отношение металла к сере, которое больше или меньше единицы. Оно устраивается при взаимодействии двух сульфидов ($M_2S + M_2S_3$), которые образуют соединения со структурой цинковой обманки и соответствующим распределением электронов. Подобное увеличение симметрии кристаллов двойных сульфидов обусловлено, по-видимому (как это наблюдалось при образовании твердых растворов), стремлением серы к образованию собственной подрешетки. В большинстве случаев металлы в соединениях отличаются радиусами, зарядами и поляризационными свойствами, поэтому возникновение структуры вюрцита и цинковой обманки затруднено. Чаще для халькогенидов одно- и трехвалентного металлов характерна структура халькопирита, в которой происходит упорядоченное расположение металлов согласно их свойствам.

К шпинелям относятся двойные сульфиды, состав которых описывается формулой $M^{II}M_2^{III}S_4$; они имеют структуру вюрцита или цинковой обманки. Высокая симметрия кристаллов обусловлена, с одной стороны, склонностью сульфидной серы образовывать свою решетку, а с другой — наличием у большой части металлов заполненного d -уровня, вследствие чего они склонны к образованию с неметаллами ковалентных связей с sp^3 -орбиталью и тетраэдрической конфигурации¹⁹. По распределению металлов в пустотах решетки сульфидной серы шпинели делятся на нормальные и обратные. Для первых характерно расположение M^{II} в тетраэдрических, а M^{III} — в октаэдрических пустотах; для вторых — M^{II} и M^{III} занимают одновременно октаэдрические и тетраэдрические места. Это явление обусловлено соотношением ионных радиусов металлов⁵¹. Если радиус M^{II} больше радиуса M^{III} , то образуется нормальная шпинель, в противном случае — обратная. Однако это правило, равно как и определение энергии решетки, поляризации серы или соотношение энергий связи не всегда выполняется на практике. Например, «тиогаллатная структура»¹⁹, при обычных температурах подобная $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$, при более высоких переходит в решетку сульфида цинка со статистическим распределением металлов.

Кроме того, индий, олово и редкоземельные элементы образуют сульфиды состава M_3S_4 . Рентгенографические и магнитные исследования этих соединений подтвердили существование в указанных веществах металла в двух- и трехвалентном состояниях, что позволяет рассматривать эту фазу как шпинель $M^{II}M_2^{III}S_4$ ^{52, 68, 69}.

Совокупность приведенных данных позволяет сделать вывод, что двойные сульфиды состава $M^{I}M^{III}S_2$ или $M^{II}M_2^{III}S_4$ образуются лишь в тех случаях, когда исходные сульфиды M_3S , $M^{II}S$ и $M_2^{III}S_3$ кристаллизуются в высокой сингонии, и поляризационные свойства металлов выражены очень слабо.

Большое внимание исследователи уделяют поляризации сульфидной серы металлами при образовании двойных сульфидов^{19, 51}. Действительно, радиусы ковалентной или ионной серы значительно превышают таковые для кислорода, поэтому под действием многозарядных ионов сера должна в значительной мере поляризоваться. Сопоставление поляризующей способности металлов подгруппы цинка и элементов III группы показывает, что при переходе от цинка к ртути наблюдается склонность к поляризации металлов, в то время как при переходе от индия к бору — резкое увеличение поляризуемости серы. Таким образом, как при

переходе от индия к бору, так и от цинка к ртути в кристаллах двойных сульфидов распределение электронной плотности будет сильнее отклоняться от таковой для вюрцита или цинковой обманки, что, в свою очередь, будет действовать разрыхляюще на эту структуру и в конечном результате — вообще на устойчивость двойного сульфида. Приведенное соображение хорошо объясняет устойчивость и возможность образования двойных сульфидов обсуждаемых составов. Так, до настоящего времени не удалось получить шпинели MAu_2S_4 (M — Mg, Zn, Cu^{II}, Ti^{III}, Sn^{II}, Pb, Mn^{II}, Fe^{II}), а также соединения $MgAl_2S_4$, $CuAl_2S_4$, $FeAl_2S_4$, $CoAl_2S_4$, $NiAl_2S_4$, которые описаны для индия. Не образуют шпинелей с трехвалентными металлами и сульфиды элементов низших степеней окисления (VS, SnS, TiS, Ti₂S₃ и др.)^{29, 51, 55, 70}.

Структуру цинковой обманки имеют тройные сульфиды состава Cu_2ZnSnS_4 , Cu_2CdSnS_4 , Cu_2HgSnS_4 , а еще не совсем убедительно доказанный $CuZn_2GaS_4$ кристаллизуется в гексагональной сингонии^{33, 71}. Интересно отметить, что аналогичное соединение Cu_2FeSnS_4 описано в виде минерала.

Кристаллографическое изучение сульфида $CuPS_2$ показало, что это соединение кристаллизуется в решетке типа вюрцита и по своему строению аналогично $CuBS_2$, где, как предполагают исследователи²⁰³, имеет место чередование атомов серы и бора или меди.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что статистическое распределение металлов в пустотах решетки серы становится более предпочтительным перед солеподобным. Таким образом, все изложенное не дает право относить описанные выше соединения к солеподобным, а это значит, что к ним нельзя подходить с кислотно-основных позиций. В связи с этим вряд ли можно согласиться с указанием⁶⁴, что сульфоинид калия можно рассматривать как соль двухосновной кислоты $H_2In_2S_4$. Отсутствие солеподобных свойств у приведенных соединений подтверждают следующие данные. Если CuV_2S_4 рассматривать как соль, то медь должна замещаться другими металлами. В действительности попытка заместить медь цинком, кадмием или ртутью оказалась безуспешной^{3, 72, 73}. Рюдорфф и Штегеманн⁷⁴ установили, что образование $K_2Cr_2S_4$ связано с гораздо большими трудностями, чем образование $Na_2Cr_2S_4$. На основании химических и кристаллографических свойств тиохромита калия исследователи пришли к выводу, что меньшая его устойчивость связана с различными поляризующими свойствами щелочных металлов, чего практически не наблюдается в солеподобных соединениях. При обработке сульфида $Na_2Fe_2S_4$ раствором соли серебра последнее замещает не только натрий, но и часть железа⁷⁵.

К солеподобным двойным сульфидам состава $M^{II}M^{III}S_2$ или $M^{II}M_2^{II}S_4$ отнесены лишь немногие соединения. Бокий с сотр.⁷⁶ и Бетехтин⁷⁷ предлагают сульфиды, производные трехвалентных мышьяка, сурьмы и висмута считать солями, содержащими комплексные ионы типа $[ES_3]^{3-}$. Однако, как указывалось выше, кристаллографическое изучение подобных соединений висмута показало, что они имеют структуру типа $NaCl$ со статистическим распределением металлов. К таким же сульфидам, очевидно, относится и $SrAs_2S_4$, который кристаллизуется в структуре цинковой обманки⁷³. Кроме того, двойные сульфиды $Ag_{24}Sb_2S_{15}$, Ag_9SbS_6 , Ag_5SbS_4 , Ag_3SbS_3 , $Ag_2Sb_{12}S_{19}$, находящиеся в природе в виде минералов, трудно представить производными соответствующих кислот. Несколько обоснованно ведет себя $PbBi_2S_4$, кристаллизующийся в ромбической сингонии со слоями висмута и серы состава BiS_2 ⁷⁸. К солеподобным соединениям следует отнести тиоарсениты и тиоантимониты щелочных металлов.

Элементы подгруппы мышьяка, как известно, образуют соединения, в которых они находятся в анионной форме. Исходя из этого, можно было бы полагать, что при взаимодействии с сульфидами, металлы которых склонны к образованию катионов, должны получаться тиосоли. Однако мышьяк, сурьма и висмут не образуют двойных сульфидов состава $M^{II}M^{III}S_4$ с металлами подгруппы кальция, цинка, бериллием, семейства железа и др.⁷³. Обращает на себя внимание тот факт, что As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 кристаллизуются в более низкой сингонии (ромбическая и моноклинная), чем другие упомянутые выше сульфиды трехвалентных металлов. В то же время продукты их взаимодействия с Cu_2S и Ag_2S кристаллизуются по типу халькопирита. Аналогичные явления наблюдаются и для других сульфидов, на основании чего можно сделать вывод, что повышение симметрии низкосимметричных кристаллов возможно лишь тогда, когда два атома металлов разной валентности могут заменить атомы цинка в структуре цинковой обманки без значительного ее искажения.

На основании рентгеноструктурных исследований тиохромитов натрия и калия авторы^{74, 79} пришли к выводу, что слои — $Cr—S—Na—S—Cr$ — гексагональных положений образуют плотнейшую упаковку структуры типа $NaCl$. Образование в этой структуре пакетов CrS_2^{2-} позволяет отнести эти соединения к солеподобным. Интересно отметить, что к этому типу тиосоединений отнесена группа двойных сульфидов состава $MNaS_2$ ($M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$)⁶⁰.

Сульфиды четырехвалентных элементов дают ряд двойных соединений^{39, 61, 70, 75, 80–96}, которые можно представить как соли соответствующих кислот (табл. 3).

Сопоставление рентгеноструктурных данных показывает, что только тиосоединения серебра кристаллизуются в кубической сингонии^{39, 44}, которая характерна для простых соединений. Структура остальных двойных сульфидов более низкой сингонии — ромбическая и даже моноклинная, а для большинства сульфидов она вообще не выяснена.

ТАБЛИЦА 3

Состав двойных сульфидов, содержащих элементы IV группы

As_3^{2-}	As_4^{4-}	As_6^{8-}	As_5^{2-}
Li_2SiS_3	$CaSiS_3$	Li_4SiS_4	Cu_8SiS_6
Cu_2SiS_3	Cu_2SnS_3	Cd_2GeS_4	Ag_8SiS_6
Na_2GeS_3	K_2TiS_3	$Cu_4SiS_4Hg_3GeS_4$	$CaSi_2S_5$
Cu_2GeS_3	$SrTiS_3$	$Ce_4[GeS_4]_3$	
$PbGeS_3$	$BaTiS_3$	Mg_2SiS_4	
K_2SnS_3	$BaZrS_3$	Mn_2SiS_4	
		$Pr_4[GeS_4]_3$	
		Ca_2SiS_4	
		Mn_2GeS_4	
		$Nd_4[GeS_4]_3$	
		Ca_2GeS_4	
		Pb_2SiS_4	
		$Sm_4[GeS_4]_3$	
		Ca_2SnS_4	
		Pb_2GeS_4	
		$Gd_4[GeS_4]_3$	

Сульфиды, содержащие элементы подгруппы титана и одновалентную медь, диморфны. Существование анионов $[SiS_3]^{2-}$ или $[SiS_4]^{4-}$ доказано лишь для Li_2SiS_3 и Ca_2SiS_4 ⁸⁰.

Наличие в некоторых двойных сульфидах анионов, формульное соответствие указанных и обычных солеподобных соединений, большая склонность элементов IV группы к образованию аниона, низкая симметрия кристаллов многих соединений, более легкий гидролиз Li_4SiS_4 и Ca_2SiS_4 по сравнению с Li_2SiS_3 и $CaSiS_3$ позволяют отнести их к солеподобным. Проявление большей основности, чем в случае кислородных кислот, можно объяснить большими размерами сульфидной серы по сравнению с кислородом. Однако, исходя из вышеизложенного, нельзя объяснить ко-

ординацию четырех, а тем более шести атомов (ионов) серы кремнием, германием и оловом, повышение симметрии кристалла при переходе к медь- и марганецодержащим двойным сульфидам, наличие гексагональной упаковки сульфидной серы в Mn_2SiS_4 и Mn_2GeS_4 с расположением металлов в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, уменьшение реакционной способности в ряду $SiS_2 > GeS_2 > SnS_2$, кислотные свойства которых увеличиваются в том же направлении, относительно легкую смешиваемость тиостанната и тиогерманата серебра во всей области диаграммы, где размеры ионов $[GeS_6]^{8-}$ и $[SnS_6]^{8-}$ должны значительно отличаться.

Указанная группа соединений находится на границе между сложными сульфидами, которые характерны для одно- или двух- и трехвалентных элементов и тиосолями металлов V—VII группы. К последним, по-видимому, следует отнести сложные сульфиды, содержащие щелочные, щелочноземельные металлы и металлы IV группы. Этот вывод подтверждается данными по взаимодействию сульфидов титана или циркония и элементов подгруппы кальция, магния. Так как для дисульфида циркония кислотные свойства малохарактерны, то для образования двойного сульфида необходим металл с хорошо выраженным основным свойствами. Из названных выше металлов такими свойствами больше всего обладает барий, поэтому образуется лишь $BaZrS_3$. Очевидно, со щелочными металлами реакция будет протекать значительно легче, и сульфид гафния будет вести себя аналогично. Дисульфид титана имеет более выраженный кислотный характер и поэтому образует два соединения $SrTiS_3$ и $BaTiS_3$. Устойчивость описанных сульфидов увеличивается от цирконий- до титанодержащих двойных соединений. Изложенное хорошо согласуется с данными^{70, 95}, где установлено отсутствие взаимодействия TiS_2 с ZnS , CdS , HgS , MnS , FeS , NiS .

Приведенные результаты находятся в противоречии с указанием⁹⁵, что образование соединений типа ABS_3 обусловлено структурой, представляющей собой упаковки ионов $(AS_3)_n$, где радиусы ионов A и S не должны сильно отличаться друг от друга. При этом параметр B не учитывается. Однако подобное объяснение не вполне удовлетворительно, так как нельзя понять причину большей реакционной способности сульфидов металлов подгруппы кальция с TiS_2 , чем с ZrS_2 или TaS_2 .

Элементы V группы в обычной степени окисления дают два ряда двойных сульфидов, которые можно рассматривать как производные одно- и трехосновных кислот (табл. 4). BPS_4 и $AlPS_4$ изоморфны, кристаллизуются в ромбической сингонии с образованием бесконечных цепей, как у SiS_2 , в котором алюминий и фосфор связаны друг с другом через серу и окружены ею тетраэдрически. Однозамещенные тиофосфаты натрия, серебра и таллия представляют собой полимерные соединения⁹⁷. Рентгенографические исследования сульвинита Cu_3VS_4 ^{86, 98} и ИК спектроскопическое изучение тиованадата аммония в растворах¹⁰¹ показали существование тетраэдров $[VS_4]^{3-}$, которые расположены так же, как и в $\beta-K_2SO_4$. На основании малого межатомного расстояния в кристаллической решетке Cu—V ис-

ТАБЛИЦА 4
Состав двойных сульфидов, содержащих элементы V группы^{76, 86, 97—100}

	AS_4^{3-}		AS_3^-
Cu_3VS_4	K_3VS_4	Tl_3VS_4	$(NaPS_3)_x$
Cu_3NbS_4	K_3NbS_4	Tl_3NbS_4	$CuVS_3$
Cu_3TaS_4	K_3TaS_4	Tl_3TaS_4	$CuTaS_3$
Cu_3AsS_4	BPS_4	$AlPS_4$	$(AgPS_3)_x$
Cu_3SbS_4			$(TlPS_3)_x$

следователи полагают⁸⁶, что между ними существует связь. Диамагнетизм Cu_3VS_4 , малая электропроводность при повышенных температурах, отсутствие замены части ванадия на хром, марганец, железо, кобальт и никель дают основание принять формулу $\text{Cu}_3^{+}\text{V}^{5+}\text{S}_4^{2-}$. Диамагнетизм сульфида, Ti_3NbS_4 позволяет приписать элементам формальную валентность $\text{Ti}_3^{+}\text{Nb}^{5+}\text{S}_4^{2-}$. В результате значительной асимметрии расположения катионов вокруг серы эти ионы сильно поляризуются. Оценка величины поляризации расчетом электростатического поля подтвердила, что эта энергия составляет значительную часть общей энергии решетки, которая больше, чем для структуры цинковой обманки. Интересно отметить, что аналогичное соединение мышьяка Cu_3AsS_4 обладает в противоположность сульвиниту ковалентным типом связи $\text{As}-\text{S}$ ⁸⁶.

При замене в сульвините ванадия на большие по размерам ниобий и тантал устойчивость тиосоединений увеличивается и окраска ослабляется, что объясняется меньшей поляризацией элементов.

Соединение CuTaS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии, где тантал окружен октаэдрическими атомами серы с шестью связями и наличием металлической связи $\text{Cu}-\text{Ta}$ ⁸⁶. Аналогичные двойные сульфиды с таллием и калием менее изучены. На основании изоморфизма K_3VS_4 и K_3TaS_4 полагают, что они имеют также солеподобный характер, однако исследователи оспаривают изоморфизм KVS_3 и K_3VS_4 , так как в данном случае должно быть иное сочетание тетраэдров.

Приведенные данные показывают, что описанные двойные сульфиды, содержащие элементы V группы в высшей степени окисления, аналогичны кислородсодержащим соединениям, и их можно отнести к тиосолям, содержащим ионы $[\text{ES}_3]^-$ или $[\text{ES}_4]^{3-}$. Описанные соединения обладают различной устойчивостью по отношению к влаге, кислотам и щелочам. Так, если тиофосфаты натрия, бора и алюминия легко подвергаются полному гидролизу во влажном воздухе, то K_3VS_4 гидролизуется после растворения; $(\text{TiPS}_3)_x$, $(\text{AgPS}_3)_x$ окисляются лишь азотной кислотой при нагревании, сульвинит Cu_3VS_4 известен в виде минерала. Отмечается, что соединения Ti_3BS_4 ($\text{B}-\text{V}$, Nb , Ta) плохо растворяются в воде⁸⁶. Температуры плавления последних двойных сульфидов лежат в области 300—500°. Результаты изучения электропроводности обсуждаемых сульфидов позволяет отнести их к полупроводникам.

Данных о взаимодействии сульфидов редкоземельных элементов (L_2S_3) и алюминия или галлия с образованием соединений состава $\text{AlL}^{\text{III}}\text{S}_3$ ($\text{L}^{\text{III}} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd , Sm , Gd , Y), GaLS_3 ($\text{L} = \text{La}$, Y)^{102,103}. YInS_3 ¹⁰³⁻¹⁰⁵ недостаточно, чтобы можно было отнести их к какому-либо из описанных выше классов. Кристаллизуются они в гексагональной, а YInS_3 — в ромбической сингонии. При определенных соотношениях компонентов наблюдается стеклообразование. Соединения устойчивы к воде, щелочам, слабым минеральным и органическим кислотам, органическим растворителям¹⁰⁴. Высказывается предположение о существовании в молекуле сульфида $\text{ML}^{\text{III}}\text{S}_3$ ковалентно-ионной связи¹⁰⁵. По типу кристаллической решетки и составу к этим соединениям можно отнести сульфиды FePS_3 , CoPS_3 , NiPS_3 ¹⁰⁶.

Кроме описанных выше классов соединений, в литературе имеется много указаний о существовании более сложных по химическому составу соединений (табл. 5). Соотношение между исходными сульфидами в них колеблется в основном от единицы до пяти. Однако в некоторых случаях оно имеет дробную величину, как, например, $5\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{FeS}$, $5\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$, $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$, $2\text{L}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{GeS}_2$, где L — редкоземельный элемент^{40, 83, 107-110}, и лишь в отдельных случаях равно девяти — в $9\text{Na}_2\text{S}$.

ТАБЛИЦА 5

Состав сложных сульфидных соединений, полученных термическим методом

Состав соединения	Количество валентных электронов	Состав соединения	Количество валентных электронов	Состав соединения	Количество валентных электронов	Состав соединения	Количество валентных электронов
$\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$	8	$\text{SnS} \cdot 4\text{FeS}$	10	$\text{CaS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{DyS} \cdot 2\text{Dy}_2\text{S}_3$	14
$\text{Rb}_2\text{S} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$	20	$\text{CuS} \cdot 2\text{FeS}$	6	$\text{MgS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{TuS} \cdot 2\text{Tu}_2\text{S}_3$	14
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$	12	$\text{ZnS} \cdot 2\text{BaS}$	6	$\text{SrS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{HoS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$	14
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	12	$\text{SnS} \cdot \text{PbS}$	4	$\text{BaS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{SiS}_2 \cdot 2\text{Li}_2\text{S}$	8
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$	12	$\text{SiS}_2 \cdot 2\text{MgS}$	8	$\text{FeS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{SiS}_2 \cdot 2\text{Cu}_2\text{S}$	8
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$	20	$\text{SiS}_2 \cdot 2\text{CaS}$	8	$\text{MnS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{SiS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$	12
$\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{Al}_2\text{S}_3$	32	$\text{SiS}_2 \cdot 2\text{MnS}$	8	$\text{CdS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$	12
$\text{Cu}_2\text{S} \cdot 5\text{Al}_2\text{S}_3$	32	$\text{SiS}_2 \cdot 2\text{PbS}$	8	$\text{CrS} \cdot 2\text{Y}_2\text{S}_3$	14	$\text{SnS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$	12
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Al}_2\text{S}_3$	32	$\text{GeS}_2 \cdot 2\text{CaS}$	8	$\text{MgS} \cdot 2\text{Dy}_2\text{S}_3$	14	$2\text{PbS} \cdot \text{B}_2\text{S}_3$	10
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{La}_2\text{S}_3$	32	$\text{GeS}_2 \cdot 2\text{CdS}$	8	$\text{CdS} \cdot 2\text{Dy}_2\text{S}_3$	14	$2\text{PbS} \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$	10
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Ce}_2\text{S}_3$	32	$\text{GeS}_2 \cdot 2\text{HgS}$	8	$\text{MnS} \cdot 2\text{Dy}_2\text{S}_3$	14	$2\text{GaS} \cdot \text{Ga}_2\text{S}_3$	10
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Pr}_2\text{S}_3$	32	$\text{GeS}_2 \cdot 2\text{MnS}$	8	$\text{CrS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$	14	$2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	10
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Nd}_2\text{S}_3$	32	$\text{GeS}_2 \cdot 2\text{PhS}$	8	$\text{MgS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$	14	$2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$	10
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Sm}_2\text{S}_3$	32	$\text{SnS}_2 \cdot 2\text{CaS}$	8	$\text{CdS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$	14	$2\text{FeS} \cdot 5\text{Na}_2\text{S}$	14
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Cd}_2\text{S}_3$	32	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{ZnS} \cdot \text{SnS}_2$	8	$\text{MnS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$	14	$3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{La}_2\text{S}_3$	24
$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Dy}_2\text{S}_3$	32	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CdS} \cdot \text{SnS}_2$	8	$\text{FeS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$	14	$3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Ce}_2\text{S}_3$	24
$5\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$	16	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{HgS} \cdot \text{SnS}_2$	8	$\text{CrS} \cdot 2\text{Ho}_2\text{S}_3$	14	$3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Pr}_2\text{S}_3$	24
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$	36	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{SnS}_2$	16	$\text{MgS} \cdot 2\text{Er}_2\text{S}_3$	14	$3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Nd}_2\text{S}_3$	24
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Th}_2\text{S}_3$	12	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{SnS}_2$	16	$\text{CdS} \cdot 2\text{Er}_2\text{S}_3$	14	$3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Sm}_2\text{S}_3$	24
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Dy}_2\text{S}_3$	12	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{SnS}_2$	16	$\text{MnS} \cdot 2\text{Er}_2\text{S}_3$	14	$3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Gd}_2\text{S}_3$	24
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ho}_2\text{S}_3$	12	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{ZrS}_2$	16	$\text{FeS} \cdot 2\text{Er}_2\text{S}_3$	14	$2\text{GeS}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$	10
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Er}_2\text{S}_3$	12	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{TiS}_2$	16	$\text{CrS} \cdot 2\text{Er}_2\text{S}_3$	14	$\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$	8
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Tu}_2\text{S}_3$	12	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{HfS}_2$	16	$\text{MgS} \cdot 2\text{Tu}_2\text{S}_3$	14	$3\text{ZnS} \cdot \text{K}_2\text{S}$	8
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Yb}_2\text{S}_3$	12	$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{SnS}_2$	16	$\text{CdS} \cdot 2\text{Tu}_2\text{S}_3$	14	$3\text{CdS} \cdot \text{K}_2\text{S}$	8
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Y}_2\text{S}_3$	12	$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{SnS}_2$	16	$\text{MnS} \cdot 2\text{Tu}_2\text{S}_3$	14	$3\text{MnS} \cdot \text{K}_2\text{S}$	8
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Lu}_2\text{S}_3$	12	$\text{GeS}_2 \cdot 4\text{CdS}$	10	$\text{FeS} \cdot 2\text{Tu}_2\text{S}_3$	14	$3\text{PbS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$	8
$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$	4			$\text{CrS} \cdot 2\text{Tu}_2\text{S}_3$	14	$3\text{InS} \cdot \text{In}_2\text{S}_3$	12
$\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{La}_2\text{S}_3$	12			$\text{MgS} \cdot 2\text{Yb}_2\text{S}_3$	14	$3\text{ZnS} \cdot \text{In}_2\text{S}_3$	12
$\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{S}_3$	12			$\text{CdS} \cdot 2\text{Yb}_2\text{S}_3$	14		
$\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{Pr}_2\text{S}_3$	12			$\text{MnS} \cdot 2\text{Yb}_2\text{S}_3$	14		
$\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{Nd}_2\text{S}_3$	12			$\text{FeS} \cdot 2\text{Yb}_2\text{S}_3$	14		
$\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sm}_2\text{S}_3$	12			$\text{CrS} \cdot 2\text{Yb}_2\text{S}_3$	14		
$\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{Y}_2\text{S}_3$	12						
$\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{La}_2\text{S}_3$	12						
$\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{Y}_2\text{S}_3$	12						
$\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{La}_2\text{S}_3$	12						
$\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{Y}_2\text{S}_3$	12						

$\cdot \text{Cu}_2\text{S}$ ^{107, 108}. Кристаллическая структура их также различна, однако почти для всех характерно отсутствие кислотного и основного радикала.

Так, Флао с сотр.¹¹¹, а затем Балестраси^{112, 113} получили и изучили рентгенографически соединения общей формулы $\text{M}_2\text{S} \cdot 5\text{Al}_2\text{S}_3$, где M — Li , Cu , Ag и $\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{L}_2\text{S}_3$ (L — La , Ce , Pr , Nd , Sm , Gd , Tb , Dy), $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{L}_2\text{S}_3$ (L — Tb , Dy , Ho , Er , Tu , Yb , Lu , Y). Они показали, что алюминий-содержащие двойные сульфиды кристаллизуются по типу шпинели, где одновалентные металлы и пятая часть алюминия неупорядоченно расположены в тетраэдрических пустотах. В сульфиде $\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{L}_2\text{S}_3$ металлы статистически распределены в пустотах решетки сульфидной серы.

Сульфиды меди и железа взаимодействуют с образованием соединений Cu_5FeS_4 ($5\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), CuFeS_2 ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$) и CuFe_2S_3 ($\text{CuS} \cdot 2\text{FeS}$), где атомы металлов в кристаллической решетке занимают тетраэдрические места по типу шпинели с плотно упакованной решеткой сульфидной серы^{40, 114}.

Двойной сульфид Ba_2ZnS_3 ¹¹⁵, которому первоначально был неверно приписан состав BaZnS_2 ⁶⁶ (это, по-видимому, относится и к SrZnS_2), кристаллизуется в ромбической сингонии. Расстояния $\text{Zn}-\text{S}$ и $\text{Ba}-\text{S}$ в указанном соединении практически равны таковым для исходных сульфидов, что также ставит под сомнение солеподобное его строение. Рентгенографическим методом подтверждено существование в системе $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ двойных сульфидов состава $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ и $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$ ^{73, 116}. Установлено, что структура $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ содержит большие области, структурно аналогичные типу сульфида свинца¹¹⁷.

Описаны двойные сульфиды состава MCu_4S_3 ($\text{M}=\text{K}$ или Rb), которые кристаллизуются в тетрагональной сингонии¹¹⁸⁻¹²⁰. Решетка построена из послойных пакетов $-\text{S}-\text{Cu}-\text{S}-\text{Cu}-\text{S}-$, где сера образует почти правильный тетраэдр. Медь из этого тетраэдра выдвинута в слой, образованный щелочными металлами. Она находится в этих соединениях в одно- и двухвалентной форме, но занимает одинаковое положение, независимо от валентности, причем слои представляют собой единое целое и имеют отрицательный заряд, $[\text{Cu}_4\text{S}_3]^-$.

Многие из приведенных в табл. 5 сульфидов имеют структуру сфалерита или цинковой обманки со статистическим распределением металлов. Это дает основание считать, что указанные соединения, можно вывести из структуры сульфида цинка, где места цинка занимают другие металлы, а сульфидная сера образует свою более или менее деформированную решетку. Гудман¹²¹, а также Кошкин¹²² считают, что халькопиритная решетка полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{S}_2$, $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ подобна сфалеритной и отличается от последней тем, что в подрешетке металлов халькопирита имеется два типа атомов. При статистическом расположении металлов решетка трехкомпонентного соединения не отличается от сфалерита. Сохранение свойств решетки для более сложных сульфидов дает основание распространить эти представления на обсуждаемые соединения.

Однако кристаллохимические свойства сульфида цинка требуют выполнения следующих условий. Так как металлы двойного сульфида в кристаллической решетке должны занять не менее двух положений цинка, то количество валентных электронов металлов сложного сульфида должно быть кратным четырем, а суммарная поляризующая способность металлов близка к цинку в ZnS . Как следует из табл. 5, все соединения по составу исходных простых сульфидов можно разделить на две группы.

К первой группе относятся сульфиды, в состав которых входят металлы с четной или нечетной валентностью (например $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Li}_2\text{S}\cdot5\text{Al}_2\text{S}_3$, $\text{GeS}_2\cdot2\text{MS}$ и т. д.). Суммарное число валентных электронов металлов кратно четырем. Приведенные данные позволяют понять, почему в сульфидных системах, в которых металлы обладают четной или нечетной валентностью, исходные компоненты образуют лишь такое сочетание, где суммарное количество валентных электронов металлов кратно четырем, и имеют состав $\text{M}_2\text{S}\cdot\text{M}_2\text{S}_3$, $3\text{M}_2\text{S}\cdot\text{M}_2\text{S}_3$, $\text{M}_2\text{S}\cdot3\text{M}_2\text{S}_3$ и $\text{M}_2\text{S}\cdot5\text{M}_2\text{S}_3$. Количество валентных электронов в молекуле сложных соединений соответственно равно 8, 12, 20, 32, в то время как для составов $2\text{MS}\cdot\text{M}_2\text{S}_3$, $4\text{M}_2\text{S}\cdot\text{M}_2\text{S}_3$, $\text{M}_2\text{S}\cdot4\text{M}_2\text{S}_3$ и $\text{M}_2\text{S}\cdot6\text{M}_2\text{S}_3$ — 10, 14, 14, 26, 38. Поэтому их существование менее вероятно.

К этому типу сульфидов примыкает ряд соединений с различной валентностью металлов, где, как и в предыдущем случае, суммарное количество валентных электронов металлов кратно четырем. К ним следует отнести тиошпинели $\text{M}^{\text{II}}\text{S}\cdot\text{M}_2^{\text{III}}\text{S}_3$, $3\text{MS}\cdot\text{K}_2\text{S}$ и $3\text{MS}\cdot\text{In}_2\text{S}_3$. Как правило, их кристаллы обладают высокой симметрией. По-видимому, сочетание этих двух фак-

торов и является определяющим для существования подобных соединений.

Интересно отметить, что усложнение состава сульфидов этого типа, например $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{MS} \cdot \text{SnS}_2$ (M^{II} — Zn , Cd , Hg) или $\text{M}_2^{\text{I}}\text{S} \cdot \text{M}_2^{\text{III}}\text{S}_3 \cdot 2\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_2$ (M^{I} — Cu , Ag ; M^{III} — Al , In , Cr ; M^{IV} — Ti , Zr , Hf , Sn)^{71, 123}, не нарушает принципа кратности валентных электронов металлов четырем.

Вторая группа включает сложные сульфиды, состоящие из элементов с четной и нечетной валентностью, где сумма валентных электронов металлов координирующегося сульфида кратна четырем, например, $\text{MS} \cdot 2\text{M}_2\text{S}_3$, $2\text{MS} \cdot \text{M}_2\text{S}_3$ и т. д., несмотря на различную координирующую способность сульфидов этого класса.

Сопоставление имеющихся литературных данных показывает, что координационное число присоединяемых простых сульфидов зависит от положения металлов в периодической системе: оно увеличивается с ростом порядкового номера металла-комплексообразователя. В качестве примера можно привести двойные сульфиды, в состав которых входят элементы I группы: $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$; $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{S}_3 \rightarrow \text{K}(\text{Rb})\text{Cu}_4\text{S}_3$; $\text{M}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ (M — Li , Na , K) $\rightarrow \text{Rb}_2\text{S} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{Cr}_2\text{S}_3$; $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ и т. д. Отмечается, что сульфиды рубидия и висмута не образуют $\text{Rb}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$. Таким образом, с увеличением порядкового номера координирующего металла состав устойчивых двойных сульфидов усложняется.

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Взаимодействие сульфидов при осаждении их из растворов, как и в случае сплавления, сводится к образованию твердых растворов или двойных соединений, однако сам процесс протекает сложнее. Это обусловлено тем, что наряду с описанными в предыдущих разделах условиями образования твердых растворов или сложных сульфидов оказывает влияние растворимость сульфидов (которая колеблется в широких пределах), состояние металла в исходных растворах, устойчивость его комплексных соединений, присутствие посторонних веществ, влияющих на формирование коллоидных и кристаллических частиц. Например, модификация сульфида кадмия при осаждении его из растворов зависит как от температуры, так и состава исходной соли¹²⁴.

Следует согласиться с мнением Файгеля⁷, что указанные явления невозможно описать лишь с помощью закона действия масс или произведения растворимости.

Одним из основных факторов, оказывающих влияние на взаимодействие сульфидов, является концентрация в растворе сероводорода и его ионов. Действие его состоит в создании условий для образования осадка и придания ему заряда. При недостаточном его количестве металлы, в силу большого сродства к сере, адсорбируются поверхностью осадка и создают на ней положительный, а в случае избытка — отрицательный заряд. Кольтгоф с сотр.^{125, 126}, обсуждая влияние H_2S на соосаждение, пришли к выводу, что сероводород и его ионы способствуют взаимодействию сульфидов вследствие большей его концентрации на поверхности осадка, чем в растворе, что находит подтверждение в исследованиях Руднева и Малофеевой^{127—131}. Удаление сероводорода с поверхности твердой фазы затрудняет или вообще подавляет реакционную способность выделяющегося сульфида. Способность к соосаждению частично или полностью возобновляется после повторного добавления сероводородной воды к отмытому осадку. Поэтому исследователи считают, что наличие сероводорода или его ионов на поверхности сульфида является

необходимым, но не определяющим актом для соосаждения. Высказанное положение подтверждается как исследованиями Вачнадзе¹³², из которых следует, что существование соединений In_2S_3 и $MIInS_2$ определяются соотношением In и M^I , а не сульфидной серы к индию, так и ионным обменом между сульфидным осадком и раствором при отсутствии адсорбированного сероводорода. Исследования в последнем случае проводили на колонках из свежеприготовленных сульфидов цинка, кадмия и свинца с растворами солей меди, свинца, марганца, кобальта, никеля, цинка, кадмия и одновалентного таллия или сульфидов железа, цинка, свинца, кадмия, меди, серебра и растворами ртути (II), меди (II), серебра¹³³⁻¹³⁵. Показано, что во всех опытах лишь медь полностью переходила в осадок, в то время как другие ионы обменивались не количественно или не в соответствии с произведениями растворимости. Замечено, что обмен замедляется с понижением концентрации осаждающегося металла в растворе независимо от произведения растворимости сульфидов, что, вероятно, связано с затруднением диффузии иона металла через слой его сульфида. Интересно отметить, что скорость обмена с менее растворимым сульфидом кадмия значительно больше, чем с более растворимым ZnS , а полнота обмена As_2S_3 с ионами серебра практически не достигается. Исследователи полагают, что здесь образуется двойной сульфид Ag_3AsS_3 , который не разрушается избытком ионов серебра. Ртуть переходит в осадок в виде соединений $xHgS \cdot yHgHal_2$. Не происходит ионный обмен между сульфидом цинка и солями мышьяка, германия и индия, однако из раствора, содержащего все указанные металлы, в аналогичных условиях степень осаждения индия увеличивается, а германия — уменьшается¹³⁶, что, по нашему мнению, связано с образованием между сульфидами индия и мышьяка твердых растворов или двойных сульфидов. Отсутствие строгой зависимости полученных результатов от произведения растворимости сульфидов, как справедливо отмечают исследователи, объясняется малой достоверностью этих величин и отсутствием данных о зависимости их от размера кристаллов осадка и модификации сульфида. Действительно, согласно справочным данным¹³⁷, растворимость одного и того же сульфида различается на 2–6 порядков. Приведенные результаты указывают на ошибочность утверждений Руффа и Гирша¹³⁸, которые предлагали в качестве критерия возможности разделения использовать отношение $PR_1:PR_2=K$, где PR_1 и PR_2 — произведения растворимости разделяемых сульфидов. При больших значениях K сульфиды должны разделяться количественно и равновесие устанавливается быстро. В настоящее время установлено, что NiS ($PR=10^{-21}-10^{-28}$) лучше всего соосаждается с SnS_2 , Bi_2S_3 и FeS , произведения растворимости которых меньше, и K в случае Bi_2S_3 равно 10^{44} ; MnS ($PR=10^{-15}$) — с SnS_2 и HgS , где $K=10^{28}$ и значительно меньше с сульфидами, произведения растворимости которых больше. Нельзя согласиться также и с точкой зрения Троицкого¹³⁹, который объясняет подобные отклонения адсорбцией или присутствием в осадке лучше растворимых примесей, чем соосаждаемый элемент.

Многими исследователями уже давно было замечено, что сорбционная способность осаждающихся из растворов сульфидов, различна в присутствии органических соединений, поэтому их использовали для подавления соосаждения¹⁴⁰⁻¹⁴². Причина этого явления заключается во взаимодействии противоположно заряженных коллоидных частиц органических веществ и золя сульфида с возможным образованием химических соединений^{143, 144}. Наиболее полно сульфиды реагируют с красителями группы трифенилметана и некоторых азинов, что позволяет полностью предотвратить соосаждение металлов с сульфидами. Этому так-

же способствует образование прочных комплексных соединений между соосаждающимся металлом и органическим соединением.

Изучение сорбирующей способности группы сульфидов на примере красителя нейтрального красного показало, что для сульфидов висмута, сурьмы, ртути и олова она во времени увеличивается, мышьяка и свинца — уменьшается, а меди, серебра и кадмия — не изменяется^{143, 145}. По мнению авторов, это связано с изменением агрегатного состояния сульфидов. Однако попытка перенести полученные закономерности на соосаждение металлов, как следует из результатов изучения соосаждения металлов подгруппы галлия с сульфидами меди, кадмия, ртути (II) и таллия (I) с Bi_2S_3 ^{146, 147}, не дала положительных результатов.

Аналогичные данные получены при изучении влияния величины поверхности образующихся сульфидов и ее заряда на их реакционную способность^{145, 148, 149}.

Можно полагать, что соосаждение должно быть минимальным в присутствии органических веществ и если в качестве осадителей используются органические серусодержащие вещества, не поставляющие в раствор сульфидных ионов. Ионный обмен можно с успехом применять для концентрирования элементов, образующих труднорастворимые сульфиды.

Взаимодействие солей металлов и сероводорода может протекать через образование нормальных (MS), кислых $[\text{M}(\text{HS})_2]$ и смешанных ($\text{M}^{\text{I}}\text{SM}^{\text{II}}$) соединений^{150, 151}. Кроме того, оно усложняется также наличием во внутренней сфере комплексного катиона, координационно связанный воды, сероводорода, способного образовывать прочные водородные связи^{152—155}.

Таким образом, данные исследователей, пытавшихся найти физические причины соосаждения^{138, 139, 156—160}, убедительно обосновали одну из первых гипотез, выдвинутую Файглем^{7, 161}, что причина взаимодействия сульфидов состоит в координационной иенасыщенности сульфидной серы, вследствие чего возможно образование твердых растворов и двойных сульфидных соединений. Физические факторы лишь увеличивают или уменьшают степень соосаждения, но не являются определяющими для оценки реакционной способности сульфидов. Взаимодействие их с образованием двойных соединений должно определяться термодинамическими величинами, к которым, по-видимому, в первую очередь следует отнести сродство металлов к сере, уменьшающееся с ростом металлоидных свойств элементов в ряду $\text{Zn} > \text{Mn} > (\text{Co}) > \text{Cd} > \text{Cu} > (\text{Ni}) > > \text{Fe} > \text{Rb} > \text{Sn} > \text{Ag} > \text{Sb} > \text{Bi}$ ¹⁶². Кроме того, как отмечает Яцимирский¹⁶³, образование стабильных тиосолей имеет место в тех случаях, когда сульфиды обладают высоким значением электростатической и ковалентной характеристики.

Все изложенное дает основание считать, что наиболее достоверные результаты можно получить лишь в случае использования метода физико-химического анализа в сочетании с кристаллографическими представлениями о структуре описываемого класса соединений. Применение физико-химического анализа к процессам соосаждения, которое впервые было обосновано Рудневым и Малофеевой, позволило глубже понять это явление. Однако при графическом изображении диаграмм состояния допускается, на наш взгляд, некоторая произвольность. Обычно изучение соосаждения проводится в условиях, исключающих выделение самостоятельной фазы одного из сульфидов. Поэтому при образовании сложных соединений соотношение металлов в осадке меньше, чем в растворе. По мере приближения к эквивалентной точке степень соосаждения уменьшается из-за разложения образующегося двойного сульфида

ТАБЛИЦА 6

Сопоставление результатов исследования взаимодействия сульфидов в различных координатах

Система	Взаимодействие сульфидов по данным диаграмм в координатах		Ссылки на литературу
	$M:M_1$ (раствор) — степень соосаждения, %	$M:M_1$ (раствор) — $M:M_1$ (осадок)	
$Tl_2S - Re_2S_7$	$TlReS_4$	$2Tl_2S \cdot Re_2S_7 - 3Tl_2S \cdot Re_2S_7$	127, 165
$In_2S_3 - Re_2S_7$	твердый раствор	$In_2S_3 \cdot Re_2S_7$	180
$Tl_2S - PtS_2$	$TlPtS_3$	$Tl_2S \cdot 2PtS_2$	130
$Tl_2S - In_2S_3$	$TlIn_2S_3$	$Tl_2S \cdot 2In_2S_3$	167
$Tl_2S - GeS_2$	$TlGeS_2$	$3Tl_2S \cdot 2GeS_2$	164
$Tl_2S - Ru_2S_3$	$TlRu_2S_6$	$Tl_2S \cdot 2Ru_2S_3$	129
$In_2S_3 - SnS_2$	твердый раствор	твердый раствор	168, 169
$Tl_2S - Bi_2S_3$	$TlBiS_2$ или твердый раствор	$Tl_2S \cdot 2Bi_2S_3$	171
$CdS - HgS$	твердый раствор	$CdS \cdot HgS$	172, 173
$In_2S_3 - GeS_2$	$InGe_3S_5$	$3In_2S_3 \cdot 2GeS_2$ и $In_2S_3 \cdot 6GeS_2 - In_2S_3 \cdot 2GeS_2$	164
$Tl_2S - Sb_2S_3$	$Tl_3Sb_2S_3$	$2Tl_2S \cdot Sb_2S_3$ или Tl_3SbS_3	164
$Tl_2S - PdS$	$TlPd_2S_3$	$Tl_2S \cdot 4PdS$	164

средой и трудности достижения истинного равновесного состояния вследствие быстрого выделения твердой фазы. В связи с этим ход кривой соосаждения, построенной в координатах: отношение $M:M_1$ (раствор) — степень осаждения M (%), будет описывать процессы взаимодействия только при образовании одного устойчивого сложного сульфида (табл. 6). В случае существования в системе нескольких соединений ход кривых отметит лишь наиболее устойчивое соединение, чего не наблюдается при изображении результатов в координатах $M:M_1$ (осадок) — $M:M_1$ (раствор). Поэтому во избежание неверного истолкования результатов опытные данные всегда следует представлять в координатах $M:M_1$ (осадок) — $M:M_1$ (раствор).

Недостаточно убедительны выводы, основанные на результатах изучения систем лишь по методу изомолярных серий, так как при этом непрерывно изменяется количество твердой фазы, что влияет на степень осаждения. Этим, по-видимому, можно объяснить расхождение результатов изучения системы $Tl_2S - PbS$ термическим методом, где указывается на весьма ограниченную взаимную растворимость³², и осаждением сульфидов, где обнаружена неограниченная область твердых растворов¹⁶⁴.

В связи с образованием в системе нескольких сложных соединений или твердых растворов и соединений получение двойных сульфидов в присутствии большого избытка соосаждающегося металла допустимо лишь тогда, когда доказано образование одного двойного сульфида. Если взаимодействие протекает сложно, то для получения сульфида стехиометрического состава необходимо применять допустимый избыток, более подходящую кислотность раствора или сплавление.

1. Образование твердых растворов

Общим недостатком относящихся к этому разделу работ является отсутствие строгого доказательства индивидуальности образующихся твердых фаз, как это имело место в случае сплавления сульфидов. Поэтому в некоторых случаях, где, например, допускается при соосаждении образование твердых растворов, не улавливается четкая граница

между этим процессом и образованием двойных сульфидных соединений.

На возможность образования твердого раствора при изучении соосаждения в сульфидных системах цинка и марганца, кадмия и марганца, кадмия и ртути, марганца и ртути, кобальта и олова указывал еще Файгль^{7, 161}, называя его «миши-сульфидом», что оспаривали Руфф и Гирш.

Изучение взаимодействия сульфидов индия и олова (IV), мышьяка (III), висмута, кадмия^{168, 174} указывает на образование твердых растворов, ширина области существования которых различна. Исследователи объясняют полученные результаты близостью атомных радиусов и подобием кристаллографических параметров, считая связь в сульфидах ковалентной. Однако вывод¹⁷⁴, что «...с увеличением разницы в размерах атомных радиусов замещающих друг друга металлов, взаимная растворимость компонентов в молекулярных твердых растворах закономерно уменьшается», спорен, так как в действительности получались близкие величины соосаждения для пар металлов, которые значительно отличаются всеми радиусами.

Проведенное изучение взаимодействия в аналогичных условиях сульфидов галлия и олова (IV), меди (II), цинка, кадмия, показало¹⁷⁵⁻¹⁷⁸, что область существования твердых растворов зависит от близости ионных радиусов металлов и ионности связи металл—сера. Кроме того, установлено, что степень осаждения галлия определяется также концентрацией металлов в исходном растворе при постоянном их отношении. Это обусловлено перепадом концентраций соосаждающегося элемента вблизи поверхности осадка вследствие быстрого его осаждения. Последующее выравнивание не оказывает заметного влияния на процесс, так как он теперь определяется коэффициентом диффузии соосаждающегося металла в твердую фазу. В качестве примера можно привести данные по растворению индия соосадившегося с дисульфидом олова в соляной кислоте различной концентрации, где установлено, что по мере растворения осадка отношение индия к олову увеличивается от 0,4 для первых порций до 0,8 при полном исчезновении осадка. Приведенные данные дают основание считать, что при образовании твердых растворов соосаждение будет наиболее полным в разбавленных растворах, так как в этих условиях большая дисперсность сульфидного осадка сохранится более длительное время. Это создает благоприятные условия для приближения системы к равновесной. Действительно, степень осаждения галлия с сульфидами цинка и меди растет с уменьшением концентрации элементов в исходном растворе. Таким образом, указанное свойство сульфидных систем может служить одним из критериев определения причины взаимодействия сульфидов при выделении их из раствора.

Результаты исследования взаимодействия в системах $Tl_2S-As_2S_3$ и $Tl_2S-As_2S_5$, где показано существование ограниченной области твердых растворов в первой системе (100—62 мол. % As_2S_3) и отсутствие — во второй, подтверждают вывод о существенной роли размеров ионов металлов в обсуждаемом процессе. Данные о неограниченной взаимной растворимости в системах $Tl_2S-Sb_2S_3$, $Tl_2S-Sb_2S_5$ и Tl_2S-SnS нуждаются в уточнении, так как металлы значительно отличаются по размерам¹⁷⁹.

Отсутствие сведений относительно степени ионности связи для большинства описанных сульфидов затрудняет использование эффективных радиусов в обсуждении экспериментальных данных.

Таким образом, при образовании твердых растворов между сульфидами, осажденными из раствора, в системах создаются не столь жест-

кие условия, как при сплавлении, поэтому взаимозамещаемость металлов менее полная. Этим, по-видимому, можно объяснить тот факт, что в области твердых растворов, даже в случае близости атомных или ионных радиусов и кристаллохимических параметров, соотношение металлов в осадке не превышает 1:0,1 (10%)^{180, 181}.

Относительно влияния температуры на взаимодействие сульфидов при образовании твердых растворов данные расходятся. Некоторые считают, что повышение температуры вызывает уменьшение соосаждения в случае кристаллических осадков, и не оказывает влияния, если сульфид аморфный, другие—что оно не влияет вообще или увеличивает соосаждение^{178, 182, 212}.

Степень соосаждения металла в значительной мере зависит от концентрации кислоты в исходном растворе. Это обусловлено тем, что понижение кислотности способствует выделению второго сульфида вследствие вторичных процессов. В подобных случаях о причине перехода соосаждаемого металла в осадок можно судить лишь по данным рентгеноструктурного анализа. Поэтому необходимо изучение сульфидных систем проводить в условиях, когда степень соосаждения менее 100%. При этом выделение в виде самостоятельной или так называемой «коллоидной фазы» соосажддающегося сульфида становится невозможным. Выделение последней усложняет сопоставление условий образования твердых растворов или двойных сульфидов и вывод закономерностей. Очевидно, этим можно объяснить расхождение взглядов различных авторов на влияние температуры и кислотности среды на соосаждение. Вызывает сомнение также определение природы взаимодействия сульфидов по химическому анализу выделившейся твердой фазы¹⁶⁸.

Сопоставление данных по содержанию примесей в минералах, представляющих собой простые сульфиды¹⁸³, подтверждает сделанный нами ранее вывод, что количество примесей в соединениях с кубической решеткой значительно больше, чем для тех же веществ с гексагональной решеткой. Так, в сульфидах цинка кубической сингонии найдено: железа до 26%, CdS — 5%, HgS — 5,36%, а в ZnS гексагональной сингонии до 8%, HgS не обнаружено. Сульфиды марганца и цинка, которые обладают близкими эффективными радиусами, кристаллизуются в кубической сингонии, содержат большое количество металлов при значительном их содержании. Наиболее часто встречающимися примесями являются железо, медь, цинк и марганец, что, по-видимому, связано с промежуточным расположением значений в ряду величин эффективных радиусов.

Увеличение содержания изоморфных примесей в ряду $\text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{As}_2\text{S}_3$ симбатно изменению реакционной способности сульфидов. Это дает основание считать, что здесь образуются не твердые растворы, а сложные сульфиды.

Изоморфное замещение элементов в двойных сульфидах наиболее полно можно проследить на соединениях типа $\text{M}_x\text{Э}_y\text{S}_z$, где $\text{M}^{\text{I}}\text{—Cu, Ag}$, $\text{Э}^{\text{III}}\text{—As, Sb, Bi}$; $x=1, 3$; $y=1, 3$; $z=2, 3, 5$. С ростом отношения $\text{M}:\text{Э}$ увеличивается симметрия кристаллов сложных сульфидов, содержание примесей и взаимозамещение Э, однако изоморфное замещение М уменьшается.

Таким образом, сопоставление закономерностей образования твердых растворов, полученных при сплавлении сульфидов или осаждении их из водных растворов, показывает, что во всех случаях взаимодействие в системах протекает более полно при близости радиусов металлов, исправленных на величину ионности связи M—S , и высокой симметрии кристаллов.

2. Образование сложных сульфидных соединений

Сведения о взаимодействии сульфидов при осаждении их из раствора менее многочисленны (табл. 7), чем в случае термической обработки сульфидов.

Шестивалентный молибден и вольфрам образуют тиосоли, производные кислот $H_2\mathcal{E}S_4$ типа $M_2\mathcal{E}S_4^{195, 207-211}$.

ИК спектроскопические исследования двойных сульфидов в растворах и кристаллическом состоянии показали, что существование тетраэдрического окружения металлов серой $[\mathcal{E}S_4]^{n-}$ характерно для элементов V и VI групп, где показано существование двойных связей $\mathcal{E}=S$. Характеристическая частота валентных колебаний $\mathcal{E}-S$ лежит в области частот 400—500 см^{-1} ^{101, 166, 194}. Другие элементы, в том числе и рений (VII), не образуют подобного иона, что дало основание исследователям^{195, 196} отрицать образование тиосолей $KReS_4$ и $TlReS_4$. Отсутствие в $[AsS_4]^{3-}$ и $[SbS_4]^{3-}$ двойных связей $\mathcal{E}=S$ ^{194, 197} также ставит под сомнение солеподобный характер этих соединений.

ТАБЛИЦА 7

Состав двойных сульфидов, полученных при совместном осаждении из растворов^{127, 128, 130, 164, 165, 167—171, 173, 176—179, 184—183, 213}

Состав соединений	Сумма валентных электронов металлов	Состав соединений	Сумма валентных электронов металлов	Состав соединений	Сумма валентных электронов металлов	Состав соединений	Сумма валентных электронов металлов
$Ag_2S \cdot Au_2S$	4	$4CdS \cdot GeS_2$	12	$4ZnS \cdot In_2S_3$	14	$3ZnS \cdot Ga_2S_3$	12
$3Ag_2S \cdot Au_2S$	8	$4PbS \cdot GeS_2$	12	$4CuS \cdot Ti_2S$	10	$3CuS \cdot Ga_2S_3$	12
$Na_2S \cdot Fe_2S_3$	8	$2HgS \cdot SnS_2$	8	$4PdS \cdot Ti_2S$	10	$3SnS_2 \cdot Ga_2S_3$	18
$K_2S \cdot Fe_2S_3$	8	$CuS \cdot GeS_2$	6	$4Li_2S \cdot GeS_2$	12	$CaS \cdot Fe_2S_3$	8
$(NH_4)_2S \cdot Fe_2S_3$	8	$BaS \cdot CS_2$	6	$4Na_2S \cdot GeS_2$	12	$BaS \cdot Fe_2S_3$	8
$Tl_2S \cdot As_2S_3$	8			$4K_2S \cdot GeS_2$	12	$ZnS \cdot Ga_2S_3$	8
$Cu_2S \cdot In_2S_3$	8			$4Rb_2S \cdot GeS_2$	12	$CuS \cdot Ga_2S_3$	8
$Ag_2S \cdot In_2S_3$	8			$4Cs_2S \cdot GeS_2$	12	$CdS \cdot Ga_2S_3$	8
$Tl_2S \cdot In_2S_3$	8			$4Ag_2S \cdot GeS_2$	12		
$Bi_2S_3 \cdot Ga_2S_3$	24			$2CuS \cdot Tl_2S$	6		
$3Na_2S \cdot P_2S_5$	16			$2Tl_2S \cdot SnS_2$	10		
$K_2S \cdot Re_2S_7$	16						
$Tl_2S \cdot Re_2S_7$	16						
$Tl_2S \cdot Tl_2S_3$	8						
$H_2S \cdot B_2S_3$	8						
$3Tl_2S \cdot As_2S_5$	16						
$2Bi_2S_3 \cdot 3Ga_2S_3$	30						
$2Bi_2S_3 \cdot Ga_2S_3$	18						

Наряду с приведенными в табл. 7 двойными сульфидами, в литературе описан ряд других, где металлы находятся в необычной валентности. К ним следует отнести: $TlSnS_2$, $TlMoS_2$, $TlIn_2S_3$, $TlGeS_2$, $Tl_3Sb_2S_2$, Tl_3Ir_3S , $TlRh_2S_4$, $TlRu_2S_6$, $TlPd_2S_3$, $TlPtS_3$, $InGe_3S_5$, $ZnS \cdot GaS$ ^{166, 198}. Согласно данным физико-химического анализа, перегибы на кривых соединения отмечают лишь соотношение металлов в образующемся соединении. Содержание серы определяется химическим анализом, которому предшествует промывание и высушивание осадка, что может привести к изменению его состава. Действительно, некоторые двойные сульфиды можно представить, допустив существование металла в разных степенях валентности, например $TlSnS_2$ — $Tl_2S \cdot SnS \cdot SnS_2$, $TlIn_2S_3$ — $Tl_2S \cdot 2InS \cdot In_2S_3$, $InGe_3S_5$ — $InS \cdot 2GeS \cdot GeS_2$ и т. д. Все указанные здесь простые сульфиды получаются, как правило, при повышенных температурах.

Общим свойством приведенных в табл. 7 соединений является кратность суммы валентных электронов металлов четырем (для большинства сульфидов). Как и в случае двойных сульфидных соединений, полученных термическим методом, их можно разделить на две подобные группы: металлы с четной или нечетной и смешанной валентностями с аналогичными свойствами. Интересно отметить, что некоторые из указанных соединений получены термическим путем, например $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{In}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{In}_2\text{S}_3$, $\text{Ti}_2\text{S}\cdot\text{In}_2\text{S}_3$, $\text{ZnS}\cdot\text{Ga}_2\text{S}_3$ и т. д.

Приведенные результаты исследований показывают, что при взаимодействии простые сульфиды стремятся к образованию определенных соединений независимо от способа получения. Кислотно-основные свойства простых сульфидов не являются определяющими при оценке их реакционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства элементов, справочник «Наукова думка», Киев, 1965, стр. 723.
2. Е. Музер, В. Пирсон, Сб. Полупроводниковые вещества, ИЛ, М., 1960, стр. 134.
3. R. J. Beuchard, P. A. Russo, A. Wold, *Inorg. Chem.*, **4**, 685 (1965).
4. J. Rivet, O. Gogochov, J. Flahaut, С. р., **260**, 178 (1965).
5. H. D. Lutz, K. Grapdel, *Ztschr. anorg. Chem.*, **337**, 30 (1965).
6. С. С. Баланов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
7. F. Feigl, *Ztschr. anorg. Chem.*, **157**, 251 (1926).
8. Ю. М. Голутвин, Типы образования и типы химической связи в неорганических кристаллах, Изд. АН СССР, М., 1962.
9. K. Klieg, *Chem. listy*, **58**, 621 (1964).
10. A. C. Карпус, И. В. Батарунас, М. Ф. Микалькевичус, *Лит. физ. сб.*, **2**, 289 (1962).
11. Ю. Г. Загальская, Г. Б. Бский, Е. А. Победимская, Сб. Кристаллохимические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 63.
12. J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 223.
13. J. Flahaut, Там же, **1960**, 1282.
14. J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, A. Böstsarsson, M. Guittard, *Sympos. 141st Meet. Am. Chem. Soc.*, Washington, D. C. March, 1963, стр. 179.
15. Г. Б. Бский, Кристаллохимия, Изд. МГУ, М., 1960.
16. В. И. Марченко, Г. В. Самсонов, Сб. Химическая связь в полупроводниковых и твердых телах, «Наука и техника», Минск, 1965, стр. 216.
17. J. F. Miller, L. K. Matson, R. C. Himes, *Rare Earth Res.*, N. Y.—London, Gordon and Breach, 1964, стр. 135.
18. H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Störger, *Ztschr. anorg. Chem.*, **271**, 153 (1953).
19. H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Störger, Там же, **279**, 241 (1955).
20. M. Patrie, J. Flahaut, L. Domange, *Rer. Hautes Temper. Refract.*, **2**, 187 (1965).
21. J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 159.
22. J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, С. р., **281**, 2535 (1960).
23. G. M. Schwartz, *Econ. Geol.*, **30**, 128 (1935).
24. N. Suhir, Там же, **50**, 347 (1955).
25. F. A. Kröger, *Ztschr. Kristallogr.*, **100**, 543 (1939).
26. H. J. Van Hook, *Econ. Geol.*, **55**, 759 (1960).
27. M. Elli, Atti R. Accad. Lincei Rond. Sci. fis., mat., nat., **35**, 538 (1963).
28. G. Lapluye, L. Abello, С. р., **258**, 4076 (1964).
29. H. Hahn, B. Harder, W. Breckmüller, *Ztschr. anorg. Chem.*, **288**, 260 (1956).
30. И. Ф. Худяков, А. С. Ярославцев, Цвет. металлы, **1965**, № 5, 45.
31. Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов, Рентгеноспектральное определение зарядов атомов в молекулах, «Наука», М., 1966.
32. А. Ю. Малевский, ДАН, **169**, 1324 (1966).
33. E. F. Apple, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 251 (1958).
34. R. E. Johnson, Там же, **110**, 593 (1963).
35. H. Krebs, D. Langner, *Ztschr. anorg. Chem.*, **334**, 37 (1964).
36. В. Г. Кузнецов, Ли Чи-фа, Ж. неорг. химии, **9**, 1201 (1964).
37. И. С. Морозов, Ли Чи-фа, Там же, **8**, 1688 (1963).

38. F. M. Jaeger, H. S. Klooster, *Ztschr. anorg. Chem.*, **78**, 245 (1912).
39. M. Elli, R. Caparati, *Atti R. Accad. Lincei Roma, Sci. fis., mat., nat.*, **34**, 284 (1963).
40. И. И. Конылов, С. С. Новоселов, *Ж. неорг. химии*, **9**, 1919 (1964).
41. K. Koerts, *Rec. trav. chim.*, **82**, 1099 (1963).
42. E. Hellner, H. Burglaß, *Naturwiss.*, **51**, 35 (1964).
43. R. Schneider, *Pogg. Ann.*, **149**, 381 (1873).
44. R. Schenk, P. Försch., *Ztschr. anorg. Chem.*, **249**, 76 (1942).
45. F. Hulliger, O. Vogt, *Phys. Letters*, **21**, 138 (1966).
46. R. Nitsche, H. U. Böhlsterli, M. Lichtensteiger, *Phys. Chem. Sol.*, **21**, 199 (1961).
47. H. Hahn, G. Frank, *Ztschr. anorg. Chem.*, **269**, 227 (1952).
48. Б. В. Баранов, В. С. Григорьева, Л. В. Крацинова, В. Д. Прочухан, *Докл. к XXIII научн. конф. ЛИСИ*, сер. физ., Л., 1965, стр. 48.
49. В. Ф. Житарь, Н. А. Горюнова, С. И. Радауцан, *Изв. АН МолдСР*, сер. физ.-техн. и матем. наук, 1965, стр. 9.
50. J. Benard, Q. Duchef de la Ville, M. Huberg, см. ¹⁴, стр. 204.
51. H. Hahn, W. Klinger, *Ztschr. anorg. Chem.*, **263**, 177 (1950).
52. J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, *C. r.*, **251**, 1517 (1960).
53. G. Natta, L. Passerini, *Atti R. Accad. Lincei, Roma*, **14**, 38 (1931).
55. H. Hahn, *Ztschr. anorg. Chem.*, **264**, 184 (1951).
54. L. Passerini, Baecareda, *Tam же*, **14**, 33 (1931).
56. J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 157.
57. C. Adolphe, *Ann. Chim.*, **10**, 271 (1965).
58. By S. A. Ring, M. Tecotzky, *Inorg. Chem.*, **3**, 1654 (1964).
59. V. Tien, J. Flahaut, L. Domange, *C. r.*, **262**, 278 (1966).
60. R. Ballsstracci, E.-F. Bertaut, *Bull. Soc. franc. mineral. crystallogr.*, **87**, 512 (1964).
61. G. G. Monselise, G. Scaccabarozzi, *Gazz. chim. Ital.*, **67**, 511 (1937).
62. M. Cheyretton, A. Sapet, *C. r.*, **261**, 928 (1965).
63. H. Hahn, B. Harder, *Ztschr. anorg. Chem.*, **288**, 241 (1956).
64. Б. Н. Иванов-Эмин, Я. И. Рабовик, *ЖХХ*, **17**, 1247 (1947).
65. H. Hahn, B. Harder, *Ztschr. anorg. Chem.*, **288**, 257 (1956).
66. R. Horre, *Angew. Chem.*, **71**, 457 (1959).
67. О. К. Соколов, *Изв. АН СССР, ОХН*, сер. металлургия и топливо, **1962**, 54.
68. D. Mootz, R. Kunzmann, *Acta crystallogr.*, **15**, 913 (1962).
69. М. И. Караканова, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова, *Изв. АН СССР*, серия неорг. материалы, **2**, 991 (1966).
70. Von L. D. C. Bok, R. E. Odendaal, J. S. Afric. chem. Inst., **10**, 40 (1957).
71. H. Hahn, H. Schulze, *Naturwiss.*, **52**, 426 (1965).
72. H. Hahn, C. de Lorent, B. Harder, *Ztschr. anorg. Chem.*, **283**, 138 (1956).
73. Von L. D. C. Bok, J. H. de Wit, *Tam же*, **324**, 162 (1963).
74. W. Rüdorff K. Stegemann, *Tam же*, **251**, 376 (1943).
75. J. Milbacher, *Ztschr. anorg. Chem.*, **42**, 433 (1904).
76. Г. Б. Бокий, Е. М. Романова, Н. В. Максимова, Сб. Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 150.
77. А. Г. Бетехин, Курс минералогии, Госгеолтехиздат, М., 1961.
78. J. Iitaka, W. Nowacki, *Acta crystallogr.*, **15**, 691 (1962).
79. J. W. Boon, C. H. Mac Gillavry, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **61**, 910 (1942).
80. A. Weiss, G. Rocktäschel, *Ztschr. anorg. Chem.*, **307**, 1 (1960).
81. J. Rivet, J. Flahaut, P. Laruelle, *C. r.*, **257**, 161 (1963).
82. H. Hahn, C. de Lorent, *Naturwiss.*, **45**, 621 (1958).
83. H. Hahn, U. Mutschke, *Ztschr. anorg. Chem.*, **288**, 269 (1956).
84. A. Clearfield, *Acta crystallogr.*, **16**, 135 (1963).
85. Л. А. Асланов, Л. М. Кобе, *Ж. неорг. химии*, **9**, 2441 (1964).
86. C. Crevecoeur, *Voorbeelden van Kationenbinding in enkele complexe sulfiden*, Proefschrift, Leiden, 1964.
87. M. Elli, A. Mugnoli, *Atti R. Accad. Lincei, Roma*, **33**, 315 (1962).
88. P. Hagenmuller, F. Perez, *C. r.*, **260**, 167 (1965).
89. L. Cambi, *Rend. Ist. Lomb. Soc. Zett.*, **45 II**, 183 (1912).
90. G. G. Monselise, *Gazz. chim. Ital.*, **67**, 748 (1937).
91. P. Hagenmuller, G. Perez, J. Serment, A. Hardy, *C. r.*, **259**, 4689 (1964).
92. A. Hardy, G. Perez, J. Serment, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 2638.
93. A. Michelet, P. Laruelle, J. Flahaut, *C. r.*, **C262**, 753 (1966).
94. H. Hahn, H. Schulze, L. Sechser, *Naturwiss.*, **52**, 451 (1965).
95. А. В. Новоселова, Л. А. Асланов, *ДАН*, **172**, 357 (1967).
96. Maurice Maurin, M. Ribes, *C. r.*, **262**, 123 (1966).
97. E. Thilo, G. Ladwig, *Monatsber.*, **4**, 720 (1962).

98. J. M. Berg, R. Vries, Proc. Koninkl. Nederl. akad. wet., **B67**, 178 (1964).
 99. A. Weiss, H. Schäfer, Ztschr. Naturforsch., **18b**, 81 (1963).
 100. A. Weiss, H. Schäfer, Naturwiss., **47**, 495 (1960).
 101. A. Müller, B. Krebs, Ztschr. anorg. Chem., **344**, 56 (1966).
 102. J. Flahaut, M. Patrie, L. Domange, C. r., **247**, 1866 (1958).
 103. З. Ш. Карапев, И. О. Насибов, Ш. А. Алиева, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, **2**, 1322 (1966).
 104. З. М. Карапев, Л. Г. Кейсерухская, З. Ш. Алиева, А. М. Гадымов Азерб. хим. ж., **1966**, № 1(43), 112.
 105. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно, М. И. Мургузов, В. П. Федорченко, З. Ш. Карапев, Порошковая металлургия, **1967**, № 1 (49), 99.
 106. Н. Нахн, W. Klingler, Naturwiss., **52**, 494 (1965).
 107. С. С. Новоселов, Н. И. Копылов, Сб. Металлургия цветных металлов и методы их анализа, Металлургиздат, М., 1962, стр. 56.
 108. Н. И. Копылов, С. С. Новоселов, Л. А. Юзак, А. К. Калпаев, Ж. неорг. химии, **9**, 1403 (1964).
 109. T. Daniel, T. Gabriel, C. r., **259**, 3559 (1964).
 110. Г. А. Бибенина, Н. П. Смирнов, Ж. неорг. химии, **11**, 2133 (1966).
 111. J. Flahaut, L. Domange, M. Quigmitlich, C. r., **250**, 134 (1960).
 112. R. Ballistracci, C. r., **262**, 1155 (1966).
 113. R. Ballistracci, E. F. Bergtaut, C. r., **261**, 5064 (1965).
 114. H. McKinstry, Econ. Geol., **54**, 975 (1959).
 115. H. G. Schneider, R. Horppre, Ztschr. anorg. Chem., **312**, 98 (1961).
 116. А. Ю. Малевский, Т. Л. Рихтер, Г. И. Верее, Тр. Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Изд. АН СССР, 1963, вып. 18, стр. 30.
 117. G. Weitz, E. Hellner, Ztschr. Kristallogr., **113**, 385 (1960).
 118. R. Schneider, J. prakt. Chem., **108**, 16 (1865).
 119. Von W. Rüdorff, H. G. Schwarz, M. Walter, Ztschr. anorg. Chem., **269**, 141 (1952).
 120. G. Gattow, O. Rosenberg, Там же, **332**, 269 (1964).
 121. H. C. L. Goodman, J. Phys. Chem. Soc., **6**, 305 (1958).
 122. В. М. Кошкін, Укр. фіз. ж., **9**, 973 (1964).
 123. Н. Нахн, G. Strick, Naturwiss., **54**, 42 (1967).
 124. R. Sato, Nature, **184**, 2005 (1959).
 125. J. Kolthoff, F. Griffith, J. Phys. Chem., **42**, 53 (1938).
 126. J. Kolthoff, E. Pearson, Там же, **36**, 549 (1932).
 127. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. неорг. химии, **6**, 2399 (1961).
 128. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Там же, **6**, 1885 (1961).
 129. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Там же, **7**, 1182 (1962).
 130. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Там же, **7**, 1443 (1962).
 131. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. аналит. химии, **19**, 151 (1964).
 132. Е. С. Вачадзе, Автограферат кандид. диссерт. Тбилиси, 1964.
 133. E. Görlich, Z. Görlich, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim., **8**, 379 (1960).
 134. H. O. Phillips, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **85**, 486 (1963).
 135. H. O. Phillips, K. A. Kraus, J. Chromatogr., **17**, 549 (1965).
 136. Е. И. Пономарева, Е. Л. Шалавина, Е. Г. Свирчевская, И. Г. Саубенова, Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, **12**, 91 (1965).
 137. Справочник химика, т. 3, «Химия», М.—Л., 1964.
 138. O. Ruff, B. Hirsch, Ztschr. anorg. Chem., **146**, 388 (1925).
 139. K. B. Троицкий, Ж. неорг. химии, **1**, 1104 (1956).
 140. W. Натре, Ztschr. analyt. Chem., **24**, 588 (1885).
 141. E. Hintz, Там же, **27**, 209 (1888).
 142. W. Funk, Там же, **46**, 93 (1907).
 143. Н. А. Руднев, Л. И. Гусева, Ж. аналит. химии, **11**, 44 (1956).
 144. Н. А. Руднев, Там же, **10**, 217 (1955).
 145. И. П. Алимарин, Н. А. Руднев, Л. И. Гусева, Сб. Применение меченых атомов в аналитической химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 13.
 146. Н. А. Руднев, А. А. Мазур, Ж. аналит. химии, **12**, 433 (1957).
 147. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. неорг. химии, **6**, 413 (1961).
 148. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. аналит. химии, **19**, 785 (1964).
 149. А. Н. Пушкирева, Изв. вузов, сер. цвет. металлургия, № 1, 100 (1966).
 150. H. Linder, E. Picton, J. Am. Chem. Soc., **11**, 114 (1892).
 151. F. Mawrow, M. Nikolow, Ztschr. anorg. Chem., **95**, 188 (1916).
 152. D. H. McDowell, W. G. Evans, Inorg. Chem., **5**, 2180 (1966).
 153. P. Saumagne, P. Dorval, C. r., **263**, 963 (1966).
 154. G. M. Smith, W. L. Semon, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1325 (1924).
 155. E. Jordis, E. Schweiter, Angew. Chem., **23**, 577 (1910).
 156. O. Ruff, B. Hirsch, Ztschr. anorg. Chem., **150**, 84 (1926).

157. Н. А. Барабошкин, Тр. Уральского политехн. ин-та, Свердловск, сб. 7, 166 (1959).
158. Г. В. Ефремов, И. Ю. Андреева, Вестник ЛГУ, сер. физики и химии, № 10, вып. 2, 117 (1958).
159. А. К. Лаврухина, Ж. аналит. химии, **10**, 203 (1955).
160. O. Ruff, B. Hirsch, *Ztschr. anorg. Chem.*, **151**, 81 (1926).
161. F. Feigl, *Ztschr. analyt. Chem.*, **65**, 25 (1924).
162. E. F. Blitzke, A. F. Karustinsky, *Ztschr. anorg. Chem.*, **213**, 71 (1933).
163. К. Б. Яцимирский, Ж. аналит. химии, **9**, 282 (1954).
164. И. Н. Билькевич, Автореферат кандид. диссерт. ГЕОХИ им. В. И. Вернадского, М., 1965.
165. H. Schäfer, G. Schäfer, A. Weiss, *Ztschr. Naturforsch.*, **20b**, 811 (1965).
166. Н. А. Руднев, Автореферат доктор. диссерт., ГЕОХИ им. В. И. Вернадского, М., 1967.
167. Н. А. Руднев, В. Н. Анфилогов, Г. И. Малофеева, Ж. неорг. химии, **8**, 1967 (1963).
168. Н. А. Руднев, Р. М. Джумаев, Ж. аналит. химии, **19**, 443 (1964).
169. И. С. Чаус, Л. Б. Котова, И. А. Шека, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, **3**, 1341 (1967).
170. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. неорг. химии, **6**, 1885 (1961).
171. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Там же, **6**, 453 (1961).
172. W. Böttger, *Angew. Chem.*, **38**, 802 (1925).
173. Н. А. Руднев, Р. М. Джумаев, Ж. неорг. химии, **11**, 1084, 1966.
174. Р. М. Джумаев, Автореферат. кандид. диссерт., ГЕОХИ им. В. И. Вернадского, М., 1964.
175. И. А. Шека, И. С. Чаус, Ж. неорг. химии, **8**, 490 (1963).
176. И. С. Чаус, И. А. Шека, Там же, **8**, 1270 (1963).
177. И. С. Чаус, И. А. Шека, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, **2**, 74 (1966).
178. И. С. Чаус, И. А. Шека, СО АН СССР, **1965**, № 11, вып. 3, 99.
179. L. F. Hawley, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 1011 (1907).
180. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. неорг. химии, **8**, 1777 (1963).
181. Н. А. Руднев, Сб. Современные методы анализа, «Наука», М., 1965, стр. 262.
182. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. аналит. химии, **21**, 521 (1966).
183. Минералы, справочник, т. I, Изд. АН СССР, М., 1960.
184. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. неорг. химии, **8**, 1770 (1963).
185. В. И. Давыдов, Н. П. Диев, Ж. прикл. химии, **32**, 441 (1959).
186. L. Brixner, J. Zawadzki, *Ztschr. anorg. Chem.*, **65**, 139 (1910).
187. H. Malfatti, *Ztschr. analyt. Chem.*, **47**, 133 (1908); **48**, 352 (1909).
188. В. И. Плотников, Р. И. Горюховатская, П. П. Цыб, Сб. Металлургиздат, М., 1962, стр. 289.
189. В. Н. Тавенier, *Ztschr. anorg. Chem.*, **343**, 325 (1966).
190. Н. В. Пуаткарадзе, Автореферат. кандид. диссерт., ТГУ, Тбилиси, 1966.
191. C. E. Foverskov, N. Holman-Walp, *Acta chim. Scand.*, **14**, 1905 (1960).
192. M. Schmidt, M. Wieberg, *Ztschr. anorg. Chem.*, **326**, 182 (1963).
193. И. С. Чаус, И. А. Шека, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, **3**, 324 (1967).
194. H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson, E. M. Stoddart, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1439; **1932**, 2811.
195. M. J. F. Leroy, G. Kaufmann, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 3090.
196. A. Müller, B. Krebs, *Naturwiss.*, **53**, 178 (1966).
197. G. Gattow, A. Franke, A. Müller, Там же, **52**, 428 (1965).
198. Е. М. Нанобашвили, Е. Г. Давиташвили, М. Я. Гиоргобиани, Тр. Ин-та химии АН АзербССР, **17**, 38 (1959).
199. H. Rickert, C. Wagner, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 793 (1966).
200. R. Schneider, *J. prakt. Chem.*, **9**, 209 (1874).
201. G. Gattow, J. Zemann, *Ztschr. anorg. Chem.*, **279**, 324 (1955).
202. O. Glemser, M. Filcek, Там же, **279**, 321 (1955).
203. J. Komsu Kom, J. Flahaut, L. Domange, С. г., **257**, 3919 (1963).
204. H. Nöth, G. Mikulaschek, *Ztschr. anorg. Chem.*, **311**, 241 (1961).
205. Б. Н. Иванов-Эмин, Э. А. Остроумов, ЖХХ, **17**, 1601 (1947).
206. R. Schneider, *J. prakt. Chem.*, **56**, 401 (1897).
207. J. C. Bernard, G. Tridot, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 810.
208. R. Bock, E. Bock, *Angew. Chem.*, **67**, 327 (1955).
209. E. Corleis, *Ann. chem.*, **232**, 244 (1886).
210. G. Spacu, A. Pop, *Bull. Scet. Sci. Acad. Roumaine*, **21**, 188 (1938).
211. R. Bock, P. Langrock, *Ztschr. analyt. Chem.*, **219**, 23 (1966).
212. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Ж. аналит. химии, **21**, 1161 (1966).
213. B. Krebs, G. Gattow, A. Müller, *Ztschr. anorg. Chem.*, **337**, 279 (1965).