

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXIII

1964 г.

Вып. 1

УДК 546.23 : 546.24

НОВОЕ В ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Д. И. Рябчиков и И. И. Назаренко

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	108
II. Комплексные соединения селена и теллура с азотсодержащими лигандами	111
III. Комплексные соединения селена и теллура с серусодержащими лигандами	117
IV. Другие комплексные соединения селена и теллура	120

I. ВВЕДЕНИЕ

Возросший интерес к химии редких и рассеянных элементов, к числу которых относятся селен и теллур, связан с развитием новых отраслей техники — автоматики, телемеханики, полупроводниковой техники.

В периодической системе Д. И. Менделеева селен и теллур расположены между серой — типичным металлоидом и полонием — металлом. Такое положение определяет важнейшие физические и химические свойства этих элементов. Теллур по электропроводности напоминает металл, селен является полупроводником. В полупроводниковой технике селен и теллур и их соединения широко применяются при производстве термоэлементов, систем стабилизации температуры, в радиотехнике.

Большое удельное сопротивление селена и способность его пропускать ток только в одном направлении позволяют использовать его как выпрямитель. Селен в 1000 раз увеличивает электропроводность при освещении — на этом основано его применение при производстве фотометров и фотоэлементов. Селен также используют в качестве люминофора при изготовлении экранов высокой разрешающей силы, в локаторах, телевизорах и других установках. Кроме того, в металлургии добавки селена и теллура к чугуну, сталим и другим сплавам улучшают структуру и обрабатываемость этих материалов, повышают твердость и прочность сплавов. Селен применяется также в резиновой промышленности в качестве катализатора в органическом синтезе, в стекольной промышленности.

Несмотря на значительные мировые масштабы производства селена (845 т в 1959 году, кроме СССР) запросы полупроводниковой техники по этому элементу в настоящее время уже не удовлетворяются. В связи с этим потребление селена другими отраслями промышленности постепенно уменьшается, и все отчетливее возникает вопрос об изыскании новых источников производства селена и теллура, а также изучаются возможности нахождения заменителей селена.

В СССР, при огромных масштабах переработки сульфидных руд, содержащих селен и теллур, проблема полного и рационального выделения этих элементов очень существенна.

Широкое использование селена и теллура в полупроводниковой технике ставит все новые задачи перед промышленной и аналитической

химией этих элементов. Для полупроводников требуется селен и теллур и их соединения в особо чистом состоянии. Перед аналитической химией стоит задача разработки быстрых и точных методов определения селена и теллура в различных объектах — минеральном сырье, полупроводниках, стеклах, сплавах и др.

Методы получения чистых селена и теллура и их соединений рассмотрели Новоселова, Пашинкин и Поповкин¹.

За последние годы в литературе описан ряд новых аналитических методов определения селена и теллура.

Реакция селена с 3,3'-диаминобензидином была впервые упомянута в 1948 г.², а в последние два-три года появился ряд работ по применению этой высокочувствительной и специфичной реакции к определению селена в разнообразных объектах. В 1960—1961 гг.^{3,4} был предложен новый высокочувствительный реагент для определения теллура — висмутол-II. К 1957—1962 г. относится ряд работ^{5—17} по исследованию реакции теллура с тиомочевиной. В литературе появляется все больше работ, посвященных комплексным соединениям теллура. Кроме давно известных ацидокомплексов с галогеноводородными кислотами (типа M_2TeX_6), исследовались комплексные соединения теллура с азот- и серу-содержащими лигандами.

Изучение соединений селена и теллура показывает, что часто эти элементы резко отличаются по свойствам — теллур проявляет себя как комплексообразователь в большой группе соединений, тогда как для селена известны лишь отдельные представители этого типа. Разница в комплексообразующей способности этой пары элементов открывает широкие возможности перед аналитической химией, разрабатывающей чувствительные и специфичные методы определения селена и теллура.

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить разнообразный и часто противоречивый литературный материал, преимущественно последних лет, по комплексным соединениям селена и теллура и их применению в препаративной и аналитической химии. Свойства простых соединений в обзоре не рассматриваются; по этому вопросу см., например, работы^{18, 19}.

1. Галогеноводородные кислоты селена и теллура и их соли

Для теллура известны галогеноводородные кислоты состава $TeCl_4 \cdot HCl \cdot 5H_2O$, $TeBr_4 \cdot HBr \cdot 5H_2O$, $TeJ_4 \cdot HJ \cdot 8H_2O$, полученные действием соответствующих кислот на $TeCl_4$ ^{20, 21}. Эти соединения образуются в виде игольчатых призм (желтых — для хлоридов, красных — для бромидов, черных — для иодидов). Они очень гигроскопичны и легко расплываются на воздухе, а при нагревании легко теряют молекулу HX .

Описаны также оксифториды $TeF_4 \cdot 3TeO_2 \cdot 6H_2O$, $TeF_4 \cdot TeO_2 \cdot 2H_2O$, $TeF_4 \cdot TeO_2 \cdot H_2O$ ^{20, 22}, для которых предполагается существование комплексного аниона $[TeO_2F_2]^{2-}$.

При добавлении CsF к раствору TeF_4 в NF было получено соединение $CsTeF_5$ ²³. Известны и другие пентафторотеллуриты $NH_4TeF_5 \cdot H_2O$, $KTeF_5$, $Ba(TeF_5)_2 \cdot 2H_2O$.

Из теллурсодержащего раствора в HJ было выделено соединение с оксином $HTeJ_5 \cdot 2Oxin \cdot 10H_2O$ ²⁴.

Эйнсли²⁵ получил фторидный комплекс теллура с пиридином $[C_5H_5NH]TeF_5$ и ряд галогеноводородных комплексов с мочевиной $[CON_2H_5]TeX_5$, где $X=Cl, Br, J$ ²⁶.

Устойчивость аниона $[TeX_5]^-$ в соединениях с мочевиной возрастает от хлоридов к иодидам, так как хлориды легко превращаются под дей-

ствием соответствующей HX в бромиды и иодиды. Фторидных мочевинных комплексов перечисленным авторам не удалось получить.

В настоящее время известны многочисленные гексагалогенотеллуриты — хлориды, бромиды и иодиды K , Rb и Cs ^{27, 28}, а также хлориды и бромиды аммония и таллия^{29–31}.

Однако возможность получения свободной гексагалогенокислоты четырехвалентного теллура до сих пор окончательно не доказана. По утверждению некоторых авторов³², соединение $\text{H}_2\text{TeCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить при растворении свежеосажденного TeO_2 в HCl (1 : 1) в виде хорошо образованных желтых кристаллов, которые при взаимодействии с HBr дают H_2TeBr_6 .

Добровольский^{29, 30}, Троицкий и Яковлева³³ пытались воспроизвести опыты Рипана³². Однако гексагалогенокислот теллура им получить не удалось. Добровольский^{29, 30} получил аммонийную и таллиевую соли состава $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$, Tl_2TeBr_6 .

По-видимому, устойчивость соединений с ионом $[\text{TeX}_6]^{2-}$ в значительной степени зависит от степени поляризации, вызываемой катионом. Поэтому сильно поляризующий ион водорода делает неустойчивым анион $[\text{TeX}_6]^{2-}$. Этим можно объяснить неустойчивость кислых растворов, содержащих окрашенный анион $[\text{TeJ}_6]^{2-}$ ^{34–36}. Поэтому, вероятно, можно согласиться с Добровольским^{29, 30}, который сомневается в возможности выделения в индивидуальном состоянии кислот H_2TeCl_6 и H_2TeBr_6 . Очевидно, по этой же причине не были получены гексагалогенотеллуриты лития и натрия — катионов, также обладающих сильным поляризующим действием. С другой стороны, для больших, слабо поляризующих катионов — K^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Rb^+ и Cs^+ — получены вполне устойчивые гексахлоро-, бромо- и иодотеллуриты^{27–31}.

Из галогеноводородных кислот селена была выделена в индивидуальном состоянии H_2SeBr_6 ^{37, 38}. Эта кислота растворяется в воде без разложения, но на воздухе разлагается с выделением брома и коллоидного селена. Аналогичная гексахлороселенистая кислота не получена. Исследование соединений $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ и $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HBr}$ ³⁹ показало, что они идентичны гидратам $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SeOBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гексахлороселениты калия и аммония были получены в виде желтых кристаллических веществ, легко разлагающихся на воздухе⁴⁰.

Известны также гексабромоселениты $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$, K_2SeBr_6 и Rb_2SeBr_6 ^{27, 41}.

Исследование растворов, содержащих соединения селена с хлором и бромом^{42, 43}, указывает на существование в растворе нескольких типов комплексов, причем в определенных условиях могут образовываться оксигалогениды селена с отношением $\text{Se} : \text{Cl}(\text{Br}) = 1 : 2$.

Спектрофотометрическое исследование солянокислых растворов, содержащих Te^{IV} , показало⁴⁴, что в таком растворе существует более чем один тип ионов. При высоких концентрациях HCl (9—12 N) в спектре поглощения наблюдаются два максимума — при 269 и 376 $\text{m}\mu$. В 6 N HCl максимум при 269 $\text{m}\mu$ исчезает, а максимум при 376 $\text{m}\mu$ заметно снижается. Поскольку галогенокомплексы теллура окрашены, растворы, содержащие эти соединения, в присутствии соляной кислоты, бромидов и иодидов используются в фотометрических методах определения теллура^{24, 34–36, 45–47}.

Различие в свойствах соединений селена и теллура, существующих в солянокислом растворе, и возможность образования этими элементами нескольких типов комплексных ионов использованы в экстракционных и ионообменных методах разделения селена и теллура.

Изучение сорбции селена и теллура ионитами в солянокислом растворе позволило Ермакову и сотрудникам⁴⁸ выработать условия количественного разделения теллура и селена на анионите ЭДЭ-10.

Трибензиламин в хлороформе применялся как экстрагент при разделении селена и теллура⁴⁹. Было установлено, что с применением этого растворителя возможно полное разделение селена и теллура из 4—6 N HCl. При этом теллур полностью переходит в органическую фазу, а селен остается в водном растворе. В качестве растворителя был применен также N-додецилтриалкилметиламин в ксиоле.

Применение трибутилфосфата для разделения селена и теллура, четырех- и шестивалентного теллура и отделения селена и теллура от иода и сульфат-иона описал Инарида^{50—53}. Было установлено, что из 4—12 N HCl четырехвалентный теллур количественно экстрагируется 30%-ным трибутилфосфатом в керосине, а для перехода селена в органическую фазу необходима более высокая концентрация соляной кислоты, порядка 6—12 N HCl. Таким образом, для разделения селена и теллура необходимо создание кислотности 4—5 N по HCl. Применение в качестве растворителя 20%-ного трибутилфосфата в керосине позволяет разделить Te^{VI} и Te^{IV} в солянокислом растворе (4—10 N). Если же использовать 100%-ный трибутилфосфат, то разделение проходит в еще более широкой области концентраций соляной кислоты от 2 до 10 N.

Для отделения иодид-иона применяется экстракция 100%-ным трибутилфосфатом из 0,2 N HCl⁵³. В этих условиях иодид количественно переходит в фазу органического растворителя. Затем кислотность повышают, и из 4 N HCl извлекают четырехвалентный теллур.

Отделение сульфат-иона проводят в 4—12 N HCl 30%-ным трибутилфосфатом в керосине.

Применение метилизобутилкетона для отделения селена и теллура от других элементов позволяет извлечь из солянокислого раствора 99% селена и 96% теллура⁵⁴.

Использование солянокислой среды для экстракционного разделения селена и теллура основано на различии в прочности галогенокомплексов этих элементов. Рассмотрение методов разделения, описанных в литературе, показывает, что Te^{IV} образует прочные галогенокомплексы в более широком интервале кислотности, чем Se^{IV} и, тем более, Te^{VI}. Извлечение селена и теллура в этих условиях аминами и трибутилфосфатом, вероятно, связано с образованием определенных химических соединений типа растворитель — ацидокомплекс Se и Te.

II. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

1. Соединения селена и теллура с органическими основаниями и аммиаком

При взаимодействии тетрахлорида или тетрабромида теллура, растворенных в безводном эфире, ледяной уксусной кислоте, бензоле, спирте или ацетоне, с ароматическими аминами образуются соединения $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot TeBr_4$, $[(C_6H_5)_2NH]_2 \cdot TeBr_4$, $(BrC_6H_4NH_2)_2 \cdot TeBr_4$, $(C_{10}H_7NH_2)_2 \cdot TeBr_4$, $[C_6H_4(NH_2)_2] \cdot TeBr_4$, $[C_7H_6(NH_2)_2] \cdot TeBr_4$, $[NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2] \cdot TeBr_4$ и др.^{55—60}.

Все эти соединения хорошо кристаллизуются, устойчивы на воздухе, но разлагаются водой; они нерастворимы в эфире, этаноле, хлороформе,

бензоле, четыреххлористом углероде, но легко растворяются в кислотах. Некоторые производные, например, соединения с толуидином и *o*-фенилендиамином, легко растворяются в ацетоне. Тронев и сотрудники⁵⁷ получили следующие соединения TeCl_4 и SeCl_4 с этилендиамином (En), пиридином (Py), анилином (An), тиомочевиной (Thio) и аммиаком: $\text{SeCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{Thio}$, $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{En}$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{TeCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{En}$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{An}$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{An} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{Py}$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{Thio}$, $\text{TeCl}_4 \cdot 6\text{Thio}$.

Была изучена термическая устойчивость этих соединений и показано, что связь селена и теллура с азотсодержащими лигандами отличается довольно большой прочностью, особенно в случае этилендиамина.

TeBr_4 образует с диазинами (пиридином, пиразином и др.) соединения состава $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2) \cdot \text{TeBr}_4$. Аналогичные комплексные соединения типа 1 : 1 были получены для N_4S_4 , $\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_4$ и для диоксана²⁶.

Соединения с диазинами $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2) \cdot \text{TeBr}_4$ легко превращаются при нагревании в растворе HBr в кристаллические соли $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2) \cdot \text{TeBr}_5$. Соответствующие хлориды и иодиды можно получить аналогичным образом. Исследования Эйнсли²⁶ показали, что устойчивость аниона TeX_5^- для диазиновых производных возрастает от хлорида к иодиду.

Для фторидов было получено белое кристаллическое вещество с пиридином $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot \text{TeF}_4$, но не $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{TeF}_4$, как можно ожидать по аналогии с хлоридами и бромидами, где число молекул амина, соединенных с одним молем TeCl_4 , определяется числом амино-групп в молекуле.

Пиридинтетрафортеллурит $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot \text{TeF}_4$ не изменяется на воздухе, но легко разлагается водой с образованием теллуростойкой кислоты. В растворе HF образуется желтое кристаллическое соединение состава $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{TeF}_5$ — пиридинпентафортеллурит. Превратить это соединение в соответствующий хлорид, бромид или иодид с применением соответствующей галогеноводородной кислоты не удалось, так как во всех случаях образовывались соединения $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeX}_6$.

Пентагалогенотеллуриты с общей формулой $(\text{CON}_2\text{H}_5)_n \cdot \text{TeX}_5$, где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, были получены для мочевины²⁶.

Дипиридингексафортеллурит $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeF}_6$ получен в растворе TeO_2 и пиридина в концентрированной HF . Это соединение при обработке HJ давало дипиридингексаидотеллурит $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeJ}_6$. Под действием HCl и HBr соединение дипиридингексафортеллурит легко превращается в $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$ и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_6$. Дипиридингексаидотеллурит образуется в результате обработки любого другого гексагалогенотеллурита иодистоводородной кислотой.

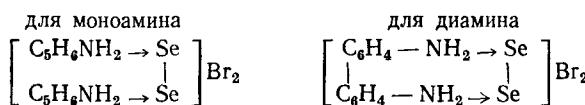
В настоящее время известны многочисленные гексагалогенотеллуриты с аминами (первичными, вторичными и третичными)^{61–64}, *N*-ацетиламином⁶⁵, алкалоидами⁶⁶ и изучены их свойства. Для ацетилпроизводных гексагалогенотеллуритов в некоторых случаях три и четыре молекулы *N*-ацетиламина связываются с молекулой H_2TeCl_6 ⁶⁵.

По сравнению с теллуром, для которого комплексы с аминами (и некоторыми другими органическими основаниями) представлены многочисленным классом соединений, для селена известны лишь отдельные представители.

Тронев⁵⁷ получил соединения селена: $\text{SeCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{Thio}$, $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{En}$.

Известны также соединения аминов с оксигалогенидами селена: $2\text{SeOCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$, $\text{SeO}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl}$, $2\text{SeBr}_4 \cdot \text{SeBr} \cdot 3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HBr}$, $\text{SeBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HBr}$ и некоторые другие⁶⁷.

Были получены аминопроизводные монобромида селена^{58, 59}:



с анилином, *o*-толуидином, *m*-толуидином, *o*-анизидином, бензиламином, *α*-нафтиламином, бензидином и некоторыми другими аминами. Эти соединения устойчивы на воздухе, нерастворимы в воде и органических растворителях, гидролизуются водой при кипячении и разрушаются разбавленными кислотами и щелочами.

Сведения о составе, строении и свойствах аммиакатов селена и теллура в литературе немногочисленны. Из старых работ^{31, 68-70} известно, что при взаимодействии SeCl_4 и TeCl_4 с аммиаком возможно образование аммиакатов, амидов, имидов и нитридов различного состава. При реакции с жидким аммиаком SeO_2 дает азотистый селен ($\text{NSe})_x$ ^{71, 72}.

Тронев и сотрудники⁵⁷ исследовали ряд соединений, образующихся под действием безводного аммиака на TeCl_4 и SeCl_4 при повышенных давлениях и температуре. Этим методом были получены $\text{SeCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{TeCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{TeCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, а также соединения смешанного типа $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{En} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{An} \cdot 2\text{NH}_3$.

Аммиакаты при многократном промывании жидким аммиаком превращались в амиды и хлорид аммония.

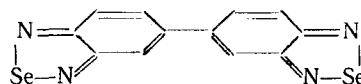
Были изучены также аминосоединения селена, полученные в результате взаимодействия элементарного селена с аммиаком и кислородом под давлением при 50—100°.

Реакция диоксидифторида селена с аммиаком⁷⁴ дает смесь аммонийных солей циклического триселенамида $(\text{SeO}_2\text{NNH}_4)_3$ и гомологическую серию кольчадных полиимидоамидов селенистой кислоты $\text{NH}_2\text{SeO}_2\text{N}(\text{NH}_4)_n\text{SeO}_2\text{NH}_2$ ⁷⁴.

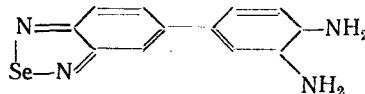
Достал⁷⁵ получил и исследовал амидоселенаты серебра [$\text{Ag}(\text{SeO}_3\text{NH})$], а также щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Соединения селена с 3,3'-диаминобензидином и некоторыми другими орто-диаминами

В солянокислом растворе селенистая кислота реагирует с 3,3'-диаминобензидином и образует желтый кристаллический осадок, нерастворимый ни в кислой, ни в щелочной средах. В растворах, содержащих избыток селенистой кислоты образуется дипиазселенол с т. пл. 292—314°^{2, 76, 77}



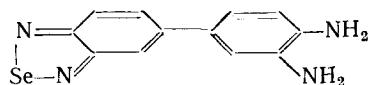
При недостатке селена может образоваться монопиазселенол



— темно-красные кристаллы с т. пл. 202°⁷⁷. Теллур с диаминобензидином не реагирует.

На способности селена образовывать в разбавленных растворах с диаминобензидином желтое окрашивание основан высокочувствитель-

ный и специфичный метод определения селена. В этом случае в растворе образуется монопиазселенол-3,4-диаминофенилпиазселенол⁷⁷:



Гинсберг⁷⁸ впервые обнаружил способность диаминов (нафталендиамина) взаимодействовать с селеном и образовывать при этом окрашенные растворы.

Метод определения селена с 3,3'-диаминобензидином предложили Хосте и Гиллис^{2, 76}. Количественное образование пиазселенола происходит в кислой среде. С увеличением кислотности интенсивность окраски возрастает, но снижается скорость реакции. Окраска соединения селена с 3,3'-диаминобензидином устойчива в 0,1 N HCl. Максимум в спектре поглощения лежит при 350 $\text{m}\mu$, молярный коэффициент светопоглощения равен 10 200.

Дальнейшие исследования показали, что чувствительность и специфичность реакции повышается при экстрагировании окрашенного соединения селена органическими растворителями — толуолом, бензолом, хлороформом, изоамиловым спиртом, амилацетатом и др.⁷⁹.

Наилучшими условиями образования пиазселенола является интервал pH 2—3, причем скорость реакции в муравьинокислой среде выше, чем в солянокислой. Экстракция окрашенного соединения органическими растворителями проводится при pH 6—7. Максимум в спектре поглощения окрашенного соединения в толуоле лежит при 340 и 420 $\text{m}\mu$, но при 340 $\text{m}\mu$ сильно поглощает реагент, поэтому измерение оптической плотности обычно проводят при 420 $\text{m}\mu$. Молярный коэффициент светопоглощения при этой длине волны равен 19 900.

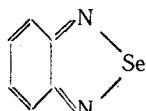
Окраска растворов, содержащих пиазселенол, сильно зависит от температуры и несколько ослабляется под действием света. Поэтому рекомендуется нагревать растворы пиазселенола на водяной бане перед экстракцией и после завершения реакции защищать растворы от солнечного света⁸⁰.

Растворы в толуоле, содержащие пиазселенол, флуоресцируют в области 420 и 580 $\text{m}\mu$. Флуориметрическое определение селена с 3,3'-диаминобензидином позволяет значительно повысить чувствительность реакции^{77, 81, 82}.

В последние годы в литературе появилось много работ по применению реакции селена с диаминобензидином — определению селена в сере и серной кислоте^{83—88}, в металлическом теллуре⁸⁹, в меди, свинце и других металлах^{90—93}, в сталь^{91, 93}, в органических веществах и биологических материалах^{91, 82, 94—97}.

Исследование некоторых других ароматических *o*-диаминов показало, что *o*-фенилендиамин также подходит для определения малых количеств селена⁹⁸, причем чувствительность реакции в этом случае несколько выше, чем с 3,3'-диаминобензидином⁹⁹.

Рентгеноструктурное исследование соединения селена с *o*-фенилендиамином показало, что строение его можно представить следующей формулой¹⁰⁰:



Окрашенные соединения с селеном образуют и другие диамины — 1,8-нафталендиамин¹⁰¹, 4-диметиламино-1,2-фенилендиамин, 4-метилтио-1,2-фенилендиамин^{91, 102}.

3. Соединения теллура с тиомочевиной и ее производными

Соединение теллура с тиомочевиной было впервые получено в 1927 г.¹⁰³, в виде желтого кристаллического вещества с т. пл. 165°, хорошо растворимого в спирте, эфире и других органических растворителях.

При взаимодействии TeX_4 , где $X = \text{Cl}$ и Br с тиомочевиной в спиртовом растворе образуются несколько соединений¹⁰⁴: $(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{TeCl}_4$ (т. пл. 175°), $(\text{SCN}_2\text{H}_4) \text{TeBrO}_4$ (т. пл. 210°), $(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2 \cdot \text{TeCl}_2$, $(\text{SCN}_2\text{H}_3)_2 \text{TeBr}_2$ (т. пл. 215°), $(\text{SCN}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{TeCl}_6$, $(\text{SCN}_2\text{H}_5)_2 \text{TeBr}_6$ (т. пл. 155°), $(\text{SCN}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{TeJ}_6$, $(\text{SCN}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{TeCl}_6 \cdot 2\text{SCN}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (т. пл. 155°), $(\text{SCN}_2\text{H}_5)_2 \text{TeBr}_6 \cdot 2\text{SCN}_2\text{H}_5\text{Br}$ (т. пл. 155°).

Тронев и сотрудники⁵⁷ получили несколько соединений селена и теллура с тиомочевиной: $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{SCN}_2\text{H}_4$, $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{SCN}_2\text{H}_4$, $\text{TeCl}_4 \cdot 6\text{SCN}_2\text{H}_4$.

Врежештял¹⁰⁵ выделил из водных растворов ряд тиомочевинных соединений теллура и показал, что все комплексы являются производными двухвалентного теллура, так как в кислом водном растворе тиомочевина восстанавливает четырехвалентный теллур до двухвалентного. В растворах различных неорганических кислот двухвалентный теллур образует с тиомочевиной желтые кристаллические мало растворимые в воде соединения $\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 175°), $\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ (т. пл. 184°), $\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2\text{Br}_2$ (две модификации с т. пл. 170 и 220°), $\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (т. пл. 144°), $\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 117°), $\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 141°), $\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 170°). Эти соединения хорошо растворимы в полярных растворителях и нерастворимы в неполярных.

В 1959—1961 гг. появилась серия работ Фосса и сотрудников⁵⁻¹⁷ по синтезу и изучению некоторых свойств комплексных соединений теллура с тиомочевиной и ее производными (этилентиомочевиной, пропилентиомочевиной, тетраметилтиомочевиной).

Для четырехвалентного теллура были получены шестикоординированные комплексы с тетраметилтиомочевиной (Tmthio): $\text{Te}(\text{Tmthio})_2\text{Cl}_4$ (т. пл. 153—154°), $\text{Te}(\text{Tmthio})_2\text{Br}_4$ (т. пл. 176—177°). Темно-красные кристаллы этих соединений на воздухе становились матовыми, а вода очень быстро разрушала эти вещества до белой H_2TeO_3 . При растворении в кислом (4 N HCl) водно-метанольном растворе эти вещества быстро превращались в соединения двухвалентного теллура.

Тетрахлоро- и тетрабромосоединения теллура с тетраметилтиомочевиной являются единственными представителями соединений четырехвалентного теллура. Все остальные соединения с тиомочевиной являются производными двухвалентного теллура.

Восстановление тиомочевиной четырехвалентного теллура до двухвалентного можно представить уравнением $\text{Te}^{\text{IV}} + 4\text{SCN}_2\text{H}_4 + 2\text{X}^- \rightarrow \text{Te}^{\text{II}}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2\text{X}_2 + [(\text{NH}_2)_2\text{C—S—S—C}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$; тиомочевина в этой реакции окисляется до формалиндисульфида.

Тетраметилтиомочевина в водно-метанольном растворе, содержащем Te^{IV} и HCl (или HBr), образует соединения $\text{Te}(\text{Tmthio})\text{Cl}_2$ (т. пл. 207°) и $\text{Te}(\text{Tmthio})\text{Br}_2$ (т. пл. 226°). Темно-красные кристаллы этих соединений изоморфны и имеют триклиническую ячейку.

С двумя молекулами тиомочевины (Thio), тетраметилтиомочевины (Tmthio) этилентиомочевины (Ethio) и пропилентиомочевины (Prthio) были получены четырехкоординированные комплексные соединения с общей формулой TeR_2X_2 , где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$, а $\text{R}=\text{Thio}, \text{Tmthio}, \text{Ethio}, \text{Prthio}$.

С тиомочевиной были получены соединения $\text{Te}(\text{Thio})_2\text{Cl}_2$ (т. пл. 220°), $\text{Te}(\text{Thio})_2\text{Br}_2$ (т. пл. 220°), $\text{Te}(\text{Thio})_2\text{J}_2$ и $\text{Te}(\text{Thio})_2(\text{SCN})_2$.

Кристаллы хлоридного, бромидного, иодидного и роданидного комплексных соединений изоморфны и представлены *цикло*-изомером.

С этилентиомочевиной были выделены две модификации бромида $\text{Te}(\text{Ethio})_2\text{Br}_2$ желто-коричневые ромбические призмы с т. пл. 186° (*цикло*-изомер) и красно-желтые моноклинные призмы с т. пл. 192° (*транс*-изомер).

Оба эти соединения нерастворимы в метаноле и в ледяной уксусной кислоте, но хорошо растворяются в диметилформамиде.

Были получены также $\text{Te}(\text{Ethio})_2\text{J}_2$ — красные моноклинные кристаллы, т. пл. $198—200^\circ$, изоморфные — *транс*-бромуиду, и $\text{Te}(\text{Ethio})_2(\text{SCN})_2$ — желтые призмы с т. пл. $142—144^\circ$.

С пропилентиомочевиной синтезированы хлорид, бромид, роданид и метантиосульфонат, причем два первых соединения представлены *цикло*-изомерами, а два последних — *транс*-изомерами: $\text{Te}(\text{Prthio})_2\text{Cl}_2$ (т. пл. 199°), $\text{Te}(\text{Prthio})_2\text{Br}_2$ (т. пл. 190°), $\text{Te}(\text{Prthio})_2(\text{SCN})_2$ (т. пл. 214°) и $\text{Te}(\text{Prthio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ (т. пл. 172°).

Для тетраметилтиомочевины получены *транс*-изомеры дихлоро- и дигромо-комплексов $\text{Te}(\text{Tmthio})_2\text{Cl}_2$ (т. пл. 167°) и $\text{Te}(\text{Tmthio})_2\text{Br}_2$ (т. пл. 192°) в виде красно-оранжевых кристаллов и две кристаллические модификации *цикло*- и *транс*-иодокомплексов $\text{Te}(\text{Tmthio})_2\text{J}_2$.

При образовании соединений типа $\text{Te}(\text{Thio})_2\text{X}_2$ возможно замещение хлорид- и бромид-ионов метантиосульфонатом и бензолтиосульфонатом. Из соединений этого типа были выделены следующие: $\text{Te}(\text{Thio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ (т. пл. $130—131^\circ$), $\text{Te}(\text{Ethio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ (два изомера *цикло*- и *транс*- с т. пл. 168°), $\text{Te}(\text{Ethio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Te}(\text{Tmthio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{Tmthio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Следует отметить, что для комплексов типа $\text{Te}(\text{Thio})_2\text{X}_2$ не было получено ни одного фторида.

Фосс и сотрудники получили также соединения с тремя молекулами тиомочевины (а также этилентиомочевины и пропилентиомочевины): $\text{Te}(\text{Thio})_3(\text{HF}_2)_2$, $\text{Te}(\text{Ethio})_3(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Te}(\text{Prthio})_3(\text{ClO}_4)_2$. Для хлората пропилентиомочевины выделены две модификации желто-зеленых кристаллов: моноклинная и триклиническая.

И, наконец, с четырьмя молекулами тиомочевины (и ее производных) были получены комплексы $\text{Te}(\text{Thio})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}(\text{Thio})_4\text{Cl}_2$, $\text{Te}(\text{Thio})_4\text{Br}_2$, $\text{Te}(\text{Thio})_4(\text{SCN})_2$, $\text{Te}(\text{Thio})_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Te}(\text{Thio})_4(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Te}(\text{Thio})_4(\text{HF}_2)_2$, $\text{Te}(\text{Thio})_4\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}(\text{Ethio})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}(\text{Ethio})_4\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}(\text{Ethio})_4\text{Cl}_2$, $\text{Te}(\text{Ethio})_4\text{Br}_2$, $\text{Te}(\text{Ethio})_4(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Te}(\text{Ethio})_4\text{TeCl}_6$, $\text{Te}(\text{Prthio})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}(\text{Prthio})_4(\text{ClO}_4)_2$. Кислые водные и этанольные растворы этих соединений, насыщенные тиомочевиной, устойчивы.

Дигидраты этилентиомочевины хорошо растворяются в кислом водном и метанольном растворах, а также в диметилформамиде с образованием оранжевых растворов, устойчивых при комнатной температуре. Кипящий метанол растворяет в 100 мл около 1,5 г веществ; при охлаждении таких растворов кристаллизуются безводные соли.

Следует заметить, что катионный комплекс $\text{Te}(\text{Thio})_4^{2+}$ образуют тиомочевина, этилентиомочевина и пропилентиомочевина, но не тетраметилтиомочевина. В последнем случае, вероятно, возникают пространствен-

ные затруднения. Однако оказалось возможным выделить соединения с двумя молекулами тиомочевины и двумя молекулами тетраметилтиомочевины: $[Te(Thio)_2(Tmthio)_2]Cl_2$ и $[Te(Thio)_2(Tmthio)_2]Br_2$.

Образование окрашенного комплекса $[Te(Thio)_4]^{2+}$ в растворах, насыщенных тиомочевиной, используется при количественном определении малых количеств теллура. Селен восстанавливается тиомочевиной до элемента и не мешает последующему определению.

Илек и Бржештял^{106–110} разработали фотометрический метод определения четырехвалентного теллура в присутствии шестивалентного. Эти авторы установили, что скорость реакции Te^{IV} с тиомочевиной зависит от pH раствора, концентрации тиомочевины и от температуры. Максимальная окраска наблюдается в хлорнокислой среде ($0,8\text{ N HClO}_4$) в растворе, насыщенном по отношению к тиомочевине.

Нильш^{111–113} разработал метод определения теллура реакцией с тиомочевиной в азотнокислом (5–10% HNO_3), фосфорнокислом (2–10% H_3PO_4) и сернокислом (2–6% H_2SO_4) растворах при концентрации тиомочевины 10–11%. Максимум в спектре поглощения наблюдался при 310–320 $\mu\text{м}$. Высокая чувствительность (1 мг Тe в 1 мл) и специфичность реакции позволяют определять теллур в меди и селене, что особенно важно при получении чистого селена.

Определение теллура в чугуне по реакции с тиомочевиной проводят в азотнокислой среде (6% HNO_3)¹¹⁴.

Леонтович¹¹⁵ определял теллур в железистых продуктах, используя фосфорнокислую среду. Гладышев¹¹⁶ применил тиомочевину для колориметрического определения теллура в пылях свинцового производства.

Соединение теллура с тиомочевиной в присутствии роданида калия экстрагируется из солянокислого раствора (0,6–1,7 N HCl) трибутилфосфатом¹¹⁷. При избытке $KSCN$ возможно определение очень малых количеств теллура.

III. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА С СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

1. Комплексные соединения селена и теллура с тиосульфатом и его производными

В кислых растворах четырехвалентные селен и теллур восстанавливаются тиосульфатом натрия до двухвалентных и образуют желтые растворы, содержащие комплексные ионы $[Se(S_2O_3)_2]^{2-}$ и $[Te(S_2O_3)_2]^{2-}$, которые по аналогии с пентатионатом $[S(S_2O_3)_2]^{2-}$ названы селен- и теллур-пентатионатами. Селен и теллур замещают в пентатионате средний атом серы, образуя неразветвленную цепочку $—S—S—Te—S—S—$.

Реакция образования пентатионата протекает по следующей схеме: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2[Se(S_2O_3)_2] + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O$.

Изучение свойств растворов, содержащих соединения селена и теллура с тиосульфатом, показало, что они легко разрушаются при действии растворов щелочей с выделением элементарных селена и теллура, но по отношению к кислотам эти растворы совершенно устойчивы. Разбавленные растворы соединений можно кипятить некоторое время в присутствии избытка тиосульфата, не опасаясь разложения, в воде же они медленно разрушаются.

Впервые соли селенпентатионовой и теллурпентатионовой кислот выделил Фосс^{118–120}. Он получил следующие соединения: $Na_2[Se(S_2O_3)_2] \cdot 3H_2O$, $Na_2[Te(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$, $K_2[Se(S_2O_3)_2] \cdot 1,5H_2O$, $K_2[Te(S_2O_3)_2]$,

$(\text{NH}_4)_2[\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Rb}_2[\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2[\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Cs}_2[\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Соединения были выделены в виде хорошо образованных кристаллов; гидраты обычно образовывали более правильные кристаллы. Все соединения окрашены в желтый или желто-зеленый цвета; гидраты, как правило, окрашены ярче, чем безводные соединения. Молекулы воды в гидратах не выделяются при хранении вещества в вакууме над серной кислотой.

Соли, выделенные в чистом виде, вполне устойчивы и могут сохраняться несколько недель без разложения. Растворимость веществ в воде уменьшается по ряду $\text{Na} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$, причем соли теллура несколько менее растворимы в воде, чем соединения селена. Na - и NH_4 -соли обычно заметно растворимы в метаноле и немного в 96%-ном этаноле, в то время как K -, Rb - и Cs -соли нерастворимы в спиртах.

Селенопентатионат и теллуропентатионат быстро и количественно реагируют с диэтилдитиокарбаматом, образуя соединения $\text{Se}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ и $\text{Te}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$.

Исследование кристаллической структуры теллуропентатионата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ¹²¹ показало, что ион $[\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ содержит неразветвленную цепочку $-\text{S}-\text{S}-\text{Te}-\text{S}-\text{S}-$, которая имеет *транс*-конфигурацию, а три кислородных атома расположены в тетраэдрическом положении. Водород связывает атомы кислорода и атомы азота ионов аммония.

Тиосульфатные комплексы двухвалентных серы, селена и теллура образуют изоморфные кристаллы.

Фосс синтезировал новый тип соединений — производных метантиосульфоната^{122, 123}. $\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ и $\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$. Эти соединения являются аналогами пентатионовых соединений, в которых гидроксильная группа кислоты замещена метилом.

Теллур- и селендиаметантиосульфонаты получены в виде зеленовато-желтых кристаллов, нерастворимых в воде, умеренно растворимых в холодном хлороформе и этилацетате и нерастворимых в эфире, сероуглероде и бензоле. Соединения на воздухе довольно устойчивы и не изменяются в течение месяцев. При действии щелочей соединения разлагаются и выделяют элементарные серу, селен и теллур. Были получены также и другие производные тиосульфонатов селена и теллура — дibenзолтиосульфонаты $\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^{124, 126} и *p*-толуолтиосульфонаты¹²⁷. Бензолсодержащие соединения более устойчивы, чем соединения с *p*-толуолом. $\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ довольно хорошо, а $\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ умеренно растворимы в теплом этилацетате, бензоле и хлороформе¹²⁴.

Двухвалентный теллур в этих соединениях легко освобождает R-тиосульфонатную группу в реакциях замещения с тиосульфатом и диэтилдитиокарбаматом и образует теллуропентатионат и теллурдиэтилдитиокарбамат.

Было получено еще одно соединение, образующее кристаллы, изоморфные с сульфонатами селена и теллура, триселендисульфинат $\text{Se}_3(\text{SO}_2\text{R})_2$, в котором три атома серы замещены тремя атомами селена.

Фосс¹²⁸ получил также селен- и диселендисульфинаты $\text{Se}(\text{SO}_2\text{R})_2$ и $\text{Se}_2(\text{SO}_2\text{R})_2$. Эти соединения были получены из дихлорида диселена по реакции с избытком Na-бензол- и *p*-толуолсульфината, суспендированного в бензоле или эфире.

Ход процесса зависит от природы растворителя. В бензоле образуется главным образом диселендисульфинат $\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2\text{RSO}_2\text{Na} = \text{Se}_2(\text{SO}_2\text{R})_2 + 2\text{NaCl}$, тогда как в эфире образуются селен- и триселендисульфинаты: $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 4\text{RSO}_2\text{Na} = \text{Se}(\text{SO}_2\text{R})_2 + \text{Se}_3(\text{SO}_2\text{R})_2 + 4\text{NaCl}$.

В хлороформе, не содержащем этанола, образуются равные количества ди- и триселенодисульфината.

Кристаллы $\text{Se}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{Se}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ устойчивы на воздухе, на солнечном свету быстро выделяют селен, при нагревании разлагаются, нерастворимы в воде, слабо растворимы в теплом лигроине, умеренно растворимы в теплом эфире, этаноле и уксусной кислоте и легко растворимы в хлороформе, теплом бензоле и четыреххлористом углероде. Эфирные растворы $\text{Se}_2(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ устойчивы при нагревании. Растворы ди- и триселенодисульфинатов в хлороформе и этаноле полностью гидролизуются под действием водного раствора щелочи. Сульфинаты селена образуют зеленовато-желтые кристаллы, причем с увеличением числа атомов селена зеленый цвет углубляется.

Тиосульфонаты теллура могут присоединять два моля тиомочевины и образовывать смешанные соединения $\text{Te}(\text{Thio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{Ethio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{Ethio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Te}(\text{Tmthio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{Tnithio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Все выделенные соединения представляют собой зеленовато-желтые кристаллы, только соединение $\text{Te}(\text{Tmthio})_2(\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ красное. В твердом состоянии соединения вполне устойчивы, а в воде быстро разрушаются с выделением элементарного теллура.

Способность селена и теллура образовывать тиосульфатные комплексы использована в ряде титrimетрических методов определения этих элементов^{24, 129}.

2. Соединения селена и теллура с диэтилдитиокарбаматом и его производными

Теллур образует с диэтилдитиокарбаматом (ДДТС) окрашенное, нерастворимое в воде соединение $\text{Te}(\text{DDTC})_4$, которое легко переходит при экстракции в слой органического растворителя — хлороформа, четыреххлористого углерода и др.¹³⁰. Селен образует с диэтилдитиокарбаматом подобное соединение.

Комплекс селена количественно переходит в органическую фазу при pH 4—6,2, а теллур экстрагируется в более широком интервале при pH 4—8,8. Экстракционное разделение карбаматов селена и теллура обычно проводят в интервале pH 8,5—8,7¹³¹.

Присутствие в растворе комплексонов, а также цианидов, цитратов, тартратов, фосфатов и боратов не влияет на экстракцию селена и теллура.

Измерение оптической плотности растворов диэтилдитиокарбамата теллура в хлороформе проводят при 428 $\text{m}\mu$ ^{32—134}, молярный коэффициент светопоглощения равен 3200.

Водно-ацетоновые растворы, содержащие соединение теллура, имеют максимум в спектре поглощения при 340 $\text{m}\mu$ ¹³⁵.

Растворы, содержащие диэтилдитиокарбамат теллура, неустойчивы и быстро обесцвечиваются, особенно на свету. Поэтому фотометрирование растворов нужно проводить сразу же после развития окраски и работать в посуде из темного стекла.

Определение теллура с диэтилдитиокарбаматом применено к анализу железа и сталей¹³⁶, чистого селена¹³⁷ и платиновых металлов¹³⁸. Этот метод также использован при определении теллура в свинце и меди⁹².

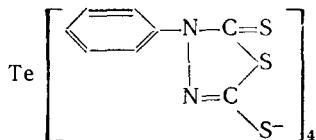
3,5-Дифенилпиразолин-1-дитиокарбамат Na образует с теллуром соединение, окрашенное в желтый цвет, хорошо растворимое в хлоро-

форме и четыреххлористом углероде в более устойчивое в растворах органических растворителей, чем диэтилдитиокарбамат теллура.

Соединение теллура с 3,5-дифенилпиразолин-1-дитиокарбаматом экстрагируется хлороформом в широком интервале кислотности — от 12 N HCl до pH 9. Спектр поглощения растворов в хлороформе имеет максимум при 415 $m\mu$, а кажущийся молярный коэффициент светопоглощения при этой длине волны равен 20 400¹³⁹.

3. Соединения теллура с висмутолом II (меркаптофенилтиолтиадиазолоном)

Висмутол II образует с теллуром окрашенное соединение



Это соединение нерастворимо в воде, но легко переходит в фазу органического растворителя — при pH 5—8 экстрагируется спиртами, кетонами, хлороформом и четыреххлористым углеродом. Максимальная экстракция достигается при pH 3,3—4,3³.

Количественное образование соединения в водном растворе наблюдается при pH 2,0—2,2⁴. При pH 8 соединение разлагается. Образование комплекса селена с висмутолом II происходит при более высокой кислотности.

Окраска растворов органических растворителей, содержащих соединение теллура, устойчива при стоянии и имеет максимум поглощения при 335 $m\mu$, однако количественные измерения проводят при 415 $m\mu$, где поглощение реактива минимально. Молярный коэффициент светопоглощения при этой длине волны равен 28 000.

Метод определения теллура с висмутолом II применен к определению следов теллура в рудах и в пирите³ и к определению теллура в теллуридах кадмия и ртути¹⁴⁰.

IV. ДРУГИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Диэтилдитиофосфат никеля при взаимодействии с селенистой кислотой образует желтоватый аморфный осадок состава $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Se$ ^{141, 142}.

Диэтилдитиофосфат двухвалентного селена вполне устойчив, нерастворим в воде, но легко растворяется в органических растворителях (хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле и др.), образуя окрашенные растворы с максимумом поглощения при 315—320 $m\mu$. Однако в этой же области значительно поглощает дисульфид. Поэтому данную реакцию нельзя использовать для количественного определения селена.

При взаимодействии дикарбоновых кислот¹⁴³ с раствором $TeCl_4$ в бензоле образуются соединения: $[(CH_2)_2(COO)_2]_2Te$ с сукциновой кислотой, $[(CH_2)_4(COO)_2]_2Te$ с адипиновой кислотой, и $[C_6H_4(COO)_2]_2Te$ с фталевой кислотой.

Оксикислоты (салациловая, галловая, танин, малоновая) образуют с теллуром соединения $(OH-C_6H_4-COO)_4Te$, $[(OH)_3C_6H_2-COO]_4Te$, $(C_{14}H_8O_9)_2Te$, $[CH_2 \cdot CH(OH)(COO)_2]_2Te$.

Все выделенные вещества растворимы в этаноле, ацетоне и этилацетоне, но нерастворимы в эфире, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Теллур образует гетерополикислоты, причем центральным ионом могут быть и четырехвалентный и шестивалентный теллур.

Розенгейм и Траубе¹⁴⁴ получили гетерополисоединения шестивалентного теллура типа $R_6[Te(WO_3)_6]$, где R=Na, K, NH₄, гуанидин.

Ганелина¹⁴⁵ синтезировала четырехосновную теллурито-12-вольфрамовую гетерополикислоту $H_4[TeO_4(H_2WO_4)_{12}] \cdot 13H_2O$, которая представляет собой желтый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Водные растворы гетерополикислоты не разлагаются под действием концентрированной серной кислоты. В солянокислом растворе гетерополианион $[TeO_4(H_2WO_4)_{12}]^{4-}$ устойчив при концентрации HCl ниже, чем 1,138 N.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Новоселова, А. С. Пашинкин, Б. А. Поповкин, Ж. Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 5, 557 (1960).
2. J. Hoste, Analyt. chim. acta, 2, 402 (1948).
3. J. Jankovsky, O. Ksir, Talanta, 5, 238 (1960).
4. K. L. Cheng, Talanta, 8, 301 (1961).
5. O. Foss, S. Hauge, Acta Chem. Scand. 13, 1252 (1959).
6. O. Foss, S. Hauge, Там же, 15, 1615 (1961).
7. O. Foss, S. Fosser, Там же, 15, 1618 (1961).
8. O. Foss, W. Johansen, Там же, 15, 1939 (1961).
9. O. Foss, W. Johansen, Там же, 15, 1940 (1961).
10. O. Foss, W. Johansen, Там же, 15, 1941 (1961).
11. O. Foss, K. Magy, Там же, 15, 1943 (1961).
12. O. Foss, K. Magy, Там же, 15, 1945 (1961).
13. O. Foss, K. Magy, Там же, 15, 1947 (1961).
14. O. Foss, S. Hauge, Там же, 15, 1616 (1961).
15. O. Foss, S. Fosser, Там же, 15, 1620 (1961).
16. O. Foss, S. Hauge, Там же, 15, 1623 (1961).
17. O. Foss, Там же, 16, 779 (1962).
18. А. А. Кудрявцев, Химия и технология селена и теллура. М. Гос. изд. Высшая школа, 1961.
19. R. C. Brasted, Comprehensive inorganic chemistry. Vol. 8 — Sulfur, selenium, tellurium, polonium and oxygen, New York, 1961.
20. R. Metzner, C. r. 125, 23 (1879).
21. Gmelins, hanbuch der anorganischen chemie, II — Tellur. Berlin, 1940, стр. 334, 343, 349.
22. E. Prideaux, O. Millot, J. Chem. Soc., 1929, 2703.
23. H. Wells, J. Willis, Am. J. Sci., 12, 190 (1901).
24. K. Geiersberger, Ztschr. analyt. Chem., 135, 11 (1952).
25. E. Aynsley, G. Hatherington, J. Chem. Soc., 1953, 2802.
26. E. Aynsley, W. Campbell, Там же, 832, 1957.
27. W. Muthmann, A. Schmid, Ber., 26, 1008 (1893).
28. H. Wheeler, Ztschr. anorg. Chem., 3, 428 (1893).
29. J. Dobrowolski, J. Prejzner, T. Skarzynska, Roczniki. Chem., 35, 37 (1961).
30. J. Dobrowolski, Там же, 33, 1459 (1959).
31. W. Strecke, C. Mahr, Ztschr. anorg. Chem., 221, 199 (1935).
32. R. Ripan, R. Pallade, C. A., 43, 4167 h (1949).
33. В. С. Яковлева, В. П. Троицкий, Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та им. Герцена 140, 79 (1957).
34. В. И. Мурашова, Ж. аналит. химии 17, 80 (1962).
35. R. A. Johnson, F. P. Kwan, Analyt. Chem., 23, 651 (191).
36. R. A. Johnson, F. P. Kwan, Ztschr. Analyt. Chem., 135, 11 (1952).
37. J. Meyer, R. Wurm, Ztschr. anorg. Chem., 190, 91 (1930).
38. A. Gutbier, E. Engeroff, Kolloid-Ztschr. 15, 193 (1914).
39. G. W. Muehlberg, V. Lanheger, J. Am. Cem. Soc., 47, 1842 (1925).
40. W. Petzold, Ztschr. anorg. Chem., 209, 267 (1932).
41. A. Gutbier, W. Grünwald, J. pract. Chem., 85, 321 (1912).
42. А. К. Бабко, Т. Т. Митюрова, Ж. неорг. химии 3, 2082 (1958).

43. А. К. Бабко, Т. Т. Митюрева, Там же, **6**, 421 (1961).
44. M. W. Hanson, W. C. Bradbury, I. K. Carlton, *Analyst. Chem.*, **29**, 490 (1957).
45. E. G. Brown, *Analyst*, **79**, 50 (1954).
46. N. W. Fletcher, R. Wardle, Там же, **82**, 743 (1957).
47. Г. Г. Шитарева, Зав. лаб. **27**, 1196 (1961).
48. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, Н. Б. Калиниченко, Сб. «Разделение близких по свойствам элементов», Труды Межвузовской конференции 1961 г., Металлургиздат, 1962 г.
49. Genkichi Nakagawa, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **81**, 1255 (1960).
50. Inarida Mariko, Там же, **80**, 273 (1959).
51. Inarida Mariko, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **7**, 449 (1958).
52. Inarida Mariko, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **79**, 696 (1958).
53. Inarida Mariko, Там же, **79**, 721 (1958).
54. H. Goto, I. Kakita, Там же, **79**, 1513, (1958).
55. A. Lowy, R. Dunbrook, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 614 (1922).
56. A. Lowy, R. Dunbrook, Там же, **22**, 136 (1900).
57. В. Г. Тронев, А. Н. Григорович, Ж. неорг. химии, **2**, 2400 (1957).
58. S. Prasad, B. L. Khandelwal, *J. Ind. Chem. Soc.*, **37**, 645 (1960).
59. S. Prasad, B. L. Khandelwal, *J. Ind. Chem. Soc.*, **38**, 107 (1961).
60. S. Prasad, B. L. Khandelwal, *J. Ind. Chem. Soc.*, **38**, 837 (1961).
61. A. Gutbier, F. Flury, *J. pract. Chem.*, **86**, 150 (1912).
62. A. Gutbier, F. Flury, Там же, **83**, 145 (1911).
63. V. Lenher, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 136 (1809).
64. A. Gutbier, F. Flury, *J. Anorg. Chem.*, **86**, 169 (1914).
65. J. Dobrowolski, Z. Kokot, *Roczniki Chem.*, **35**, 1555 (1961).
66. V. J. Lenher, W. Titus, *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 730 (1903).
67. J. S. Norris, R. Mommers, *Am. Chem. J.*, **23**, 486 (1900).
68. W. Strecker, L. Claus, *Ber.*, **56**, 362 (1923).
69. W. Strecker, W. Ebert, *Ber.*, **58**, 2527 (1925).
70. R. Metzner, *C. r.*, **124**, 32 (1897).
71. J. Jander, V. Doetsch, *Angew. Chem.*, **70**, 704 (1958).
72. J. Jander, V. Doetsch, *Ber.*, **93**, 561 (1960).
73. В. Г. Тронев, И. М. Беляков, Ж. неорг. химии, **4**, 1932 (1959).
74. A. Engelbrecht, F. Clementi, *Monatsh.*, **92**, 555 (1961).
75. K. Dostal, L. Zborilova, *Chem. Ges.*, **9**, 761 (1962).
76. J. Hoste, J. Gillis, *Analyt. Chim. acta*, **12**, 158 (1955).
77. P. A. Parker, L. C. Harvey, *Analyt.*, **86**, 54 (1961).
78. O. Hinsberg, *Ber.*, **22**, 2895 (1889).
79. K. L. Cheng, *Analyt. Chem.*, **28**, 1738 (1956).
80. Iwasaki, A. Kishioka, J. Joshiada, *Japan Analyst*, **10**, 479 (1961).
81. J. H. Watkinson, *Analyt. Chem.*, **32**, 981 (1960).
82. W. J. Kelleher, M. J. Johnson, *Analyt. Chem.*, **33**, 1429 (1961).
83. C. Takano и другие, *J. Sulfuric Acid. Assoc. Japan*, **13**, 269 (1960). РЖХим., **1961**, 12 D 142.
84. Danzuka Jacko, Ueno Keihei, *Analyt. Chem.*, **30**, 1370 (1958).
85. C. Takano, H. Kaneko, *J. Sulfuric Acid. Assoc. Japan*, **13**, 98 (1960); РЖХим., **1961**, 1 K 24.
86. H. Kaneko, C. A., **55**, 17369e (1961).
87. Ying-Chün-Wang, Feng-Chün-T'ung, C. A., **54**, 2089b (1960).
88. Ван Ин-цзюнь, Тун Фэн-цинь, РЖХим., **1960**, № 11, 42433.
89. T. Yuasa, *Japan Analyst*, **10**, 965 (1961).
90. W. Gebain, A. Sprang, *Ztschr. anal. Chem.*, **175**, 175 (1960).
91. Ф. В. Зайковский, Бюлл. научно-техн. информации. М-во геологии и охраны недр, 1959, № 6, (23), 72.
92. P. L. Luke, *Analyt. Chem.*, **31**, 572 (1959).
93. J. Pien, J. Desirant, F. Orsini, *Ann. fals. et fraudes*, **53**, 83 (1960); C. A., **54**, 13978a (1960).
94. K. Stengen, *Arch. Gewerbepathol. Cewerbehyg.*, **16**, 588 (1958); C. A. **55**, 239 g. (1961).
95. Yukio Suruki, Keitaro Nishiyama, C. A., **54**, 19301 (1960).
96. R. Handley, C. M. Johnson, *Analyt. Chem.*, **31**, 2105 (1959).
97. C. W. Bonhorst, J. I. Mattice, Там же, **31**, 2106 (1959).
98. Z. J. Throop, Там же, **32**, 1807 (1960).
99. Hisae Aritoshi, Makinawa, *Talanta*, **5**, 112 (1960).
100. V. Luzzati, *Acta Cryst.*, **4**, 193 (1951).
101. F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot tests*, 3-ed p. 266. Elsevier, New York, 1946.
102. Sawicki Eugene, *Analyt. Chem.*, **29**, 1376 (1957).
103. P. Falciola, *Ztschr. anal. Chem.*, **75**, 410 (1927).

104. E. E. Aynsley, W. A. Campbell, J. Chem. Soc., **1958**, 3290.
 105. J. Vřešťal. Collect. Čechols. Chem. Commun., **25**, 443 (1960).
 106. A. Jilek, J. Vřešťal, Chem. Zvesti, **6**, 497 (1957).
 107. A. Jilek, J. Vřešťal, Там же, **7**, 33 (1953).
 108. A. Jilek, J. Vřešťal, Там же, **7**, 625 (1953).
 109. A. Jilek, J. Vřešťal, J. Havíř, Там же, **10**, 110 (1956).
 110. A. Jilek, J. Vřešťal, J. Havíř, Ztschr. analyt. chem., **154**, 364 (1957).
 111. W. Nielsch, G. Giefer, Там же, **145**, 347 (1955).
 112. W. Nielsch, Там же, **155**, 401 (1957).
 113. W. Nielsch, Там же, **144**, 191 (1855).
 114. Ota Kazuo, J. Japan. Inst. Metals, **23**, 581 (1959); РЖХим. 1960, 77090.
 115. N. Leontovitch, Chim. Analyt., **43**, 391 (1961); РЖХим., **1962**, 8 D 134.
 116. В. И. Гладышев. Зав. лаб., **24**, 275 (1958).
 117. Hikime Sciichiro, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 761 (1960).
 118. O. Foss, Acta Chem. Scand., **3**, 435 (1949).
 119. O. Foss, Там же, **3**, 708 (1949).
 120. O. Foss, Там же, **4**, 1560 (1950).
 121. O. Foss, P. Larssen, Там же, **8**, 1042 (1954).
 122. O. Foss, E. H. Vihovde, Там же, **8**, 1032 (1954).
 123. O. Foss, Там же, **5**, 115 (1951).
 124. O. Foss, Там же, **6**, 521 (1952).
 125. P. Qum, O. Foss, Там же, **10**, 279 (1956).
 126. P. Qum, O. Foss, Там же, **9**, 1012 (1955).
 127. O. Foss, P. Qum, Там же, **9**, 1014 (1955).
 128. O. Foss, Там же, **9**, 1014 (1955).
 129. R. Johnson, D. Fredrickson, Analyst. Chem., **24**, 866 (1952).
 130. H. Bode, Ztschr. analyt. Chem., **144**, 90 (1955).
 131. H. Bode, Там же, **143**, 182 (1954).
 132. H. Bode, Там же, **144**, 165 (1955).
 133. H. Bode, H. Mösenthil, Там же, **164**, 232 (1958).
 134. S. Hikime, Japan. Analyst, **10**, 112 (1961).
 135. M. Inagida, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem., Sect., **79**, 968 (1958).
 136. H. Goto, J. Kakita, Sci. Rep. Res. Inst. Tonoku, Univ. Ser. A, **7**, 365 (1955); C. A., **50**, 6252a (1956).
 137. В. Н. Павлова, Зав. лаб., **8**, 166 (1962).
 138. В. Н. Павлова, Н. Г. Васильева, С. Е. Кашлинская, Зав. лаб., **27**, 963 (1961).
 139. А. И. Бусев, В. М. Бырько, Л. Н. Прохорова. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». Изд. АН СССР, 1961, стр. 626.
 140. K. L. Cheng, Talanta, **9**, 501 (1962).
 141. А. И. Бусев, Хоанг Минь Тяу, Ж. неорган. химии, **7**, 88 (1962).
 142. А. И. Бусев, М. И. Иванютин. Тр. комиссии по аналитич. химии АН СССР, **11**, 172 (1960).
 143. S. Prasad, B. L. Khandelwal, J. Ind. Chem. Soc., **39**, 67 (1962).
 144. A. Rosengeim, A. Traube, Ztschr. anorg. Chem., **91**, 75 (1915).
 145. Е. Ш. Ганелина, Ж. неорган. химии, **7**, 1570 (1962).

Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского
АН СССР