

# Т 3 Л 7 Подгруппа Селена

- Селен **Se**, теллур **Te** и полоний **Po** *p*-элементы с конфигурацией валентных электронов  $s^2p^4$ .
- В образование связей у селена и его аналогов *вовлекаются непарные электроны, а также одна или две электронные пары*. Поэтому у *p*-элементов VI группы наблюдаются четные степени окисления: **-2, +2, +4, +6**.

- В подгруппе селена, как и в других подгруппах *p*-элементов, с увеличением размеров атомов наблюдается общая тенденция к увеличению характерного координационного числа. Так, для серы и селена наиболее типичны координационные числа 3 и 4, а для теллура 6, иногда даже 7 и 8.
- По содержанию на Земле селен и теллур рассеянные, а полоний — редкий элемент. Природный селен состоит из шести устойчивых изотопов, теллур — из семи. Получены также радиоактивные изотопы селена и теллура. Полоний стабильных изотопов не имеет, для него известно свыше двадцати радиоактивных изотопов.

- Собственные минералы селена и теллура встречаются редко. Чаще всего Se и Te сопутствуют самородной сере и в виде селенидов и теллуридов присутствуют в сульфидных рудах. Полоний содержится в урановых и ториевых минералах как продукт распада радиоактивного ряда урана.

- **Простые вещества.** В ряду **O—S—Se—Te—Po** тип устойчивых молекул изменяется: от двухатомных кислорода **O<sub>2</sub>**, затем циклических **S<sub>8</sub>** и **Se<sub>8</sub>**; и цепных молекул **Se<sub>∞</sub>** и **Te<sub>∞</sub>** до металлического кристалла **Po**.
- Как и сера, *селен имеет полиморфные модификации.* Наиболее устойчив, **гексагональный** или **серый селен** - *хрупкие кристаллы с металлическим блеском.* Его кристаллы образованы зигзагообразными цепями **Se<sub>∞</sub>**. При быстром охлаждении жидкого селена получается **красно-коричневая стекловидная (аморфная) модификация.** Она образована неупорядоченно расположенными молекулами **Se<sub>∞</sub>**, разной длины.
- *Кристаллические разновидности* **красного** селена состоят из циклических молекул **Se<sub>8</sub>**, подобных **S<sub>8</sub>**.

- ***Серый селен — полупроводник*** ( $\Delta E = 1,8$  эВ). Его электрическая проводимость резко (примерно в 1000 раз) возрастает при освещении. Полупроводниковые свойства проявляет также жидкий селен. На границе селена с металлическим проводником образуется *запорный слой* – участок, способный пропускать электрический ток только в одном направлении. Селен применяется в полупроводниковой технике для изготовления выпрямителей фотоэлементов с запорным слоем.

- Устойчивые модификации *теллура* образованы зигзагообразными молекулами  $\text{Te}_\infty$ .
- Гексагональная модификация теллура — **серебристо-белое металлоподобное кристаллическое вещество**. Однако он хрупок, легко растирается в порошок. Его электрическая проводимость незначительна, но при освещении увеличивается, т. е. теллур — **полупроводник** ( $\Delta E = 0,35$  эВ). **Аморфный теллур (коричневого цвета) менее устойчив**, чем аморфный селен, и при  $25^\circ\text{C}$  переходит в кристаллический.

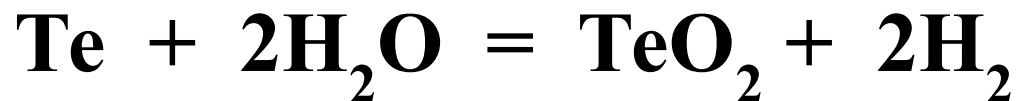
- Будучи изоморфными, гексагональные селен и теллур образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов.
- При высоких температурах пары селена и теллура состоят из парамагнитных молекул  $\text{Se}_2$  и  $\text{Te}_2$ . При понижении температуры они полимеризуются в молекулы  $\text{Э}_4$ ,  $\text{Э}_6$  и  $\text{Э}_8$ .
- **Селен, теллур и их соединения очень ядовиты.**

- **П о л о н и й** - мягкий металл серебристо-белого цвета, по физическим свойствам напоминающий висмут и свинец ( $T_{\text{пл.}} 254 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).
- Как видно, в ряду **O—S—Se—Te—Po** структурные изменения и ослабление ковалентности связи Э—Э соответствуют изменению физических свойств; так, *кислород и сера — диэлектрики, селен и теллур — полупроводники, а полоний обладает металлической проводимостью.*

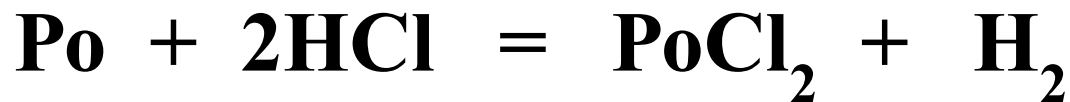


• В ряду **O—S—Se—Te—Po** уменьшается окислительная и **возрастает восстановительная** активность, о чем, в частности, свидетельствует сопоставление их электродных потенциалов.

• Селен с водой и *разбавленными кислотами* не реагирует (только при  $T > 100$  °C), в то время как теллур медленно при н.у. окисляется водой:



• Полоний реагирует с соляной кислотой как *типичный металл*, с водой при  $T > 100$  °C:



- *S, Se, Te с кислотами-неокислителями не реагируют. При нагревании Se, Te и Po довольно легко окисляются кислородом и галогенами, при сплавлении взаимодействуют с металлами.*

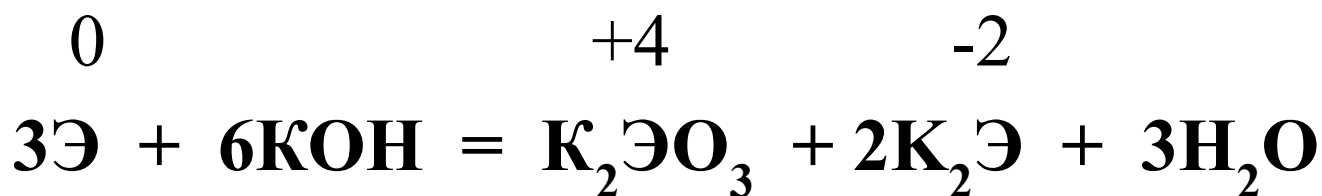
- Подобно другим неметаллам Se и Te окисляются концентрированной  $\text{HNO}_3$  до кислот



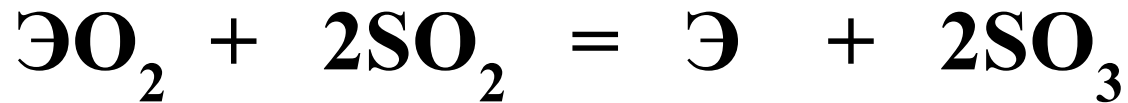
- Полоний же в этих условиях образует солеподобные соединения:



- При кипячении в щелочных растворах селен и теллур, подобно сере, диспропорционируют:



- Селен и теллур извлекают из отходов производства серной кислоты, накапливающихся в пылеуловителях, и из анодного шлама, образуемого при электролитической очистке цветных металлов. Для этого отходы и шлам окисляют, например, с помощью  $\text{MnO}_2$ , образующиеся при этом  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  разделяют и восстанавливают диоксидом серы:

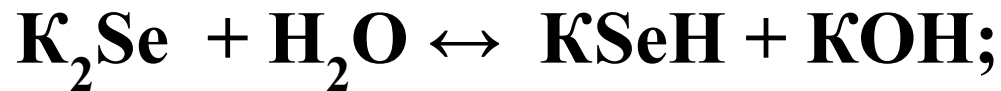


- Как полупроводники селен и теллур используются для изготовления фотоэлементов оптических и сигнальных приборов. Кроме того, **селен используют в стекольной промышленности для получения стекол рубинового цвета** и др. Изотоп  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 138,4$  дня) применяют как источник  $\alpha$ -частиц.

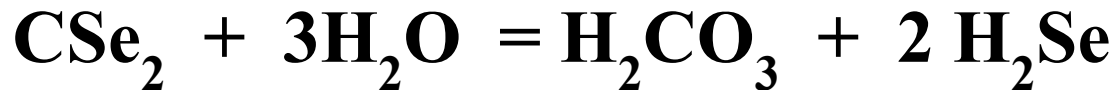
- Соединения со степенью окисления селена, теллура и полония -2.
- У селена, теллура и полония степень окисления -2 проявляется соответственно в селенидах, теллуридах и полонидах — соединениях с менее электроотрицательными, чем они сами, элементами. В этих типах соединений проявляется аналогия элементов селена и теллура с кислородом и серой. Например:

оксиды:	$\text{H}_2\text{O},$	$\text{Na}_2\text{O},$	$\text{CO}_2$
сульфиды:	$\text{H}_2\text{S},$	$\text{Na}_2\text{S},$	$\text{CS}_2$
селениды:	$\text{H}_2\text{Se},$	$\text{Na}_2\text{Se},$	$\text{CSe}_2$
теллуриды:	$\text{H}_2\text{Te},$	$\text{Na}_2\text{Te},$	$\text{CTe}_2$

- По методам получения, кристаллической структуре, растворимости и химическим свойствам селениды и теллуриды аналогичны сульфидам. Среди них имеются основные ( $K_2Se$ ,  $K_2Te$ ) и кислотные ( $CSe_2$ ,  $CTe_2$ ) соединения:



основный



кислотный

- Вследствие больших размеров и низкой электроотрицательности атомов  $Se^{-2}$  и  $Te^{-2}$  в качестве лигандов выступают редко. Поэтому *реакции между селенидами и тем более между теллуридами разной химической природы не характерны.*

- В соответствии с усилением металлических признаков простых веществ в ряду **O—S—Se—Te—Po** возрастает склонность к образованию соединений типа интерметаллических.
- Большая группа селенидов и теллуридов (**ZnSe, PbSe, CdTe, HgTe, PbTe** и др.) — полупроводники. Наибольшее применение в качестве полупроводников имеют селениды и теллуриды элементов подгруппы цинка.

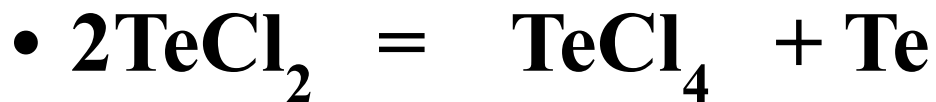
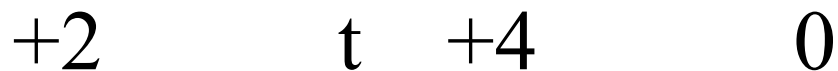
- Селенид водорода  $\text{H}_2\text{Se}$  и теллурид водорода  $\text{H}_2\text{Te}$  в обычных условиях — газы с очень неприятным запахом, по структуре и свойствам напоминают  $\text{H}_2\text{S}$ .
- В ряду  $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$  по мере увеличения длины и уменьшения энергии связи ЭН устойчивость молекул падает. В отличие от оксида и сульфида водорода селенид и теллурид водорода — эндотермические соединения ( $\Delta G^\circ_{298} > 0$ ). При нагревании  $\text{H}_2\text{Te}$  легко распадается, а  $\text{H}_2\text{Po}$  разлагается уже при получении.

- В воде  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  растворяются лучше, чем  $\text{H}_2\text{S}$ . Их растворы — слабые кислоты.
- В ряду  $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$  сила кислот возрастает, что объясняется уменьшением энергии связи ЭН. В этом же ряду растет восстановительная способность  $\text{H}_2\text{Э}$ .
- Для  $\text{H}_2\text{Se}$  известны и *кислые*, и *средние* соли, для  $\text{H}_2\text{Te}$  — только *средние*.
- Существуют полиселениды и полителлуриды  $\text{M}_2^+\text{Э}_n$  ( $n=2-6$ ),  
но  $\text{H}_2\text{Э}_n$  не получены.
- Селенид водорода и его производные **я д  
о в и т ы!**



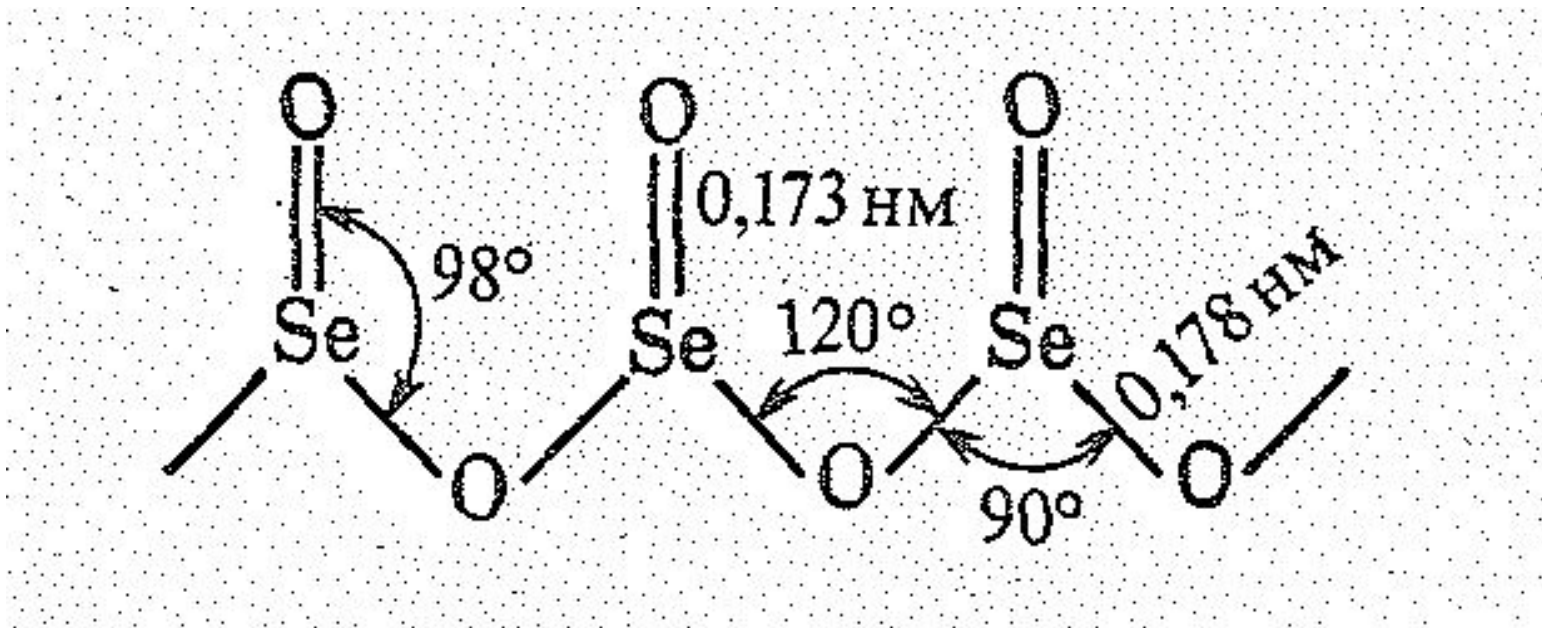
- **Соединения селена (II), теллура(II) и полония (II).** Из производных Se(II), Te(II) и Po(II) лучше других изучены галогениды. Относительная устойчивость соединений Э(II) в ряду **O—S—Se—Te—Po** увеличивается. В то время как для S и Se более характерны галогениды типа  $\text{Э}_2\text{Hal}_2$ , для теллура и полония они неизвестны, но устойчивы дигалогениды  $\text{TeHal}_2$  и  $\text{PoHal}_2$ .
- **Галогениды Se(II) — кислотные** соединения, а аналогичные производные Te(II), в особенности Po(II), по свойствам *приближаются к солям.*

- Для химии Se (II) и Te(II) очень характерны реакции *диспропорционирования*, протекающие при *нагревании* и *гидролизе* галогенидов:

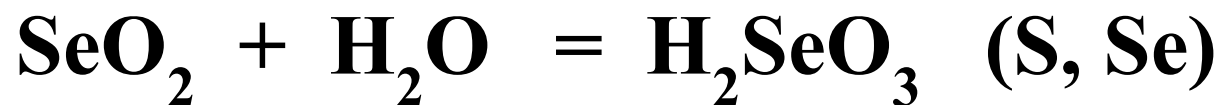


- **Соединения селена (IV), теллура (IV) и полония (IV).** Степень окисления +4 селена, теллура и полония проявляется в диоксидах  $\text{ЭO}_2$ , тетрагалогенидах  $\text{ЭHal}_4$ , оксодигалогенидах  $\text{ЭOHal}_2$ , а также соответствующих анионных комплексах, например, типа  $[\text{ЭO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{ЭHal}_6]^{2-}$ . Для полония (IV), кроме того, характерны солеподобные соединения типа  $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ .
- В отличие от серы у селена и его аналогов диоксиды  $\text{ЭO}_2$  в обычных условиях **полимерные соединения.**

- Так,  $\text{SeO}_2$  тв. в-во, ( $T_{\text{возг.}} 315 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) имеет цепочечное строение, соответствующее  $sp^2$ -гибридному состоянию атома селена:



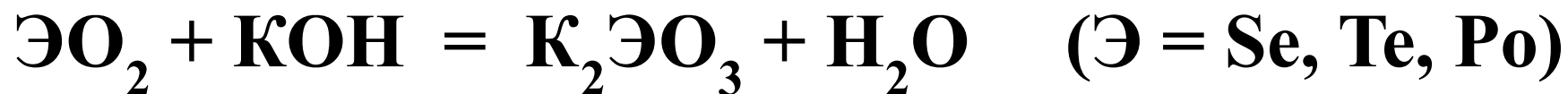
- В ряду  $\text{SeO}_2\text{—TeO}_2\text{—PoO}_2$  отчетливо наблюдается ослабление кислотных свойств. Так,  $\text{SeO}_2$  легко растворяется в воде, образуя селенистую кислоту  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ ):



- $\text{TeO}_2$  в воде не растворяется, но взаимодействует с растворами щелочей:

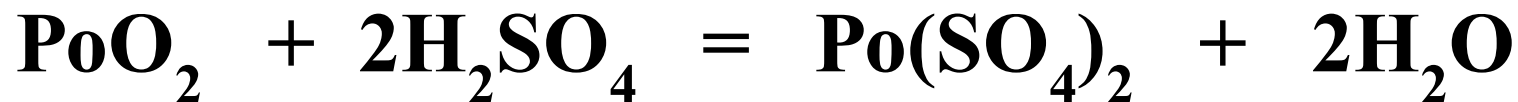


- $\text{PoO}_2$  с щелочами реагирует только при сплавлении



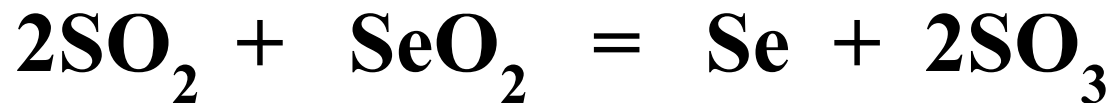
- Производные  $\text{ЭO}_3^{2-}$  — называются **селенитами**, **теллуритами** и **полонитами**.

$\text{Po}$  с кислотами взаимодействует как *основный* оксид:

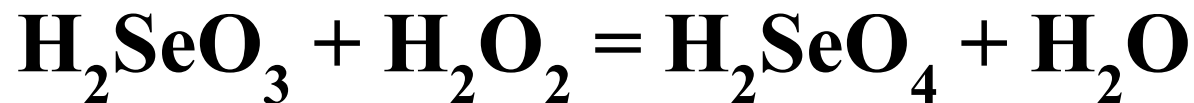


- В отличие от  $\text{H}_2\text{SO}_3$  триоксоселенат (IV) водорода  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  **выделен в свободном состоянии**. Это — *твердое вещество*, которое легко теряет воду (при  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- $\text{H}_2\text{TeO}_3$  **склонен к полимеризации**, и поэтому при действии кислот на теллуриты выделяется *осадок переменного состава*  $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $K_1 = 3 \cdot 10^{-6}$ ).
- Кислотные свойства в ряду  $\text{H}_2\text{SO}_3$  -  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  -  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  *ослабевают*.

- Оксид  $\text{SeO}_2$  (а также  $\text{SeO}_3^{2-}$ ) по сравнению с  $\text{SO}_2$  (в  $\text{SO}_3^{2-}$ ) проявляют в большей степени ***окислительные*** свойства, чем **восстановительные**. Например,  $\text{SeO}_2$  легко окисляет  $\text{SO}_2$ :

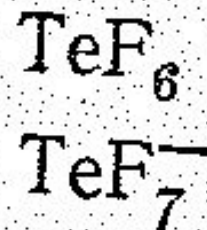
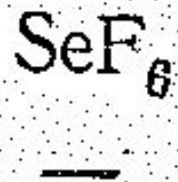
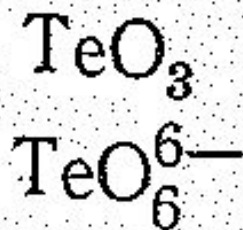
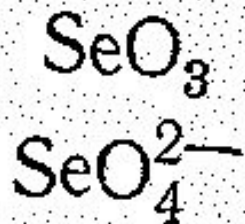


- Для окисления же производных Э (IV) *необходимы сильные окислители.*





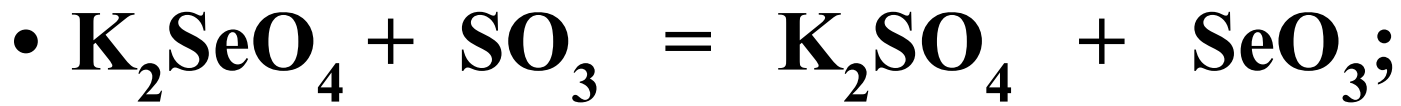
- **Соединения селена (VI), теллура (VI) и полония (VI).** Для селена (VI) и теллура (VI) известны бинарные соединения с кислородом и фтором:



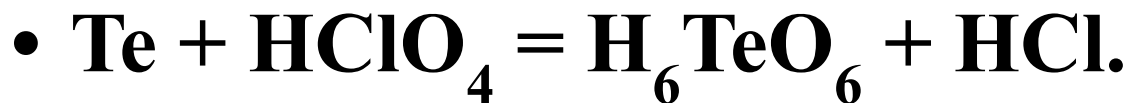
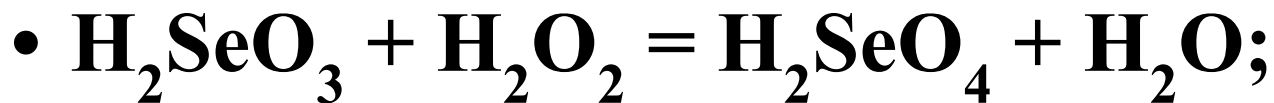
- Соединения полония (VI) неустойчивы.

- Триоксид селена  $\text{SeO}_3$  ( $T_{\text{пл.}} 118,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{разл.}} > 185 \text{ }^\circ\text{C}$ ) белого цвета, известен в виде *стекловидной* и *асбестовидной* модификаций. С водой  $\text{SeO}_3$  взаимодействует очень энергично образуя ***селеновую кислоту***.
- Триоксид теллура  $\text{TeO}_3$  также имеет две модификации. **В воде практически не растворяется**, но взаимодействует со щелочами.

- Триоксид селена  $\text{SeO}_3$  получают *кипячением*  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  с жидким  $\text{SO}_3$ , а  $\text{TeO}_3$  — *обезвоживанием* гексаоксотеллурата (VI) водорода:



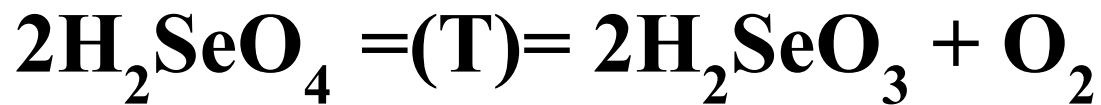
- Селеновую  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и теллутовую  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  кислоты можно получить окислением  $\text{Э}^{+4}$  или  $\text{Э}^0$  сильными окислителями:



- Тетраоксоселенат (VI) водорода  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  белое *кристаллическое* вещество ( $T_{\text{пл.}} 62,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Как и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , он *жадно поглощает воду*, обугливает органические вещества. Его водный раствор **сильная кислота**, Называемая *селеновой* ( $K_1 = 1 \cdot 10^3$ ,  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ). Из растворов выделяются кристаллогидраты ( $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), являющиеся селенатами оксония.

- Гексаоксотеллурат (VI) водорода  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде. Теллуровая кислота очень слабая ( $K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ ). При нейтрализации  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  щелочью образуются гидротеллулаты например:  $\text{M}^{+1}[\text{TeO}(\text{OH})_5]$  -  $(\text{M}^{+1}\text{H}_5\text{TeO}_6)$ ,  $\text{M}_2^{+1}[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$  -  $(\text{M}_2^{+1}\text{H}_4\text{TeO}_6)$ . Получены также производные типа  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$ .
- $\text{H}_6\text{TeO}_6$  тоже сильный окислитель, но слабее, чем  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

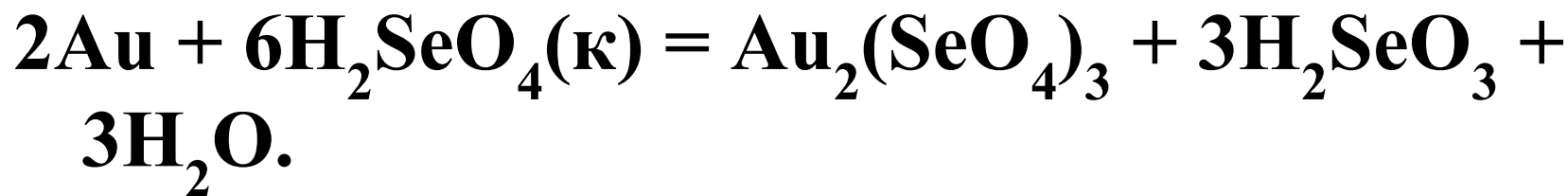
- Соединения селена (VI) менее устойчивы, чем соответствующие соединения серы (VI). Так, *при нагревании*  $\text{SeO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  разлагаются с выделением кислорода.



- Поэтому  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  — более сильный окислитель, чем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



- *Au растворяется в горячей конц.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ :*



- Также,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  окисляет концентрированную соляную кислоту:



- За счет выделения атомарного хлора смесь  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и  $\text{HCl}$  — сильнейший окислитель, *растворяет золото и платину.*
- Окислительные свойства  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  выражены слабее, чем у  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

- Помимо полупроводниковой техники соединения селена и теллура используются в органическом синтезе, в частности для получения разнообразных селен- и теллурурганических соединений. Добавка селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет.
- Многие соединения селена и теллура токсичны. Полоний еще опаснее ввиду его радиоактивности.



• Ст. ок. +4	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>SeO<sub>2</sub></b>	<b>TeO<sub>2</sub></b>	<b>PoO<sub>2</sub></b>
	газ	тв. в-во.	тв. в-во.	крист.
	бесцв.	белый	белый	желтый
T <sub>пл.</sub> °C	-75	(возг.) 337	733	(разлаг.) 500

уменьшение растворимости в воде

ослабление кислотных свойств

рост восстановительной активности

Ст. ок. +6	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>SeO<sub>3</sub></b>	<b>TeO<sub>3</sub></b>	
	бесц.	белое	желтое	
	летуч.	тв. в-во.	тв. в-во.	
T <sub>пл.</sub> °C	16,8	121	разлаг. 400	

Ст. ок. +4



неустойч.

в раств.

сернистая



тв. в-во

белое

селенистая



в раств.

полимеризуется

теллуристая к-та

ослабление кислотных свойств →

$$2 \cdot 10^{-2}$$

$$2 \cdot 10^{-3}$$

$$3 \cdot 10^{-6}$$

Ст. ок. +6



бесцв.

маслянистая ж.

10,3

серная

$$1 \cdot 10^3$$



белое

крист. в-во

62,4

селеновая

$$1 \cdot 10^3$$



белое

крист. в-во

136

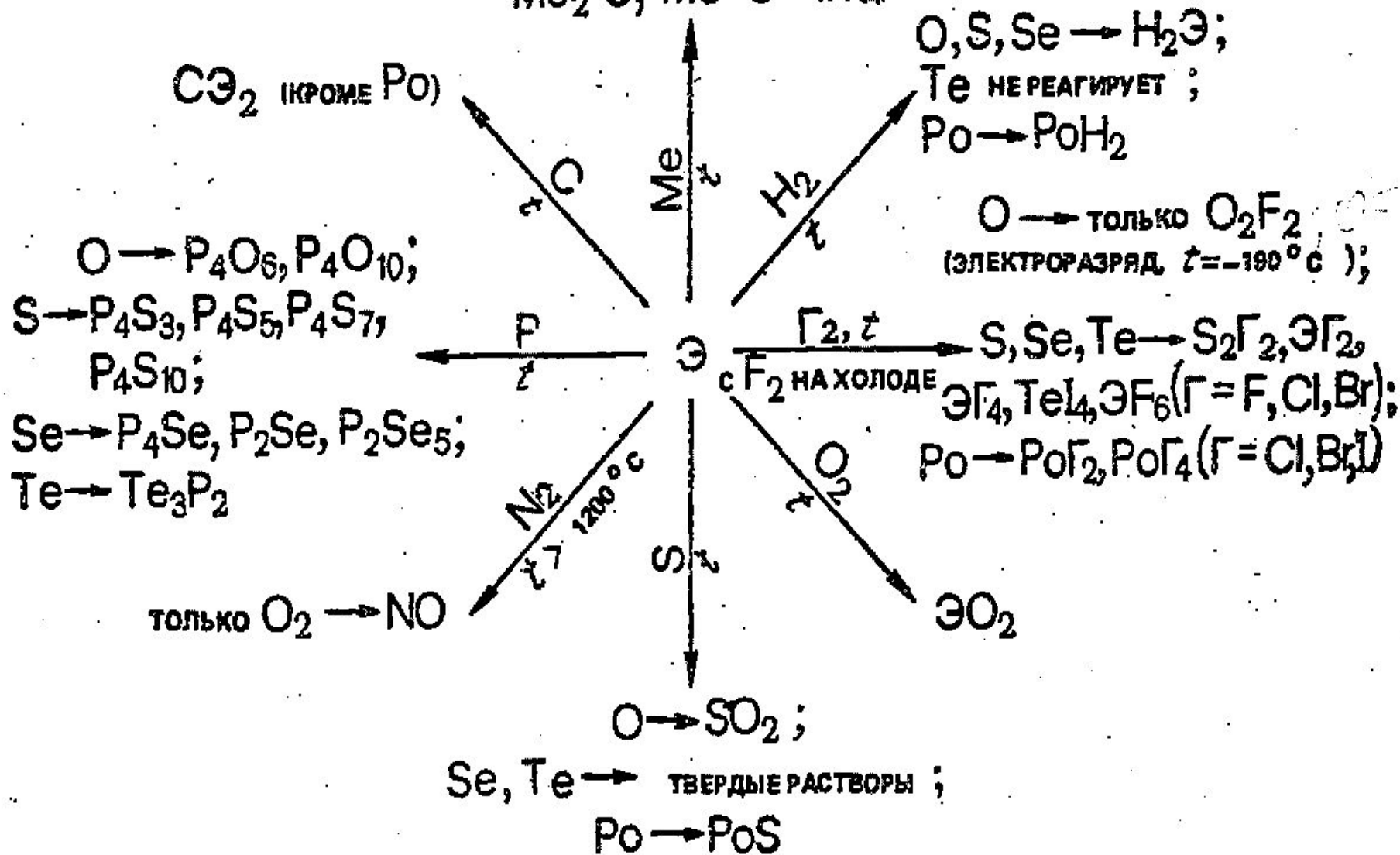
теллуровая

$$2 \cdot 10^{-8}$$

→  
рост окислительной активности

# Реакции с простыми веществами O, S, Se, Te, Po

$\text{Na}_2\text{O}_2, \text{MeO}_2$  (Me=K, Rb, Cs),  
 $\text{Me}_2^{\text{I}} \text{Э}, \text{Me}^{\text{II}} \text{Э}$  и т.д.



# Реакции с важнейшими реагентами. Э = S, Se, Te, Po.

