

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 **O₂**, затем циклических **S₈** и **Se₈**; и цепных молекул **Se_∞** и **Te_∞** 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_∞**. При быстром охлаждении жидкого селена получается **красно-коричневая стекловидная (аморфная) модификация.** Она образована неупорядоченно расположенными молекулами **Se_∞**, разной длины.
- *Кристаллические разновидности* **красного** селена состоят из циклических молекул **Se₈**, подобных **S₈**.

- ***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.

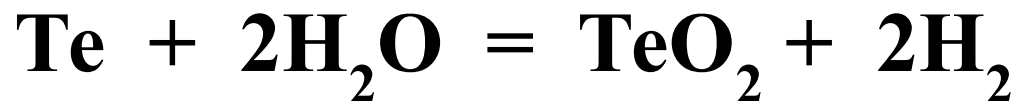
- Устойчивые модификации *теллура* образованы зигзагообразными молекулами Te_∞ .
- Гексагональная модификация теллура — **серебристо-белое металлоподобное кристаллическое вещество**. Однако он хрупок, легко растирается в порошок. Его электрическая проводимость незначительна, но при освещении увеличивается, т. е. теллур — **полупроводник** ($\Delta E = 0,35$ эВ). **Аморфный теллур (коричневого цвета) менее устойчив**, чем аморфный селен, и при 25°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 Se_2 и Te_2 . При понижении температуры они полимеризуются в молекулы Э_4 , Э_6 и Э_8 .
- **Селен, теллур и их соединения очень ядовиты.**

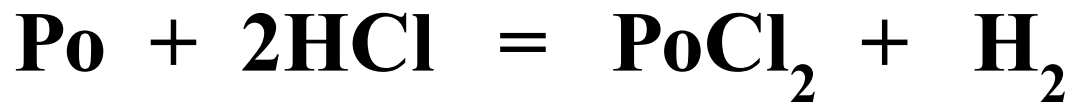
- **П о л о н и й** - мягкий металл серебристо-белого цвета, по физическим свойствам напоминающий висмут и свинец ($T_{\text{пл.}} 254 \text{ } ^\circ\text{C}$).
- Как видно, в ряду **O—S—Se—Te—Po** структурные изменения и ослабление ковалентности связи Э—Э соответствуют изменению физических свойств;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

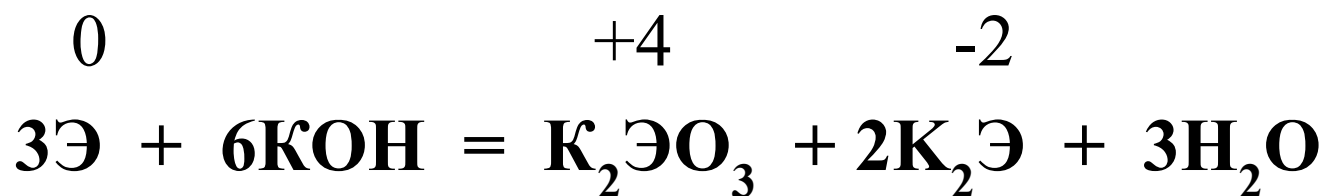
- Подобно другим неметаллам Se и Te окисляются концентрированной HNO_3 до кислот



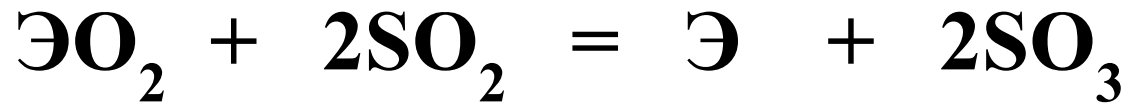
- Полоний же в этих условиях образует солеподобные соединения:



- 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 MnO_2 , образующиеся при этом SeO_2 и TeO_2 разделяют и восстанавливают диоксидом серы:

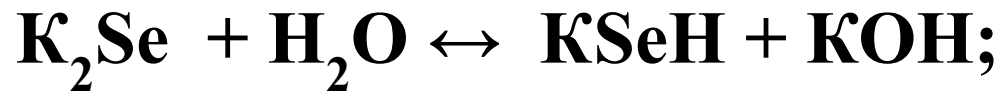


- Как полупроводники селен и теллур используются для изготовления фотоэлементов оптических и сигнальных приборов. Кроме того, **селен используют в стекольной промышленности для получения стекол рубинового цвета** и др. Изотоп ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ дня) применяют как источник α -частиц.

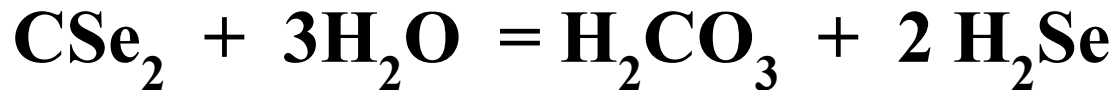
- Соединения со степенью окисления селена, теллура и полония -2.
- У селена, теллура и полония степень окисления -2 проявляется соответственно в селенидах, теллуридах и полонидах — соединениях с менее электроотрицательными, чем они сами, элементами. В этих типах соединений проявляется аналогия элементов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

оксиды:	$H_2O,$	$Na_2O,$	CO_2
сульфиды:	$H_2S,$	$Na_2S,$	CS_2
селениды:	$H_2Se,$	$Na_2Se,$	CSe_2
теллуриды:	$H_2Te,$	$Na_2Te,$	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.*

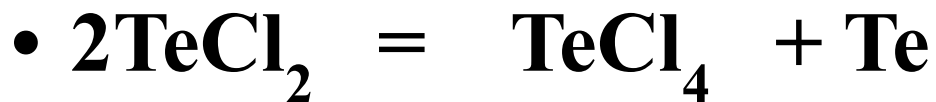
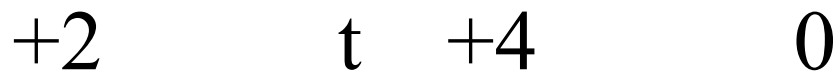
- В соответствии с усилением металлических признаков простых веществ в ряду **O—S—Se—Te—Po** возрастает склонность к образованию соединений типа интерметаллических.
- Большая группа селенидов и теллуридов (**ZnSe, PbSe, CdTe, HgTe, PbTe** и др.) — полупроводники. Наибольшее применение в качестве полупроводников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

- Селенид водорода H_2Se и теллурид водорода H_2Te в обычных условиях — газы с очень неприятным запахом, по структуре и свойствам напоминают H_2S .
- 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 H_2Te легко распадается, а H_2Po разлагается уже при получении.

- В воде H_2Se и H_2Te растворяются лучше, чем H_2S . 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 H_2Se известны и *кислые*, и *средние* соли, для H_2Te — 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!**

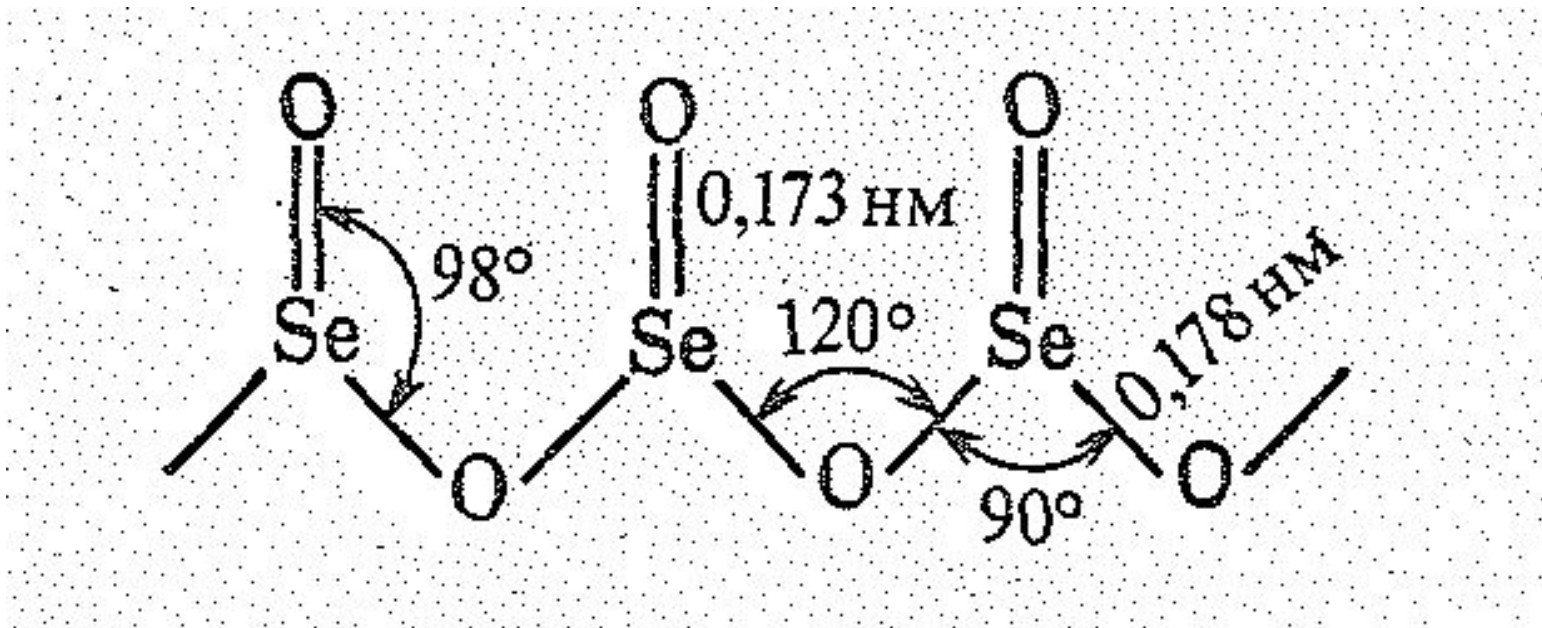
- **Соединения селена (II), теллура(II) и полония (II).** Из производных Se(II), Te(II) и Po(II) лучше других изучены галогениды. Относительная устойчивость соединений Э(II) в ряду **O—S—Se—Te—Po** увеличивается. В то время как для S и Se более характерны галогениды типа $\text{Э}_2\text{Hal}_2$, для теллура и полония они неизвестны, но устойчивы дигалогениды TeHal_2 и 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:

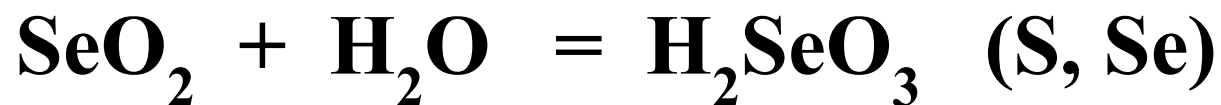


- **Соединения селена (IV), теллура (IV) и полония (IV).** Степень окисления +4 селена, теллура и полония проявляется в диоксидах ЭO_2 , тетрагалогенидах ЭHal_4 , оксодигалогенидах ЭOHal_2 , а также соответствующих анионных комплексах, например, типа $[\text{ЭO}_3]^{2-}$, $[\text{ЭHal}_6]^{2-}$. Для 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 ЭO_2 в обычных условиях **полимерные соединения.**

- Так, SeO_2 тв. в-во, ($T_{\text{возг.}} 315 \text{ } ^\circ\text{C}$) имеет цепочечное строение, соответствующее sp^2 -гибридному состоянию атома селена:



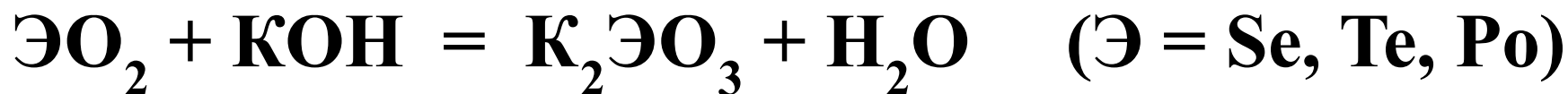
- В ряду $\text{SeO}_2\text{—TeO}_2\text{—PoO}_2$ отчетливо наблюдается ослабление кислотных свойств. Так, SeO_2 легко растворяется в воде, образуя селенистую кислоту H_2SeO_3 ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$):



- TeO_2 в воде не растворяется, но взаимодействует с растворами щелочей:

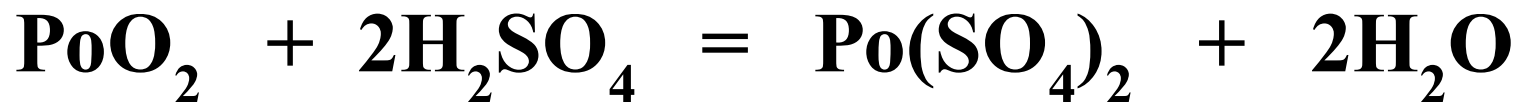


- PoO_2 с щелочами реагирует только при сплавлении



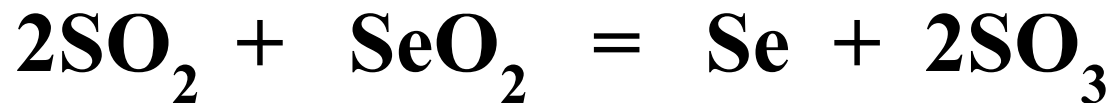
- Производные ЭO_3^{2-} — называются **селенитами, теллуритами и полонитами.**

Po с кислотами взаимодействует как *основный* оксид:

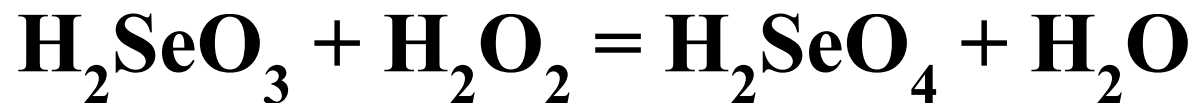


- В отличие от H_2SO_3 триоксоселенат (IV) водорода H_2SeO_3 выделен в свободном состоянии. Это — *твердое вещество*, которое легко теряет воду (при $70\text{ }^\circ\text{C}$).
- H_2TeO_3 склонен к полимеризации, и поэтому при действии кислот на теллуриты выделяется *осадок переменного состава* $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($K_1 = 3 \cdot 10^{-6}$).
- Кислотные свойства в ряду H_2SO_3 - H_2SeO_3 - H_2TeO_3 *ослабевают*.

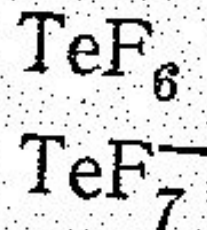
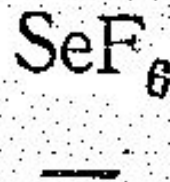
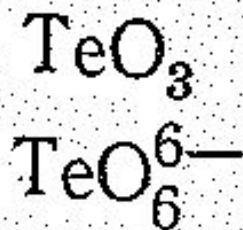
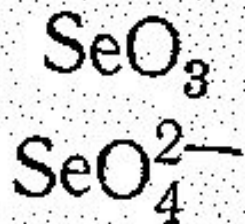
- Оксид SeO_2 (а также SeO_3^{2-}) по сравнению с SO_2 (в SO_3^{2-}) проявляют в большей степени ***окислительные*** свойства, чем **восстановительные**. Например, SeO_2 легко окисляет SO_2 :



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



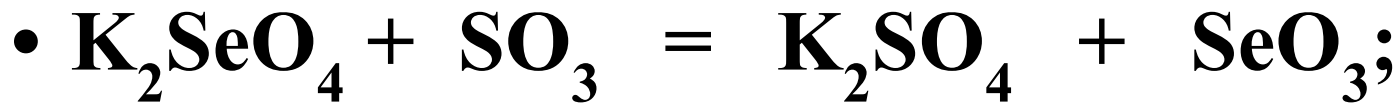
- **Соединения селена (VI), теллура (VI) и полония (VI).** Для селена (VI) и теллура (VI) известны бинарные соединения с кислородом и фтором:



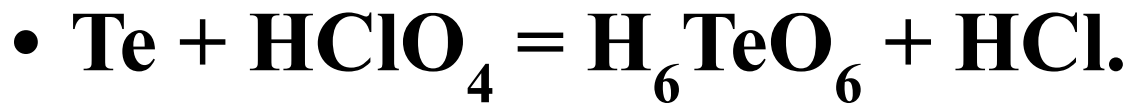
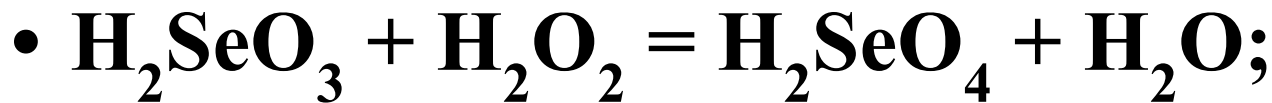
- Соединения полония (VI) неустойчивы.

- Триоксид селена 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 SeO_3 взаимодействует очень энергично образуя ***селеновую кислоту***.
- Триоксид теллура TeO_3 также имеет две модификации. **В воде практически не растворяется**, но взаимодействует со щелочами.

- Триоксид селена SeO_3 получают *кипячением* K_2SeO_4 с жидким SO_3 , а TeO_3 — *обезвоживанием* гексаоксотеллурата (VI) водорода:



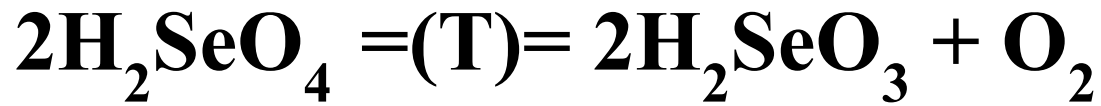
- Селеновую H_2SeO_4 и теллутовую H_6TeO_6 кислоты можно получить окислением Э^{+4} или Э^0 сильными окислителями:



- Тетраоксоселенат (VI) водорода H_2SeO_4 белое *кристаллическое* вещество ($T_{\text{пл.}} 62,4 \text{ }^\circ\text{C}$). Как и H_2SO_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 H_6TeO_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 H_6TeO_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 Ag_6TeO_6 , Hg_3TeO_6 .
- H_6TeO_6 тоже сильный окислитель, но слабее, чем H_2SeO_4 .

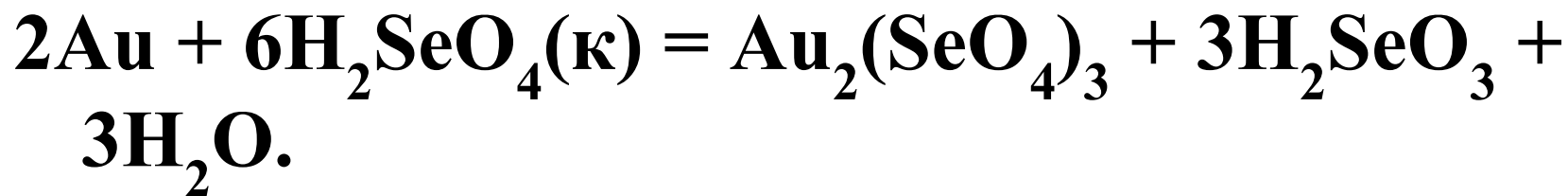
- Соединения селена (VI) менее устойчивы, чем соответствующие соединения серы (VI). Так, *при нагревании* SeO_3 и H_2SeO_4 разлагаются с выделением кислорода.



- Поэтому H_2SeO_4 — более сильный окислитель, чем H_2SO_4 :



- *Au растворяется в горячей конц. H_2SeO_4 :*



- Также, H_2SeO_4 окисляет концентрированную соляную кислоту:



- За счет выделения атомарного хлора смесь H_2SeO_4 и HCl — сильнейший окислитель, *растворяет золото и платину.*
- Окислительные свойства H_6TeO_6 выражены слабее, чем у H_2SeO_4 .

- Помимо полупроводниковой техники соединения селена и теллура используются в органическом синтезе, в частности для получения разнообразных селен- и теллуторганических 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	SO₂	SeO₂	TeO₂	PoO₂
	газ	тв. в-во.	тв. в-во.	крист.
	бесцв.	белый	белый	желтый
T _{пл.} °C	-75	(возг.) 337	733	(разлаг.) 500

уменьшение растворимости в воде

ослабление кислотных свойств

рост восстановительной активности

Ст. ок. +6	SO₃	SeO₃	TeO₃
	бесц.	белое	желтое
	летуч.	тв. в-во.	тв. в-во.
T _{пл.} °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

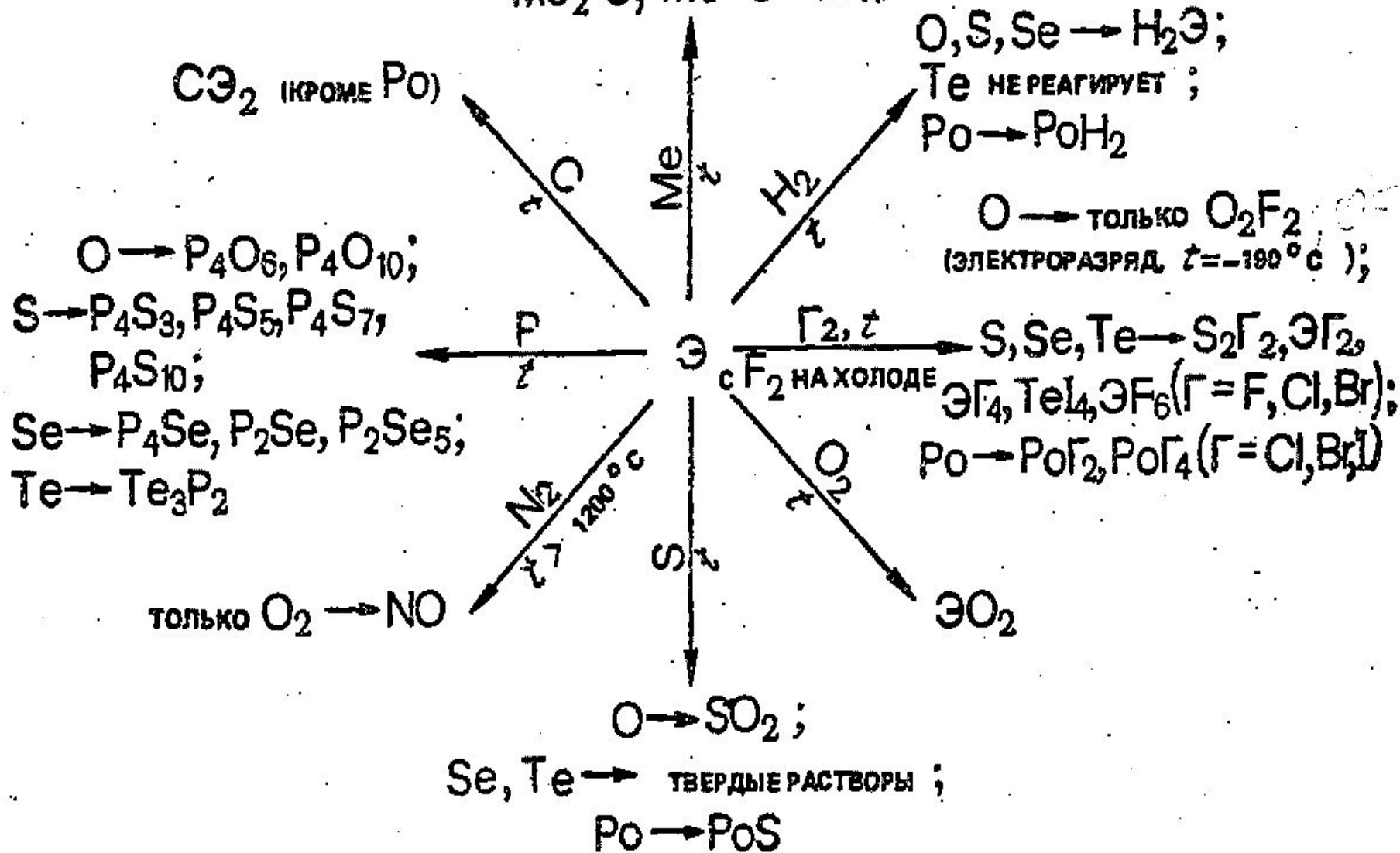
теллуровая

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

→
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.

