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 элементы. 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 $\mathbf{O_2}$, затем циклических $\mathbf{S_8}$ и $\mathbf{Se_8}$; и цепных молекул $\mathbf{Se_\infty}$ и $\mathbf{Te_\infty}$ 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 $\mathbf{Se_\infty}$, разной длины.
- *Кристаллические* разновидности **красного** селена состоят из циклических молекул $\mathbf{Se_8}$, подобных S_8.

- ***Серый селен — полупроводник*** (ΔE = 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 $\mathbf{Te}_{\infty}$.
- 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** (ΔE = 0,35 эВ). **Аморфный теллур (коричневого цвета) менее устойчив**, чем аморфный селен, и при 25 ^{o}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 $\mathbf{Se_2}$ и $\mathbf{Te_2}$. При понижении температуры они полимеризуются в молекулы $\mathbf{Э_4}$, $\mathbf{Э_6}$ и $\mathbf{Э_8}$.
- **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 ($T_{пл.}$ 254 ^{0}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:

$$\mathbf{Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2}$$

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

$$\mathbf{Po + 2HCl = PoCl_2 + H_2}$$

- ***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

$$\mathbf{Se + 4HNO_3 = H_2SeO_3 + 4NO_2 + H_2O.}$$

- Полоний же в этих условиях образует солеподобные соединения:

$$\mathbf{Po + 8HNO_3 = Po(NO_3)_4 + 4NO_2 + 4H_2O.}$$

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

$$\overset{0}{3Э} + 6КОН = \overset{+4}{К_2ЭO_3} + \overset{-2}{2К_2Э} + 3H_2O$$

- 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:

$$\mathbf{ЭO_2 + 2SO_2 = Э + 2SO_3}$$

- 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 (Т 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:

$$\mathbf{K_2Se + H_2O \leftrightarrow KSeH + KOH;}$$

основный

$$\mathbf{CSe_2 + 3H_2O = H_2CO_3 + 2\,H_2Se}$$

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 **H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te** 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 (ΔG^o_{298}>O). 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 H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te сила кислот возрастает**, что объясняется уменьшением энергии связи ЭН. В этом же ряду растет восстановительная способность $H_2Э$.
- Для H_2Se известны и *кислые*, и *средние* соли, для H_2Te – только *средние*.
- Существуют полиселениды и полителлуриды $\mathbf{M_2^+Э_n}$ **(n=2-6)**,

  но $\mathbf{H_2Э_n}$ *не получены.*
- **Селенид водорода и его производные** ***я д о в и т ы*!**

- **Соединении 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 $\mathbf{Э_2Hal_2}$, для теллура и полония они неизвестны, но устойчивы дигалогениды $\mathbf{TeHal_2}$ и $\mathbf{PoHal_2}$.
- **Галогениды Se(II)** — *кислотные* соединения, а аналогичные производные **Te(II)**, в особенности **Po(II)**, по свойствам *приближаются к солям*.

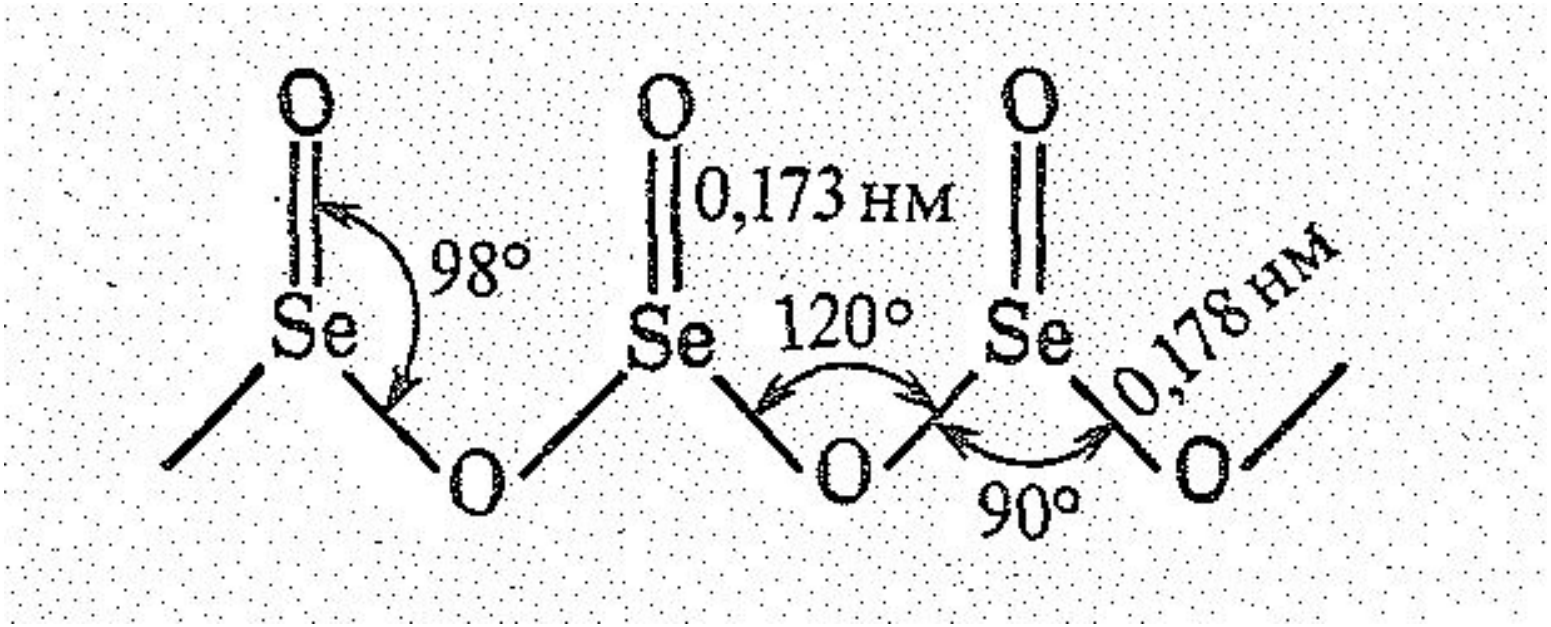
- Для химии Se (II) и Te(II) очень характерны реакции *диспропорцио-нирования*, протекающие при *нагревании* и *гидролизе* галогенидов:

$$2\overset{+2}{TeCl_2} \xrightarrow{t} \overset{+4}{TeCl_4} + \overset{0}{Te}$$

$$2\overset{+2}{SeCl_2} + 3H_2O = \overset{0}{Se} + \overset{+4}{H_2SeO_3} + 4HCl$$

- **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 **$[ЭO_3]^{2-}$**, **$[ЭHal_6]^{2-}$**. Для полония (IV), кроме того, характерны солеподобные соединения типа **$Po(SO_4)_2$**, **$Po(NO_3)_4$**.
- В отличие от серы **у селена и его аналогов** диоксиды **$ЭO_2$** в обычных условиях **полимерные соединения.**

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



- **В ряду SeO_2—TeO_2—PoO_2 отчетливо наблюдается ослабление кислотных свойств**. Так, SeO_2 легко растворяется в воде, образуя **селенистую кислоту H_2SeO_3** ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$):

$$\mathbf{SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3 \quad (S, Se)}$$

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

$$TeO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[Te(OH)_6]$$

- **PoO_2** с щелочами реагирует только при сплавлении

$$ЭO_2 + KOH = K_2ЭO_3 + H_2O \quad (Э = Se, Te, Po)$$

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

Po с кислотами взаимодействует как *основный* оксид:

$$PoO_2 + 2H_2SO_4 = Po(SO_4)_2 + 2H_2O$$

- 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 ^oC).
- **H_2TeO_3 склонен к полимеризации**, и поэтому при действии кислот на теллуриты выделяется *осадок переменного состава* **$TeO_2 \cdot nH_2O$** ($K_1 = 3 \cdot 10^{-6}$).
- 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:

$$2SO_2 + SeO_2 = Se + 2SO_3$$

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

$$H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SeO_4 + H_2O$$

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

SeO_3	TeO_3	SeF_6	TeF_6
SeO_4^{2-}	TeO_6^{6-}	—	TeF_7^-

- Соединения полония (VI) неустойчивы.

- Триоксид селена **SeO_3** ($T_{пл.}$ 118,5 °С, $T_{разл.}$ > 185 °С) 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:
- **$K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3$;**
- **$H_6TeO_6 = TeO_3 + 3H_2O$**
- Селеновую **H_2SeO_4** и теллуровую **H_6TeO_6** кислоты можно получить окислением $Э^{+4}$ или $Э^0$ сильными окислителями:
- **$H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SeO_4 + H_2O$;**
- **$Te + HClO_4 = H_6TeO_6 + HCl$.**
- **$Te + HClO_3 + 3H_2O = H_6TeO_6 + HCl$**

- Тетраоксоселенат (VI) водорода **H_2SeO_4** белое *кристаллическое* вещество ($T_{пл.}$ 62,4 °С). 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 ($H_2SeO_4 \cdot H_2O$, $H_2SeO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$), 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 гидротеллураты например: $M^{+1}[TeO(OH)_5]$ - ($M^{+1}H_5TeO_6$), $M_2^{+1}[TeO_2(OH)_4]$ - ($M_2^{+1}H_4TeO_6$). 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* $\mathbf{SeO_3}$ и $\mathbf{H_2SeO_4}$ разлагаются с выделением кислорода.

$$\mathbf{2H_2SeO_4 =(T)= 2H_2SeO_3 + O_2}$$

- Поэтому $\mathbf{H_2SeO_4}$ — более сильный окислитель, чем H_2SO_4:

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + H_2O, \quad E^0 = 1,15\ В;$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O, \quad E^0 = 0,17\ В.$$

- **Au** *растворяется* **в горячей конц.** $\mathbf{H_2SeO_4}$:

$$\mathbf{2Au + 6H_2SeO_4(к) = Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O.}$$

- Также, H_2SeO_4 окисляет концентрированную соляную кислоту:

$$\overset{+6}{H_2SeO_4} + 2\overset{-1}{HCl} = \overset{+4}{H_2SeO_3} + \overset{0}{Cl_2} + H_2O$$

- 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 теллурорганических 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**	SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
	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**	SO_3	SeO_3	TeO_3
	бесц.	белое	желтое
	летуч.	тв. в-во.	тв. в-во.
$T_{пл.}$ °C	16,8	121	разлаг. 400

Ст. ок. **+4**	$\mathbf{H_2SO_3}$	$\mathbf{H_2SeO_3}$	$\mathbf{H_2TeO_3}$
	неустойч.	тв. в-во	в раств.
	в раств.	белое	полимеризуется
	сернистая	селенистая	теллуристая к-та

ослабление кислотных свойств →

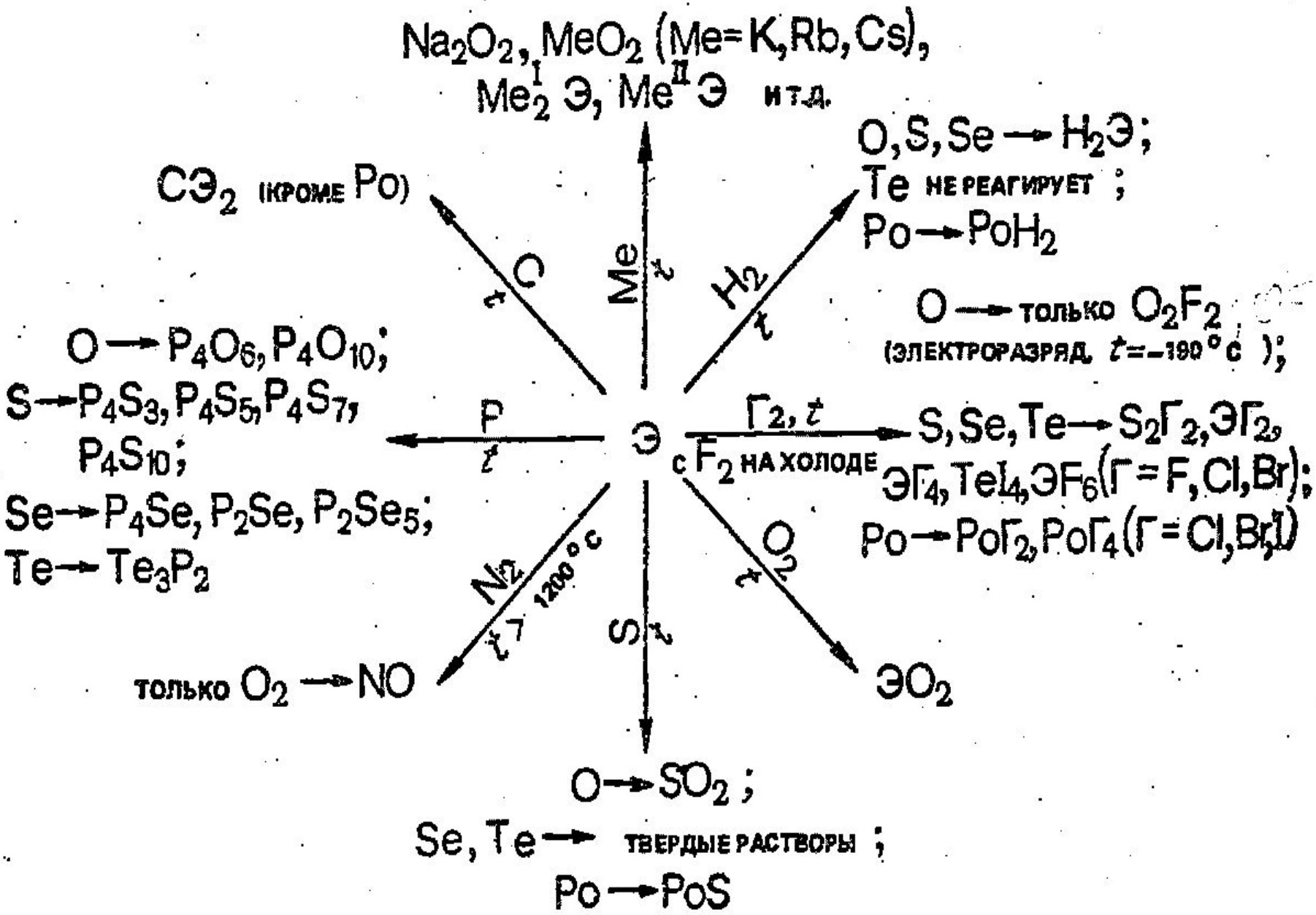
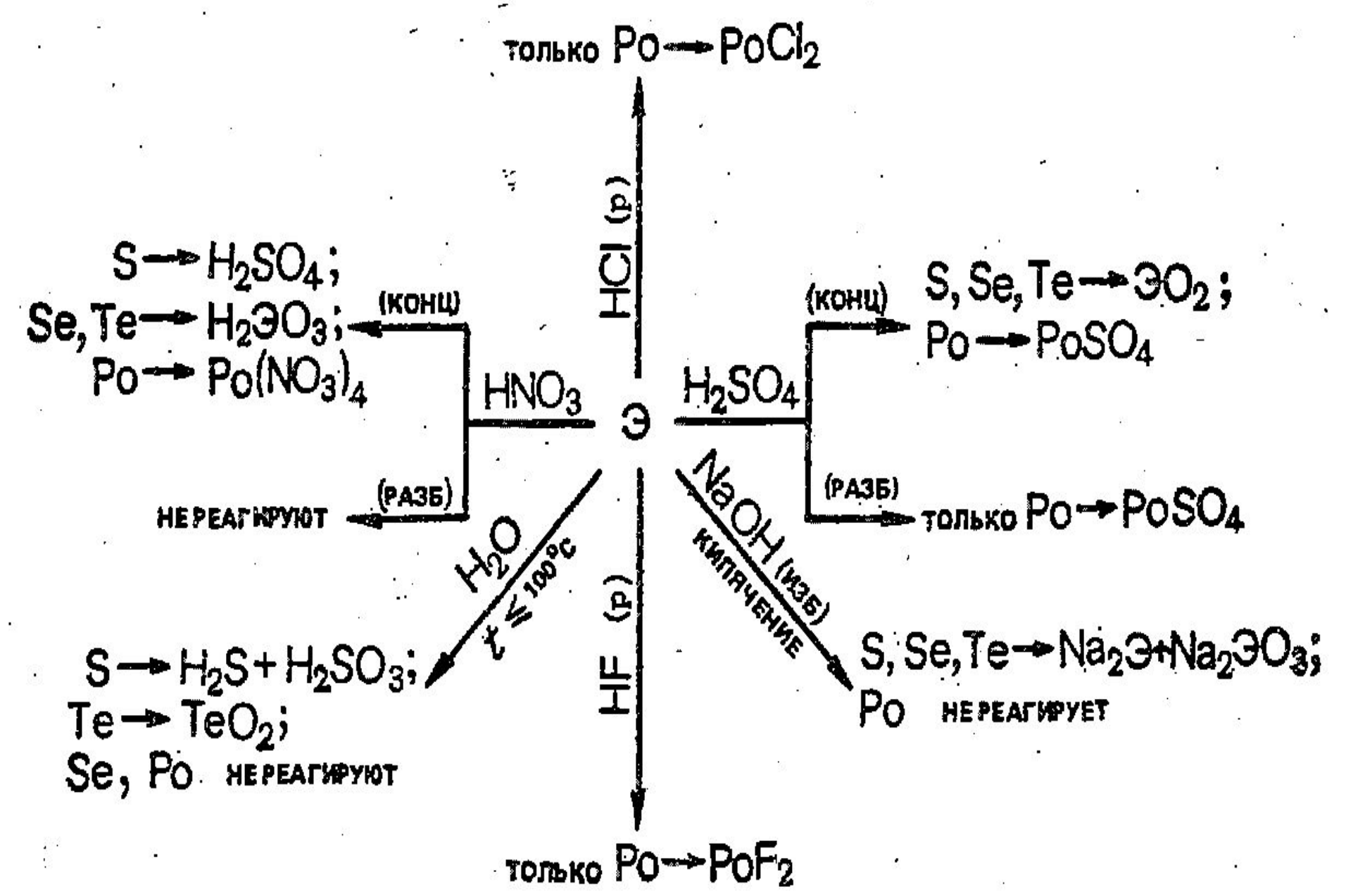
	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ст. ок. +6	$\mathbf{H_2SO_4}$	$\mathbf{H_2SeO_4}$	$\mathbf{H_6TeO_6}$
	бесцв.	белое	белое
	маслянистая ж.	крист. в-во	крист. в-во
$T_{пл.}$	10,3	62,4	136
	серная	селеновая	теллуровая
	$1 \cdot 10^{3}$	$1 \cdot 10^{3}$	$2 \cdot 10^{-8}$

→

рост окислительной активности

←

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



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