

Химия селена и теллура

Составитель Антишин Денис Владимирович,
СибГУ им. М.Ф. Решетнева

Материал сформирован на основе:

НАЗАРЕНКО И.И., ЕРМАКОВ А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. - М.:Наука., 1971. - 251 с.

Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура М. Высшая школа. 1961. 288 с.

Рекомендуется к ознакомлению!

История открытия:

Теллур был найден в 1782 году в золотоносных рудах Трансильвании горным инспектором Францем Йозефом Мюллером (впоследствии барон фон Райхенштейн), на территории Австро-Венгрии. В 1798 году Мартин Генрих Клапрот выделил теллур и определил важнейшие его свойства.

Селен был открыт Йёнс Якобом Берцелиусом в 1817 как осадок в серной кислоте частью красный, частью светло-коричневый. Выделен был из золы фалюнской серы, применяемый для получения серной кислоты.

Так как селен сопутствует теллуру Берцелиус назвал новый элемент в честь луны на греческом языке, так как теллур назван в честь земли.

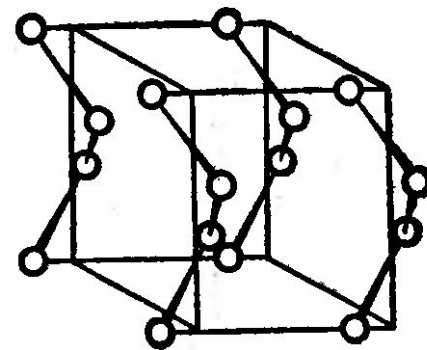


Рис. 5. Кристаллическая структура селена (и теллура)



Образец теллура



Чёрные, серые и красные аллотропные модификации селена

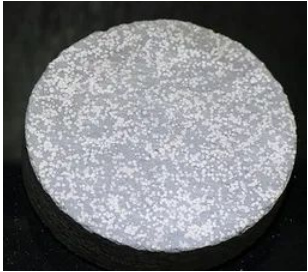
Минералы селена и теллура [335]

Минералы селена		Содержание, %	Минералы теллура		Содержание, %
название	формула		название	формула	
Селен самородный	Se	100	Теллур самородный	Te	100
Селенотеллур	TeSe	30	Селенотеллур	TeSe	70
Селенистый водород	H ₂ Se	98	Теллуристый водород	H ₂ Se	97
Парагуанахуатит	Bi ₂ SeS	24	Вулканит	CuTe	66
Лайтакаринт	Bi ₄ Se ₂ S	16	Риккардит	Cu ₇ Te ₅	60
Гуанахуатит	Bi ₂ Se ₃	24	Вейссит	Cu _{2-x} Te	50
Клокманнит	CuSe	56	Мелонит	NiTe ₂	80
Берцелианит	Cu ₂ Se	40	Монтбрейит	Au ₂ Te ₃	62
Умангит	Cu ₃ Se ₂	54	Калаверит	AuTe ₂	57
Науманнит	Ag ₂ Se	27	Креннерит	(Au, Ag)Te ₂	56
β-Науманнит	Ag ₂ Se	27	Сильванит	(Au, Ag)Te ₄	62
Агвнларит	Ag ₄ SeS	6	Мутманнит	(Au, Ag)Te	Переменное

Круксит	$(\text{Cu, Tl, Ag})_2\text{Se}$	32	Петцит	$(\text{Ag}_3\text{Au})\text{Te}_2$	33
Эвкайрит	CuAgSe	30	Гессит	Ag_2Te	62
Эскеборнит	Fe_3CuSe_4	52	Эмпрессит	$\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$	55
Тиррелит	$(\text{Cu, Co, Ni})_4\text{Se}_4$	55	Теллурависмутит	Bi_2Te_3	48
Штиллеит	ZnSe	54	Верлит	$\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$	28
Кадмоселит	CdSe	41	Хедлейит	Bi_7Te_3	20
Тиманнит	HgSe	28	Тетрадимит	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	36
Клаусталит	PbSe	27	Чикловаит	Bi_2TeS_2	20
Фребольдит	CoSe	57	Жозеит-А	$\text{Bi}_{4+x}\text{Te}_{1-x}\text{S}_2$	12
Трогталит	CoSe_2	72	Жозеит-Б	$\text{Bi}_{4+x}\text{Te}_{2-x}\text{S}$	20
Хастит	CoSe_2	72	Грюнлингит	Bi_4TeS	Пере- мен- ное
Борнхардит	Co_3Se_4	64	Оруэтит	Bi_8TeS_4	6
Блокит	NiSe_2	68	Колорадоит	HgTe	39
Ферроселит	FeSe_2	73	Алтаит	PbTe	38
Ашавалит	FeSe	58	Фробергит	FeTe_2	82
Селенид палладия	PdSe	—	Котульскит	$\text{Pd}(\text{Te, Bi})_{1-2}$	44
Вейбуллит	$\text{PbBi}_2(\text{S, Se})_4$	13	Мончеит	$(\text{Pt, Pd})(\text{Te, Bi})_2$	33
Платинит	$\text{PbBi}_2(\text{S, Se})_3$	18	Майченерит	$(\text{Pd}_{0,75}\text{Pt}_{0,25})\text{TeBi}$	29—37
Виттит	$\text{Pb}_5\text{Bi}_6(\text{S, Se})_4$	8	Нагиагит	$\text{Pb}_5\text{Au}(\text{TeSb})_4\text{S}_{5-8}$	18
Джеромит	$\text{As}(\text{S, Se})_2$	7,5	Голдфилдит	$\text{Cu}_6\text{Sb}_2(\text{S, Te})_8$	17

Минералы селена		Содержание, %	Минералы теллура		Содержание, %
название	формула		название	формула	
Селенолит	SeO_2	71	Арсенотеллу- рит	$\text{Te}_2\text{As}_2\text{S}_7$	40
Керстеиит	$\text{PbSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Пере- мен- ное	Теллурит	TeO_2	80
Молибдомениит	PbSeO_3		»	Парателлурит	TeO_2
Халькомениит	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49	Теллурат свии- ца	PbTeO_4	Пере- мен- ное
Селенит железа	—	—	Данхемит	PbTeO_3	
Селенит ртути	—	—	Монтанит	$\text{Pb}_2\text{TeO}_4(\text{OH})_4$	26
Альфельдит	$\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Пере- мен- ное	Тейиеит	$\text{Cu}(\text{Te}, \text{S})\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48
Кобальтомениит	$\text{CoSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		»	Эммонсит	$\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
			Маккейит	$\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—
			Блекеит	$\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3$	Пере- мен- ное
			Магнолит	Hg_2TeO_4	

Некоторые минералы селена



Ядарит
формула
 $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$



Науманит
формула Ag_2Se



Берцелианит
формула Cu_2Se

Некоторые минералы теллура



Жозеит-А
формула Bi_4TeS_2



Гессит
формула Ag_2Te



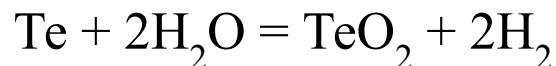
Калаверит
формула AuTe_2

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

По химическим свойствам селен и теллур в общем похожи на серу. Из металлоидов они наиболее энергично взаимодействуют с фтором и хлором, а с кислородом соединяются лишь после предварительного нагревания.

При этом теллур образует двуокись TeO_2 ; селен может образовывать несколько окислов: SeO , SeO_2 , Se_2O_3 и SeO_3 . Из них наиболее устойчив SeO_2 .

С газообразным водородом частично реагирует при повышенных температурах только селен (до образования H_2Se), теллур не реагирует. Со многими металлами селен и теллур дают при нагревании селениды и теллуриды. Теллур уже в обычных условиях медленно взаимодействует с водой по схеме:

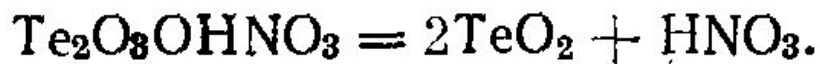


При нагревании с водой реагирует и аморфный селен. Мелко раздробленные Se и Te растворяются в холодной концентрированной серной кислоте с образованием зеленой (Se) или красной (Te) жидкости, содержащей Se_8SO_3 и Te_4SO_3 , при этом селен при стоянии переходит в Se_4SO_3 желтого цвета.

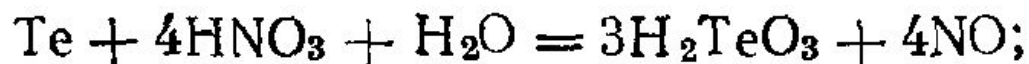
Разбавленные соляная и серная кислоты на селен не действуют. В смеси азотной и соляной кислот селен растворяется с образованием селенистой кислоты.

При окислении теллура раствором азотной кислоты в зависимости от условий могут быть получены либо двуокись теллура, либо основной нитрат теллура — $4\text{TeO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

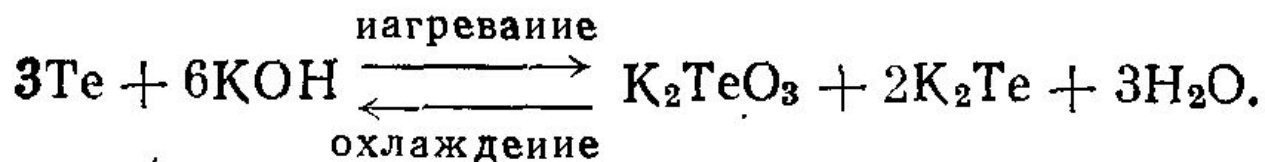
В концентрированной HNO_3 проходит реакция



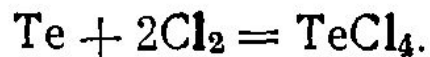
В разбавленной азотной кислоте образуются селениты и теллуриты



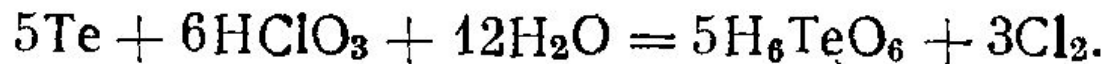
В концентрированных щелочах теллур и селен подвергаются реакции диспропорционирования



При комнатной температуре и при 60—70° С селен и теллур в NaOH и KOH растворяются очень незначительно. Хлор и бром окисляют теллур и селен:



При избытке хлора SeCl_4 может также окисляться до шестивалентного состояния. Хлорноватой кислотой теллур окисляется до шестивалентного по схеме:



При действии разбавленных кислот на селениды и теллуриды могут быть получены селеноводород H_2Se и теллуридоводород H_2Te . Водные растворы их показывают кислую реакцию:

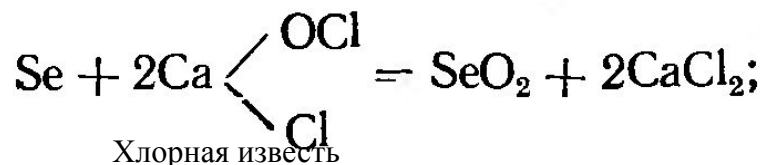
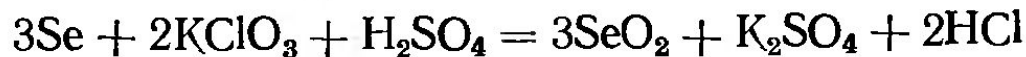
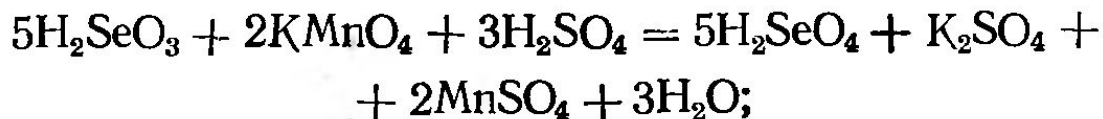
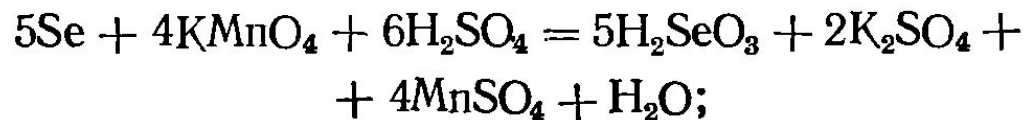
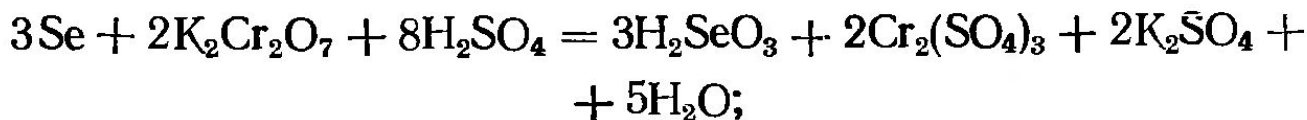
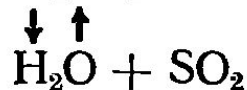
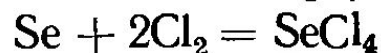
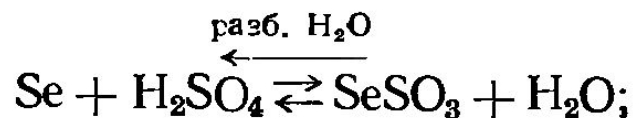
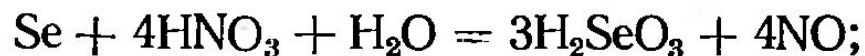
$$K_{2\text{H}_2\text{Se}} = 1 \cdot 10^{-7}; \quad K_{1\text{H}_2\text{Se}} = 1 \cdot 10^{-4}; \quad K_{1\text{H}_2\text{Te}} = 2 \cdot 10^{-3},$$

где K — константы диссоциации кислот.

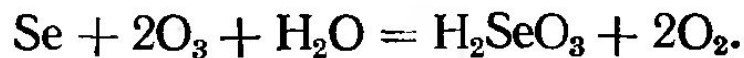
Под действием кислорода воздуха селениды и теллуриды окрашиваются в красноватый цвет вследствие образования аналогичных полисульфидам полителлуридов и полиселенидов.

H_2Se и H_2Te медленно окисляются кислородом воздуха до двуокисей SeO_2 и TeO_2 .

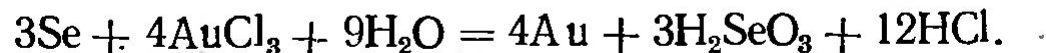
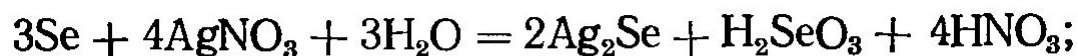
Основные реакции селена



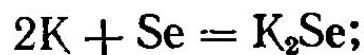
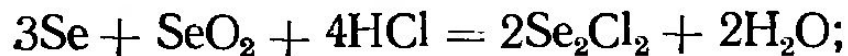
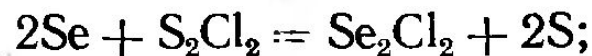
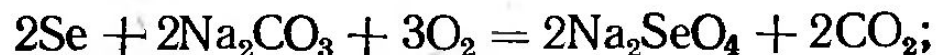
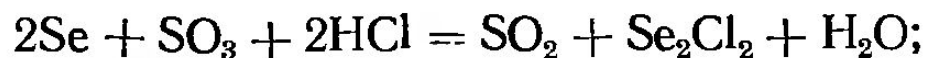
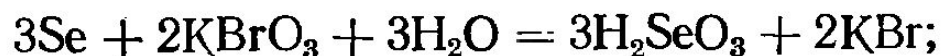
Хлорная известь



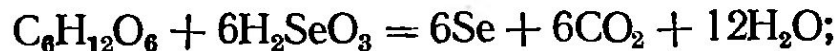
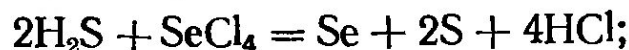
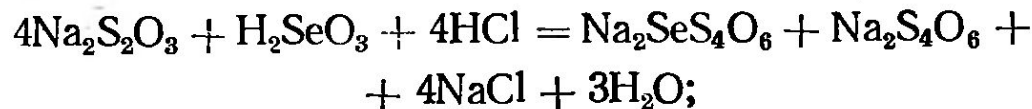
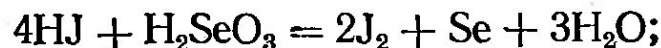
Водные растворы солей серебра, золота и аналогичных им элементов с селеном реагируют следующим образом:



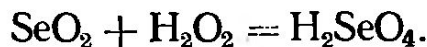
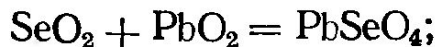
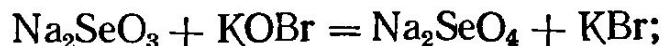
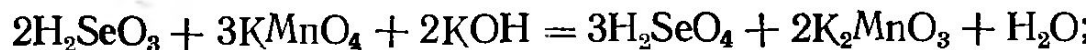
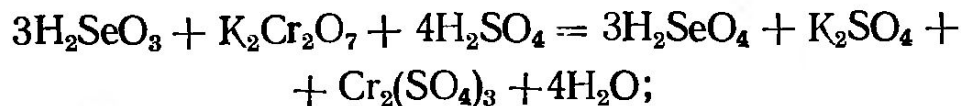
Ниже приводятся дополнительно уравнения реакций, в которых селен проявляет не только восстановительные, но и окислительные свойства:



В противоположность производным четырехвалентной серы (SO_2 , H_2SO_3 , Na_2SO_3 , NaHSO_3), для которых характерны восстановительные свойства, SeO_2 , H_2SeO_3 (и ее соли) проявляют окислительные свойства.



Однако сильными окислителями они могут быть сами окислены до шести положительно-валентного состояния:



Что касается производных шестивалентного селена (H_2SeO_4 и ее соли), то они, хотя и являются также окислителями, но менее активными, и восстанавливаются значительно труднее.

Из восстановителей относительно быстрее других окисляются производными шестивалентного селена ионы галогенов I^- , Br^- , Cl^- , например:



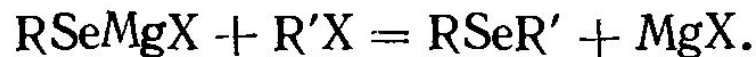
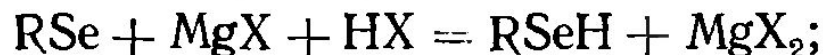
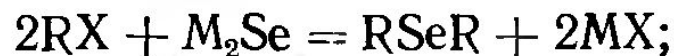
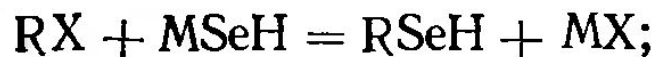
Соли селена аналогичны солям серы и теллура.

Селенит бария BaSeO_3 растворим в разбавленных кислотах. Селенат бария BaSeO_4 не растворяется в разбавленных кислотах, но при кипячении с HCl растворяется вследствие протекания окислительно-восстановительной реакции:

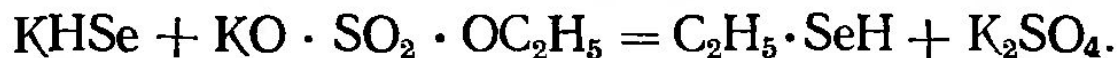
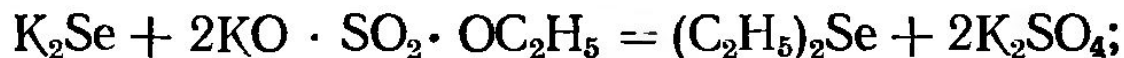


К числу селеноорганических соединений относятся: селеномеркаптаны RSeH , селениды RSe и R_2Se_2 , галогенселеноорганические соединения RSeX , R_2SeX_2 , RSeX_3 , кислородосодержащие соединения RSeO_2 , RSeOOH и др., селенкетоны RCSe , где R — CH_3 , C_2H_5 и т. д., X — галоген.

Селеноорганические соединения могут быть получены следующим образом:



Диэтилселенид и этилселеномеркаптан получают по реакциям:



Ниже приводим температуры кипения некоторых селено-органических соединений.

Соединения	Темп-ра кип., °C	Соединения	Темп-ра кип., °C
CH ₃ SeH	12	(CH ₃) ₂ Se ₂	156
C ₂ H ₅ SeH	53,5	(C ₂ H ₅) ₂ Se ₂	186
C ₆ H ₅ SeH	183,6	(C ₂ H ₅) ₂ Se	108

Основные реакции теллура

По химическим свойствам теллур похож на селен, но имеет более резко выраженные металлические свойства, чем селен и тем более сера, которая является типичным- неметаллом.

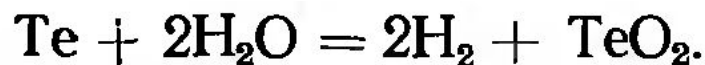
При комнатной температуре компактный теллур устойчив по отношению к воздуху и кислороду, при нагревании горит синим пламенем с зеленоватой каемкой, переходя в двуокись теллура. В мелкодисперсном состоянии и в присутствии влаги теллур окисляется и при обычной температуре.

Теллур при обыкновенной температуре реагирует с галогенами, образуя соединения более прочные, чем соответствующие галогениды его аналогов селена и серы.

С газообразным водородом теллур, в противоположность селену и сере, непосредственно не соединяется.

При нагревании со многими металлами теллур образует соответствующие теллуриды, например: K_2Te , Ag_2Te , $MgTe$, Al_2Te_3 .

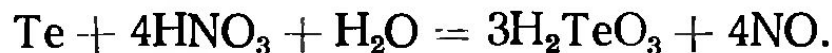
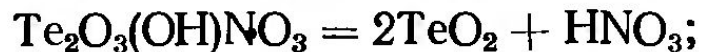
Элементарный (металлический) теллур реагирует с водой при 100—160° (а свежесажженный при обычных условиях):



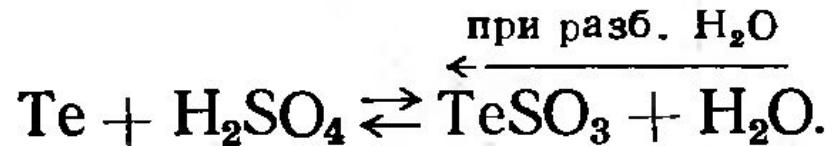
Теллур не растворяется в сероуглероде.

В разбавленной технической соляной кислоте теллур при обычных условиях растворяется очень медленно.

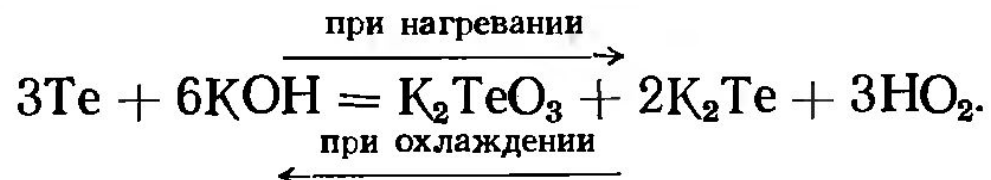
В концентрированной и разбавленной азотной кислоте теллур окисляется:



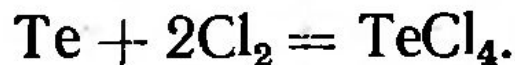
Теллур, растворяясь в концентрированной серной кислоте, образует раствор красного цвета (в отличие от селена, дающего раствор зеленого цвета);



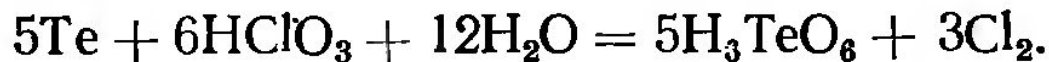
В концентрированных щелочах теллур подвергается реакции диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления) :



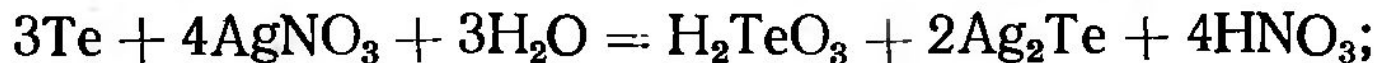
Хлором (и бромом) теллур окисляется:



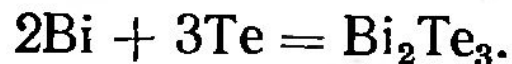
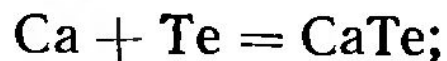
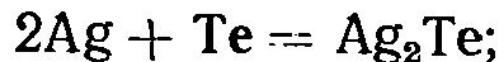
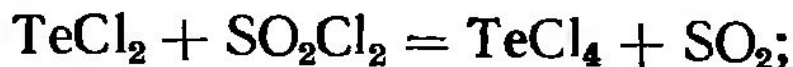
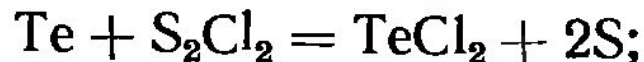
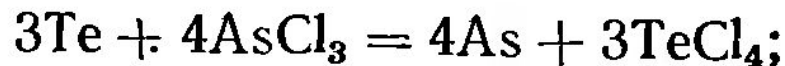
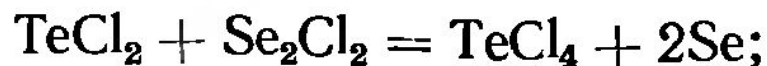
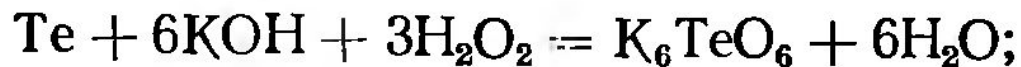
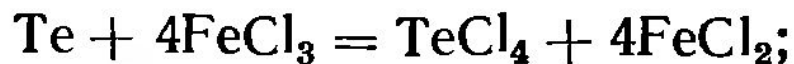
Хлорноватой кислотой теллур окисляется до шести положительно-валентного состояния:



С растворами солей серебра и золота теллур реагирует:

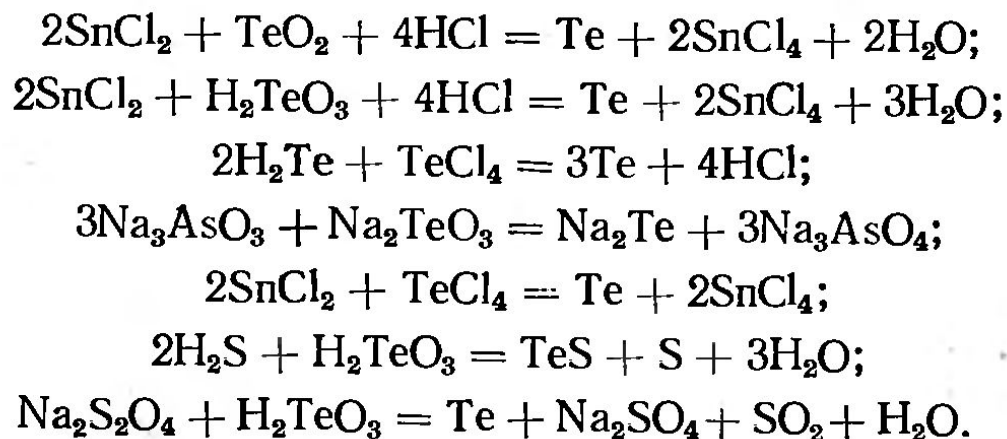


Ниже приводятся дополнительно уравнения реакций, в которых теллур проявляет не только восстановительные, но и окислительные свойства:

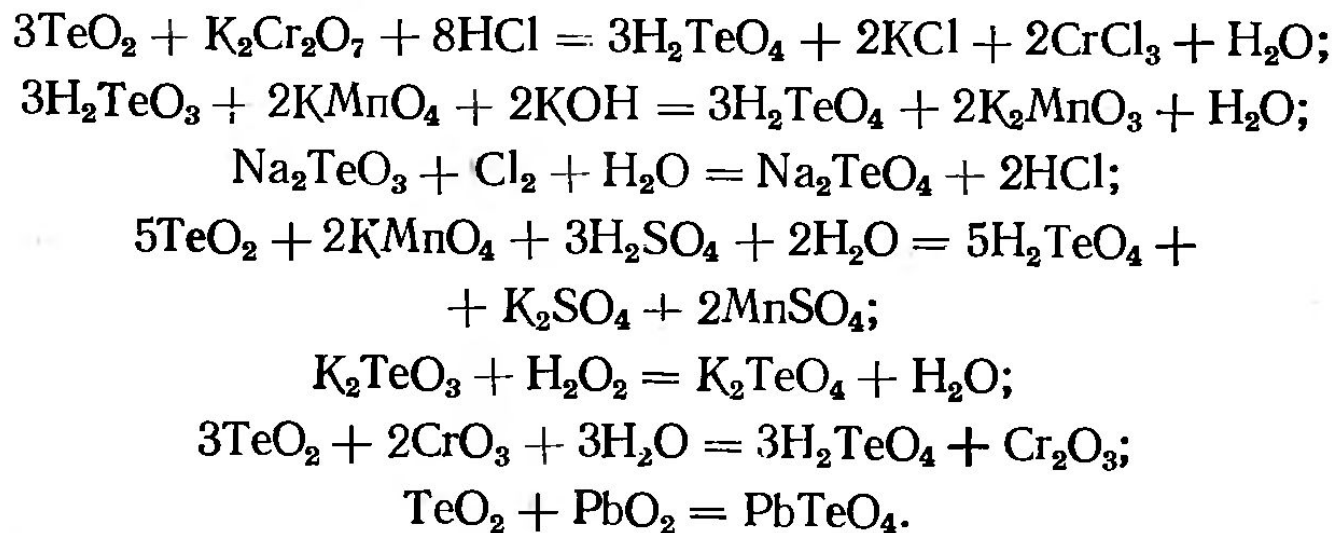


Такими сильными окислителями, как бихромат калия, перманганат, бертолетова соль, хлорная известь и другие, теллур окисляется аналогично селену.

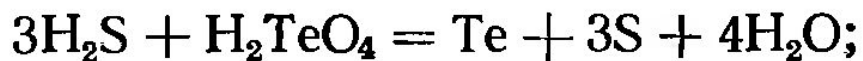
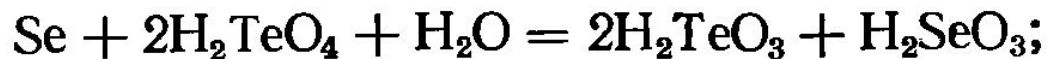
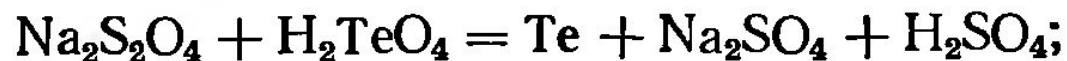
Характерным свойством теллура является легкость восстановления двуокиси теллура, теллуристой кислоты и ее солей:



Однако сильными окислителями они могут быть сами окислены до шести положительно-валентного состояния:



Шести положительно-валентные соединения теллура, проявляя окислительные свойства, восстанавливаются до элементарного состояния или до положительно четырехвалентного:



К числу теллуруорганических соединений можно отнести следующие: теллуруммеркаптаны RTeH , теллуриды RTe и R_2Te_2 , галогентеллуруорганические соединения RTeX , R_2TeX_2 , RTeX_3 , кислородосодержащие соединения RTeO_2 , RTeOOH и др., теллурукетоны типа RSTe , где R — CH_3 , C_2H_5 и т. д., X — галоген.

Теллуруорганические соединения получают аналогично органическим соединениям селена.

Далее приводим некоторые органические соединения теллура и их температуры кипения.

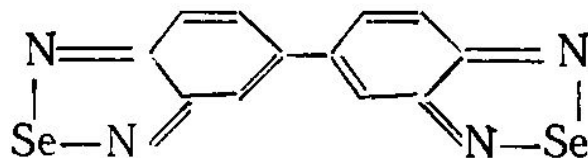
Соединения	Температура кипения, °С	Соединения	Температура кипения, °С
CH_3TeH	57	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeCl}$	174
$\text{C}_2\text{H}_5\text{TeH}$	90	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeBr}$	162
$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$	82	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeI}$	92

Действие некоторых восстановителей на соединения теллура отличается от действия на аналогичные соединения селена, на основании чего можно различать и разделять эти элементы. Так, например, SO_2 из концентрированного солянокислого или сернокислого раствора не выделяет (в противоположность селену) осадка теллура, FeSO_4 не восстанавливает ни H_2TeO_3 , ни H_2TeO_4 и т. д.

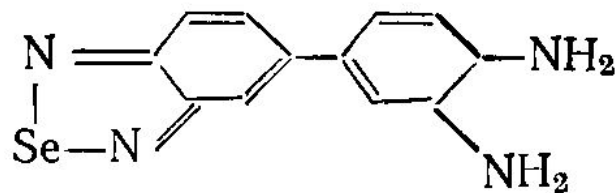
Поэтому, если в растворе совместно присутствуют селен и теллур (в соединениях), тогда, регулируя кислотность раствора, ведут их фракционное осаждение, основанное на разности в величинах окислительно-восстановительных потенциалов.

Соединения селена с 3,3'-диаминобензидином и некоторыми другими *o*-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 дипиазоселенол с т. пл. 292—314° С



При недостатке селена и избытке 3,3'-диаминобензидина может образоваться монопиазоселенол



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

Реакция с ортофенилендиамином:

