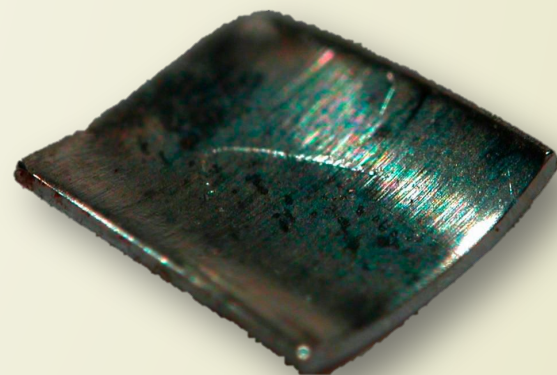




Подгруппа селена

Селезнев Р. В.

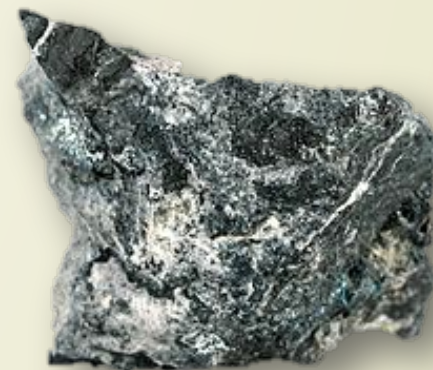
Минералы



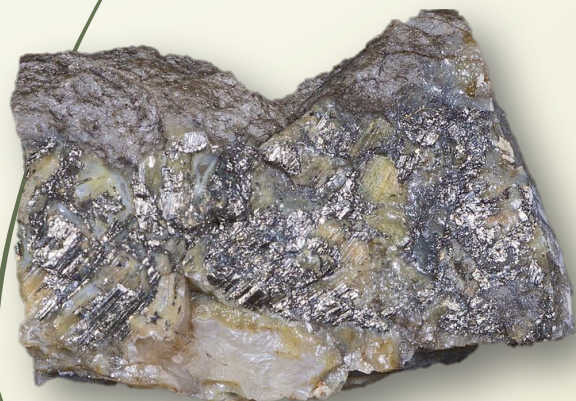
клаусталит
 PbSe



тиманнит
 HgSe



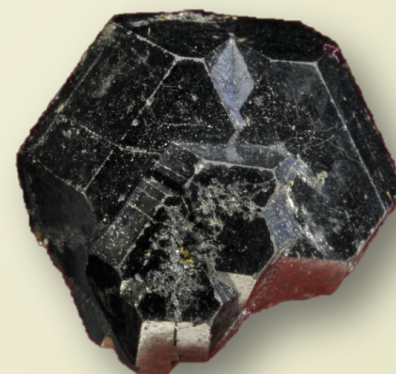
алтаит
 PbTe



калаверит
 AuTe_2



калаверит
 Ag_2Te



уранинит
 UO_2



Получение

- ▣ **селен** получают восстановлением Se(V) сернистым газом
- ▣ **теллур** восстанавливают из оксида углем или водородом или получают при окислении теллуридов кислородом
- ▣ **полоний** получают ядерным синтезом или термическим разложением сульфида или диоксида



Простые вещества



- **селен** и **теллур** устойчивы на воздухе, **полоний** окисляется
- **селен** и **теллур** растворяются в азотной кислоте и щелочах (диспропорционируют), кроме того **теллур** растворяется в серной кислоте
- с водой взаимодействуют только при нагревании
- горят: **селен** – синим пламенем, **теллур** – голубовато-зеленым; образуют диоксиды
- **полоний** более легко растворяется в кислотах, в щелочах – только при сплавлении
- с азотной кислотой образует неопознанный осадок белого цвета

Простые вещества

АЛЛОТРОПИЯ

- **селен** имеет несколько аморфных (порошкообразный, коллоидный, стекловидный) и кристаллических (α - и β -моноклинные и γ -гексагональная формы)
- **теллур** существует в стабильной гексагональной модификации, хотя при высоких давлениях (15 – 270 кбар) получено еще, как минимум, пять
- **полоний** существует в двух модификациях: низкотемпературной кубической ($< 36^\circ\text{C}$) и высокотемпературной ромбической



Гидрид селена

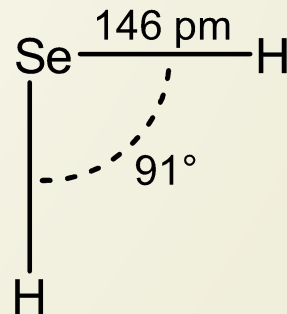
ПОЛУЧЕНИЕ

- H_2Se получается при гидролизе (в том числе кислотном) селенидов, ...
- прямым синтезом при 350°C в присутствии пемзы и ...
- при нагревании селена с органическими веществами (парафин, канифоль, нафталин)

Гидрид селена

СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- строение молекулы **H₂Se** подобно H₂S:



- селеноводород** представляет собой горючий бесцветный газ ($t_{\text{пл.}} = -65^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -41^{\circ}\text{C}$) с неприятным запахом и токсическими свойствами
- растворимость **селеноводорода** в воде близка по значению к растворимости сероводорода (3,77 объема при 4°C)

Гидрид селена

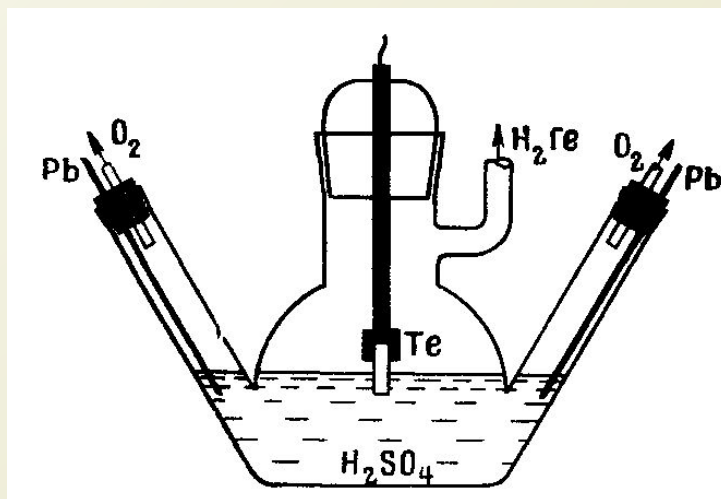
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- при комнатной температуре незначительно разлагается (заметно при 150°C)
- в сухом виде **селеноводород** не окисляется кислородом воздуха, во влажном – окисляется с выделением селена
- на воздухе горит подобно H_2S
- в водном растворе проявляет кислотные свойства ($pK_{a1} = 4$)
- помимо кислорода **селеноводород** окисляется хлорной водой, азотной кислотой, перманганатом и др.

Гидрид теллура

ПОЛУЧЕНИЕ

- H_2Te получают действием соляной кислоты на теллуриды Al, Mg или цинка, ...
- гидролизом теллурида алюминия, ...
- электролизом 15-50 % серной кислоты при 0°C с теллуровым катодом при $I = 4,5 \text{ A}$ и $U = 75-110 \text{ B}$, ...

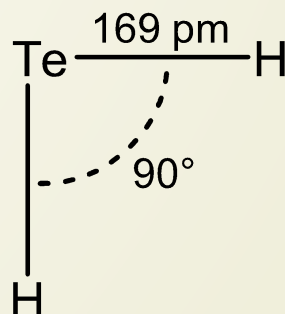


- прямым синтезом при нагревании

Гидрид теллура

СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- строение молекулы **H₂Te** подобно H₂S и H₂Se:



- теллуридоводород** представляет собой горючий бесцветный газ ($t_{\text{пл.}} = -51,2^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -2^{\circ}\text{C}$) с неприятным запахом и токсическими свойствами
- при сжижении образует желтовато-зеленую жидкость, при затвердевании – кристаллы лимонно-желтого цвета

Гидрид теллура

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- на воздухе горит синим пламенем, окисляясь до TeO_2
- во влажном воздухе быстро разлагается, особенно под действием солнечных лучей
- раствор **теллуrowодорода** в воде дает кислую реакцию ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2,7$), быстро окисляется кислородом воздуха



Гидрид полония

- **гидрид полония** получается при добавлении магния в кислый раствор соли полония (II)
 - однако он еще не был получен в весовых количествах, косвенные доказательства его существования были получены благодаря радиоактивности
 - при 34,5°C распадается на простые вещества
- 

Низшие галогениды селена

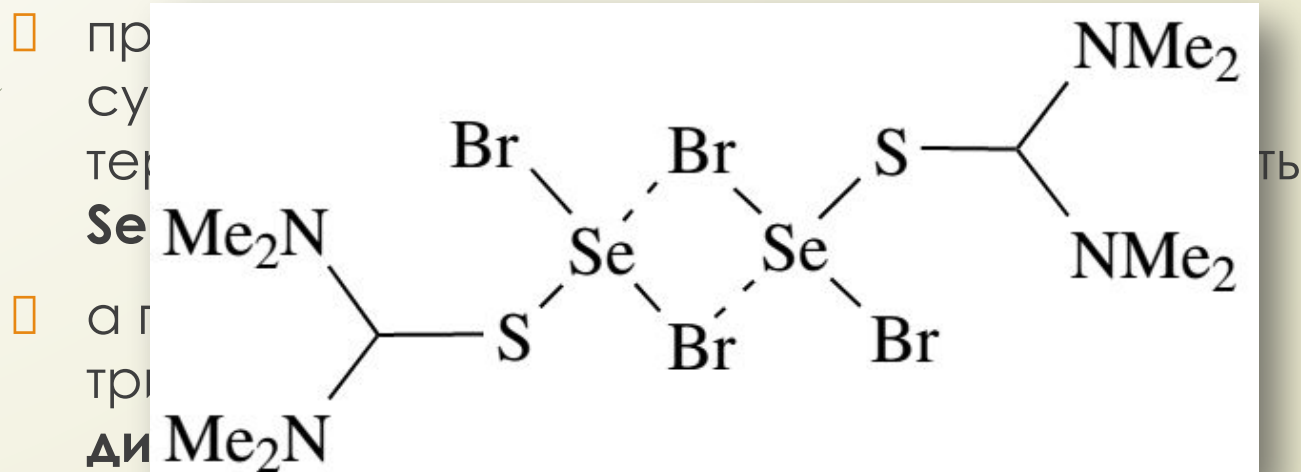
- **монофторид селена** получается при реакции атомарного фтора с карбонилем селена в потоке
- **моноклорид селена** получают при фотолизе SeCl_2 в атмосфере аргона или азота вспышками света
- **монобромид селена** получают фотолизом паров Se_2Br_2 при 50-55°C (в смеси с азотом)
- при реакции фтора (сильно разбавленного аргоном) с нагретым до 210°C селеном образуется **$\text{F} - \text{Se} - \text{Se} - \text{F}$** , при облучении УФ которого получается **$\text{Se} = \text{SeF}_2$**

Низшие галогениды селена

- ▣ **Se_2Cl_2** получается при реакции стехиометрических количеств тетрахлорида селена и селена; темно-красная с коричневатым оттенком маслянистая жидкость
- ▣ **Se_2Br_2** получается прямым синтезом или конпропорционированием в HBr в виде темно-красной маслянистой жидкости
- ▣ **дихлорид и дибромид диселена** легко гидролизуются

Дигалогениды селена

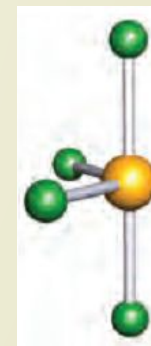
- **дифторид селена** образуется при облучении УФ (208 нм) CF_3SeF_3 в аргоновой матрице и (вместе с Se_2F_2 , SeF_4) при реакции паров селена с атомарным фтором



- **дигалогениды** стабилизируются тетраметилтиомочевинной

Тетрагалогениды селена

- **тетрафторид** (б/цв. ж-ть) может получиться при фторировании Se , SeO_2 , SeCl_2 или SeCl_4 фтором, AgF , ClF , ClF_3 , CoF_3 , SF_4 , BrF_3
- прямым синтезом обычно получают **тетрахлорид** (б/цв. крист., субл. при 196°C) и **тетрабромид** (желт. порошок)
- при гидролизе **тетрахлорида** получается **селенилхлорид** (желт. ж-ть, $t_{\text{пл.}} = 9,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 179,4^\circ\text{C}$)
- **тетрабромид** гидролизуется до селенистой КИСЛОТЫ



Гексагалогениды селена

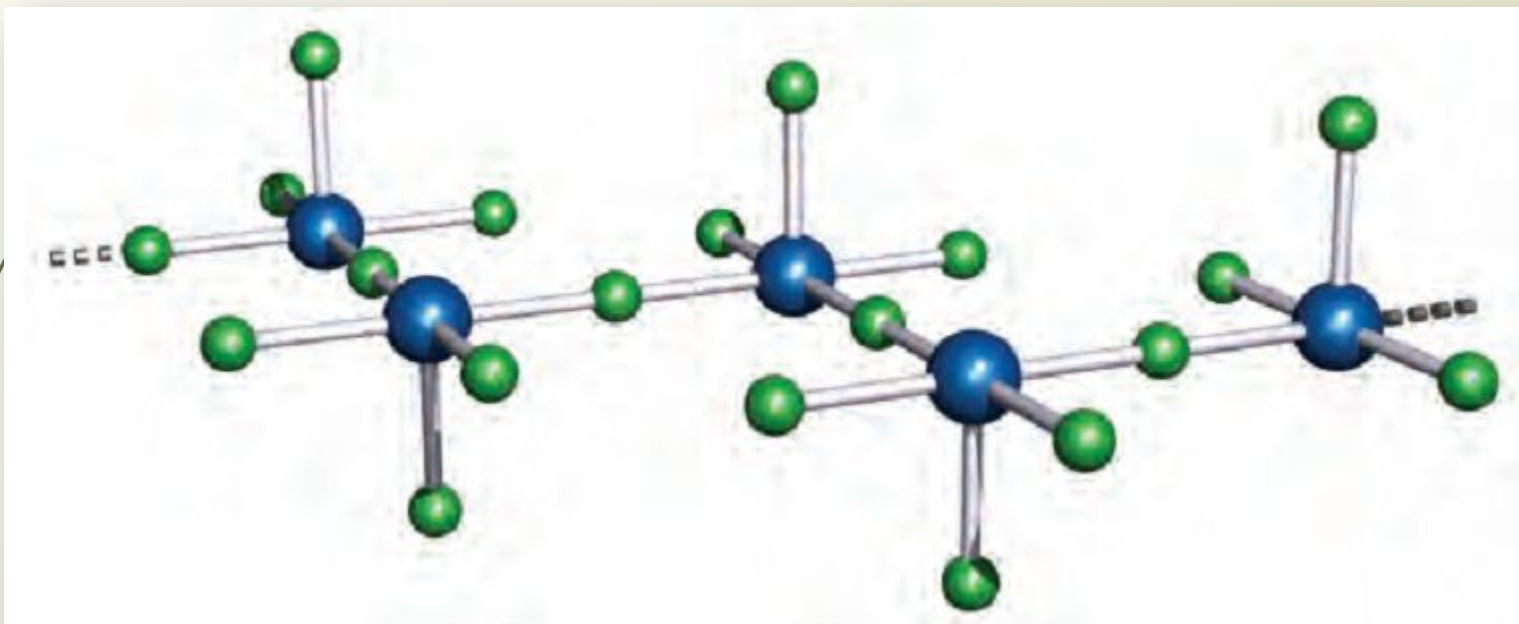
- **гексафторид селена** может быть получен при фторировании селена фторидом хлора при $t > 200^{\circ}\text{C}$
- он устойчив к гидролизу при комнатной температуре и при небольшом нагревании
- не реагирует с 10% растворами щелочей
- получен также **пентафторид хлорид селена**, получающийся, например, при реакции тетрафторида с фторидом хлора

Дигалогениды теллура

- получены **дихлорид, дибромид и диодид теллура**
- **дихлорид теллура** (черн.) может быть получен восстановлением TeCl_4 гексаметилдисиланом или окислением жидкого теллура дифтордихлорметаном
- **дибромид** – кристаллическое вещество серого цвета ($t_{\text{пл.}} = 210^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 339^\circ\text{C}$)

Тетрагалогениды теллура

- при реакции тетрафторида селена с диоксидом теллура при 80°C получается **тетрафторид теллура**

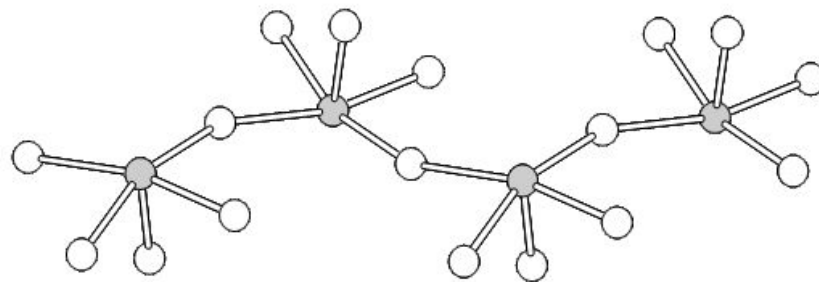


- легко гидролизуется с образованием диоксида

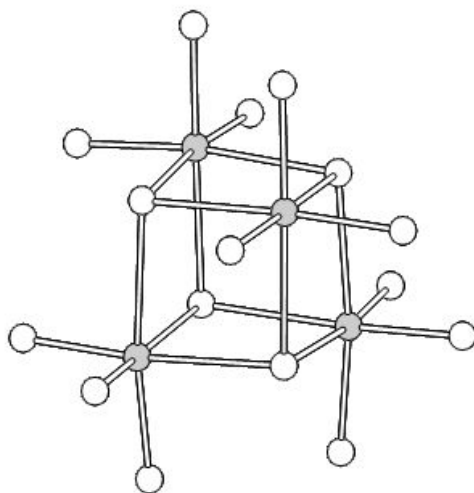
Тетрагалогениды теллура

- ▣ **тетрабромид** получается прямым синтезом или при реакции кислоты с диоксидом теллура
- ▣ при нагревании выше 280-300°C разлагается с образованием брома
- ▣ гигроскопичен, гидролизуется
- ▣ при реакции концентрированной ортотеллуровой кислоты с дымящей иодоводородной выпадает серый осадок **TeI₄**
- ▣ легко гидролизуется

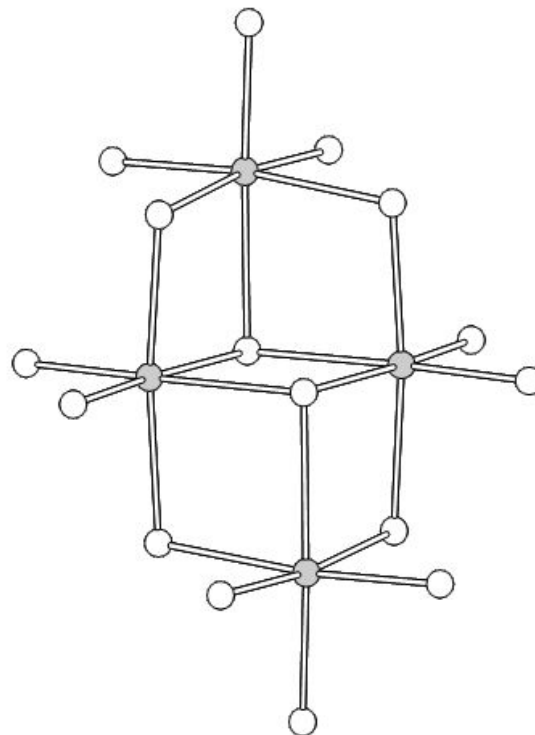
Тетрагалогениды теллура



(a)



(b)



(c)

Гексафторид теллура

- при взаимодействии теллура и фтора в установке из стекла получается **гексафторид теллура**, продукты улавливают при -183°C
- это бесцветный газ с $t_{\text{возг.}} = -38,9^{\circ}\text{C}$, с неприятным запахом
- гидролизуется с образованием H_6TeO_6
- взаимодействует с ртутью

Галогениды полония

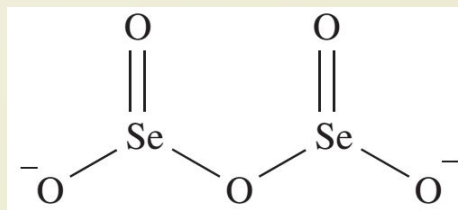
- химия **фторидов** крайне скудна
- **тетрахлорид полония** получается либо при прямом синтезе при 200°C , либо при реакции CCl_4 с PoO_2
- это вещество светло-желтого цвета, при нагревании до 300°C окрашивается в соломенный, а при 350°C – в алый
- в атмосфере хлора при 400°C – пурпурно-коричневый, при 500°C – сине-зеленый
- при пониженном давлении и нагревании до $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ разлагается до **PoCl_2** красного цвета; очень легко окисляется

Галогениды полония

- **тетрабромид** получается из простых веществ при 200°C , при растворении металла или оксида в HBr
- это светло-красное вещество, которое в атмосфере брома плавится при 325°C
- очень гигроскопично, гидролизуется до неопределенного белого вещества
- при нагревании тетрабромид в вакууме при 200°C или при его восстановлении сероводородом получается пурпурно-коричневый **дибромид**
- **тетраиодид** получается прямым синтезом, при добавлении HI к оксиду или раствору PoCl_4 в HCl

Кислоты селена и их соли

- ▣ **селенистая кислота** кристаллизуется из водного раствора SeO_2 или получается при окислении селена HNO_3
- ▣ это слабая кислота ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2,46$)
- ▣ устойчива только ниже 70°C (даже в растворе)
- ▣ слабый окислитель
- ▣ **селениты**, при нагревании на воздухе окисляются до **селенатов**, а в смеси с карбонатами образуют селениды
- ▣ а при нагревании **гидроселенитов** получают **диселениты**



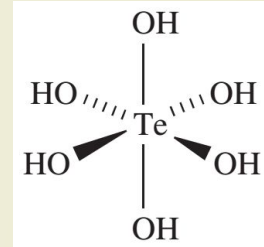
Кислоты селена и их соли

- при окислении H_2SeO_3 30%-ным H_2O_2 или KMnO_4 получается **селеновая кислота**, которая может быть кристаллизована из раствора
- это сильная кислота ($\text{pK}_{\text{a}2} = 1,92$), очень сильный окислитель
- подобно серной обугливает органические вещества
- при нагревании выше 260°C разлагается
- **селенаты** похожи по свойствам на сульфаты, но разлагаются по-другому
- это связано с большей устойчивостью селенитов, нежели селенатов

Кислоты теллура и их соли

- **теллуристая кислота** получена только в растворе при подкислении теллуритов
- при нагревании легко разлагается
- слабая кислота ($pK_{a1} = 2,7$)
- по окислительной способности слабее селенистой
- теллуриты получают при сплавлении диоксида теллура с карбонатами в атмосфере CO_2
- при растворении теллура в растворе хлорноватой кислоты образуется **теллуровая кислота**
- ее также можно получить, окисляя диоксид теллура перманганатом в растворе HNO_3 , ...

Кислоты теллура и их соли



- окислением диоксида теллура в сернокислом растворе 30%-ным H_2O_2 , ...
- окислением теллура CrO_3 и HNO_3 и ...
- окислением аморфного теллура H_2O_2
- является очень слабой кислотой ($\text{pK}_{\text{a}1} = 7,7$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 11$, $\text{pK}_{\text{a}3} = 14,5$), но относительно сильным окислителем
- **ортотеллураны** на воздухе переходят в **теллураны**
- при нагревании **теллураны** разлагаются с образованием теллуридов