

3.3.3. Szelén(Se) – [Ar]3d¹⁰4s²4p⁴, Tellur(Te) – [Kr]4d¹⁰5s²5p⁵, Polónium(Po) – [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁴

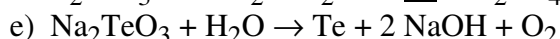
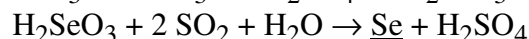
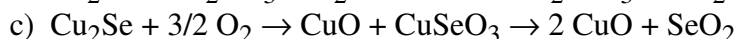
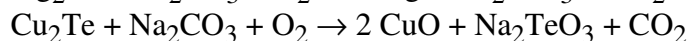
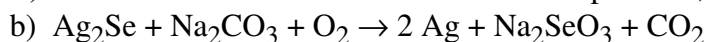
A szelén, tellur, és a polónium felfedezésére, elnevezésére vonatkozó adatok az alábbiakban láthatók. Előfordulásuk a földkéregben: Se: 66. (0.05 ppm), Te: 73. (0.002 ppm), Po: (3·10⁻¹⁰ ppm), elsősorban szelenidok, telluridok és e kalkofil elemek oxidjai formájában:

Ag/Hg/Cu/As/Zn/Cd/Bi/Pb/Fe/Ni-szelenid, tellurid, ill. NiSeO₃/PbTeO₃/SeO₂/TeO₂

Se	1817	Berzelius	Selen - Hold	CuS ₂ égetése: vörös verődék
Te	1782	Reichensteini Müller Ferenc	Tellur - Föld	Hamis antimon-érc (Erdély)
Po	1898	Marie Curie	Polska - Lengyelo.	Uránszurokérc, frakcionált krist. 0,1 mg Po / 1 tonna érc

3.3.3.1. Se, Te, Po előállítás, termelés, felhasználás

Előállítás: a) Cu elektrokémiai finomítása → anód-iszapban: Pt, Ag, Au, Se, Te



Termelés: Se: 1500 t/év, Te 150 t/év.

Felhasználás: **Se:** üvegszínezés, festék, tinta, hőérzékeny festék [Cd(S,Se)]

Xerox eljárás (foto-félvezető henger), Fe/Se rozsdamentes acél

gumi vulkanizáláshoz katalizátor: Et₂N-CS₂-Se-CS₂-NEt₂

laboratóriumi prekursor-vegyszerek: SeO₂/Na₂SeO₃/Na₂SeO₄/SeOCl₂

Te: acél ötvöző, üveg-festék, gumiiipari katalizátor

laboratóriumi prekursor-vegyyszer: Te/Fe-Te/TeO₂/Na₂TeO₄/Te(Et₂NCSS₂)₂

Po előállítása: ²⁰⁹Bi (n,γ) ²¹⁰Bi (β⁻) ²¹⁰Po(α)

Tisztítás: Bi frakcionált desztillálása.

Tulajdonság: erős α sugárzó: ²¹⁰Po (α) ²⁰⁶Pb, t_{1/2}=140 nap

Felhasználás: a) neutron generátorban: ⁹Be (α,n) ¹²C, 10⁴ α → 1 n

b) termoelem cella.

Allotróp módosulatok

Se módosulatok. 6 természetes allotróp. A szürke, fémes Se (Op. 494 K) a legstabilabb, α,β,γ cyclo-Se₈ -vörösek, amorf vörös, és a fekete üveges.

Szürke-Se. A stabilis módosulat. Előállítása: olvadék lassú hűtése / Se gőz kondenzálása.

Szerkezet: catena-spirálok (szálas-kénhez hasonló): Se-Se-Se- 1. atom fölött a 4. atom.

Tulajdonság: Hatszöges szürke kristály, CS₂ nem oldja. Foto-félvezető.

Fekete üveges Se. Képződik az olvadt Se gyors lehülése során.

Szerkezete: rendezetlen, kb. 1000 atomos gyűrűk, láncok

Vörös ciklo-Se₈. CS₂ jól oldja. Előállítás: fekete-Se forralása CS₂-ben: α,β-cyclo-Se₈,

Se vegyületek termikus bontása: γ cyclo-Se₈

Vörös amorf-Se . Képződik: H₂SeO₃ + SO₂ → H₂SO₄ + Se_{vörös}

Tulajdonság: CS₂ rosszul oldja. Elektromosan nem vezető, lánc-polimer.

Te módosulatok: Egy kristályos módosulat, szerkezete mint a szürke Se.

Po módosulatok: Két módosulat, mindkettő fémes (köbös, romboéderez). Tulajdonság: ezüstfehérek, átalakulási hőmérséklet nem pontos (saját magát melegíti).

Atomi tulajdonságok

Se 6 stabil izotóp: ^{82}Se (9,5%) $t_{1/2} = 10^{20}$ év / ^{80}Se (50%) stabil, ^{77}Se (7,5%) $I=1/2$ NMR.

Te 8 stabil izotóp: ^{130}Te (34%) / ^{128}Te (32%) / ^{123}Te (1%) $I=1/2$ NMR, ^{125}Te (7%) $I=1/2$ és Mössbauer-aktív.

Po 27 ismert izotóp, a hosszabb felezési idejük: ^{208}Po $t_{1/2}=2,9$ év / ^{209}Po $t_{1/2}=100$ év / ^{210}Po $t_{1/2}=139$ nap.

Kémiai reaktivitás. A kénél kisebb a reakciókészségük, a fémes jelleg lefele nő:

O,S: szigetelő, Se,Te: félvezető, Po: fém. A kationos, bázisos jelleg: lefele növekszik:

Te,Po bázisos.

Biner vegyületek: Se^{2-} szelenid, Te^{2-} tellurid, Po^{2-} polonid.

Legstabilabbak: alkálifém-, alkáliföldfém-, lantanoida-, O/F/Cl/Br-vegyületeik.

Termikus stabilitás lefele csökken, pl. a hidridek sora: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Po}$.

Láncképző hajlam tapasztalható, de kisebb mint a kén esetében, a π -kötést képző hajlam csökken: CO_2 , CS_2 π -kötéses, CSe_2 polimer, CTe_2 instabil, CPo_2 ismeretlen.

Koordinációs szám nő a rendszám növekedésével: SO_2 gáz, SeO_2 szilárd lánc (3-as koord.), SeO_2 szilárd lánc (4-es koord.), PoO_2 szilárd (8-as koord.).

A +4-es oxidációs szám stabilitása a kén reakcióival összevetve egyértelműen egyértelműen kiolvasható az alábbi adatokból.

Kén redox reakciói, és oxid.sz. adatok Se, Te, Po redox reakciói, és oxid.sz. adatok

$\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \dots$	$\text{Se} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{SeO}_2 + 1/2 \text{O}_2$
R_2SO_2 , stabil vegyületek	R_2SeO_2 , nehéz előállítani
S^{4+} ion nem ismert	$\text{Po}^{4+}/\text{Te}^{4+}$ stabil ionok

Koordinációs vegyületek

Se, Te központi atomként kénhez hasonlóan, 2-8 koordináció.

Se mint ligandum, pl. $\mu_2 \text{Se}_2$ vegyület, $\mu_2\text{-Se}_2[(\text{Co})_3\text{Fe}]_2$

Te mint ligandum: nem jellemző.

Élettani tulajdonságok

Minden Se, Te, Po vegyület *erős mérge*, az elemorganikus származékok fokozottan!

Kis mennyiségben gyógyhatású, pl. bizonyos gyermekbetegség ellen: $150 \mu\text{g}$ Se/nap
Szervezetben a Se előfordul a glutation-peroxidázban (zsírbontó enzim).

3.3.3.2. Se, Te, Po vegyületek

Polikationok

A kénhez hasonló módon: Se_4^{2+} , Se_8^{2+} , Se_{10}^{2+} , Te_4^{2+} , Te_6^{2+}

Előállítás: $\text{Se}_8 + 5 \text{SbF}_5 \rightarrow [\text{Se}_8][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2 + \text{SbF}_3$

Ismert vegyes poli-kation is: $[\text{Se}_4\text{Te}_2]^{2+}$

Hidridek

H_2Se (szelén-hidrogén) Tulajdonság: színtelen, bűdös, mérgező gáz.

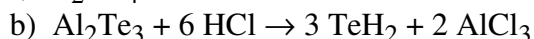
Előállítás: a) $\text{H}_2 + \text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$

b) $\text{Al}_2\text{Se}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{Se} + 2 \text{Al}(\text{OH})_3$

c) $\text{Fe/Se} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{Se}$.

H₂Te (tellúr-hidrogén), Színtelen, mérgező gáz.

Előállítás: a) H₂SO₄ elektrolízise: a Te katódon → TeH₂

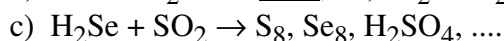


Te + H₂ → reakció nem megy!

H₂Po (polónium-hidrogén). Csak 10⁻¹⁰g nyomjelzéssel: Po/Mg + HCl → PoH₂ + H₂

A hidridek tulajdonságai: Op/Fp lefele lassan nő, stabilitás csökken, savasság nő.

Reakciók: a) M²⁺ + H₂Se → MSe, b) H₂Se/H₂Te + O₂ → SeO₂/TeO₂



Szelenidek, telluridok

Ásványok, szulfid-kisérők.

Típusok: IA/IIA elemekkel direkt reakcióban képződnek, színtelenek, vízzoldhatók: Na₂Se, MgPo

Poliszelenidek kevésbé stabilak: Na + Se₈ → Na₂Se₃ + ...

Átmenetifémmel nem sztöchiometrikus vegyületeket képeznek, Kicsi az EN különbség,

ötváltozék: Ti_{0,9}Se, Ti₃Se₄, Ti₅Se₈. Tulajdonságok: érdekes optikai, elektromos, termo-elektromos jellegük speciális, fontosak!

Se, Te, Po-halogenidek

Változatos halogenideket képeznek, ilyen szempontból a kénhez hasonlóak.

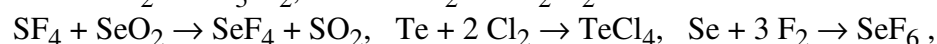
Az alábbiakban látható, hogy a nagyobb rendszámúak esetében ez a jodidokra is jellemző.

Se, Te, Po-halogenidek

	Ox.sz.	F	Cl	Br	I
Se	+1/+2	Se ₂ F ₂ /SeF ₂ mátrixban	Se ₂ Cl ₂ sárga f.	Se ₂ Br ₂ vörös f.	---
	+4	SeF ₄ színtelen f.	Se ₄ Cl ₁₆ fehér sz.	Se ₄ Br ₁₆ vörös sz.	---
	+6	SeF ₆ színtelen g.	---	---	---
Te	<1	---	Te ₂ Cl/Te ₃ Cl szürke sz.	Te ₂ Br szürke sz.	Te ₂ I szürke sz.
	+1/+2	---	(TeCl ₂) ?	(TeBr ₂) ?	T ₄ I ₄ fekete
	+4	TeF ₄ Színtelen f.	Te ₄ Cl ₁₆ sárga sz.	Te ₄ Br ₁₆ sárga sz.	Te ₄ I ₁₆ fekete sz.
	+6	TeF ₆ színtelen g.	---	---	---
Po	+2	---	PoCl ₂ vörös sz.	PoBr ₂ barna sz.	(PoI ₂) bomlik
	+4	---	PoCl ₄ sárga sz.	PoBr ₄ vörös sz.	PoI ₄ fekete sz.

Vegyesek: TeBr₂Cl₂, PoBr₂Cl₂ stb..

Előállítás: 3 Te + Cl₂ → Te₃Cl₂, 2 Se + Cl₂ → Se₂Cl₂



Komplexek



Oxo-halogenidek

SeOF₂ / SeOCl₂ / SeOBr₂ (szelenil-fluorid, stb). Szerkezet, mint SOCl₂

Előállítás: SeO₂ + SeCl₄ → 2 SeOCl₂

Tulajdonság: $2 \text{SeOCl}_2 \rightarrow \text{SeOCl}^+ + \text{SeOCl}_3^-$. Dielektromos állandó = 46.

SeO₂F₂ (szelén-dioxid-difluorid). Előállítás: $\text{SeO}_3 + \text{SeF}_4 \rightarrow \text{SeO}_2\text{F}_2$

F₅Se-O-SeF₅, F₅Te-O-TeF₅, F₅Se-O-O-SeF₅

Előállításuk: pl. $\text{SeO}_2 + \text{F}_2/\text{N}_2 \rightarrow \text{F}_5\text{Se-O-SeF}_5$

Pszudohalogenidek

Stabilak, pl. $\text{Se}(\text{CN})_2 / \text{Se}_2(\text{CN})_2 / \text{Se}(\text{SCN})_2 / \text{Te}(\text{CN})_2$

Oxidok

SeO / TeO Tulajdonság: csak lángban mutatták ki

PoO Tulajdonság: fekete, szilárd

SeO₂ Tulajdonság: fehér, kristályos, 340°C-on olvad, vízben oldódik, könnyen redukálható

Előállítás: $\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SeO}_2$. Reakció: $3 \text{SeO}_2 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow 3/8 \text{Se}_8 + 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

TeO₂ Tulajdonság: 2 módosulat, sárga/színtelen, 730°C-on vörös folyadék

Előállítás: a) $\text{Te} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ b) $\text{H}_2\text{TeO}_3 \rightarrow \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (vízelvonók)

PoO₂ Sárga szilárd \rightarrow barna \rightarrow Po + O₂ (500°C).

SeO₃ Fehér, nedvszívó, szilárd. Szerkezet: Se₄O₁₂ ciklikus tetramer, Se-O-Se gyűrű.

Előállítás: $2 \text{SeO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SeO}_3$

TeO₃ 2 módosulat, vízben nem oldódik, erős oxidálószer, lúgban oldva:

$\text{TeO}_3 + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_6^{6-} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Hidroxidok - Oxosavak

H₂SeO₃ / H₂TeO₃ (szelénessav/tellúrossav) fehér, szilárd.

Előállítás: a) $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$

b) $3 \text{Se} + 4 \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4 \text{NO}$,

c) $\text{TeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3 + 4 \text{HCl}$.

Kémiai tulajdonság: Vannak savanyú sók is (HSeO₃⁻).

$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4$

Egyéb: $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O} / \text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11} / \text{H}_2\text{SeO}_5$.

PoO(OH)₂ (polónium-oxid-dihidroxid)

$\text{PoO}(\text{OH})_2 + 2 \text{KOH} \leftrightarrow \text{K}_2\text{PoO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (amfoter).

H₂SeO₄ (szelénsav) színtelen, viszkózus.

Előállítás: $\text{Se} + 3 \text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + 6 \text{HCl}$.

Reakció: $2 \text{Au} + 6 \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Te(OH)₆ (H₆TeO₆) (orto-tellúrsav) kristályos fehér por, több lépésben disszociál.

Sója: $\text{Na}_6\text{TeO}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Előállítás: $5 \text{Te} + 6 \text{HClO}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{H}_6\text{TeO}_6 + 3 \text{Cl}_2$

Szerkezet: izoelektronos $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, ill. a $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{2-}$ ionokkal.

Tulajdonság: $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 3 \text{SO}_2 \rightarrow \text{Te} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ (oxidál),

$\text{H}_6\text{TeO}_6 \rightarrow \text{Te-O-Te-O}$ (polimerizálódik).

HO-Se(O)-OOH (peroxo-szelénessav).