

Selen, Tellur

Vorkommen

Selenide, Telluride in sulfidischen Erzen; Tellur auch elementar, als Tetradymit ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$), Tellurobismutit (Bi_2Te_3)

Darstellung der Elemente aus Anodenschlamm der Cu-Elektrolyse

Häufigkeit: Se (an 66. Stelle, 0.05ppm) wie Ag, Hg

Te (an 73. Stelle, 0.002ppm) wie Au, Ir

Vergleich mit O, S

O, S: Nichtleiter, Se, Te Halbleiter; Po Metall

stabilste Verbindungen: Selenide, Telluride und Verbindungen mit O, F, Cl (Oxidationszahlen II, IV, VI)

nur wenige Analogien zu den zahlreichen S–N-Verbindungen

Abnahme der Stabilität der Hydride: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te}$

Abnahme der Stabilität von Mehrfachbindungen, z.B. CX_2 :

$\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ stabil, $\text{Se}=\text{C}=\text{Se}$ polymerisiert, kein $\text{Te}=\text{C}=\text{Te}$

XO_2 : $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{Se}(=\text{O})-$; dreidimensional verknüpfte

TeO_4 -Tetraeder; PoO_2 : Fluorit-Struktur (KZ=8)

Elementmodifikationen von Selen, Tellur

Se: 3 rote monokline Modifikationen (α , β , γ): Se_8 -Ringe wie in S_8
rote orthorhombische Modifikationen von cyclo-Se_6 , cyclo-Se_7
in Gasphase: Se_n -Moleküle ($n = 2-10$)

graue = "metallische" trigonale Modifikation:

helikale polymere Ketten; thermodynamisch stabilste Form

Darstellung durch Erhitzen aller übrigen Mod. oder aus Se (1)

Photoleiter; einzige Se-Mod., die elektrischen Strom leitet

amorphes rotes Se: auch helikale polymere Ketten; Isolator

Darstellung: Kondensation von Se (g) an kalten Flächen

schwarzes, glasartiges Se (Handelsform): unregelmäßige

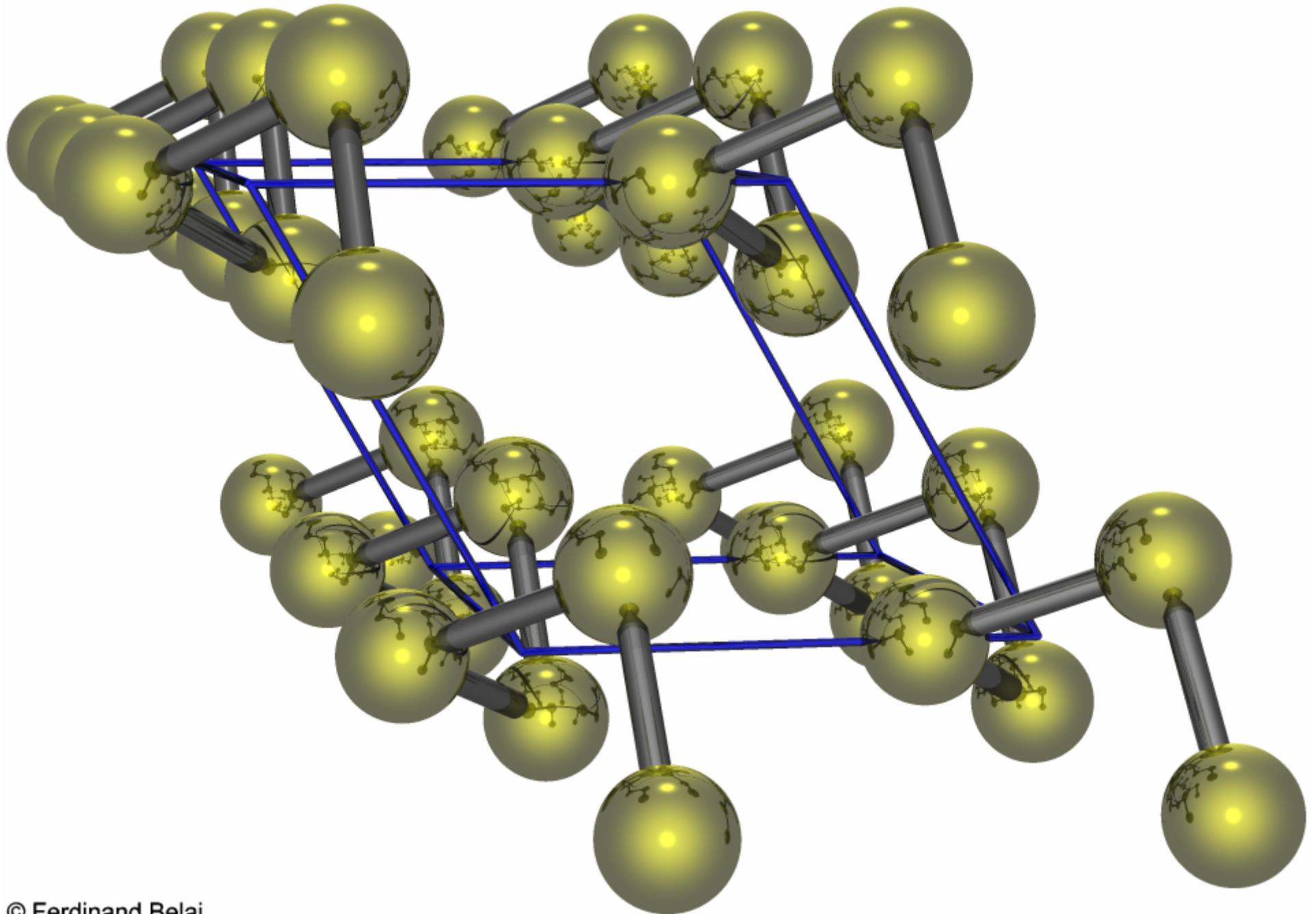
Struktur aus großen polymeren Ringen (bis ca. 1000 Atome)

löslich in CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_6 \Rightarrow \alpha$, β -Se

erweicht bei 50°C ; bei 180°C Umwandlung in graue Mod.

Te: nur 1 Modifikation bekannt: helikale polymere Ketten,
isotyp zur grauen Se-Modifikation

Se (grau, trigonal)



Selen, Tellur

Verwendung

Se: Halbleiter (graue Mod.): Se-Photozellen, Gleichrichter
Photokopierer: Xerographie (s. Greenwood, S. 979)
Entfärben von Glas (10-150g pro Tonne Glas)
Rubingläser durch Cadmiumsulfoselenid $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$:
10% CdS : rubinrot, 40%: rot, 75%: orange, 100%: gelb
 $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$: rote Pigmente in Kunststoffen, Farben, Tinten,
Emailen

Te: Beimengung zu Legierungen, Glastönung

Physiologisches

Se ist stark toxisch (MAK: HCN $10\text{mg}/\text{m}^3$, Se $0.1\text{mg}/\text{m}^3$)

Mensch enthält ca. $0.2\text{mg}/\text{kg}$:

Nahrung: $< 0.2\text{mg}/\text{kg} \Rightarrow$ Mangel, $> 1\text{mg}/\text{kg} \Rightarrow$ Vergiftung

Selen-, Tellurhydride

H_2Se : farbloses, giftiges, übelriechendes Gas (wie H_2S)

Darstellung: $\text{H}_2 + \text{Se} \{400^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{H}_2\text{Se}$

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

$\text{FeSe} + 2\text{HCl} \Rightarrow \text{H}_2\text{Se} + \text{FeCl}_2$

H_2Te : farbloses, übelriechendes, giftiges Gas
zersetzt sich bei $T > 0^\circ\text{C}$

Selen-, Tellurhalogenide

Subhalogenide: Te_3Cl_2 , Te_2X (X = Cl, Br, I):

Te_3Cl_2 : silbergrau ($F_p = 238^\circ\text{C}$)

Darstellung: $3\text{Te} + \text{Cl}_2 \text{ \{Bombenrohr\} } \Rightarrow \text{Te}_3\text{Cl}_2$

nur jedes 3. Te-Atom durch Cl_2 oxidiert:

abwechselnd Te_2 - und TeCl_2 -Einheiten

Te_2I , Te_2Br : silbergrau

Te-Bänder aus kondensierten Te_6 -Ringen in Bootkonformation

Monohalogenide:

Se_2Cl_2 (gelbbraune Flüssigkeit), Se_2Br_2 (blutrote Flüssigkeit)

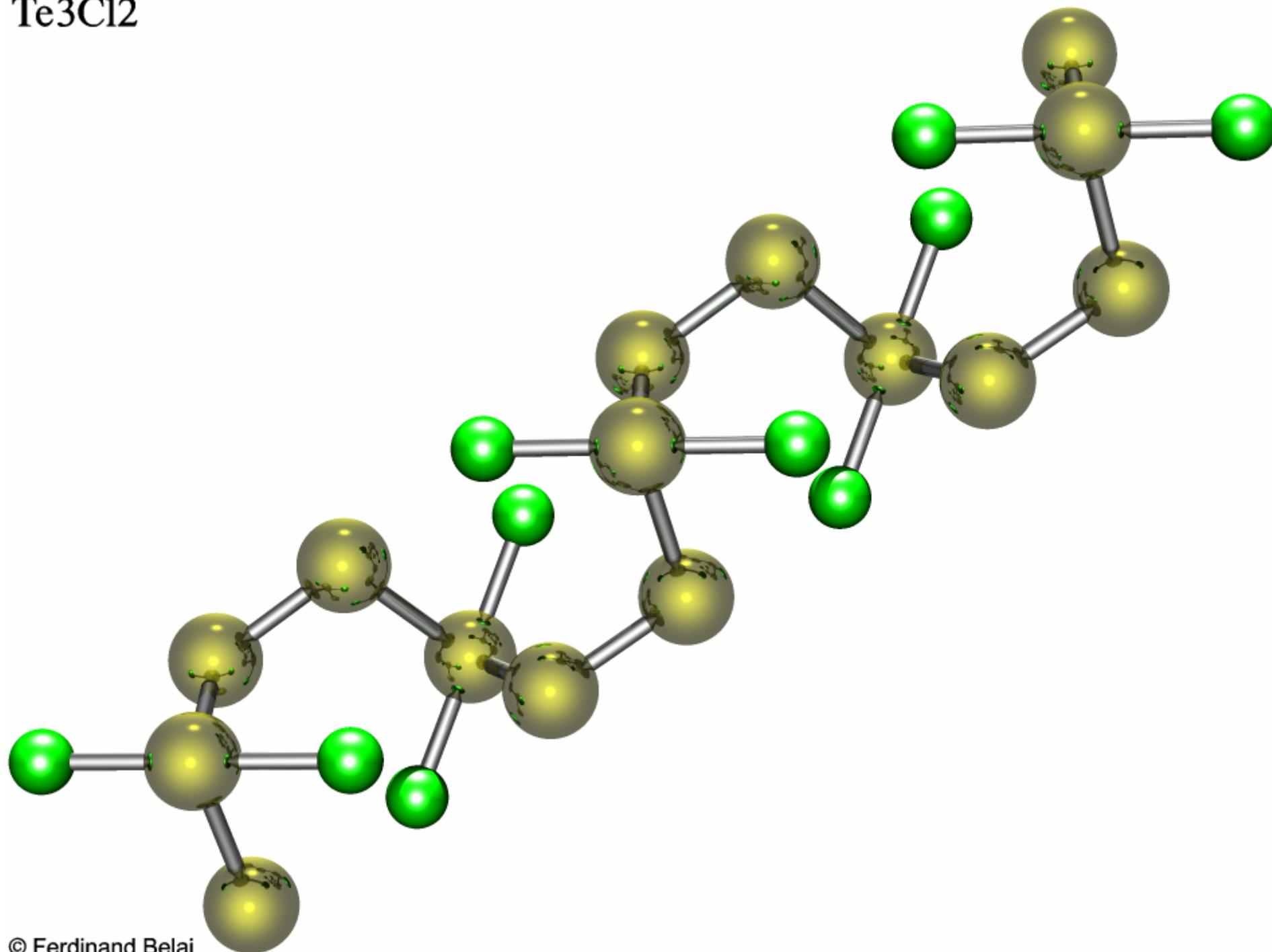
Darstellung aus den Elementen; Struktur wie H_2O_2

α - TeI (schwarze Kristalle): Te_4I_4 -Ringe: $-\text{Te}-\text{TeI}-\text{TeI}_2-\text{TeI}-$

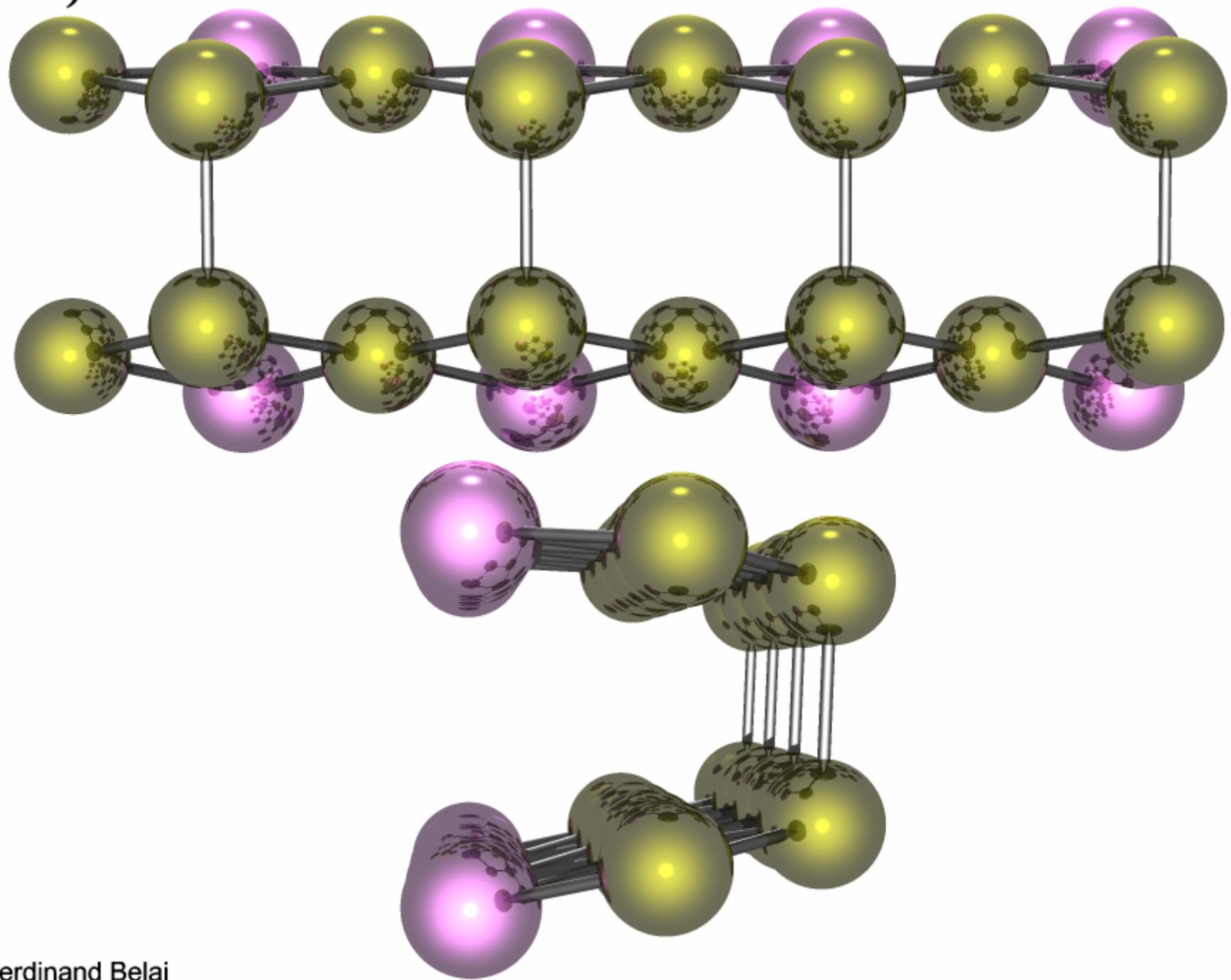
β - TeI (schwarze Kristalle): polymere Struktur

Dihalogenide: instabil

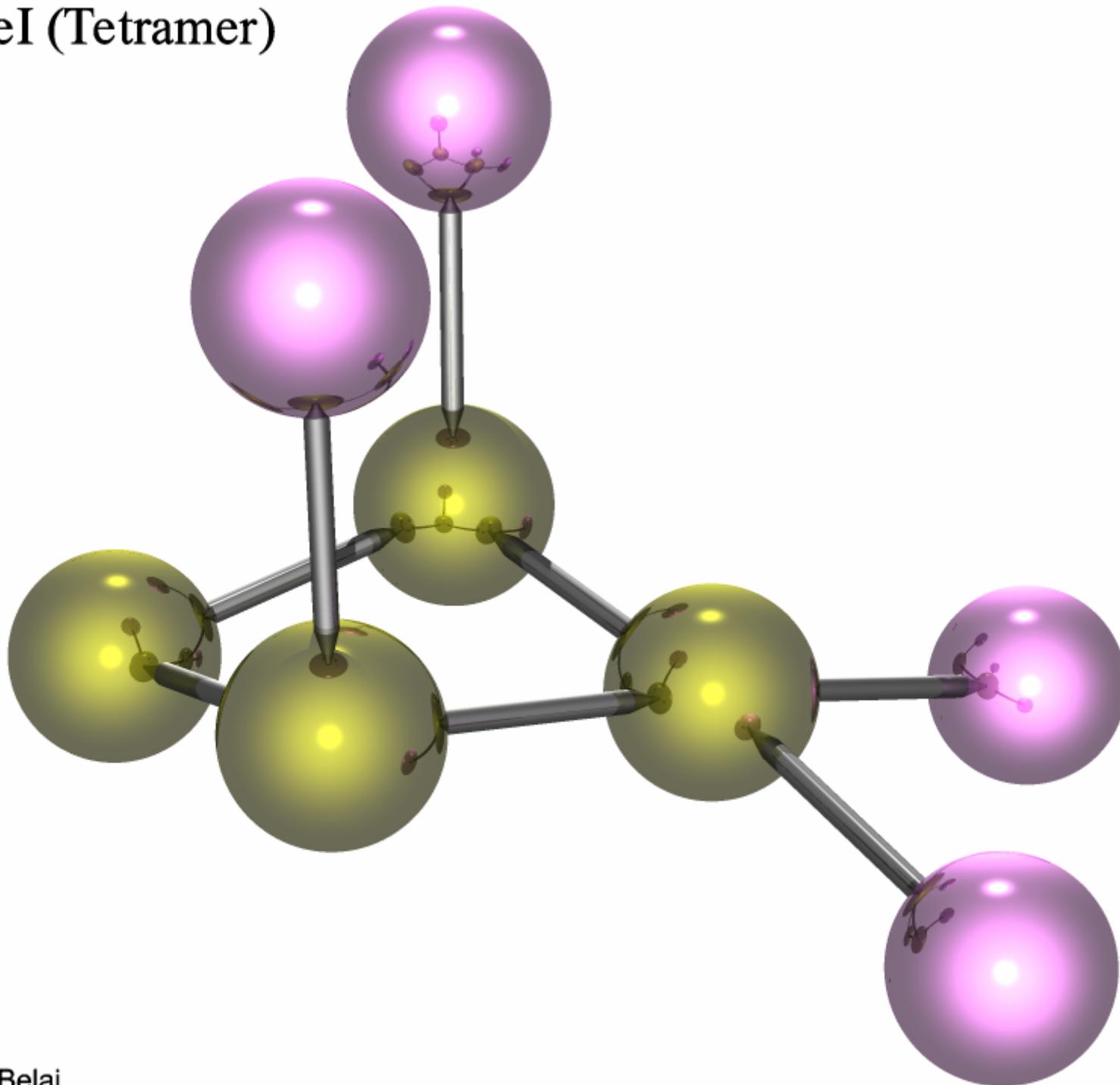
Te₃Cl₁₂



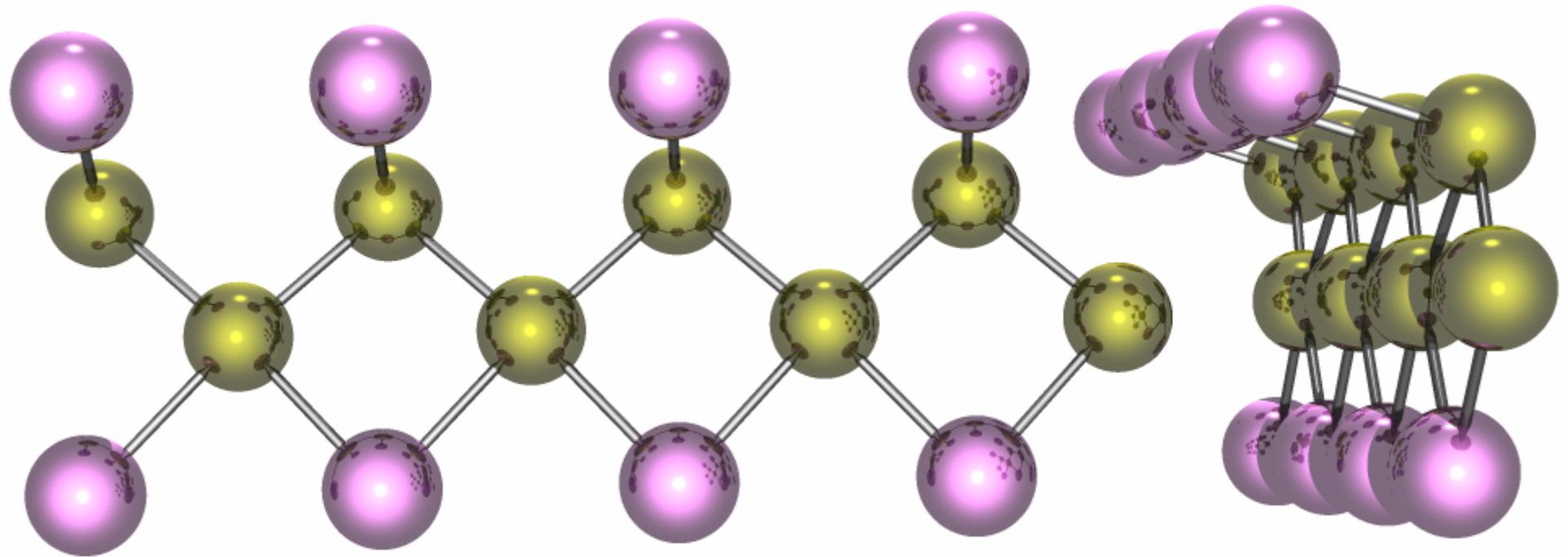
(Te₂I)_n



alpha-TeI (Tetramer)



beta-TeI (polymer)



Selen-, Tellurhalogenide

EX_4 : außer SeI_4 sind alle Tetrahalogenide bekannt: $E=Se, Te$; $X=F..I$

Darstellung: a) aus den Elementen



SeF_4 : farblose, reaktive, rauchende Flüssigkeit

Wippe (wie SF_4); gutes Fluorierungsmittel

$SeCl_4, TeCl_4, SeBr_4$: kuban-ähnliche tetramere Grundeinheit:

z.B. Te_4Cl_{16} : Te zeigt verzerrt-oktaedrische Umgebung

Schmelze: guter elektrischer Leiter: $Te_4Cl_{16} \Rightarrow 4TeCl_3^+ + 4Cl^-$

Salzbildung mit X^- -Akzeptoren: $[SeCl_3^+][GaCl_4^-], [TeCl_3^+][AlCl_4^-]$

in Benzol: $Te_4Cl_{16} \{-TeCl_3^+\} \Rightarrow [Te_3Cl_{13}^-] \Rightarrow [Te_2Cl_{10}^{-2}] \Rightarrow$

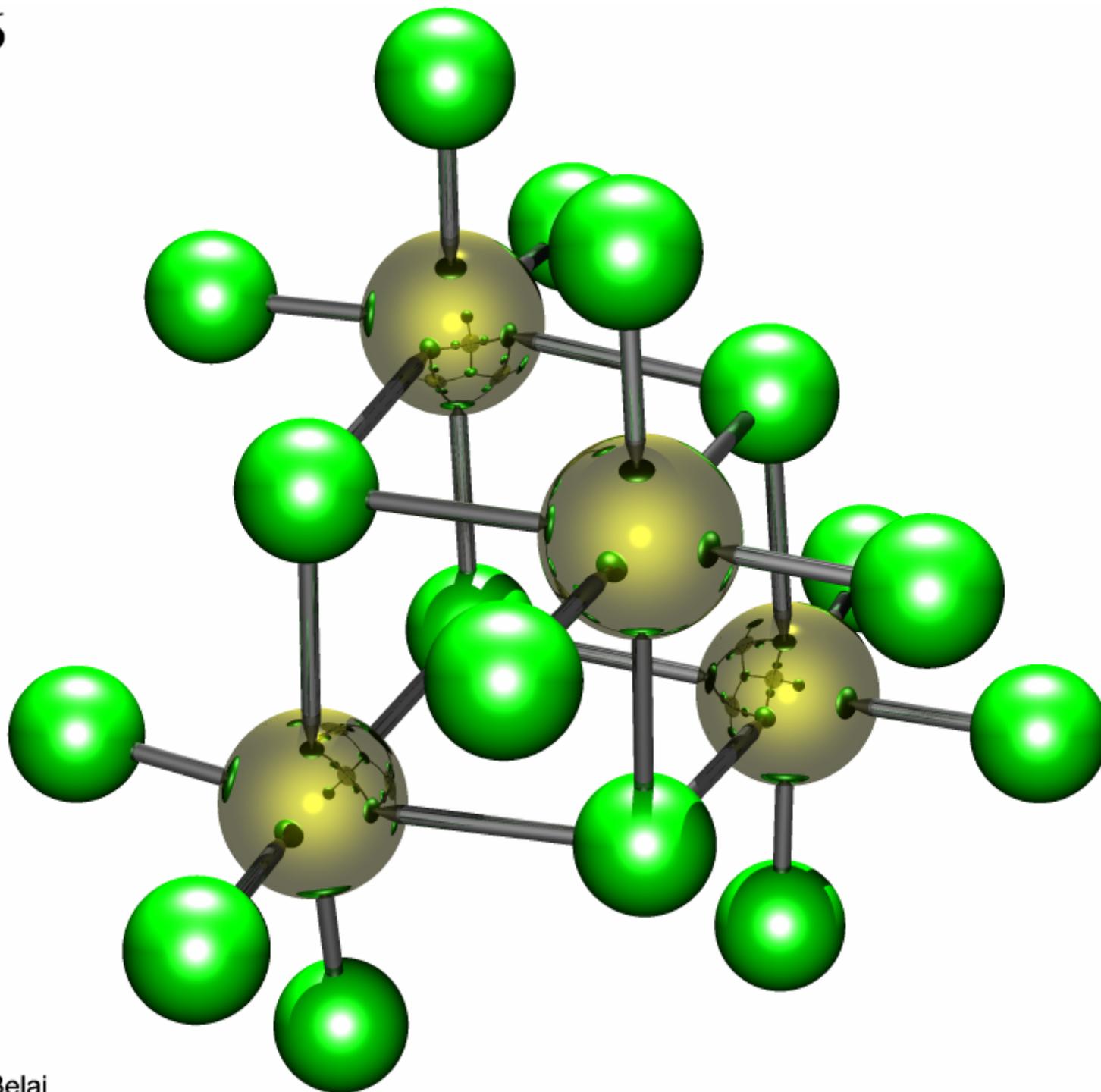
$\Rightarrow [TeCl_6^{-2}]$ (oktaedrisch): alle 3 Anionen als Salze isoliert

EX_6 : nur SeF_6, TeF_6 (g); TeF_5Cl (g; $K_p = 13^\circ C$; $M_r = 258$); Oktaeder

Stabilität: $SF_6 \gg SeF_6$ (H_2O stabil) $> TeF_6$ (hydrolysiert in 1 Tag)

Darstellung aus den Elementen \vee Fluorierung der Dioxide mit BrF_3

Te₄C₁₁₆



Selen-, Telluroxide

SeO₂: weißer polymerer Feststoff ...-O-Se(=O)-O-Se(=O)-O-...
weniger stabil als SO₂; Anhydrid der selenigen Säure H₂SeO₃:
leicht löslich in H₂O: \Rightarrow H₂SeO₃ ; H₂SeO₃ { Δ , -H₂O} \Rightarrow SeO₂
in SeOCl₂ \vee H₂SO₄ löslich als trimeres (SeO₂)₃

TeO₂: noch weniger stabil als SeO₂:
wird durch NH₃ \vee N₂H₄ glatt zu Te reduziert

SeO₃: läßt sich nicht durch Oxidation von Se \vee SeO₂ darstellen:
auch Darstellung aus H₂SeO₄ + P₄O₁₀ schwierig; besser:
$$\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{SeO}_4 \{\text{wasserfrei}\} \Rightarrow \text{SeO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$$

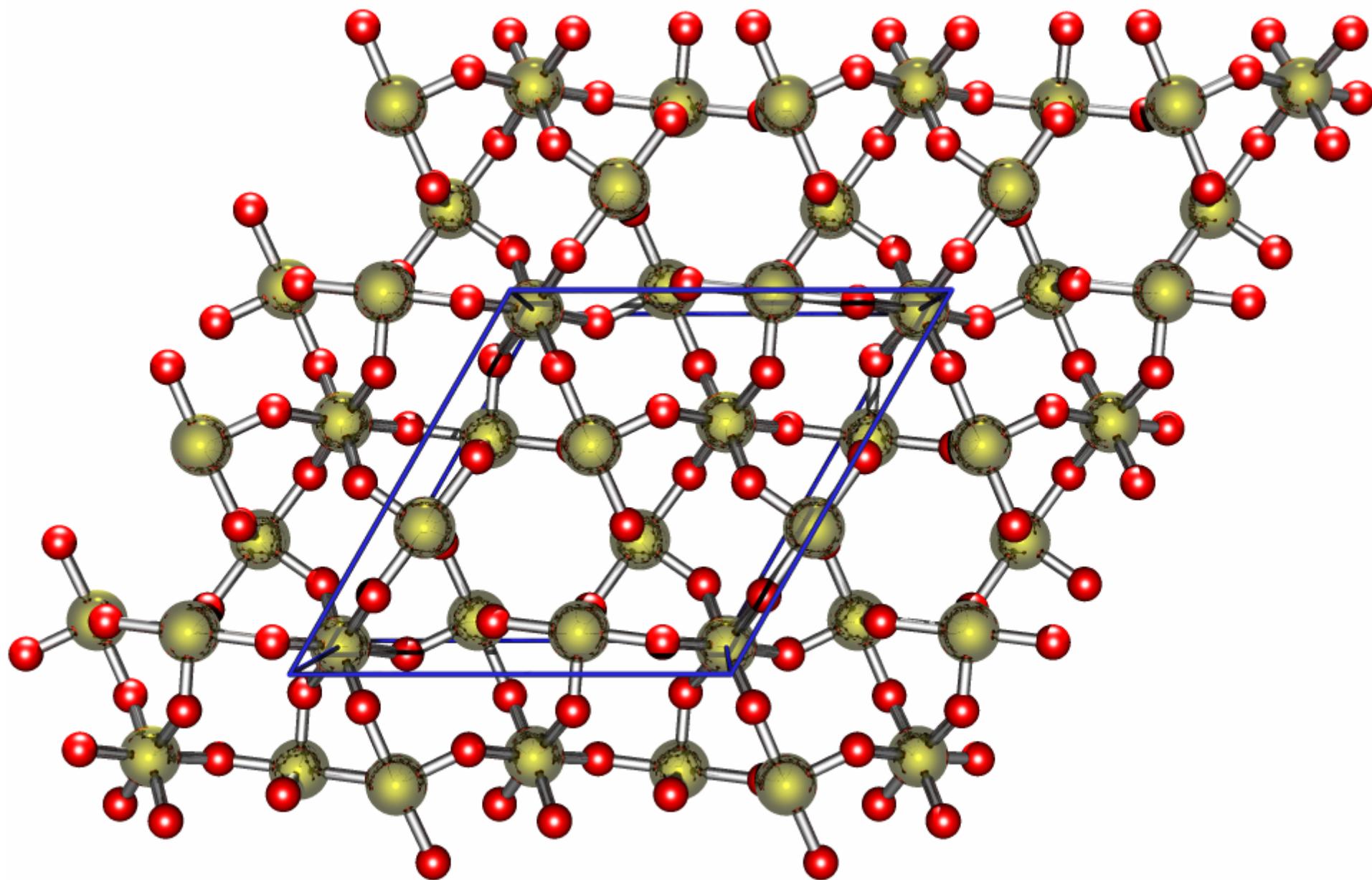
weißer, hygroskopischer Feststoff; tetramer: ähnlich (NPCl₂)₄

α -TeO₃: gelborange; Darstellung: dehydrat. von Te(OH)₆ (500°C)

β -TeO₃: grau, instabil; α -TeO₃ { Δ , p, O₂, H₂SO₄} \Rightarrow β -TeO₃
TeO₃ und SeO₃ sind kräftige Oxidationsmittel

Te₂O₅, Te₄O₉: = (TeO₂)(TeO₃), (TeO₂)₃(TeO₃): gemischte Oxide

Te₄O₉



Selenige-, Tellurige Säure

Chemie der Selen-, Telluroxosäuren ist viel weniger umfangreich als die der Schwefeloxosäuren

H_2SeO_3 : schwache Säure: $K_s = 3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $5 \cdot 10^{-8}$

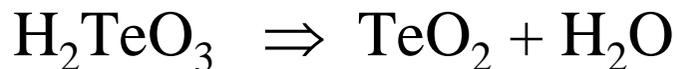
Darstellung aus dem Anhydrid SeO_2 oder aus Selenpulver:



H_2TeO_3 : schwache Säure: $K_s = 3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2 \cdot 10^{-8}$



Tellurige Säure ist weniger stabil:



Selensäure

H_2SeO_4 : große Ähnlichkeit mit H_2SO_4 [Te(VI)-Säure ganz anders]

farblose Kristalle ($F_p = 62^\circ\text{C}$); starke Säure ($\text{p}K_2 = 1.74$)

hygroskopisch: Verkohlung von organischen Substanzen

zerfließlich: 95% H_2SeO_4 : ölige Flüssigkeit

Hydratbildung: $[\text{H}_3\text{O}][\text{HSeO}_4]$, $[\text{H}_5\text{O}_2]_2[\text{SeO}_4]$ (= $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Oligomerisierung zu Pyro- = Di-Selensäure, Tri-Selensäure:



stärkere Oxidationswirkung als H_2SO_4 :



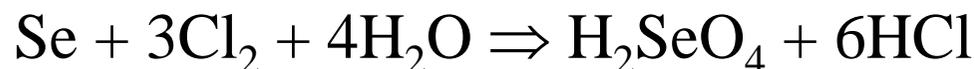
vermag (wie Königswasser $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$) Au, Pt zu lösen:



Darstellung:

a) Oxidation von H_2SeO_3 mit H_2O_2 \vee KMnO_4 \vee HClO_3

b) Oxidation von Se mit Cl_2 - \vee Br_2 -Wasser:

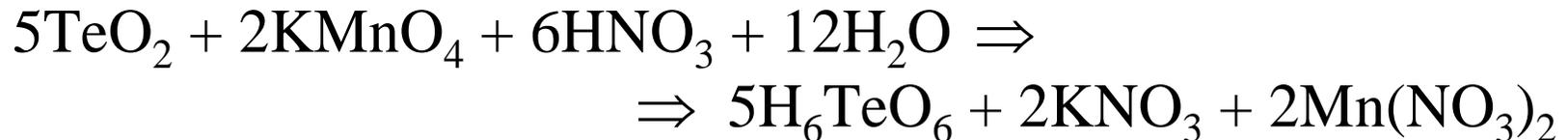


Tellursäure

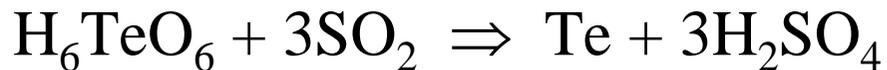
$\text{Te}(\text{OH})_6$: Orthotellursäure: wenig Ähnlichkeit mit H_2SO_4 , H_2SeO_4 :

Fest (F_p 136°C) und in Lösung aus $\text{Te}(\text{OH})_6$ -Molekülen aufgebaut
(oktaedrisch; vgl. $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{-2}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $\text{IO}(\text{OH})_5$)

Darstellung:



starkes Oxidationsmittel:



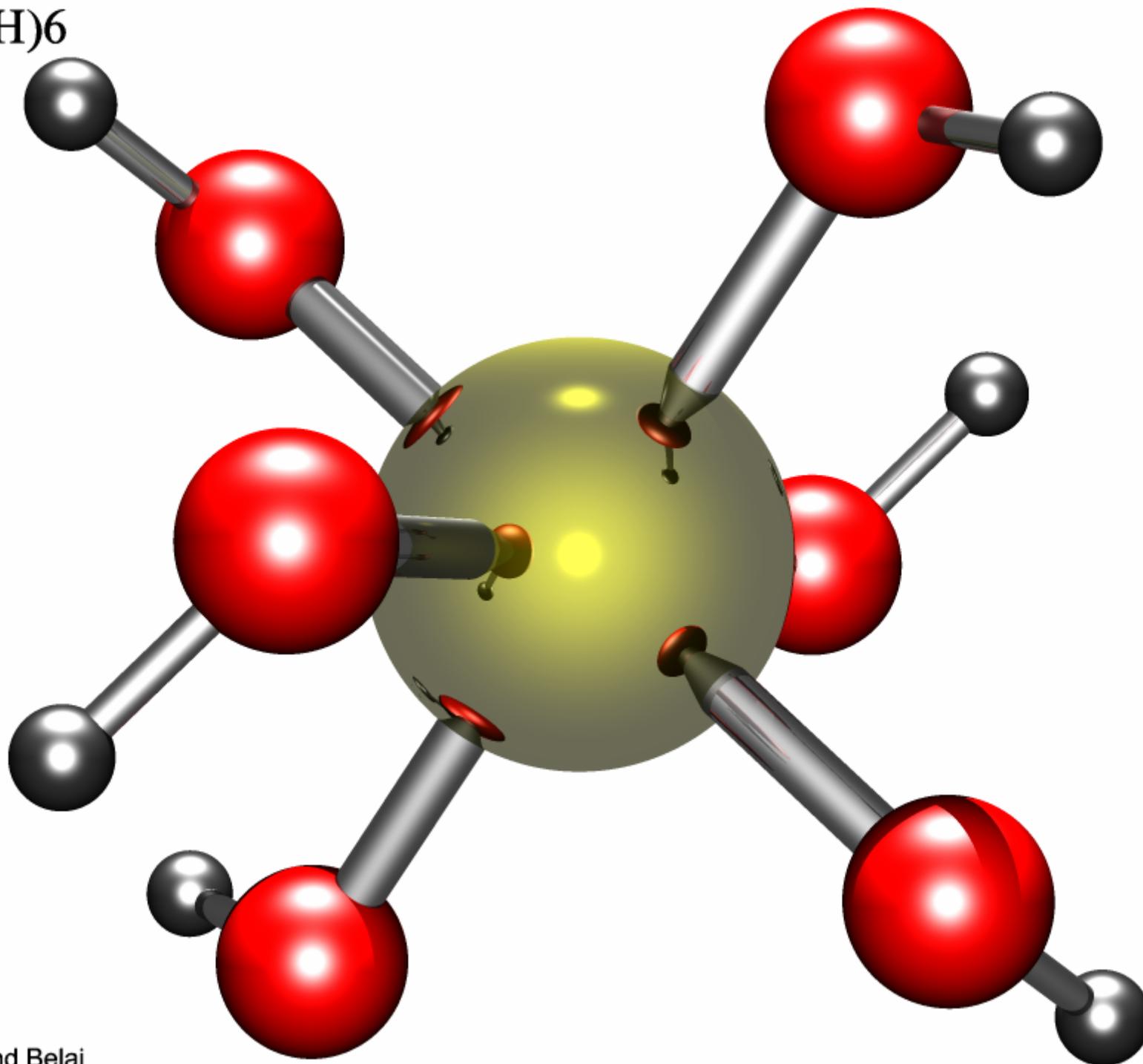
Salze: NaH_5TeO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TeO}_6$, Na_6TeO_6 , Ag_6TeO_6

Entwässerung (160°C) \Rightarrow Polymetatelluräusre $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_{\sim 10}$:

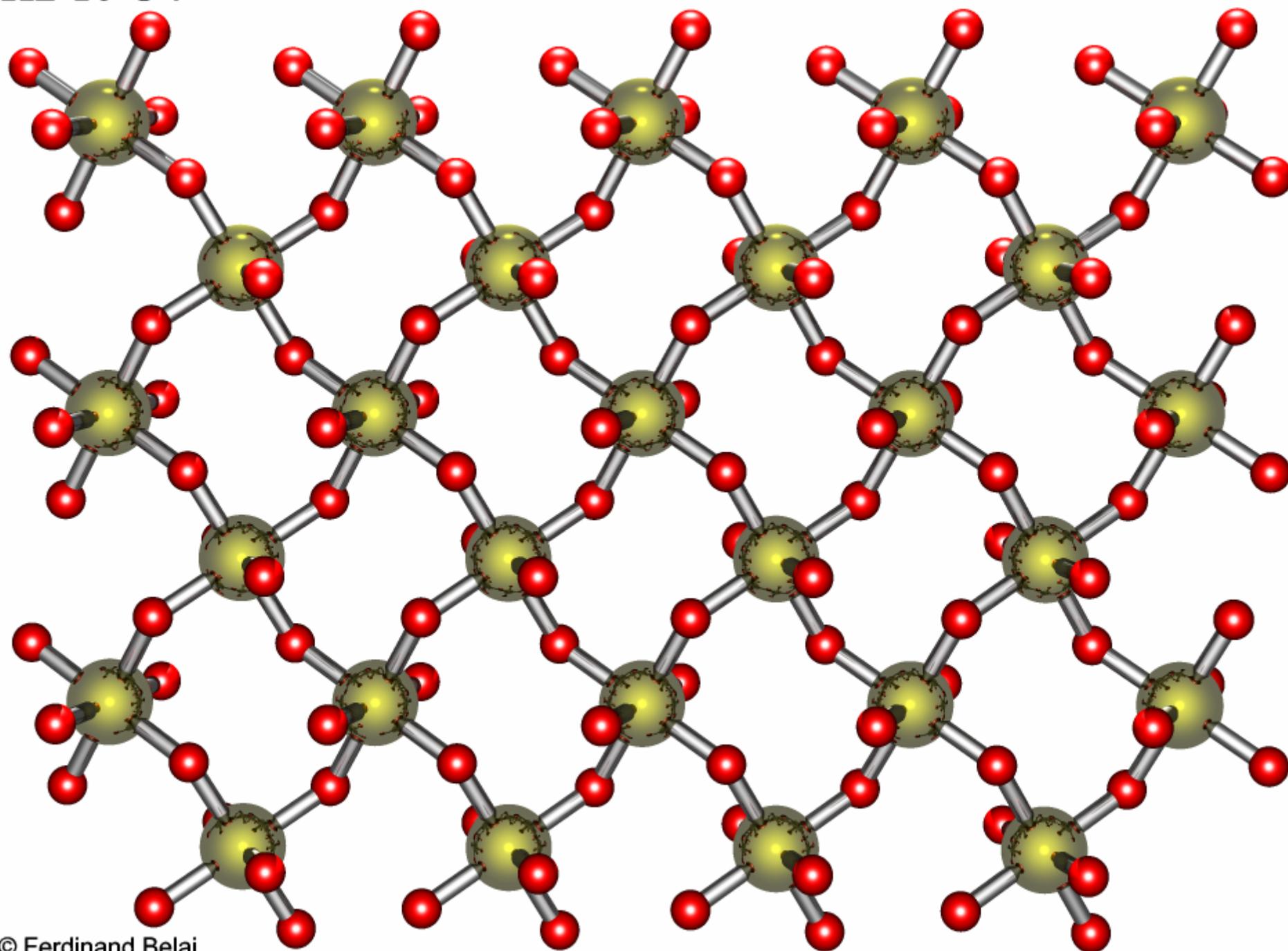
nur wenig löslich

freie H_2TeO_4 bildet Schichtstruktur; Salze: Na_2TeO_4 , BaTeO_4

Te (OH)₆



H₂ Te O₄



Na₂TeO₄

