

## Selen, Tellur

### Vorkommen

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

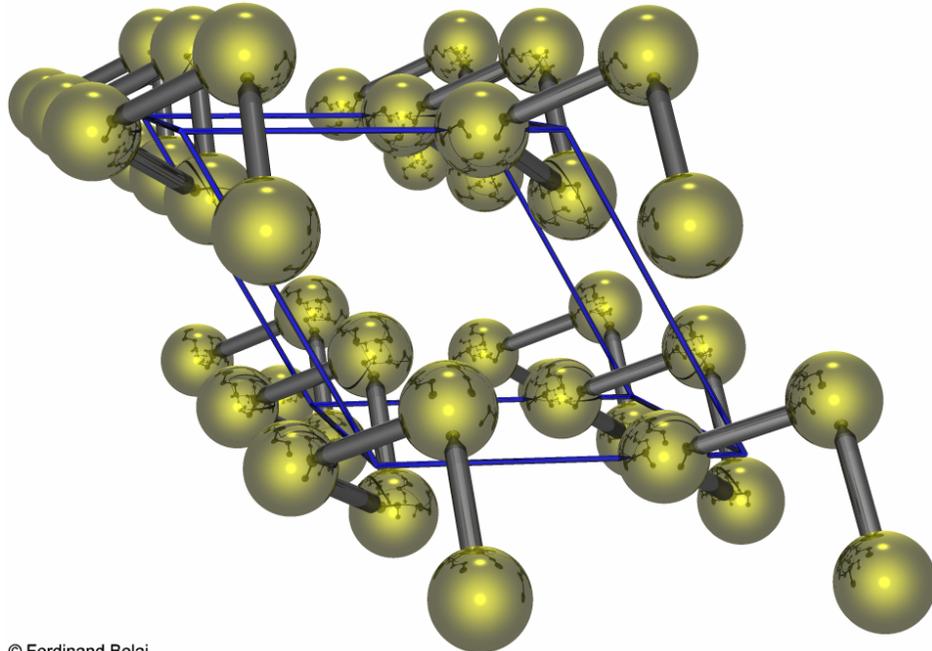
### Vergleich mit O, S

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.  $\text{CX}_2$ :  
 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$  stabil,  $\text{Se}=\text{C}=\text{Se}$  polymerisiert, kein  $\text{Te}=\text{C}=\text{Te}$   
 $\text{XO}_2$ :  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ,  $-\text{O}-\text{Se}(=\text{O})-$ ; dreidimensional verknüpfte  $\text{TeO}_4$ -Tetraeder;  $\text{PoO}_2$ : Fluorit-Struktur (KZ=8)

## Elementmodifikationen von Selen, Tellur

**Se:** 3 rote monokline Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ):  $\text{Se}_8$ -Ringe wie in  $\text{S}_8$   
rote orthorhombische Modifikationen von cyclo- $\text{Se}_6$ , cyclo- $\text{Se}_7$   
in Gasphase:  $\text{Se}_n$ -Moleküle ( $n = 2-10$ )  
graue = "metallische" trigonale Modifikation:  
helikale polymere Ketten; thermodynamisch stabilste Form  
Darstellung durch Erhitzen aller übrigen Mod. oder aus Se (l)  
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  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6 \Rightarrow \alpha, \beta$ -Se  
erweicht bei  $50^\circ\text{C}$ ; bei  $180^\circ\text{C}$  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

$\text{H}_2\text{Se}$ : farbloses, giftiges, übelriechendes Gas (wie  $\text{H}_2\text{S}$ )

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

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

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

$\text{H}_2\text{Te}$ : farbloses, übelriechendes, giftiges Gas

zersetzt sich bei  $T > 0^\circ\text{C}$

## Selen-, Tellurhalogenide

Subhalogenide:  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{Te}_2\text{X}$  (X = Cl, Br, I):

$\text{Te}_3\text{Cl}_2$ : 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  $\text{Cl}_2$  oxidiert:

abwechselnd  $\text{Te}_2$ - und  $\text{TeCl}_2$ -Einheiten

$\text{Te}_2\text{I}$ ,  $\text{Te}_2\text{Br}$ : silbergrau

Te-Bänder aus kondensierten  $\text{Te}_6$ -Ringen in Bootkonformation

Monohalogenide:

$\text{Se}_2\text{Cl}_2$  (gelbbraune Flüssigkeit),  $\text{Se}_2\text{Br}_2$  (blutrote Flüssigkeit)

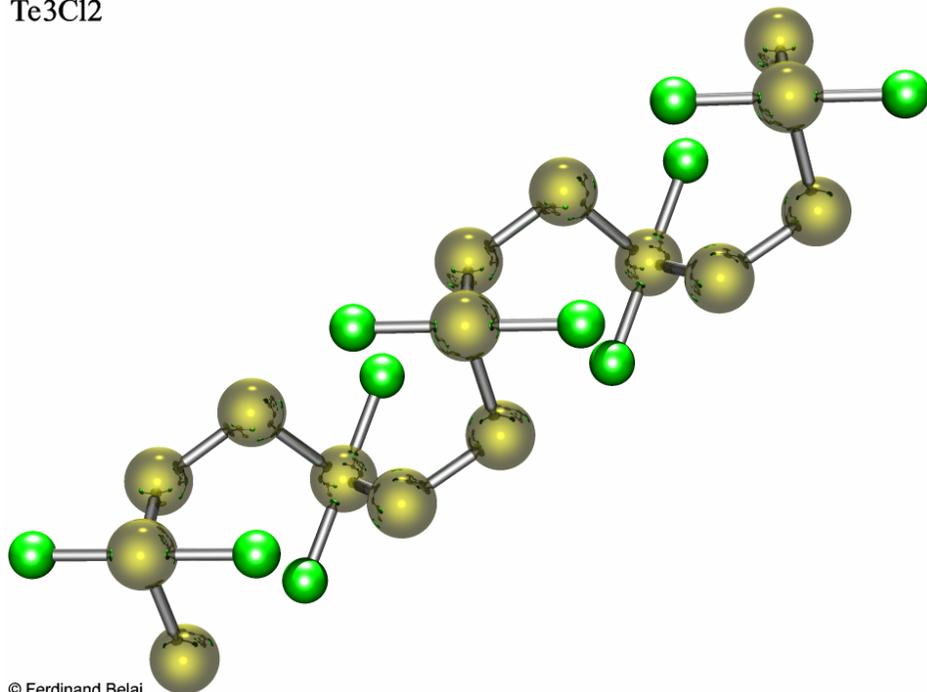
Darstellung aus den Elementen; Struktur wie  $\text{H}_2\text{O}_2$

$\alpha$ - $\text{TeI}$  (schwarze Kristalle):  $\text{Te}_4\text{I}_4$ -Ringe:  $-\text{Te}-\text{TeI}-\text{TeI}_2-\text{TeI}-$

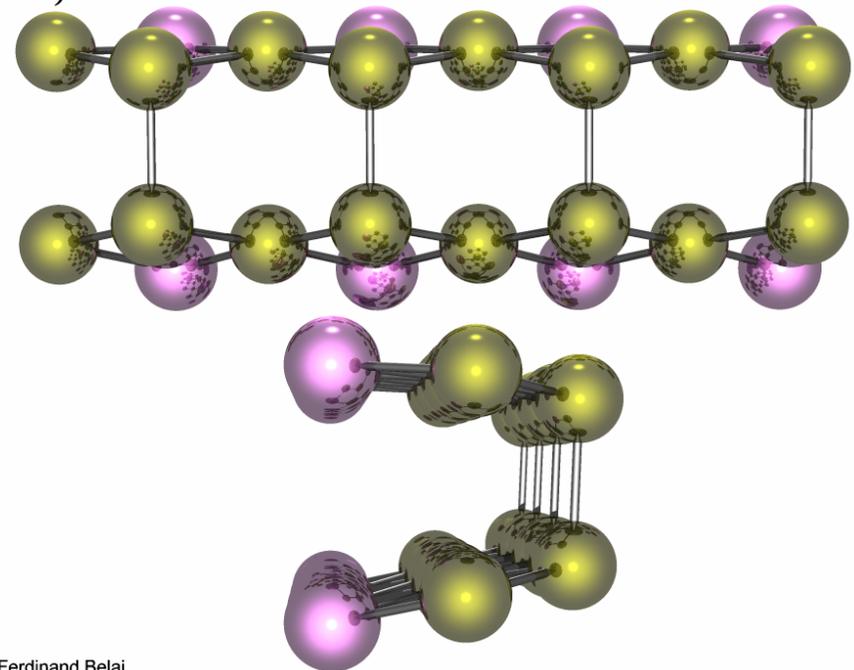
$\beta$ - $\text{TeI}$  (schwarze Kristalle): polymere Struktur

Dihalogenide: instabil

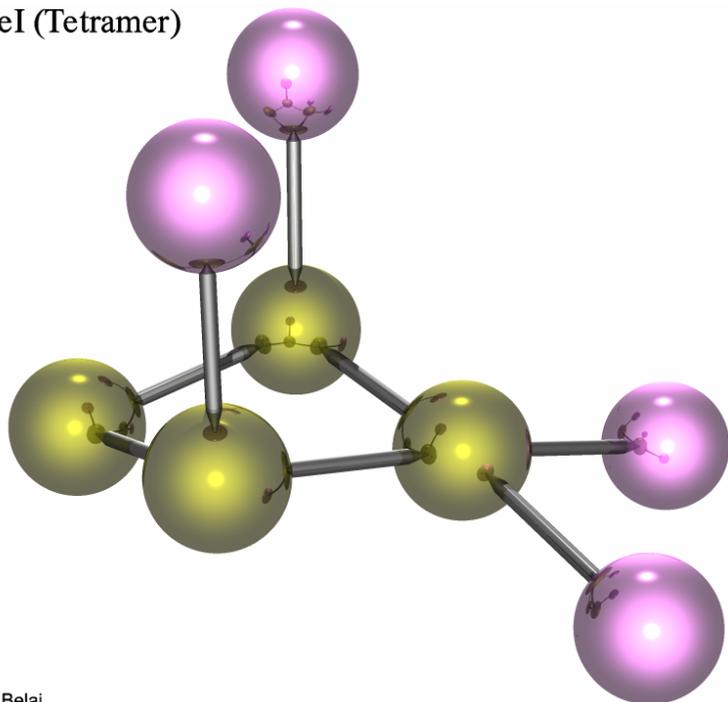
$\text{Te}_3\text{Cl}_2$



$(\text{Te}_2\text{I})_n$

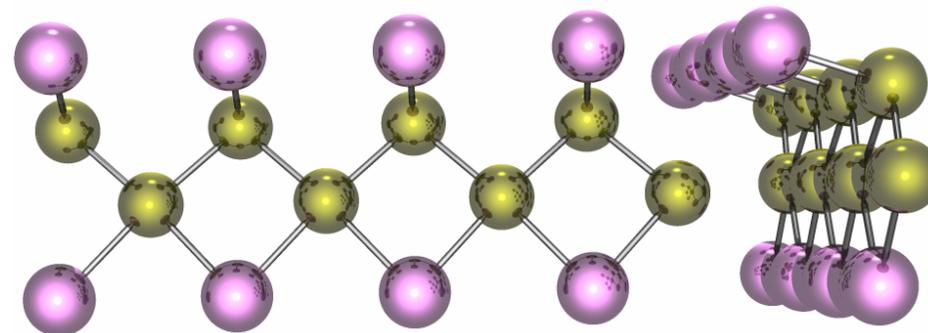


alpha-TeI (Tetramer)



© Ferdinand Belaj

beta-TeI (polymer)



© Ferdinand Belaj

## 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

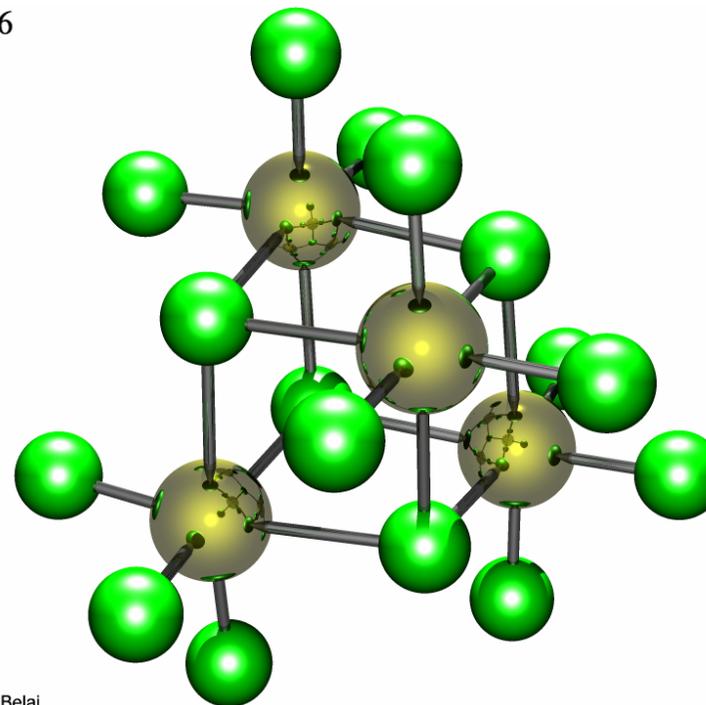
$EX_6$ : nur  $SeF_6$ ,  $TeF_6$  (g);  $TeF_5Cl$  (g;  $K_p = 13^\circ C$ ;  $M_r = 258$ ); Oktaeder

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

Darstellung aus den Elementen  $\vee$  Fluorierung der Dioxide mit  $BrF_3$

© Ferdinand Belaj

$Te_4Cl_{16}$



© Ferdinand Belaj

## Selen-, Telluroxide

$\text{SeO}_2$ : weißer polymerer Feststoff ...-O-Se(=O)-O-Se(=O)-O-...  
weniger stabil als  $\text{SO}_2$ ; Anhydrid der selenigen Säure  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ :  
leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\Rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SeO}_3 \{\Delta, -\text{H}_2\text{O}\} \Rightarrow \text{SeO}_2$   
in  $\text{SeOCl}_2 \vee \text{H}_2\text{SO}_4$  löslich als trimeres  $(\text{SeO}_2)_3$

$\text{TeO}_2$ : noch weniger stabil als  $\text{SeO}_2$ :  
wird durch  $\text{NH}_3 \vee \text{N}_2\text{H}_4$  glatt zu Te reduziert

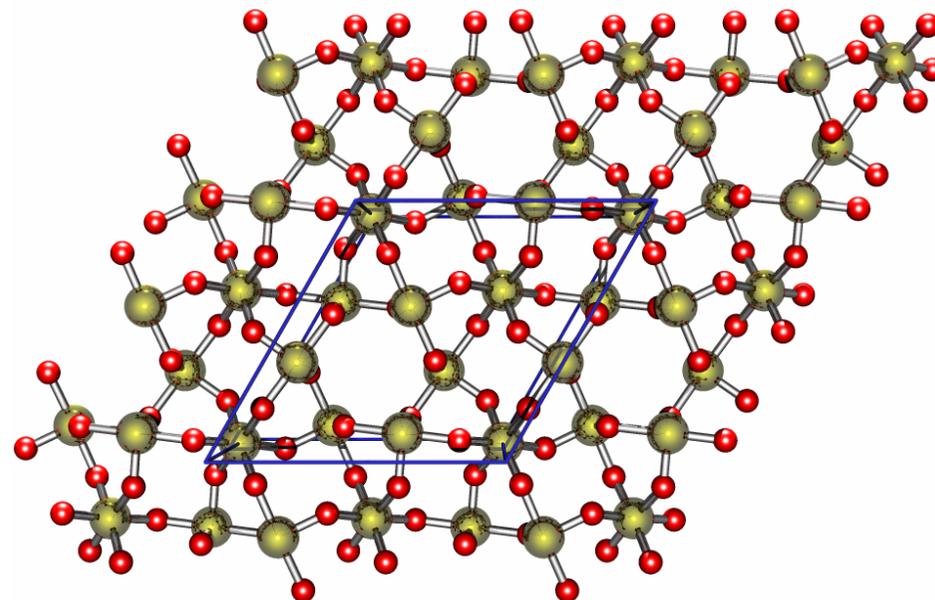
$\text{SeO}_3$ : läßt sich nicht durch Oxidation von Se  $\vee \text{SeO}_2$  darstellen:  
auch Darstellung aus  $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10}$  schwierig; besser:  
 $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{SeO}_4 \{\text{wasserfrei}\} \Rightarrow \text{SeO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$   
weißer, hygroskopischer Feststoff; tetramer: ähnlich  $(\text{NPCI}_2)_4$

$\alpha\text{-TeO}_3$ : gelborange; Darstellung: dehydrat. von  $\text{Te}(\text{OH})_6$  ( $500^\circ\text{C}$ )

$\beta\text{-TeO}_3$ : grau, instabil;  $\alpha\text{-TeO}_3 \{\Delta, \text{p}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{SO}_4\} \Rightarrow \beta\text{-TeO}_3$   
 $\text{TeO}_3$  und  $\text{SeO}_3$  sind kräftige Oxidationsmittel

$\text{Te}_2\text{O}_5, \text{Te}_4\text{O}_9$ : =  $(\text{TeO}_2)(\text{TeO}_3), (\text{TeO}_2)_3(\text{TeO}_3)$ : gemischte Oxide

## Te4O9



## Selenige-, Tellurige Säure

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

$\text{H}_2\text{SeO}_3$ : schwache Säure:  $K_s = 3 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $5 \cdot 10^{-8}$   
Darstellung aus dem Anhydrid  $\text{SeO}_2$  oder aus Selenpulver:  
 $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \{\text{Einengen der Lösung}\} \Rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$   
 $3\text{Se} \{\text{Pulver}\} + 4\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO}$

$\text{H}_2\text{TeO}_3$ : schwache Säure:  $K_s = 3 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $2 \cdot 10^{-8}$   
Darstellung:  $\text{TeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3 + 4\text{HCl}$   
Tellurige Säure ist weniger stabil:  
 $\text{H}_2\text{TeO}_3 \Rightarrow \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

## Selensäure

$\text{H}_2\text{SeO}_4$ : große Ähnlichkeit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [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%  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ : 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:  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{SeO}_3 \Rightarrow \text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7 \{+\text{SeO}_3\} \Rightarrow \text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$   
stärkere Oxidationswirkung als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4 \text{ conc.} + 2\text{HCl conc.} \Rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$   
vermag (wie Königswasser  $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ ) Au, Pt zu lösen:  
 $2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 \Rightarrow \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Darstellung:

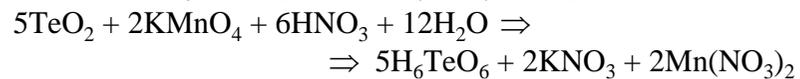
- Oxidation von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2 \vee \text{KMnO}_4 \vee \text{HClO}_3$
- Oxidation von Se mit  $\text{Cl}_2\text{-} \vee \text{Br}_2\text{-}$  Wasser:  
 $\text{Se} + 3\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + 6\text{HCl}$

# Tellursäure

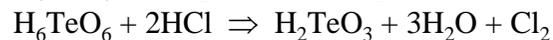
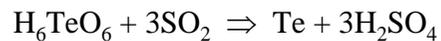
$\text{Te}(\text{OH})_6$ : Orthotellursäure: wenig Ähnlichkeit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ :

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:

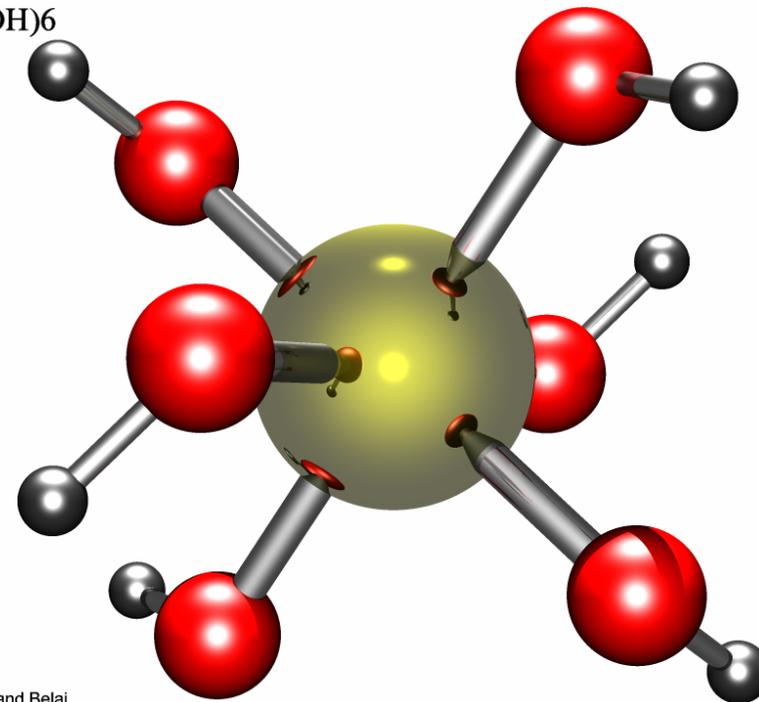


Salze:  $\text{NaH}_5\text{TeO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ ,  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TeO}_6$ ,  $\text{Na}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$

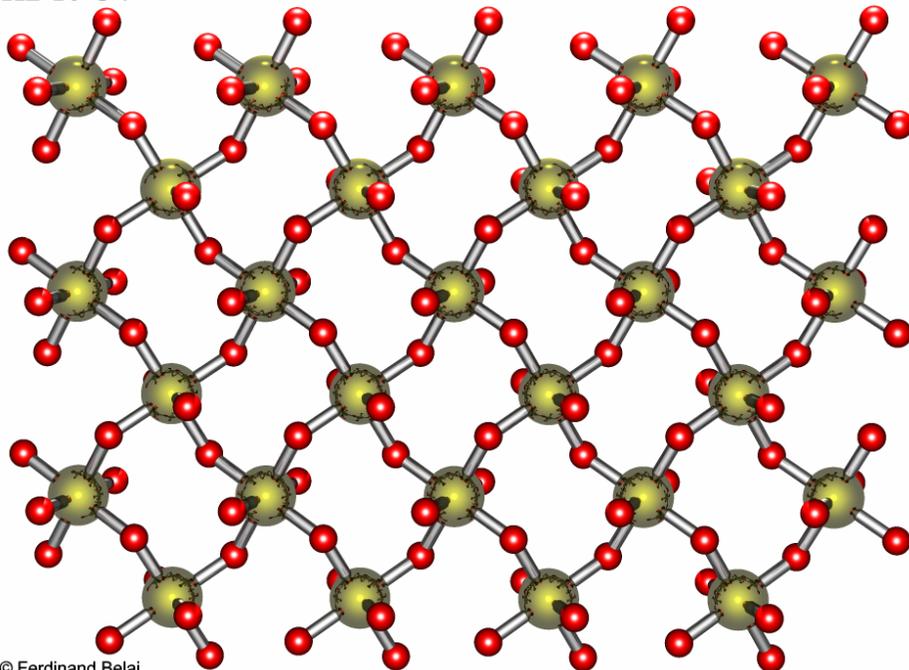
Entwässerung (160°C)  $\Rightarrow$  Polymetatelluräure ( $\text{H}_2\text{TeO}_4$ )<sub>n</sub>: nur wenig löslich

freie  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  bildet Schichtstruktur; Salze:  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ ,  $\text{BaTeO}_4$

$\text{Te}(\text{OH})_6$



$\text{H}_2\text{TeO}_4$



$\text{Na}_2\text{TeO}_4$

