

1 硒,碲及其化合物

1.1 硒,碲的单质

1.2 硒,碲的化合物

1.2.1 S, Se, Te的多原子阳离子

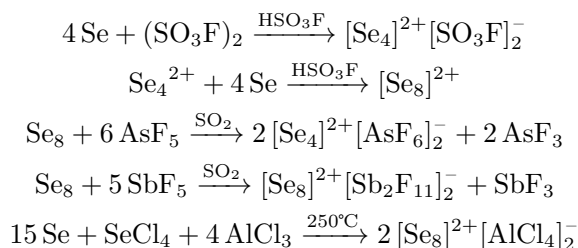
多硫阳离子 早在1804年,G.F.Bucholz发现将硫溶解在发烟硫酸中可得清澈透亮的溶液.随着发烟硫酸的强度和反应时间不同,溶液可呈黄色,深蓝色或红色(或其中间色).现已得知,在这些溶液中含有 S_n^{2+} 离子.

硫在惰性溶剂(如 SO_2)中极易被 SbF_5 或 AsF_5 定量氧化为深蓝色的 S_8^{2+} 离子,例如:



在前述黄色的溶液中含有 S_4^{2+} ,它具有平面正方形的环状结构,理论上具有芳香性.在前述红色的溶液中含有 S_{19}^{2+} .

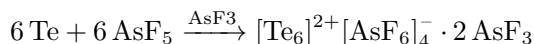
多硒阳离子 硫溶于发烟硫酸中得亮色溶液,Se与Te也有类似的性质.对非水溶剂范围内的系统研究表明Se与Te多原子阳离子比S的同系物的电正性低,可以用种类更多的强酸制备.下面是Se可以发生的典型反应:



Se_4^{2+} 是黄色的,而 Se_8^{2+} 则是绿色的.后来,通过 SbF_5 与过量Se在 SO_2 中反应,又得到了深红色的 $Se_{10}(SbF_6)_2$.

多碲阳离子 用上述相似方法可以制备多原子Te阳离子.

Te_4^{2+} 是亮红色的,而 Te_8^{2+} 尚未得到.在 AsF_3 溶剂中用 AsF_5 氧化Te可以生成棕色的晶体 $[Te_6][AsF_6]_4 \cdot 2 AsF_3$:



Te_6^{4+} 是三棱柱型的阳离子簇.

S, Se, Te的多原子阳离子的结构 下面给出了前述几种阳离子的立体结构.

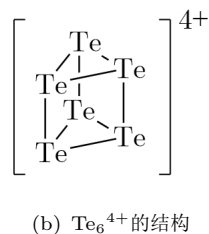
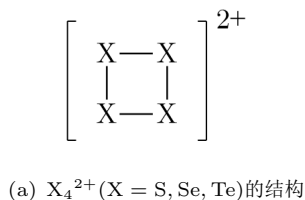


图 1: 部分S, Se, Te的多原子阳离子的结构

1.2.2 Se, Te的卤化物

Te的低卤化物

Se, Te的四卤化物

Se, Te的六卤化物

1.2.3 Se, Te的-2价化合物

Substance H_2Se

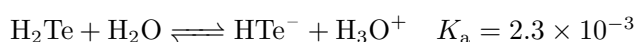
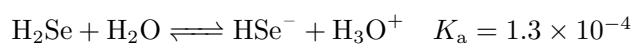
硒化氢,化学式为 H_2Se ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 H_2S 相近.

Substance H_2Te

碲化氢,化学式为 H_2Te ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 H_2S 相近.

H_2Se (与 H_2O 及 H_2S 相似)可用相应的单质在 350°C 以上直接化合制得,但由于 H_2Te 对热的不稳定性,因此不能用这种方法制得.两者也可以由各自与Al的化合物水解得到. TiCl_3 在缓冲溶液中还原 Na_2TeO_3 也可以制得 H_2Te .

H_2Se 和 H_2Te 均为弱酸.它们的第一级电离常数分别如下:



可见酸性按照 $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ 的顺序逐渐增大.

1.2.4 Se, Te的+4价化合物:氧化物和含氧酸

氧化物 我们先来讨论这两种元素的+4价氧化物.

Substance SeO_2

二氧化硒,化学式为 SeO_2 ,白色固体,密封时在 340°C 熔化为黄色液体. SeO_2 极易溶于水形成亚硒酸 H_2SeO_3 .

在热力学上, SeO_2 相较 SO_2 和 TeO_2 氧化性更强,容易被 NH_3 , N_2H_4 或 SO_2 的水溶液还原成单质Se.在有机化学中,它也可以作为氧化剂制备醇.

固态 SeO_2 是以 $\{\text{SeO}_3\}$ 角锥体共用O原子形成的长链结构,示意如下.

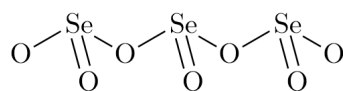
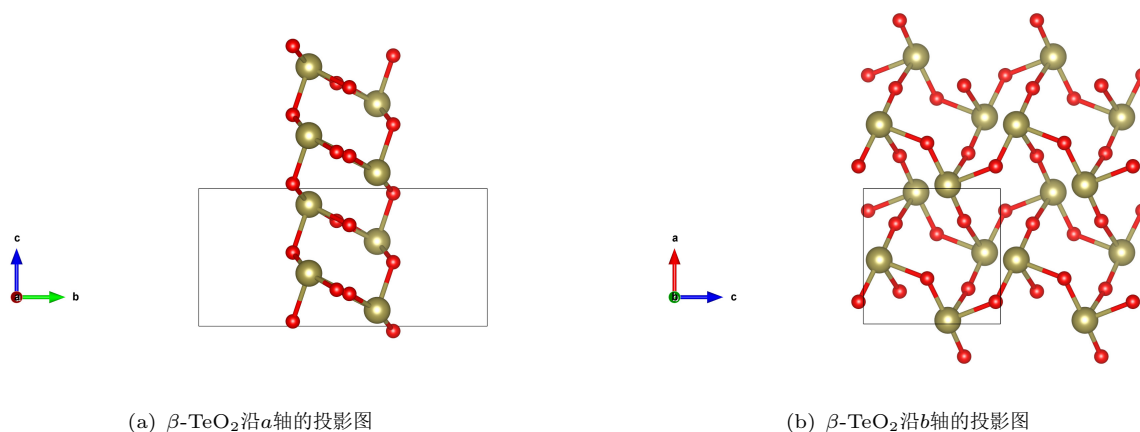


图 2: 固态 SeO_2 的长链结构

Substance TeO_2

二氧化碲,化学式为 TeO_2 .固体具有两种晶型:黄色的黄碲矿 $\beta\text{-TeO}_2$ 和白色的副黄碲矿 $\alpha\text{-TeO}_2$. TeO_2 在 733°C 熔化为红色液体. TeO_2 极易溶于水形成亚碲酸 H_2TeO_3 .

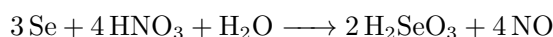
自然界中的 TeO_2 以 $\beta\text{-TeO}_2$ 的形式存在,其中有复杂的二维层状结构,如下图所示.

图 3: β -TeO₂的晶体结构

而 α -TeO₂则在实验室中合成,为似金红石结构.

含氧酸 与对应的氧化物相比,两种元素的+4价含氧酸,亚硒酸H₂SeO₃和亚碲酸H₂TeO₃,则显得有些乏善可陈.两者均为白色的晶型固体,容易脱水成对应的氧化物.

H₂SeO₃最佳的制备方法是SeO₂水溶液缓慢结晶,或者用稀HNO₃氧化Se粉而得到:



而H₂TeO₃则可以由碲的四卤化物水解得到.

H₂SeO₃和H₂TeO₃都是二元中强酸.

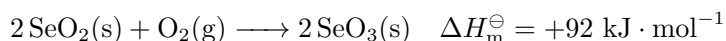
1.2.5 Se, Te的+6价化合物:氧化物和含氧酸

氧化物 SeO₃和TeO₃具有比较明显的区别.

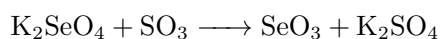
Substance SeO₃

三氧化硒,化学式为SeO₃,是白色吸湿性的固体,在118°C熔融,容易升华,在165°C以上分解.

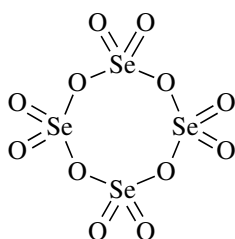
由于次级周期性的缘故,将Se氧化到+6价是困难的.对于S,Se和Te而言,只有SeO₂被氧化为SeO₃吸热:



因此,最好通过K₂SeO₄与SO₃的反应制备SeO₃:



固态的SeO₃以环状四聚体Se₄O₁₂的形式存在,其结构示意如下.

图 4: 环状四聚体Se₄O₁₂的结构

Substance TeO_3

三氧化碲,化学式为 TeO_3 .固体具有两种晶型:橙黄色的 $\alpha\text{-TeO}_3$ 和灰色的 $\beta\text{-TeO}_3$.

与 SeO_3 不同, TeO_3 不与水作用,自身反应性也较差.

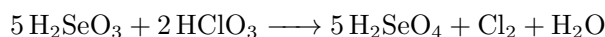
含氧酸 同样地,+6价的Se和Te的含氧酸也具有比较明显的区别.

Substance H_2SeO_4

硒酸,化学式为 H_2SeO_4 .无水 H_2SeO_4 同浓硫酸的物理性质相似,有强烈的吸湿性,在水中的溶解度很大.

H_2SeO_4 在很多方面与 H_2SO_4 相似: H_2SeO_4 的 K_{a1} 很大,而 $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$ 亦与 H_2SO_4 相近;硒酸盐与硫酸盐相似,这二类盐都生成一系列矾类; Se^{VI} 也能生成多聚的酸 $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ 等.但与 H_2SO_4 不同的是, H_2SeO_4 是很强的氧化剂,甚至能溶解Au,Pd等惰性金属.

可以通过各类氧化剂氧化 H_2SeO_3 制备 H_2SeO_4 ,例如:



等等.

Te^{VI} 的含氧酸主要是原碲酸 H_6TeO_6 .

Substance H_6TeO_6

原碲酸,化学式为 H_6TeO_6 ,白色固体,熔点 136°C .

原碲酸的晶体结构是由正八面体的 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 分子构成,在溶液中也是如此.与 H_2SO_4 或 H_2SeO_4 不同, H_6TeO_6 是弱酸,其 $K_{a1} = 2 \times 10^{-8}$.

H_6TeO_6 可以由氧化剂氧化Te或 TeO_2 制备.同时, H_6TeO_6 也是一种中等强度的氧化剂.