

1 硒,碲及其化合物

1.1 硒,碲的单质

1.1.1 单质的结构

α 、 β 和 γ -Se 这三种硒单质均为红色晶体,属于单斜晶系.和正交 α -硫一样,这三种晶型都由 Se_8 分子构成,其结构与 S_8 分子相似.

灰硒 灰硒属于六方晶系,是Se在热力学上最稳定的单质.它的晶体结构比较特殊,是由周期为3的Se螺旋长链组成的.

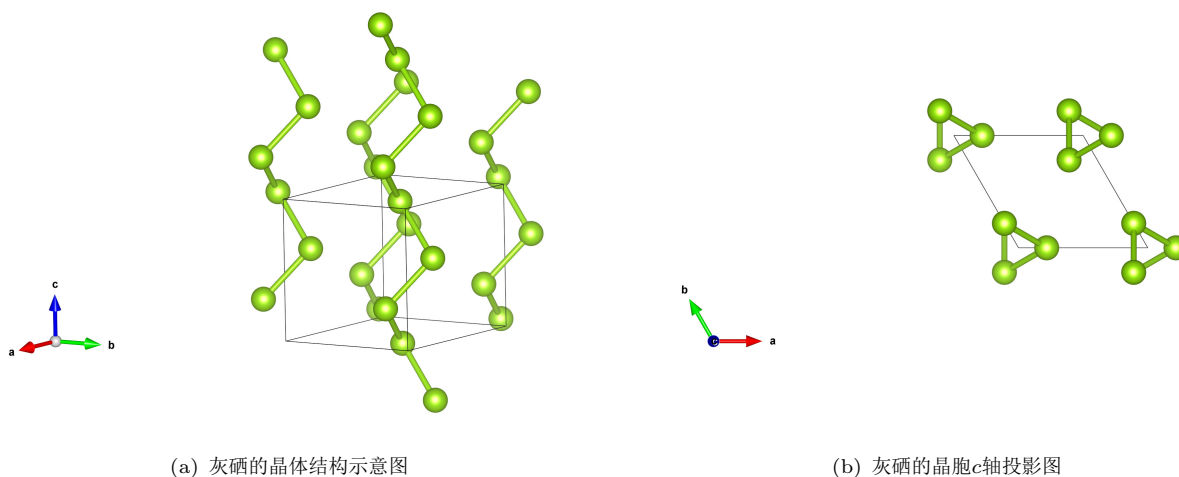


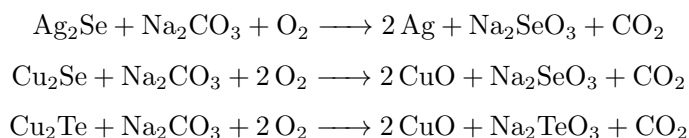
图 1: 灰硒的晶体结构

黑硒 这是常见的市售硒单质的元素形态,是蓝黑色有脆性的玻璃态固体,由熔融的Se迅速冷却得到.黑硒其中有着大小不同的 Se_n 环.

碲单质 碲仅有一种晶型,其结构与灰硒完全一致,也是由Te组成的螺旋长链构成.尽管Te链的尺寸明显大于Se链,但是两者链间的原子距离却几乎相等,这使得Se和Te可以任意地相互替代,形成连续过渡的固体化合物.

1.1.2 单质的生产与用途

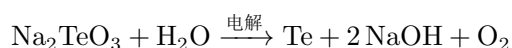
工业生产 电解精炼铜时的阳极泥是Se和Te的主要来源.典型的工序是加入 Na_2CO_3 并鼓入空气进行焙烧,产生对应的钠盐:



为了分离Se和Te,也可以不加 Na_2CO_3 ,让 SeO_2 自行挥发.不过,酸中和碱性亚硒酸盐和亚碲酸盐也可分离Se和Te;Te的水合二氧化物形成沉淀,使酸性较强的 H_2SeO_3 留在溶液中,再用 SO_2 还原:



将 $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 用NaOH溶解后电解就可以得到Te单质:



用途 硒的主要用途是用作玻璃脱色剂,用红色中和 Fe^{2+} 的绿色.此外,硒还用做静电复印中的光导体.

碲的产量比硒小得多,在工业中的应用也有限.

1.2 S, Se, Te的多原子阳离子

1.2.1 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.

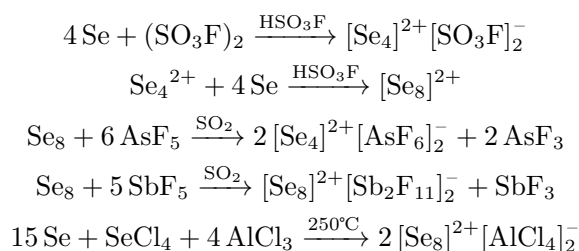
硫在惰性溶剂(如 SO_2)中极易被 SbF_5 或 AsF_5 定量氧化为深蓝色的 S_8^{2+} 离子,例如:



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+} .

1.2.2 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:

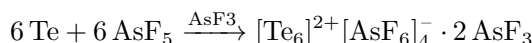


Se_4^{2+} 是黄色的,而 Se_8^{2+} 则是绿色的.后来,通过 SbF_5 与过量Se在 SO_2 中反应,又得到了深红色的 $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$.

1.2.3 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 $[\text{Te}_6][\text{AsF}_6]_4 \cdot 2 \text{AsF}_3$:



Te_6^{4+} 是三棱柱型的阳离子簇.

1.2.4 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.

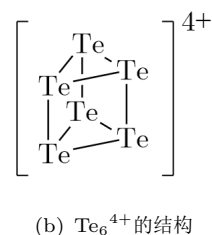
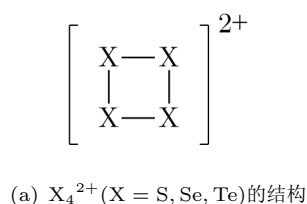


图 2: 部分S, Se, Te的多原子阳离子的结构

1.3 Se, Te的卤化物

1.3.1 Te的低卤化物

Te可以形成异常低价态卤化物.这些物质通常是长链结构,以Te单质本身具有的螺旋结构为基础.控制条件可以使Te与 Cl_2 化合成 Te_3Cl_2 ,这是一种长链分子,主链中每个两个Te原子,在第三个Te上加两个Cl原子而被氧化. Te_2I 具有船式六元Te环组成的带状一维结构. $\beta\text{-TeI}$ 的结构则与 Te_2I 有一定类似之处.



图 3: Te_2I 和 $\beta\text{-TeI}$ 的结构

1.3.2 Se, Te的四卤化物

SeF_4 具有与 SF_4 相似的结构.而 TeF_4 中的Te则通过桥连F原子形成了长链结构.

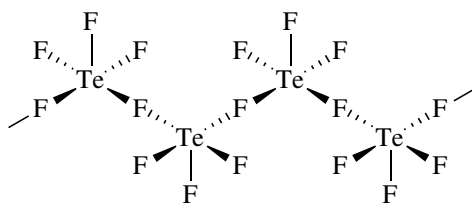


图 4: TeF_4 的长链结构

TeCl_4 的结构则值得探究.在正常情况下, TeCl_4 是由四聚体 $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 构成的,这一四聚体是一个立方体簇合物.它可以逐次失去Te形成 $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$, $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ 和 TeCl_6^{2-} .这些离子的结构都可以看作是由 $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 立方体衍生而来.

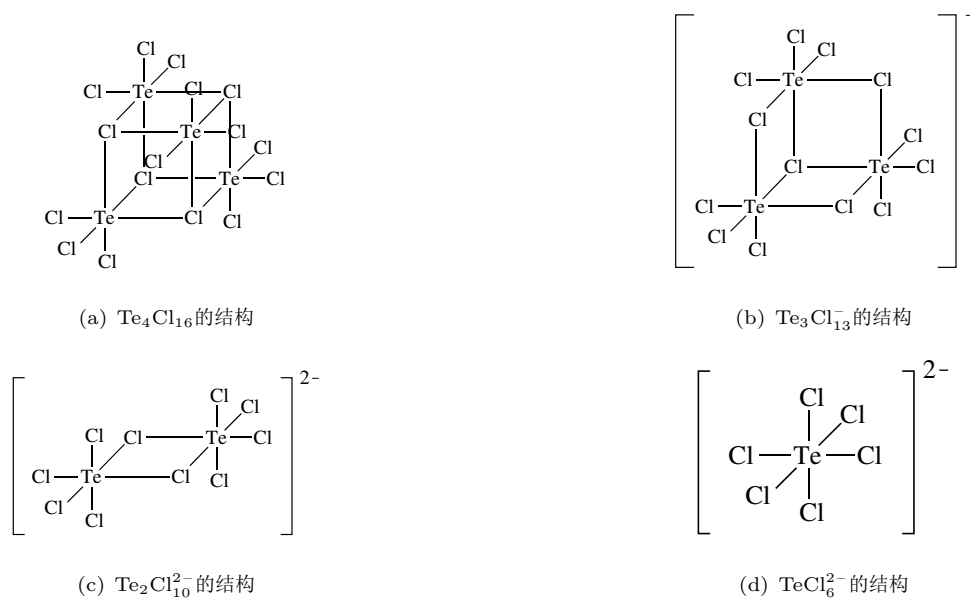


图 5: $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 及其衍生结构

当然,我们有更好的画法表示上面的离子.

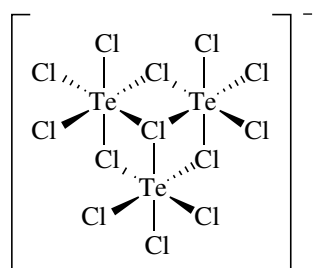
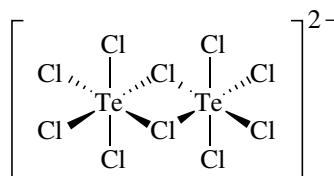
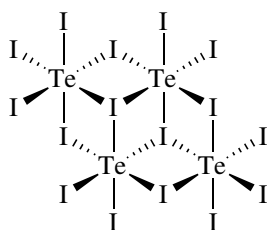
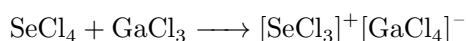
(a) $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ 的结构(b) $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ 的结构

图 6: 更好的绘制方法

而 TeI_4 虽然也形成四聚体,但结构与 TeCl_4 亦有所不同.

图 7: Te_4I_{16} 的结构

在有强Lewis酸存在的情形下,这些卤化物都可以形成对应的阳离子盐,例如:



等等.

1.3.3 Se, Te的六卤化物

已知六卤化物仅有无色气态氟化物 SeF_6 与 TeF_6 ,以及挥发性液体 TeClF_5 与 TeBrF_5 .

1.4 Se, Te的-2价化合物

Substance H_2Se

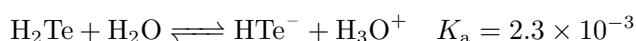
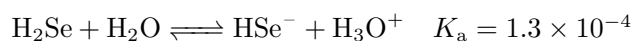
硒化氢,化学式为 H_2Se ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 H_2S 相近.

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.

1.5 Se, Te的+4价化合物:氧化物和含氧酸

1.5.1 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.

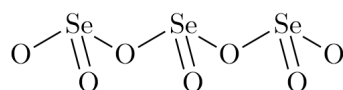
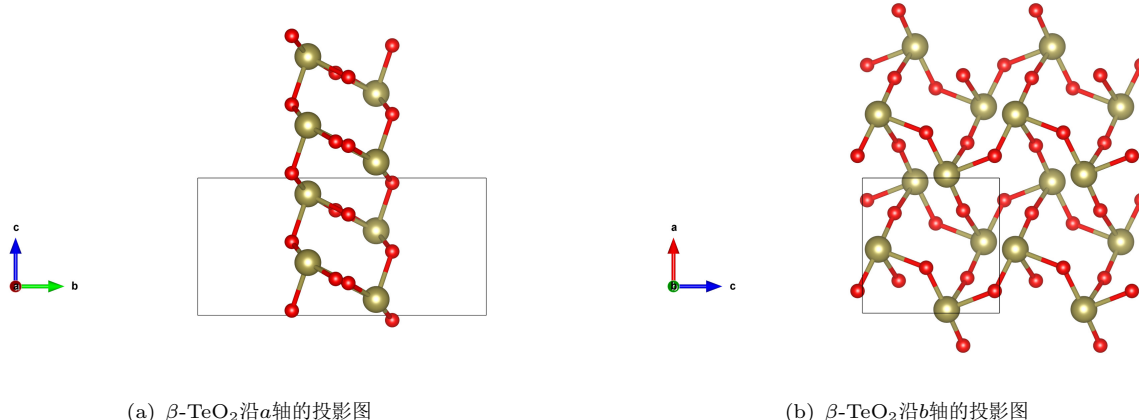


图 8: 固态 SeO_2 的长链结构

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.



(a) $\beta\text{-TeO}_2$ 沿 a 轴的投影图

(b) $\beta\text{-TeO}_2$ 沿 b 轴的投影图

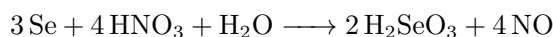
图 9: $\beta\text{-TeO}_2$ 的晶体结构

而 $\alpha\text{-TeO}_2$ 则在实验室中合成,为似金红石结构.

1.5.2 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 H_2SeO_3 和亚碲酸 H_2TeO_3 ,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.

H_2SeO_3 最佳的制备方法是 SeO_2 水溶液缓慢结晶,或者用稀 HNO_3 氧化Se粉而得到:



而 H_2TeO_3 则可以由碲的四卤化物水解得到.

H_2SeO_3 和 H_2TeO_3 都是二元中强酸.

1.6 Se, Te的+6价化合物:氧化物和含氧酸

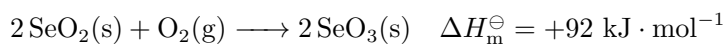
1.6.1 氧化物

SeO_3 和 TeO_3 具有比较明显的区别.

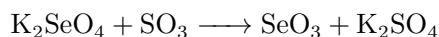
Substance SeO_3

三氧化硒,化学式为 SeO_3 ,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 SeO_2 被氧化为 SeO_3 吸热:



因此,最好通过 K_2SeO_4 与 SO_3 的反应制备 SeO_3 :



固态的 SeO_3 以环状四聚体 Se_4O_{12} 的形式存在,其结构示意图如下.

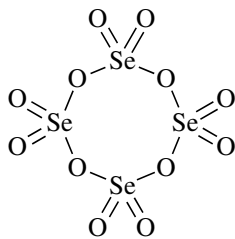


图 10: 环状四聚体 Se_4O_{12} 的结构

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.

1.6.2 含氧酸

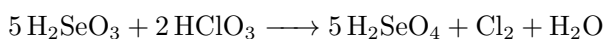
同样地,+6价的Se和Te的含氧酸也具有比较明显的区别.

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 $K_{\text{a}1}$ 很大,而 $K_{\text{a}2} = 1.2 \times 10^{-2}$ 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 **H₆TeO₆**

原碲酸,化学式为H₆TeO₆,白色固体,熔点136°C.

原碲酸的晶体结构是由正八面体的Te(OH)₆分子构成,在溶液中也是如此.与H₂SO₄或H₂SeO₄不同,H₆TeO₆是弱酸,其 $K_{a1} = 2 \times 10^{-8}$.

H₆TeO₆可以由氧化剂氧化Te或TeO₂制备.同时,H₆TeO₆也是一种中等强度的氧化剂.