

## Prvky skupiny VI.A (chalkogeny)

Prvky:

- Nekovy: kyslík, síra, selen
- Polokovy: tellur
- Kovy: polonium

6 valenčních elektronů ( $ns^2np^4$ )

### Kyslík

21 obj. % vzduchu

Složka litosféry + hydrosféry + atmosféry + biosféry (biogenní prvek)

Po fluoru nejvíce elektronegativní prvek- velmi reaktivní

Tři izotopy:  $^{16}\text{O}$  (99,8 %),  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$

2 alotropické modifikace:

- $\text{O}_3$  (ozon)
  - Jedovatý, modrý plyn s charakteristickým zápachem
  - Ve vyšších vrstvách atmosféry vzniká účinkem UV záření na kyslík (ozonová vrstva)- filtruje UV záření
  - Tvoří se také elektrickým výbojem (blesk, ozonizátor)-  $\text{O}_2$  je rozštěpen a sloučí se s dalším  $\text{O}_2$  na  $\text{O}_3$
  - Vysoce reaktivní
  - Silné oxidační činidlo- oxiduje všechny kovy (kromě zlata, platiny, iridia)
  - Směs se vzduchem (>70%) výbušná
  - Použití: sterilizace voda, bělení škrobů a olejů
- $\text{O}_2$  (dikyslík)
  - Bezbarvý plyn
  - S většinou prvků se slučuje za vzniku oxidů (pouze W, Pt, Au nereagují přímo a He, Ne, Ar nemají dosud připravené oxidy)
  - Oxidační číslo kyslíku v oxidech je vždy -II
  - Příprava:
    - Laboratorní
      - Tepelný rozklad solí či oxidů- chlorečnan/dusičnan sodný/draselný, oxid rtuťnatý/stříbrný ( $2\text{KN O}_3 \rightarrow 2\text{KN O}_2 + \text{O}_2$ )
      - Katalytický rozklad (oxidem manganičitým) peroxidu vodíku
      - Elektrolýza zředěné kyseliny sírové
    - Průmyslová
      - Frakční destilace vzduchu
  - Použití: oxidační reakce, spalování materiálů, lékařství, sváření či řezání kovů
- $\text{O}_1$  (atomární kyslík)
  - Extrémně reaktivní- reakce většinou explozivní

## Oxidy

Binární sloučeniny O s elektropozitivnějším prvkem

Dle chemických vlastností:

- Kyselé oxidy- s vodou → kyslíkaté kyseliny, nerozpustné se zásadami tvoří soli
  - o Oxidy nekovů ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ )
  - o Oxidy kovů s oxidačním číslem  $>V$  ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ )
- Amfoterní oxidy- reagují s kyselinami i zásadami → soli
  - o Oxidy kovů s nižšími oxidačními čísly ( $\text{ZnO}$ )
- Bazické oxidy- s vodou → hydroxidy
  - o Oxidy elektropozitivních prvků ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ )
- Neutrální oxidy
  - o ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ )

Dle struktury:

- Iontové oxidy
  - o Oxidový aniont  $\text{O}^{2-}$  + kationt elektropozitivního kovu (alkalické kovy, kovy alkalických zemin, lanthanoidy, aktinoidy, přechodné kovy s nízkými oxidačními čísly)
  - o Tvoří se iontová vazba
  - o  $\text{O}^{2-}$  je velmi silná zásada- bazické oxidy
- Polymerní oxidy
  - o Kyslík + kovy střední a vyšší elektronegativity ( $>1,5$ ) a některé polokovy a nekovy (B, Si, Ge, Se, Te)
  - o Tvoří řetězovitá/trojrozměrná uskupení
  - o Kovalentní vazby
  - o Většinou nereagují s vodou
  - o Kyselé ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ )/amfoterní ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oxidy
- Molekulové oxidy
  - o Kyslík + nekovy (N, C, P, H, Cl, Br, I, S) a kovy s vysokými oxidačními čísly (As, Sb, Mn, Os)
  - o Přesně definované molekuly s kovalentními vazbami
  - o Většina kyselé/některé neutrální ( $\text{CO}$ )
- Podvojně oxidy
  - o Obsahují atomy 2 kovů vázány s kyslíkem v 3D strukturách ( $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ )

## Voda ( $\text{H}_2\text{O}$ )

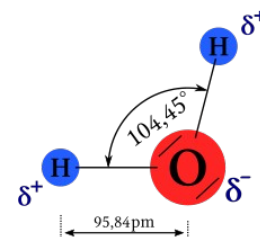
Bezbarvá kapalina, bez zápachu, v silných vrstvách modrá (díky rozptylu světla- viz obloha)

V přírodě se nevyskytuje čistá- v laboratořích destilovaná- avšak ani ta není chemicky čistá

Atomy vodíků v molekule svírají úhel  $105^\circ$

Silně polární vazba- výborné polární rozpouštědlo- např. při rozpouštění iontů se ionty obklopují molekulami vody (hydratují)- voda je vytrhává z vytvořených struktur

Voda tvoří vodíkové můstky (díky tomu vyšší teplota varu apod.)



Při ochlazení vody vzniká pevný led- několik polymorfních modifikací (v závislosti na teplotě a tlaku)- modifikace mají rozdílné vlastnosti (hustotu etc.)

### Hydráty

Problematika hydrátů je složitá:

- Někde chemická individualita vody zaniká- název „hydrát“ se nepoužívá (např. kyseliny a hydroxidy jsou technicky hydráty)
- Za hydráty v užším slova smyslu považujeme látky, ve kterých je individualita vody zachována- jedná se zejména o krystalohydráty a aquakomplexy- liší se vazebnými poměry

### Krystalohydráty

V krystalu soli je vázáno rozpouštědlo (v tomto případě voda) z něhož sůl krystalizovala- takto vázaná voda se označuje jako krystalová- je součástí krystalové struktury ( $5H_2O \cdot CuSO_4$ )

Krystalová voda ovlivňuje fyzikální i chemické (barva, rozpustnost) vlastnosti

Krystalohydráty mohou být stabilní i labilní- příkladem labilního krystalohydrátu je sádrovec ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), který se zahříváním mění na sádro ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ )

### Aquakomplexy

Komplexní sloučeniny obsahují koordinačně kovalentní vazby (donor-akceptorní), na kterých se podílejí volné elektronové páry kyslíku v molekulách vody- např. tetraaquazinečnan sodný  $Na_2[Zn(H_2O)_4]$

### Peroxid vodíku a jeho soli

Vlastnosti:

- Nejedná se o planární molekulu
- Bezbarvá, sirupovitá kapalina
- silnějšími vodíkovými můstky, než ve vodě- výborné polární rozpouštědlo
- Příprava
  - o Reakce peroxidu barnatého (nejhojněji se vyskytující peroxid) s kyselinou sírovou ( $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$ )
  - o Peroxid barnatý vzniká zahříváním oxidu barnatého v proudu kyslíku
- Velmi nestabilní, ještě před dosažením varu se termicky rozkládá
- Za laboratorní teploty se však peroxid vodíku rozkládá velmi pomalu ( $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ )
- Má silné oxidační účinky (jodový aniont oxiduje na molekulární jod, sulfidy na sírany)
- Ve styku se silnějším oxidačním činidlem redukuje- např. reakce manganistanu s peroxidem vodíku v kyselém prostředí, která se využívá k přípravě kyslíku ( $5H_2O_2 + 2MnO_4^{2-} + 6H_3O^{+} \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 14H_2O$ )
- Má charakter slabé kyseliny- může odevzdat i oba protony/vodíky

- Se silnými hydroxidy 2 řady solí:
  - o Hydrogenperoxydy ( $X^IHO_2$ )
  - o Peroxydy ( $X^I_2O_2$ )- s alkalickými kovy a kovy alkalických zemí- lze je také připravit spalováním alkalického kovu v kyslíku (mimo Li)- jedná se o iontové sloučeniny
- Peroxidový anion  $O_2^{2-}$  je extrémně silnou bází

### Hyperoxydy

Kyslík + alkalické kovy (mimo Li)- tvoří také hyperoxydy ( $X^I O_2$ )- obsahují hyperoxidový anion  $O_2^-$  (silná báze)

Hyperoxid draselný, rubidný a cesný dokonce vznikají přímo slučováním prvku s kyslíkem

Hyperoxid + voda = hydroxid + peroxid vodíku + kyslík

### Síra

2. prvek 16./VI.A skupiny

Výskyt:

- Volná
  - o V blízkosti sopek a v sopečných plynech
- Vázaná
  - o Sulfidy: pyrit ( $FeS_2$ ), rumělka ( $HgS$ ), galenit ( $PbS$ ), chalkopyrit ( $CuFeS_2$ )
  - o Sírany: Glauberova sůl ( $10H_2O \cdot Na_2SO_4$ ), sádrovec ( $2H_2O \cdot CaSO_4$ ), baryt ( $BaSO_4$ )
  - o Bílkoviny

Vlastnosti:

- Žluté zbarvení
- Těží se tzv. Frashovou metodou- síra je roztavena v podzemních ložiscích přehřátou vodní párou a vyháněna na povrch stlačeným horkým vzduchem (99,6% čistota)
- Alotropické modifikace:
  - o Pravidelné- obě molekuly  $S_8$ - rozdíl v uspořádání krystalové struktury
    - Jednoklonná
    - Kosočtverečná
  - o Amorfni
    - Plastická síra- vzniká prudkým ochlazením roztavené síry ( $119^\circ C$ )- nestabilní přechází na kosočtverečnou síru
    - Sírný květ- ochlazení sírných par
  - o „Teplotní“
    - Pokud je síra ohřáta nad  $160^\circ C$  zhnědne a zvýší svou viskozitu- dojde k otevření cyklických molekul  $S_8$  a vytvoření polymerů dlouhých až 200 000 atomů
    - Dalším zvyšováním teploty dochází ke zkracování polymerů (snížení viskozity)
    - Nad bod varu ( $444,6^\circ C$ ) vznikají sírné páry (2-8 atomové molekuly)
    - Nad  $900^\circ C$  pouze molekuly  $S_2$
- Nižší elektronegativita (2,6) než kyslík

- Oxidační čísla -II až +VI
- S většinou prvků se slučuje přímo (velké množství anorganických i organických sloučenin)

### Sloučeniny síry a kyslíku

- Oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>)
  - Bezbarvý, štiplavý plyn
  - Příprava:
    - Laboratorně
      - Reakce siřičitanu sodného a kyseliny sírové
    - Průmyslově
      - Spalování síry- přímá reakce síry s dikyslíkem
      - Pražení pyritu (FeS<sub>2</sub>)
  - Výrazné redukční činidlo (např. je schopen redukovat Mn<sup>VII</sup> na Mn<sup>II</sup>)
  - Za přítomnosti katalyzátoru reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu sírového ( $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{kat.}} 2SO_3$ )
  - Využití: výroba kyseliny sírové a celulózy
  - Rizika: při spalování nekvalitního hnědého uhlí se dostává do ovzduší → způsobuje kyselé deště, ničí jehličnany a rostliny, způsobuje záněty průdušek apod.
- Kyselina siřičitá (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)
  - Příprava: reakce SO<sub>2</sub> s vodou
  - Slabá kyselina- malé množství molekul H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> většina SO<sub>2</sub> ve formě hydrátu
  - 2 řady solí- s:
    - Hydrogensiřičitany- anion HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>
      - Hydrogensiřičitan vápenatý Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- používá se k získávání celulózy ze dřeva
    - Siřičitany- anion SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
      - Siřičitan sodný Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>- výroba papíru a textilií, vývojka fotografií, konzervant masa a ovoce, pohlcovač kyslíku (scavenger)
- Oxid sírový (SO<sub>3</sub>)
  - V plynném stavu tvořen molekulami tvaru rovnostranného trojúhelníku s atomem síry ve středu
  - Alotropické modifikace (0°C; 1atm):
    - γ-SO<sub>3</sub> pevná látka (připomíná led)- cyklické molekuly (SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
    - α-SO<sub>3</sub>/ β-SO<sub>3</sub> pevné polymerní látky
  - Příprava:
    - Průmyslově- katalytickou (oxidem vanadičtým- „přenašeč“ kyslíku) oxidací SO<sub>2</sub>
    - Laboratorně- destilací z olea (viz níže)
  - Silně hygroskopický- odjímá vodu organickým látkám- ty uhelnatí
  - S oxidy některých kovů reaguje za vzniku síranů (tím jej lze také odstranit z kouřových plynů)
- Kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
  - Bezbarvá, olejovitá kapalina
  - Silná kyselina
  - Příprava:

- Průmyslově- reakce  $\text{SO}_3$  s již koncentrovanou kyselinou sírovou (s vodou je reakce příliš prudká)  $\rightarrow$  oleum (25-65% roztok  $\text{SO}_3$  v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )- část  $\text{SO}_3$  se mění na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a část je rozpuštěna jako hydrát  $\rightarrow$  ředění na požadovanou koncentraci
  - Ředění kyseliny sírové je silně exotermická reakce (vždy kyselina do vody)
  - Silně hygroskopická- uhelnatí organické látky
  - Silné oxidační činidlo (koncentrovaná oxiduje i některé ušlechtilé kovy- např. Cu)
  - 2 řady solí:
    - Hydrogensířany- anion  $\text{HSO}_4^-$ - Pevné pouze u alkalických kovů
    - Sířany- anion  $\text{SO}_4^{2-}$ 
      - Kyselina sírová + kovy, oxidy/uhličitany kovů, hydroxidy; oxidace sulfidů/siřičitanů
  - Využití- základní surovina chemického průmyslu- barvy, léky, výbušniny
- Kyselina thiosírová ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
  - Příprava:  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  za teploty  $-78^\circ\text{C}$
  - Velmi nestálá
  - Soli- thiosířany- anion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - atomy síry nejsou ekvivalentní
    - Působením silnějších oxidačních činidel ( $\text{Cl}_2$ ) se thiosířany oxidují na sířany
    - Jodometrie- slabší oxidační činidla reagují s thiosířany  $\rightarrow$  tetrathionany- to je základem jodometrie ( $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ )
    - Thiosířan sodný ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )- ustalovač používaný ve fotografii

### Sloučeniny síry a vodíku

- Sulfan ( $\text{H}_2\text{S}$ )
  - Bezbarvý, velmi jedovatý, páchnoucí (zkažená vejce) plyn
  - Rozpustný ve vodě  $\rightarrow$  kyselina sirovodíková
  - Příprava: sulfid železnatý + kyselina chlorovodíková ( $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_2$ )
  - Výhradně/silné redukční činidlo
  - 2 řady solí:
    - Hydrogensulfidy- anion  $\text{HS}^-$
    - Sulfidy- anion  $\text{S}^{2-}$
- Polysulfany ( $\text{H}_2\text{S}_n$ )- obsahují nerozvětvené řetězce síry
  - Izolovány pouze  $\text{H}_2\text{S}_{2-8}$
  - Soli- polysulfidy:
    - Disulfid železnatý ( $\text{FeS}_2$ )- pyrit- jeho pražením vzniká  $\text{SO}_2$ - základní surovina pro výrobu  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### Sloučeniny síry a halogenu

- Obrovské množství sloučenin
- Halogeny se slučují se sírou přímou syntézou z prvků
- Reaktivní sloučeniny rozkládají se ve vodě
  - Fluorid sírový ( $\text{SF}_6$ )- výjimka- stálý, chemicky inertní- vodou se nerozkládá

## Selen, tellur, polonium

Výskyt:

- Selen a tellur
  - Pouze ve sloučeninách (selenidy, telluridy)
  - Doprovází síru v jejich rudách- v nepatrném množství
- Polonium
  - Vzniká rozpadem nuklidu různých nuklidů bismutu- vyskytuje se v uranových rudách (zvl. ve smolinci/uraninitu)
  - Vzniká při všech 3 rozpadových řadách (neptuniové, thoriové, uran-radiové)
  - Avšak výskyt je nepatrný- výroba odstřelováním  $^{209}\text{Bi}$  neutrony

Vlastnosti:

- Selen a tellur polokovy; polonium kov
- Tendence tvořit kationty roste od Se k Po

## Sloučeniny selenu, telluru, polonia

Většinou se slučují přímo z prvků, avšak méně ochotně než kyslík a síra

Nejstálejší sloučeniny: selenidy, telluridy, polonidy, sloučeniny s elektronegativními prvky (s kyslíkem, fluorem, chlorem)

- S vodíkem
  - Selan ( $\text{H}_2\text{Se}$ ) a tellan- nestálé, při rozpouštění ve vodě vzniká kyselina selenovodíková a tellurovodíková- relativně silné kyseliny, ale snadno oxidují a jsou nestálé- soli hydrogenselenidy, selenidy, hydrogentelluridy, telluridy
  - Polan ( $\text{H}_2\text{Po}$ )- vysoce nestabilní- vlastnosti neznámé
- S halogeny- halogenidů selenu a telluru je mnoho- stářejší než halogenidy síry
- S kyslíkem- mnoho typů oxidů a několik kyselin ( $\text{SeO}$ ,  $\text{TeO}$ ,  $\text{PoO}$ ,  $\text{Se/Te/PoO}_2$ ,  $\text{Se/TeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ )