

p⁴ prvky

- 1) Charakteristika na základě postavení v PSP.
- 2) Fyzikální a chemické vlastnosti.
- 3) Sloučeniny kyslíku.
- 4) Sloučeniny síry.

chalkogeny **VI. skupina** **16. skupina** **((O), S, Se, Te, Po „O Slečno Sejměte Tež Podprsenku“)**

- rudotvorné chalkogeny: S, Se, Te
- ve valenčních orbitalech elektronů – ns² np⁴ (n je hlavní kvantové číslo, číslo, ve které prvek se prvek nachází)
- v základním stavu 2 vazné prvky
- v excitovaných stavech 4 a 6 vazné (S, Se)
- oxidační čísla: -II, II, IV, VI
- všechny chalkogeny mimo kyslíku jsou za běžných podmínek pevné látky, Po - radioaktivní
- s rostoucím Z klesá **elektronegativita**, roste **kovový** charakter (S-nekov, Se, Te-polokovy, Po-kov)

KYSLÍK

el. konfigurace: O: [He] 2s² 2p⁴

strukturní elektronový vzorec:

nejčastější ox. číslo -II, lze -I popř. -I/II

nabývá **stabilní elektronové** konfigurace 2s² 2p⁶

- a) vznik dvou jednoduchých kovalentních (i polárních) vazeb nebo vazby dvojně = sdílení 2 valenčních elektronů..... H₂O
- b) tvorba **oxidového aniontu** - přijme 2 elektrony od slabě elektronegativního partnera... oxidy
- c) 1 val. e. sdílí s vazebným partnerem; 2. elektron od slabě elektronegativního partnera přijímá... NaOH

výskyt

- 21% vzduchu
- nejrozšířenější prvek zemské kůry
- biogenní
- v organických sloučeninách

- 1) alkoholy, obsahující skupinu -OH
- 2) fenoly, které skupinu -OH mají připojenu k aromatickému jádru
- 3) ethery, obsahující skupinu -O-
- 4) peroxidy, obsahující skupinu -O-O-
- 5) aldehydy, obsahující skupinu -C=O
- 6) ketony, obsahující skupinu -CO-
- 7) karboxylové kyseliny, obsahující skupinu -COOH
- 8) estery, obsahující skupinu R-C-OOR
- 9) heterocyklická sloučenina **furan** (sacharidy furanózy) →



- tvoří dvouatomové (biatomické) molekuly O₂ či tříatomový O₃
- vyskytuje se ve formě 3 izotopů: ¹⁶O (99,76%) ¹⁷O ¹⁸O
- vznik při fotosyntéze

fyzikální vlastnosti

- plyn bez barvy chutě a zápachu
- ve vodě se částečně rozpouští (xH) rozpouští
- těžší než vzduch (velmi těsně)
- ve vysoké vrstvě má modrou barvu

- atomární je velmi nestálý
- silné oxidační a bělicí účinky
- ničí choroboplodné zárodky

zkapalnění

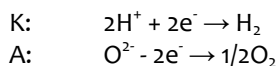
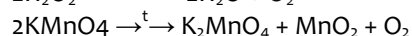
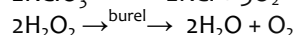
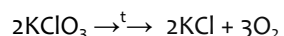
- při velmi nízké teplotě a tlaku
- tvoří modrou kapalinu

výroba

- frakční destilací zkapalněného vzduchu (stejně jako N₂ a vzácné plyny)

příprava

- termický rozklad chlorečnanu draselného
- katalytický (MnO₂, krev) rozklad peroxidu vodíku
- termický rozklad manganistanu draselného
- elektrolýza vody:



důkaz

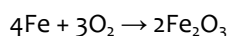
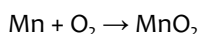
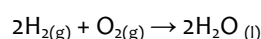
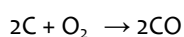
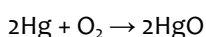
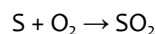
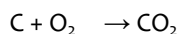
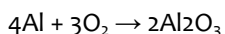
- vzplanutí doutnající špejle

využití

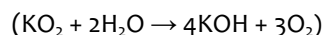
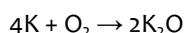
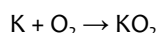
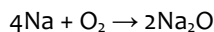
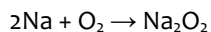
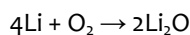
- v ocelových lahvích s modrým pruhem
- sváření a řezání kovů
- dýchací přístroje
- kapalný jako součást raketového paliva
- sterilizace lék. nástrojů
- bělení celulózy

chemické vlastnosti

- jeden z nejreaktivnějších prvků PSP
- atomární kyslík = kyslík ve stavu zrodu (je reaktivnější než molekulový) často poskytuje explozivní reakce
- druhý nejelektronegativnější prvek (po fluoru)
- silné oxidační činidlo
- směs vodíku a kyslíku je výbušná
- přímo slučuje s většinou prvků (za běžných podmínek) za vzniku oxidů - silně exotermní (uvolnění tepla a světla = hoření)



- při teplotě do 400°C velmi pomalá reakce
- při zahřátí na 600 °C nebo po iniciaci jiskrou lavinovitý průběh spojený s explozí
- s s prvky tvoří oxidy, peroxidy a superoxid:



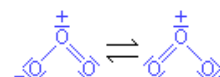
hoření

- exotermická reakce látek s kyslíkem provázená vývojem světla a tepla (+ zápalná teplota)

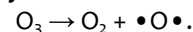
sloučeniny

ozón O_3

- $\text{O}\uparrow + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
- pohlcuje UV záření
- nestabilní, vzniká vlivem elektrického výboje (blesk) nebo **UV** záření
- reaktivnější než kyslík
- silné **oxidační** a bělicí **účinky**
- $-112\text{ }^\circ\text{C}$ kondenzuje na kapalný tmavě modrý ozon a při $-193\text{ }^\circ\text{C}$ se tvoří červenofialový pevný ozon
- lépe rozpustný v H_2O než O_2
- ozonová vrstva (25 – 30 km nad zemským povrchem, filtr před UV zářením; ničena freony)



- **freony** (např. dichlordifluormethan CCl_2F_2) uvolňují v ozonové vrstvě **chlor**, který zamezuje vzniku ozónu
- molekula ozónu O_3 se **rozpadá** na molekulu kyslíku O_2 a **biradikál kyslíku**:



- velmi reaktivní, silné oxidační účinky (rozkládá se na atomární kyslík)
- směs ozon (více než 70%) + vzduch je výbušná
- **ozonidy** - binární sloučeniny ozonu O_3 ; ozonid lithný LiO_3 , ozonid sodný NaO_3 ; příprava: $\text{Li} + \text{O}_3 \rightarrow \text{LiO}_3$

oxidy

- podvojný (binární) sloučeniny prvku s kyslíkem kde má kyslík oxidační číslo – II
- oxidový anion O^{2-}
- sloučeniny kyslíku v kladném oxidačním stavu patří fluoridy kyslíku O_2F_2 , OF_2 a sloučeniny AgOF_3 a O_2PtF_6

dělení dle struktury a chem. vazby

a) iontové

- iontová vazba
- vysoké teploty tání
- oxidy s s^1 a s^2 prvky (CaO , Li_2O)

b) kovalentní

- kovalentní vazba

▪ molekulové

1. kovy s vysokými ox. č. (Mn_2O_7 , OsO_4)
2. nekovy s vysokou elektronegativitou (CO , CO_2 , SO_2)

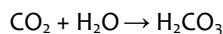
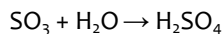
▪ s atomovou strukturou

1. některé nekovy (P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3)
2. d-prvky (TiO_2)
3. polymerní struktura (SiO_2 ; oxidy polokovů)

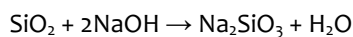
dělení dle chemického chování

a) kyselinotvorné

- 2. prvek má elektronegativitu větší než 2
- oxidy nekovů (CO₂, NO₂) a oxidy kovů s oxidačním číslem větším než V (CrO₃, WO₃)
- většinou tvoří s vodou **kyseliny**



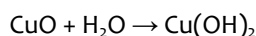
- stejně jako kyseliny **reagují** ochotně s **hydroxidy** (zásadami) (nerozpustné ve vodě) → soli



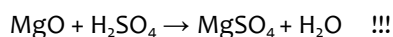
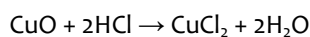
SiO₂ není rozp. ve vodě, ale při reakci se Z se chová jako K

b) zásadotvorné

- 2. prvek má elektronegativitu menší nebo rovna 1 – **iontové** oxidy
- oxidy kovů s ox. č. menším než IV
- oxidy elektropozitivních prvků (Na₂O, CaO, MgO)
- většinou reagují s vodou za vzniku hydroxidů (zásady)



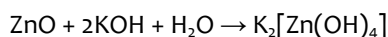
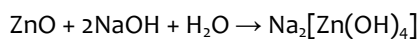
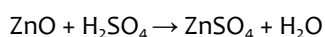
- stejně jako hydroxidy reagují ochotně s kyselinami (pokud je oxid kovu nerozpustný ve vodě) → soli



MgO není rozp. ve vodě, ale při reakci s K se chová jako Z

c) amfoterní = obojaké oxidy

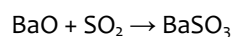
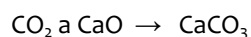
- atomové oxidy; 2. prvek má elektronegativitu větší než 1 a menší než 2
- ZnO, Al₂O₃
- nereagují s vodou
- reagují s **kyselinami** a většinou i se **zásadami** za vzniku **soli**



d) netečné oxidy

- CO, N₂O
- nereagují s vodou, kyselinami ani hydroxidy

!!!reakce **kyselinotvorného** oxidu s oxidem **zásadotvorným**:

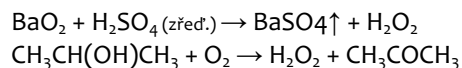


suboxydy

- sloučeniny, ve kterých má elektropozitivnější prvek oxidační číslo menší než I
- typickým příkladem je suboxid uhlíku C_3O_2

peroxid vodíku

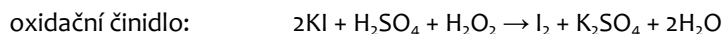
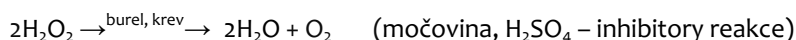
příprava:



- bezbarvá, olejovitá kapalina, rozpustná v H_2O
- molekula není planární (H v různých rovinách)
- polární rozpouštědlo
- vodíkové můstky se uplatňují více než u H_2O
- silné oxidační účinky

**slabá dvojsytná kyselina**

- se silnými hydroxidy poskytuje 2 řady **solí** – **peroxydy** alkalických kovů a alkalických zemin (např. BaO_2 peroxid barnatý) a **hydrogenperoxydy** alkalických kovů (např. $NaHO_2$ hydrogenperoxid sodný)
- termicky málo stabilní (rozkládá se před dosažením bodu varu $-152,1^\circ C$)
- za laboratorní teploty se rozkládá velmi pomalu



využití:

- 3% roztok se používá jako dezinfekce
- 30% roztok se využívá v laboratoři, leptá

SÍRA

- ox. čísla: -II, 0, II, IV, VI

získává stabilní elektronovou konfiguraci těmito způsoby:

- přijímá 2 elektrony a vytváří sulfidový anion: $S^0 + 2e^- \rightarrow S^{2-}$
- excitované stavy: I. $S^*:[Ne] 3s^2 3p^3 3d^1$ II. $S^{**}:[Ne] 3s^1 3p^3 3d^2$

výskyt

- výskyt v blízkosti sopek, sopečných plynech (SO_2 , H_2S), v dolech např. Polsko, Sicílie
- vázaná v **kovových rudách**:

PbS	galenit
ZnS	sfalerit
FeS ₂	pyrit
CuFeS ₂	chalkopyrit
Ag ₂ S	argentit

- vázaná v **síranech**:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sádrovec
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Glauberova sůl
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sádrovec
BaSO_4	baryt (těživec)

- v **oxidech**
- v bílkovinách (složeny z aminokyselin) (disulfidické můstky, biogenní prvek)

fyzikální vlastnosti

- za normální teploty tvoří 8mi atomové molekuly cyklooktasíry S_8
- nerozpustná v H_2O
- dobře rozpustná v nepolárních rozpouštědlech např. v sirouhlíku CS_2

chování S při zahřívání

- bod tání S 119°C
- zahřátí S na 119°C → **žlutá** kapalina
- další zahřátí S nad 160°C → **hnědne** a zvyšuje svoji **viskozitu** (protože se otvírají cyklické molekuly S_8 a následně se spojují do dlouhých řetězců S_n (vzniká polymerní síra))
- další zvýšení teploty → pokles viskozity (zkracují se vytvořené řetězce)
- **alotropie** – síra se vyskytuje v závislosti na vnějších podmínkách v několika různých krystalových strukturách = alotropických modifikacích za běžné teploty – síra **kosočtverečná** (soustava krystalografická)
- při 95°C přechází na síru **jednoklonnou**
- **amorfní** formy síry
 - plastická síra – vzniká nalitím roztavené kapalné síry (na víc než 230°C) do vody
 - bod varu S $444,6^\circ\text{C}$ - v parách síry je rovnováha mezi molekulami S_8 , S_6 a S_2 (páry jsou žluté)
 - sírný květ – vzniká rychlým ochlazením par vroucí síry

využití

- S je základní **surovinou** pro výrobu důležitých produktů chemického průmyslu – H_2SO_4 , CS_2 , siřičitanů, sulfidů
- vulkanizace kaučuku, gumárenský průmysl
- výroba střelného prachu, zápalek
- desinfekční prostředek „síření sudů“
- sírné masti – v kožním lékařství (zákožka svrabová)

využití v analytické chemii:

sulfidy S^{2-} (odvozené od k. sulfanové)

- $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS}$ – hnědočerná sraženina
- $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}$ – bílá sraženina
- $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS}$ – žlutá sraženina
- $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS}$ – růžová sraženina
- $\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ – černá sraženina

hydrogensulfidy HS^- jsou rozpustné ve vodě

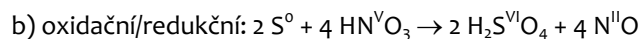
těžba - Frashova metoda

- sonda do ložiska

- vhanění přehřáté vodní páry do podzemního ložiska → roztavení S
- vytlačení zkapalněné S na povrch (stlačeným horkým vzduchem)
- vysoká čistota získané S (99,6%)

chemické vlastnosti

- středně reaktivní látka - **reaguje** - slučuje se - přímo (zejména za vyšší teploty) s většinou prvků
- má **oxidační** i **redukční** vlastnosti (dle oxidačního stupně)



sloučeniny

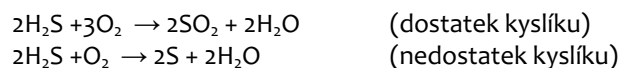
H₂S



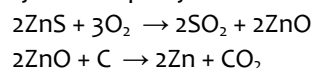
- sulfan (kovalentní hydrid)
- bezbarvý plyn, zápach po zkažených vejcích, vysoce toxický
- výskyt: sopečné plyny, min. vody, rozklad bílkovin
- dobře rozpustný v H₂O ⇒ roztok má kyselou reakci (kyselina sirovodíková resp. sulfanová)
- oxiduje se za vzniku SO₃ a H₂O (při dostatku vzduchu)
- výhradně **redukční** účinky



- hoření:



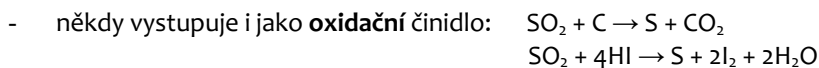
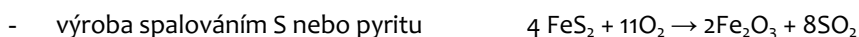
- pražení sulfidů - využívá se při výrobě **kovů**:



- tvoří dvě řady soli: **hydrogensulfidy** (HS⁻) a **sulfidy** (S²⁻)

SO₂

- bezbarvý, toxický, štiplavě zapáchající plyn dráždící dýchací ústrojí a leptající sliznice (až křeč hlasivek či zástava dechu ⇒ smrt)
- je součástí kyselých dešťů - dobrá rozpustnost v H₂O... vznik H₂SO₃, podporuje korozi, ...
- vzniká při spalování nekvalitního hnědého uhlí, spalováním S na vzduchu: $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$



- oxidace za přítomnosti katalyzátoru: $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} 2 \text{SO}_3$
- použití: při výrobě H₂SO₄, celulózy, dezinfekční činidlo, konzervační činidlo v potravinářském průmyslu

H₂SO₃

- slabá (středně silná), nestálá, dvojsytná kyselina **redukčních** účinků
- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ roztok s mírně kyselou reakcí (obsahuje v nepatrném množství molekuly H_2SO_3)
- tvoří dvě řady soli – **hydrogensířičitany** (HSO_3^-) a **sířičitany** (SO_3^{2-})

SO_3

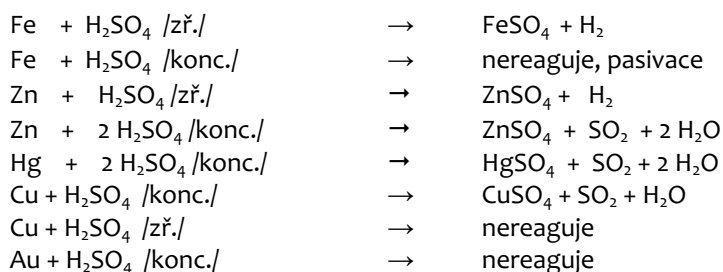
- monomer je plynný
- vzniká oxidací SO_2
- **oxidační** činidlo
- silně **hygrokopický** plyn (odnímá vodu)
- má silně **dráždivé** účinky (toxikologicky se téměř kryje s účinky H_2SO_4)
- výroba: katalytickou oxidací SO_2 $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} 2 \text{SO}_3$
- příprava: vydestilováním z **olea**
- reakce s vodou (prudký průběh): $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

H_2SO_4

- kyselina sírová
- **silná, dvojsytná** kyselina (dříve též **vitriol**)
- bezbarvá olejovitá kapalina 2x těžší než voda
- vysoká afinita k vodě – libovolně se s ní mísí (exotermický děj) (ředění: kyselina do vody)
- silné **oxidační** účinky (především koncentrovaná)
- dehydratační činidlo $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} 12\text{C} + 11 \text{H}_2\text{O}$ (zuhlňatění org. látek)
součást nitrační směsi (s HNO_3) – nitrace org. sloučenin
- v prodeji 96-98%

reakce:

- koncentrovaná reaguje se **všemi kovy kromě Pb** (na povrchu vzniká nerozpustný PbSO_4), **Pt** a **Au**

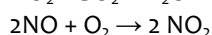
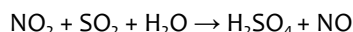


Elektrochemická řada napětí kovů:

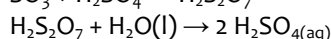
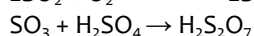
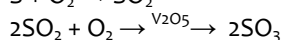
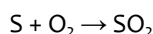
Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb HCu Ag Hg Pt Au

výroba:

- **nitrozní metoda** – téměř se nepoužívá

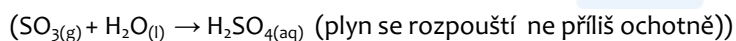


- **kontaktní metoda**



kyselina disírová

SO_3 se rozpouští v koncentrované $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow$ **oleum** (25-65% roztok SO_3 v H_2SO_4)
z olea se H_2SO_4 o požadované koncentraci získá ředěním



- tvoří dvě řady soli: **hydrogensířany** (HSO_4^-) a **sířany** (SO_4^{2-})
- použití:
 - výroba barviv, léčiv, výbušnin, hnojiv (superfosfát, síran amonný), při rafinaci ropy, výroba papíru a nátěrových barev, výroba mýdel, výroba umělých vláken, plnění akumulátorů

BaSO_4 a PbSO_4 :	nerozpustné ve vodě
BaSO_4 :	kontrastní látka (TS) i když jsou Ba^{2+} toxické
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	modrá skalice
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	zelená skalice
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	bílá skalice
$\text{KCr}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	dodekahydrát síranu draselno-hlinitého (kamenec – podvojný síran)

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

- kyselina thiosírová
- nejvýznamnější sůl je thiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

SELEN

- polokov
- obvykle ve směsi s elementární **sírou**

fyzikální vlastnosti

- **toxický** pro organismus - usazuje se v ledvinách, slezině a játrech
- polovodič
- **užití:** odbarvování skla, barvení skla na růžovou, farmaceutický průmysl

TELLUR

- vzácný
- polokovový, stříbřitě lesklý, křehký kov
- netvoří sloučeniny
- **použití:** přísada do slitin, k barvení skla a keramiky, při výrobě polovodičů
- významné sloučeniny: oxid telluričitý, oxid tellurový

POLONIUM

- objeveno roku 1898 Marií Sklodowskou-Curie
- nestabilní radioaktivní prvek
- nejtěžší z chalkogenů
- v přírodě se téměř nevyskytuje (radioaktivní rozpad) a když, tak v blízkosti uranových rud
- usazuje v ledvinách, slezině a játrech a již v nepatrných koncentracích způsobují bolesti hlavy, nevolnosti, zvracení a podráždění sliznic
- vlastnosti: zásadotvorný kov
- sloučeniny: toxické
- použití: lehký světelný zdroj