

**Prvky VI. hlavní
skupiny (O, S, Se,
Te, Po)**

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	<i>ns</i>										<i>np</i>								He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	<i>(n-1)d</i>										Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Ha															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Vlastnosti prvků VI. hlavní skupiny

konfigurace ns^2np^4

Kyslík se výrazně

vlastnostmi odlišuje,

O, S a Se nekovy,

Te (a Po) kovy,

typická mocenství

-II, +IV a +VI

	X	t.t. (°C)
O	3,50	-219
S	2,44	115
Se	2,48	221
Te	2,01	450
Po	1,76	

Kyslík

- **1773 - 1774 Scheele, Priestley, objev kyslíku**
- **1775 Lavoisier poznal, že kyslík je prvek, pád flogistonové teorie**
- **1877 kyslík poprvé zkapalněn**

Výskyt

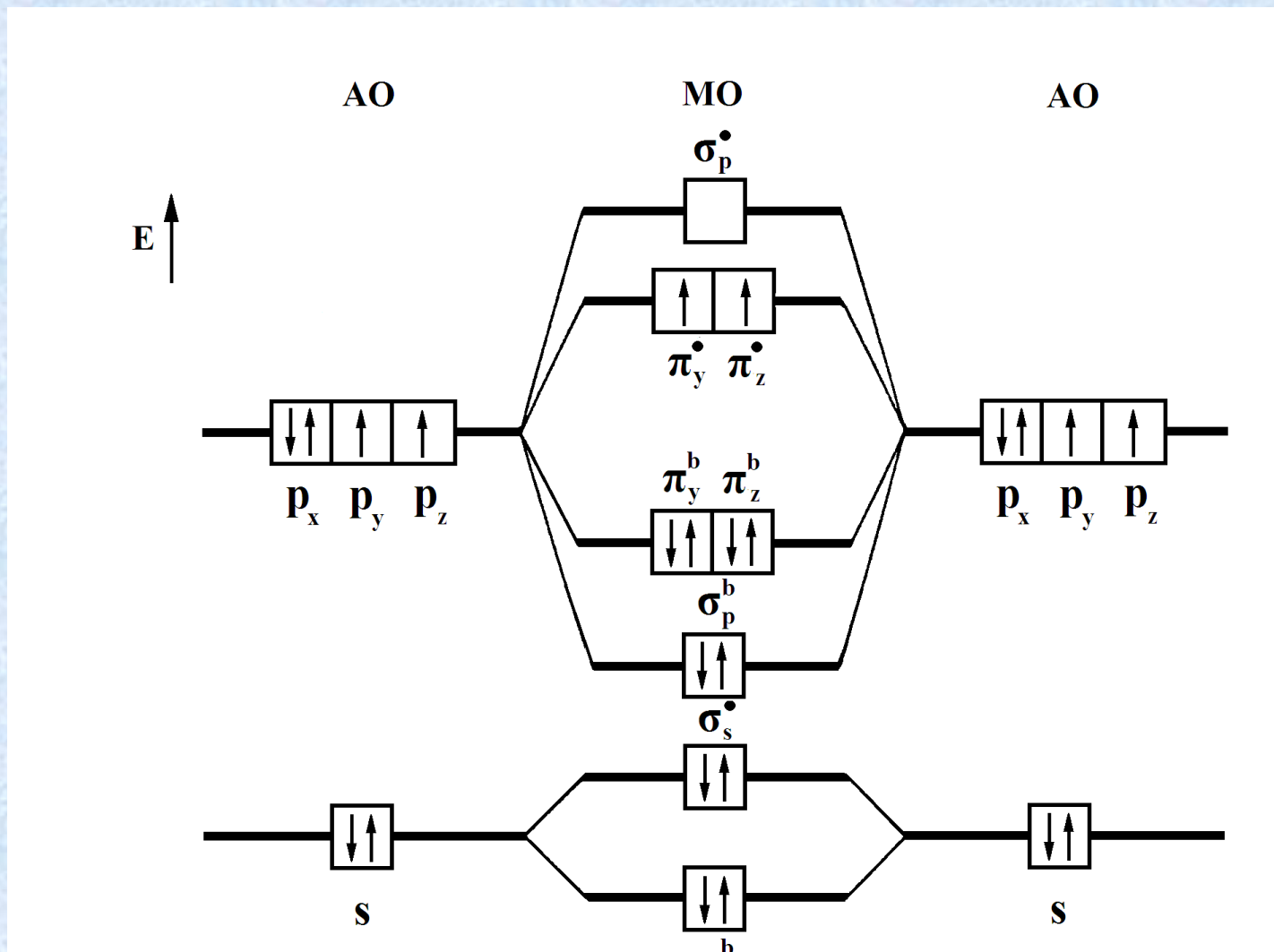
- Nejhojnější prvek zemské kůry
(49,5 hmotn. %)
- Volný a minerály (oxidy, křemičitany, hlinitokřemičitany, fosforečnany atd.)
- Živé organizmy - **biogenní prvek**
- Nejvíce zastoupený izotop ^{16}O (stopy ^{17}O a ^{18}O)

Plynný kyslík

Řád vazby 2, ale dva nepárové elektrony
v protivazebných molekulových π
orbitalech

molekula je paramagnetická

MO diagram molekuly kyslíku



Doplnění

1. Tuto vlastnost klasická Bohrova teorie atomu nebyla schopna vysvětlit.

Oxidační stavy

kyslík je po fluoru druhý
nejelektronegativnější prvek, proto
ve všech sloučeninách (mimo
nevýznamných s fluorem, např. OF_2)
a peroxidů (viz dále)
má **oxidační číslo -II**

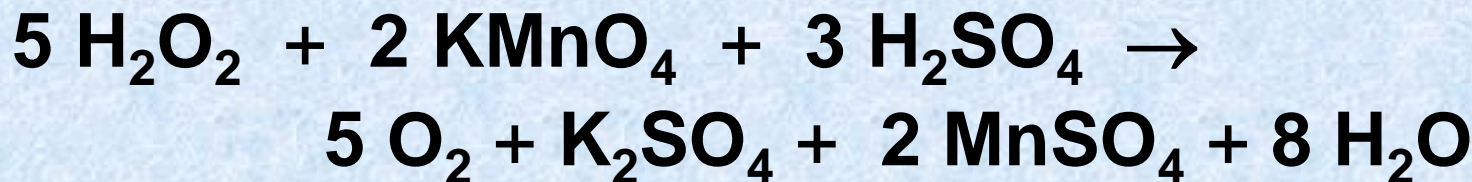
Příprava

Příprava

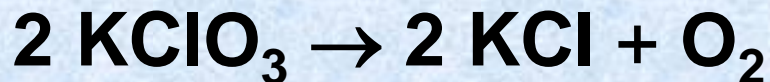
- Tepelný rozklad oxidů



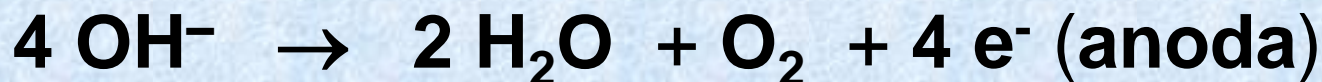
- Rozklad peroxidů



- Tepelný rozklad kyslíkatých solí



- Elektrolýza



Doplnění

- 1. Dnes se v laboratořích standardně používá kyslík z tlakových lahví.**

Výroba a použití

Výroba

destilace kapalného vzduchu
dělení na molekulových sítěch

Použití

výroba železa a oceli (vysoké pece)
výroba syntézního plynu
výroba skla
řezání a sváření

Doplnění

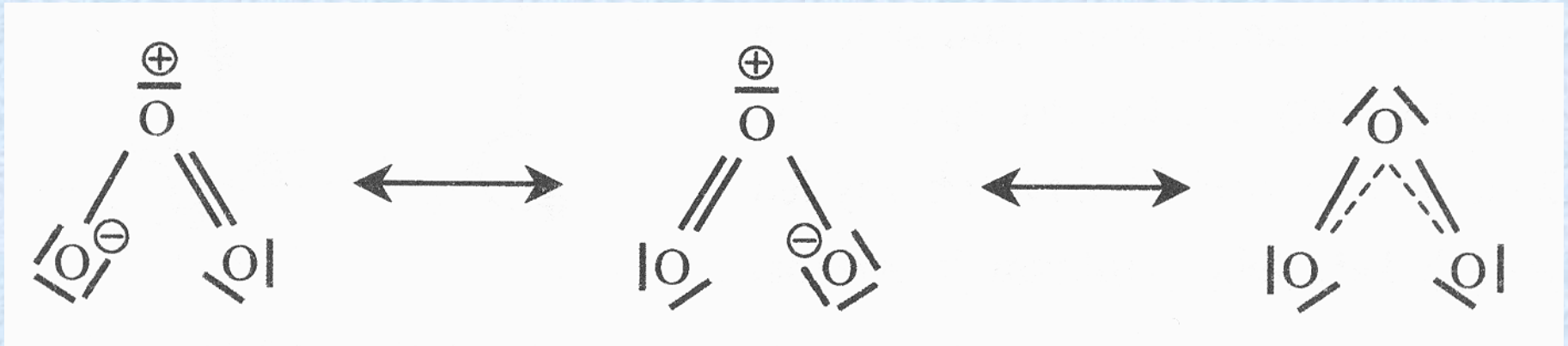
- 1. V současné době má již řada odběratelů vlastní jednotky na výrobu kyslíku ze vzduchu dělením na speciálních molekulových sítích nebo si nechá dovážet zkapalněný kyslík.**
- 2. Kapalným kyslíkem je sice „drahý“ (litr stojí v desítkách korun), ale tím, že se výrazně ušetří na stavbě pecí (jsou mnohem menší a tím je menší spotřeba žáromateriálů) a také na spotřebě paliva (neohřívá se 80 % dusíku ze vzduchu) se nakonec jeho používání v řadě oblastí (pro konkrétní výroby) vyplatí, například ve sklářství nebo hutnictví**

Oxidy

**probírány u jednotlivých prvků,
charakter závisí na rozdílu
elektronegativit (iontové až kovalentní
polární)**

Ozon

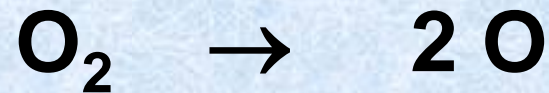
lomená molekula O_3



Ozon

Příprava

Ozonizátory (tichý elektrický výboj v plynném kyslíku), také UV záření



po zkapalnění se frakční destilací získá 10% O₃

Ozon

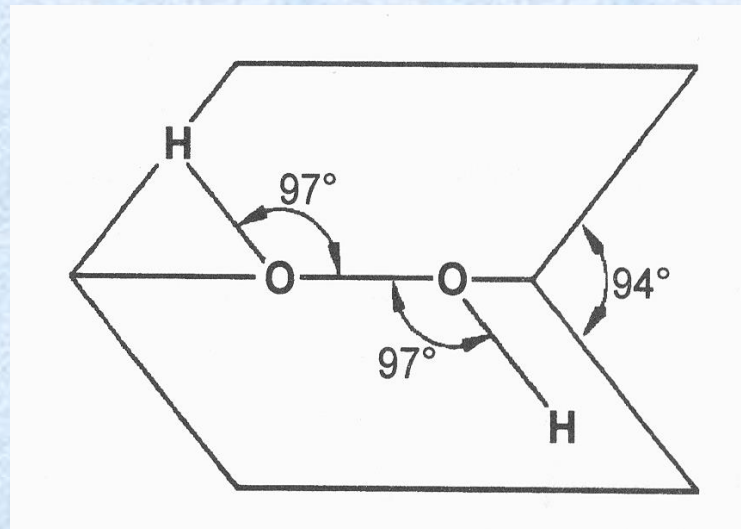
Použití

- **dezinfekce pitné vody**
- **organické syntézy (kyselina peroxooctová, ozonidy)**
- **konzervářenský průmysl**

Peroxid vodíku



bezbarvá kapalina s extrémními oxidačními schopnostmi, dodává se jako 30% roztok ve vodě



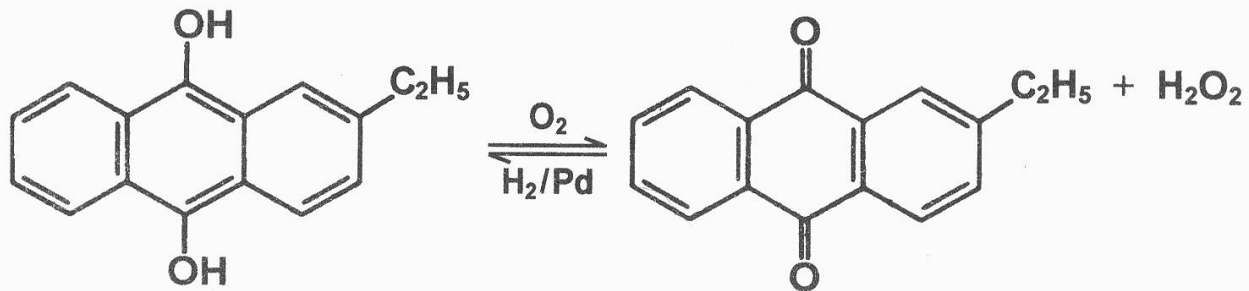
Peroxid vodíku

Příprava a staré výroby



Moderní výroba

přes deriváty antrachinonu



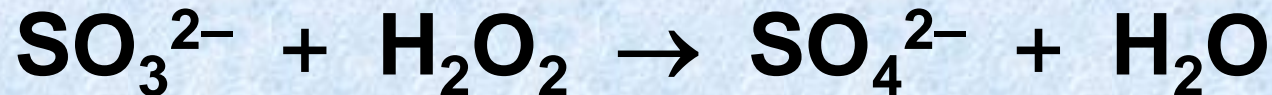
Peroxid vodíku

Vlastnosti

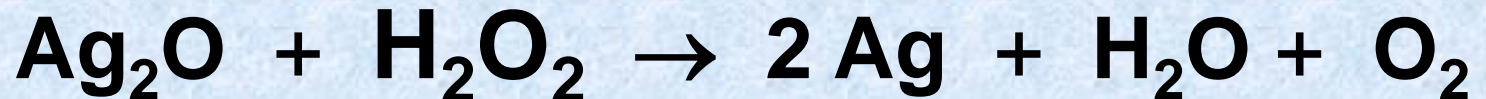
- rozklad



- oxidace



- redukce



Doplnění

- 1. 30% roztok peroxidu vodíku ve vodě je velmi nebezpečnou látkou a silně leptá pokožku. Stále se samovolně rozkládá (unikají bublinky kyslíku), zvláště při katalytickém působení jiných látek. Ve skleněných lahvích je jeho rozklad rychlejší než v plastových (katalytické působení alkalických kationtů na rozklad). Extrémně nebezpečný je jeho styk s jemně práškovými organickými látkami (např. piliny) nebo platinovou černí, kdy reakce může způsobit explozi.**

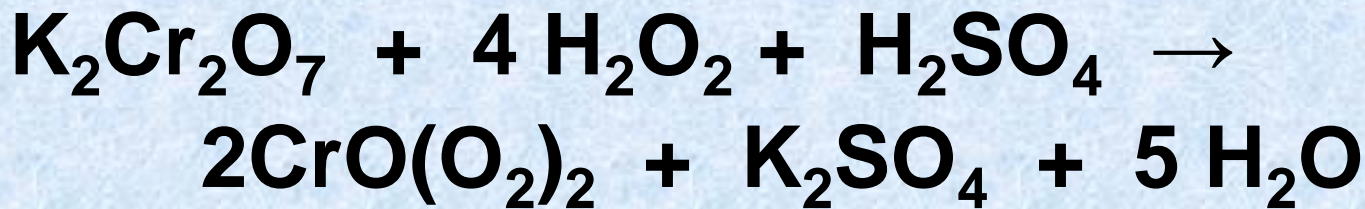
Peroxid vodíku

Použití

- Oxidační činidlo
- Výroba peroxosloučenin
(peroxoboritany, peroxofosforečnany)

Hyperoxydy - KO_2

Komplexy s H_2O_2 (náhrada za H_2O)



modrý peroxokomplex Cr (+VI)

Chalkogeny

- **síra známa od prehistorických dob (zmínky i v Bibli)**
- **1777 Lavoisier zjistil elementární podstatu síry**
- **1782 Reichestein připravil tellur ze zlatonosných rud z Rumunska, o 35 let později izolován selen**
- **1898 Marie Curie-Sklodovská izolovala polonium (a radium) ze zbytků jáchymovského smolince**

Výskyt

Síra

16. nejrozšířenější prvek v zemské kůře (0,05 %), ale vyskytuje se i ryzí (sopky) a tvoří řadu nápadných a hojných minerálů (sulfidů a síranů), nejběžnější pyrit FeS_2 a sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Živé organizmy - biogenní prvek

Výskyt

Selen a tellur

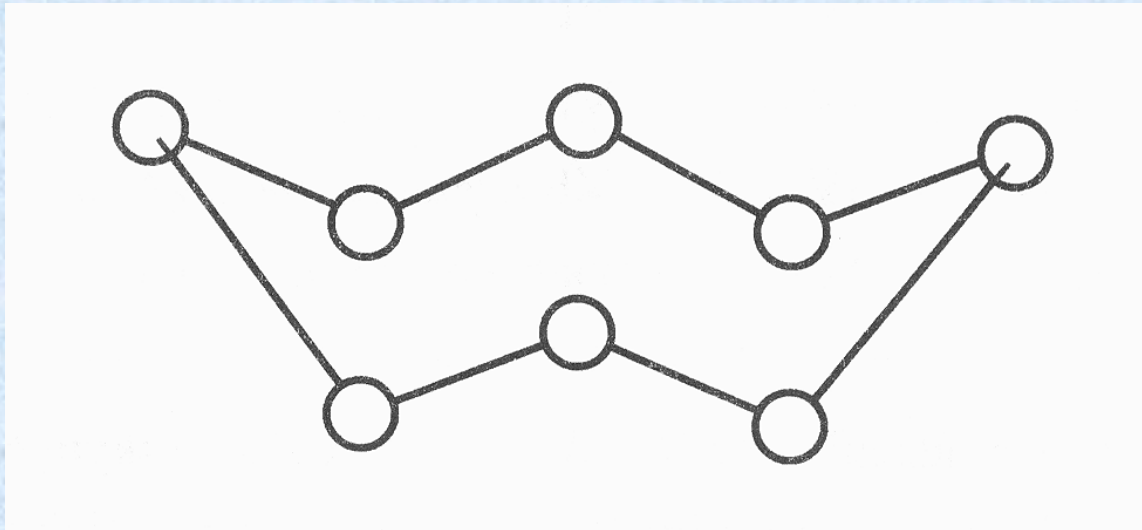
obsah v zemské kůře nízký (10^{-5} – 10^{-6} %, blíží se zlatu), minerály vzácné, hlavně doprovázejí síru v sulfidech

Polonium

radioaktivní prvek, velmi vzácný, součást rozpadových řad ^{238}U a ^{232}Th (maximální $t_{1/2} = 138$ dní)

Síra

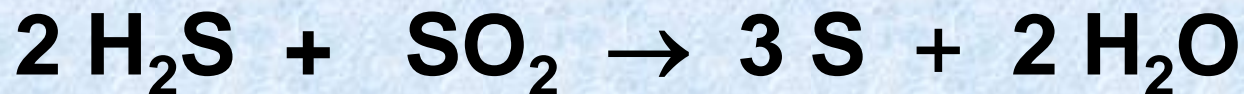
Žlutá krystalická látka, několik alotropických modifikací, ve všech molekuly S_8 , v plynném stavu podle teploty rovnováhy mezi S_8 , S_6 , S_4 a S_2



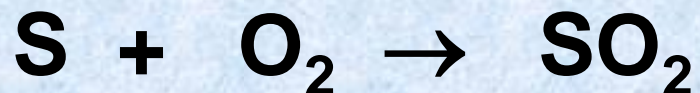
Příprava

**Síra je jednou z přírodních forem,
současně je jednou z výchozích surovin
pro přípravu sloučenin síry**

Důležitá reakce při vzniku síry v přírodě



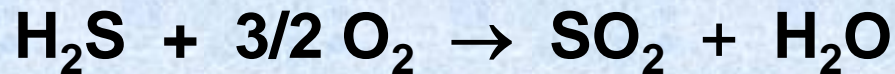
Hoření síry



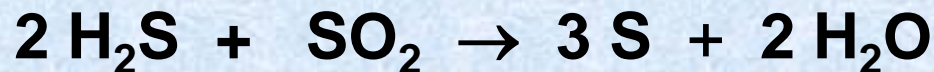
bez katalyzátorů nevzniká SO_3

Doplnění

1. V sopečných plynech je primárně přítomna síra ve formě sirovodíku (silně redukční prostředí magmatu). Při styku horkého sirovodíku s atmosférickým kyslíkem dochází k jeho oxidaci na oxid siřičitý



Ten následně reaguje s dalším sirovodíkem na páry síry, která se ve formě žlutých krystalů a vrstev usazují v kráteru a jeho okolí

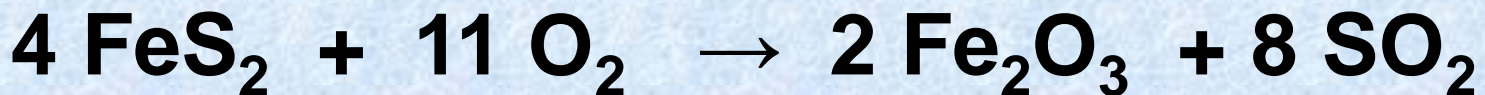


Stejné děje (většinou v menším množství) probíhají i na hořících uhelných haldách a na rašeliništích.

Výroba a použití síry

Výroba

těžba síry z podzemních ložisek
přehřátou parou (např. Tarnobrzeg)
oxid siřičitý vzniká pražením sulfidů
na vzduchu



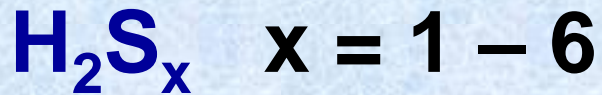
Použití

výroba kyseliny sírové
vulkanizace kaučuku

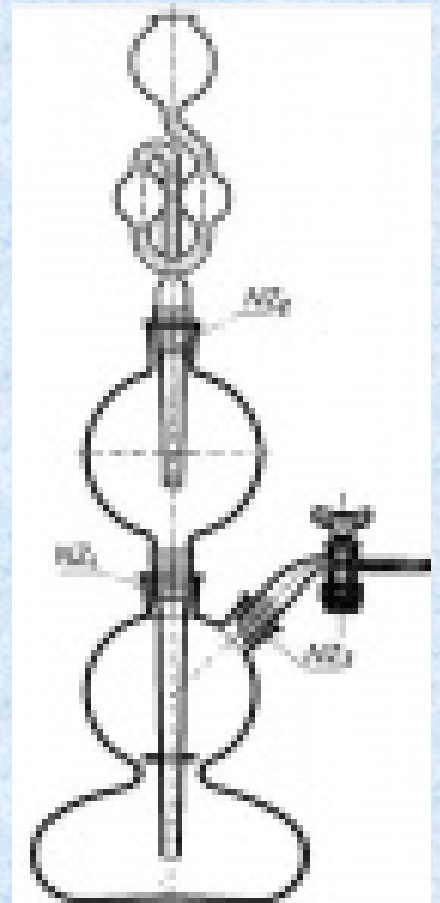
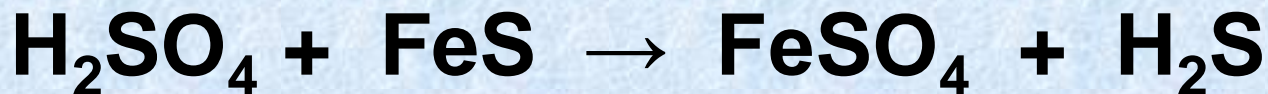
Oxidační stavy

**síra má v hlavních sloučeninách
oxidační číslo -II (sulfan, sulfidy),
+IV (oxid siřičitý, siřičitany) a +VI
(oxid sírový, sírany), malé množství
méně významných sloučenin (SCl_2)
má oxidační číslo +II**

Sulfany



první člen sirovodík H_2S , lomená molekula (obdoba H_2O), jedovatý plyn nepříjemného zápachu, příprava reakcí zředěné H_2SO_4 s FeS v Kippově přístroji



Sulfan

H₂S sirovodík

ve vodě se rozpouští na sirovodíkovou vodu, v roztoku se chová jako slabá kyselina



soli **hydrogensulfidy** a **sulfidy**

Vyšší sulfany



příprava



působením roztoku bílého sulfidu

amonného na síru vzniká žlutý

sulfid amonný



Sulfidy

hydrogensulfidy a sulfidy

alkálií - dobře rozpustné ve vodě

**alkalických zemin – špatně rozpustné
ve vodě**

sulfidy ostatních kovů ve vodě

nerozpustné, některé vodou hydrolyzují

(Al_2S_3 , Cr_2S_3 , SiS_2)

Sulfidy

Sulfidy těžkých kovů vznikají reakcí rozpustných solí kovů se sulfanem, reakcí s bílým sulfidem amonným, redukcí síranů uhlíkem nebo přímou reakcí prvků

Na rozdíl v podmínkách vzniku a v rozpustnosti produktů založen dříve používaný sirovodíkový způsob analytického dělení kationtů

Sulfidy

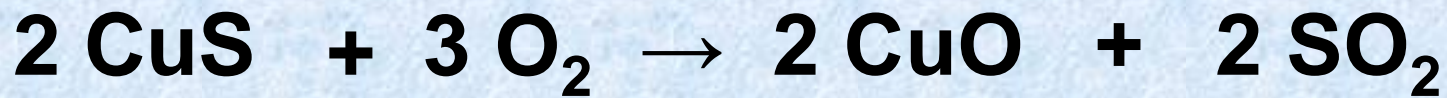
Sulfidy As^{3+} , Sb^{3+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+} se srážejí již v kyselém prostředí, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} až v zásaditém (amoniakálním) prostředí, sulfidy As^{3+} , Sb^{3+} a Sn^{2+} se následně rozpouštějí v roztoku bílého sulfidu amonného

Sulfidy

Velmi rozšířené minerály, hlavně těžkých kovů (PbS, ZnS, CuFeS₂ atd.)

Pyrit FeS₂ je disulfid železnatý, obsahuje aniont S₂²⁻

Při jejich průmyslovém zpracování je vždy nutné je převést na oxidy



Sulfan a sulfidy

Sulfan a sulfidy mají redukční vlastnosti a podle podmínek se mohou oxidovat na síru, oxid siřičitý nebo sírany



Halogenidy síry

Vzniká řada halogenidů, ale bromidy a jodidy jsou nestálé a nevýznamné

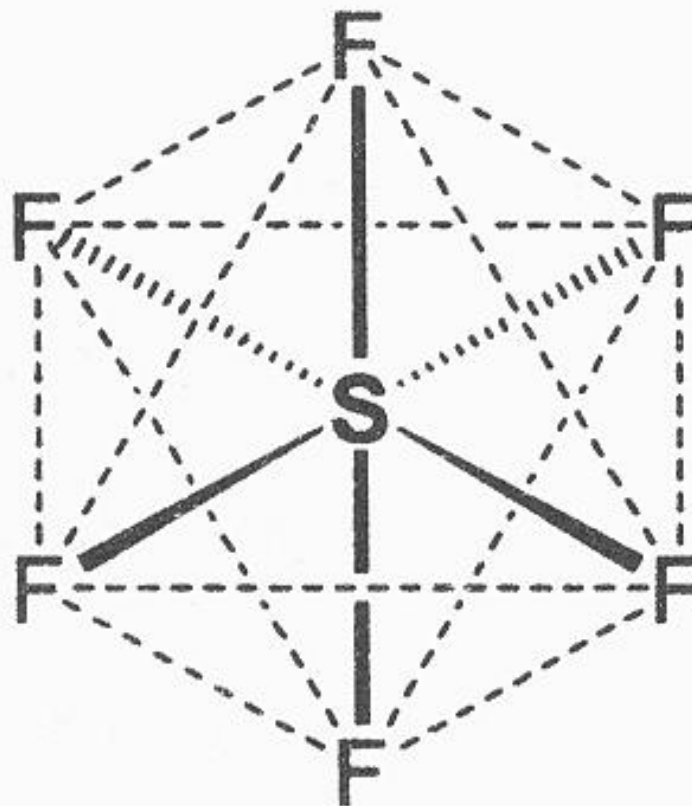
Důležité halogenidy

SF_6 , SF_4 a S_2Cl_2

Fluorid sírový



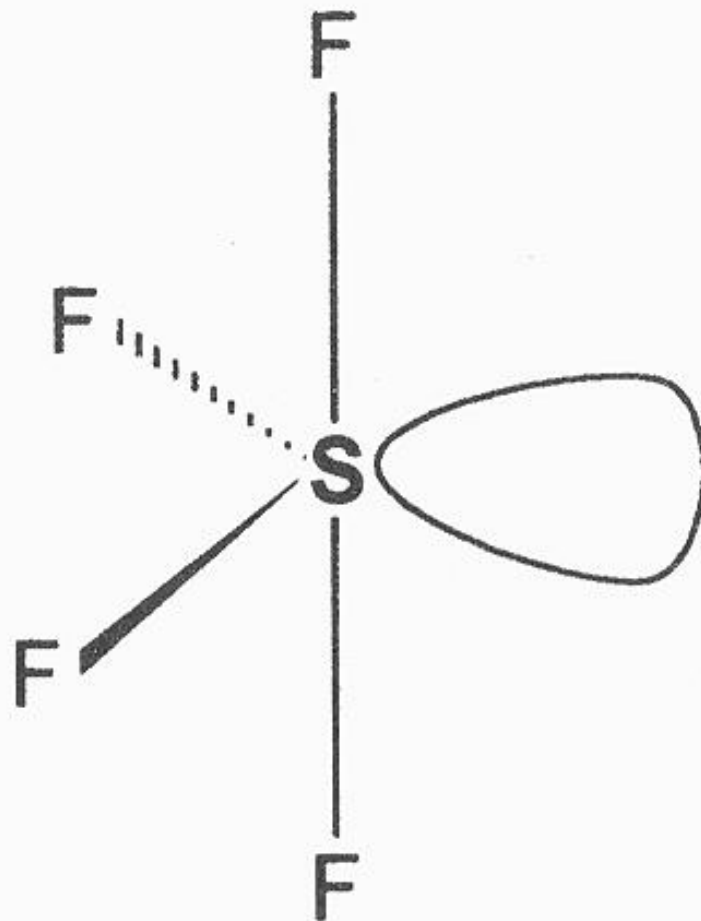
mimořádně
chemicky inertní
plyn vznikající
reakcí fluoru se
sírou, použití
v elektrických
rozděčích



Fluorid siřičitý



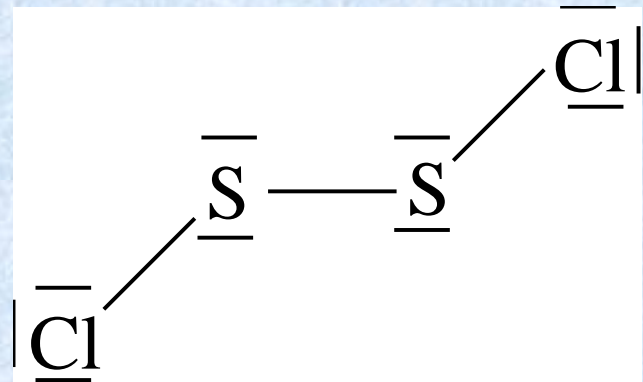
vysoce chemicky
reaktivní plyn
vznikající reakcí
fluoru se sírou,
použití
v syntézách,
jedovatý



Chloridy síry

S_2Cl_2 (a SCl_2)

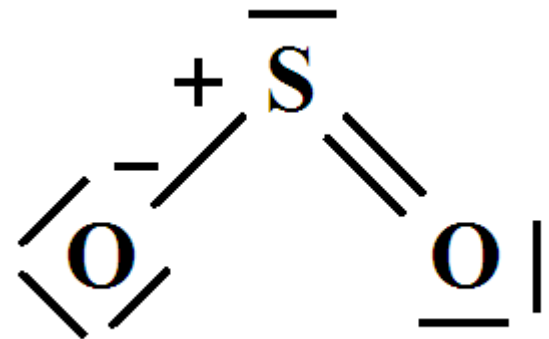
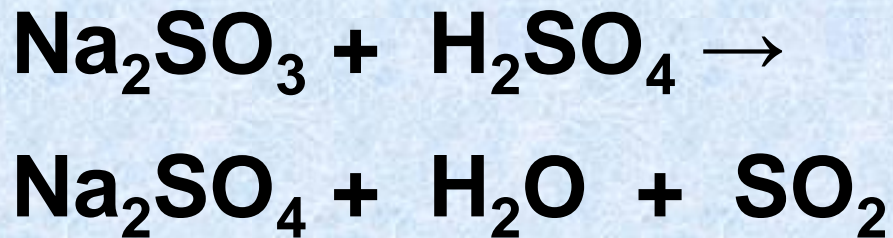
**vysoce chemicky reaktivní kapaliny
vznikající reakcí chloru s roztavenou sírou
použití v syntézách
a pro rozpouštění síry
v gumárenském
průmyslu**



Oxidy síry



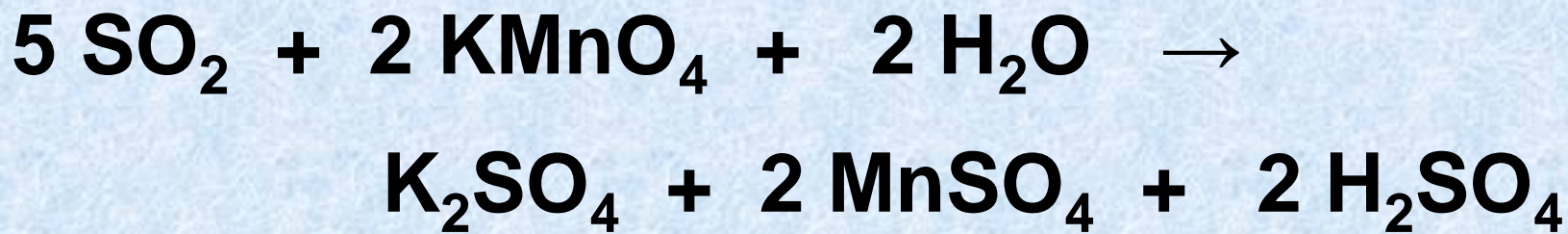
silně toxický plyn vznikající spalováním síry, pražením sulfidů nebo rozkladem siřičitanů, průmyslové znečištění atmosféry



Oxidy síry



s vodou reaguje za vzniku kyseliny siřičité H_2SO_3 , s hydroxidy za vzniku siřičitanů, vůči oxidačním činidlům vystupuje jako redukční látka



Oxidy síry



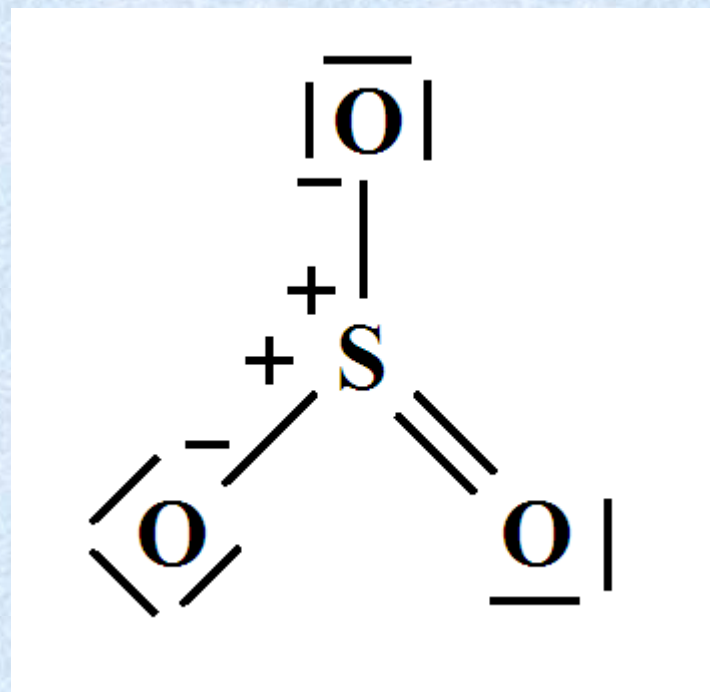
pevná, snadno těkající látka, t.t. 17 °C

vzniká oxidací SO_2 pouze v přítomnosti

katalyzátorů,

průmyslově NO

nebo V_2O_5



Oxidy síry



**anhydrid kyseliny sírové, rozpouští se
v koncentrované kyselině sírové na
oleum, má slabé oxidační vlastnosti
mezistupeň výroby kyseliny sírové**

Oxokyseliny síry

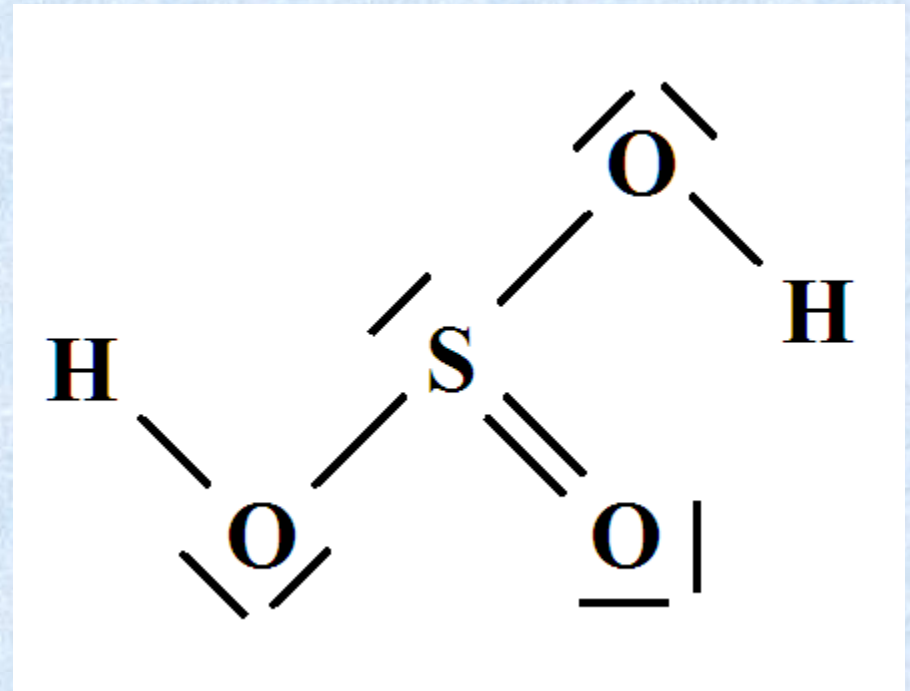
Oxokyselin síry je několik řad v důsledku schopnosti síry tvořit vazby S – O, S – S i S – H

Mimo základních kyselin H_2SO_3 a H_2SO_4 jsou průměrné oxidační stupně síry formální

Kyselina siřičitá

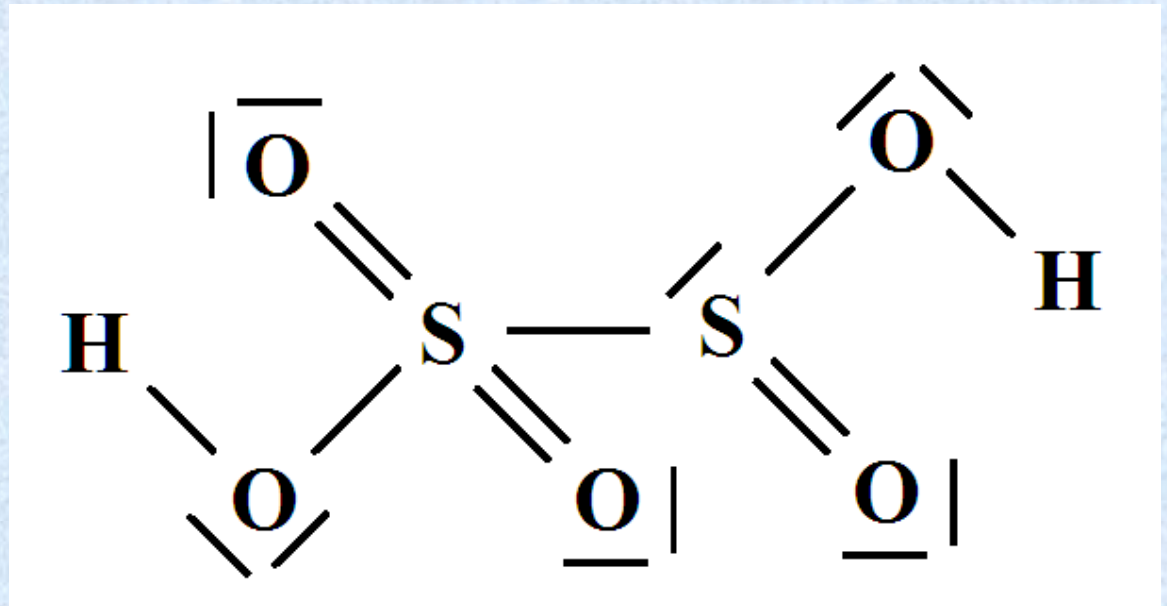
Reakcí SO_2 s vodou vzniká nestálá kyselina siřičitá H_2SO_3 s redukčními vlastnostmi, známá pouze v roztoku nebo jako soli

Je to slabá kyselina a tvoří dvě řady solí hydrogensiřičitany a siřičitany



Kyselina disiřičitá

Kondenzací kyseliny siřičité nebo hydrogensiřičitanů vznikají nestálá slabá kyselina disiřičitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ respektive disiřičitany



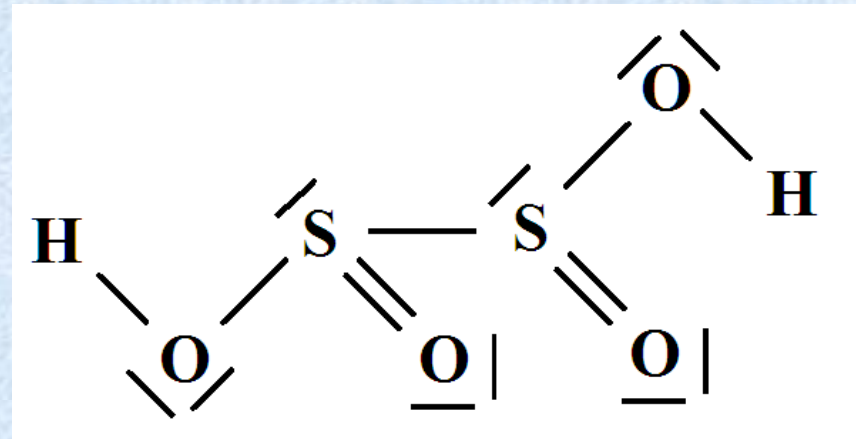
Kyselina dithioničitá

Reakcí siřičitanů se zinkem vzniká
dithioničitan zinečnatý



dithioničitany se používají jako redukční
prostředek v chemii
a textilním průmyslu

Samotná kyselina
dithioničitá je nestabilní



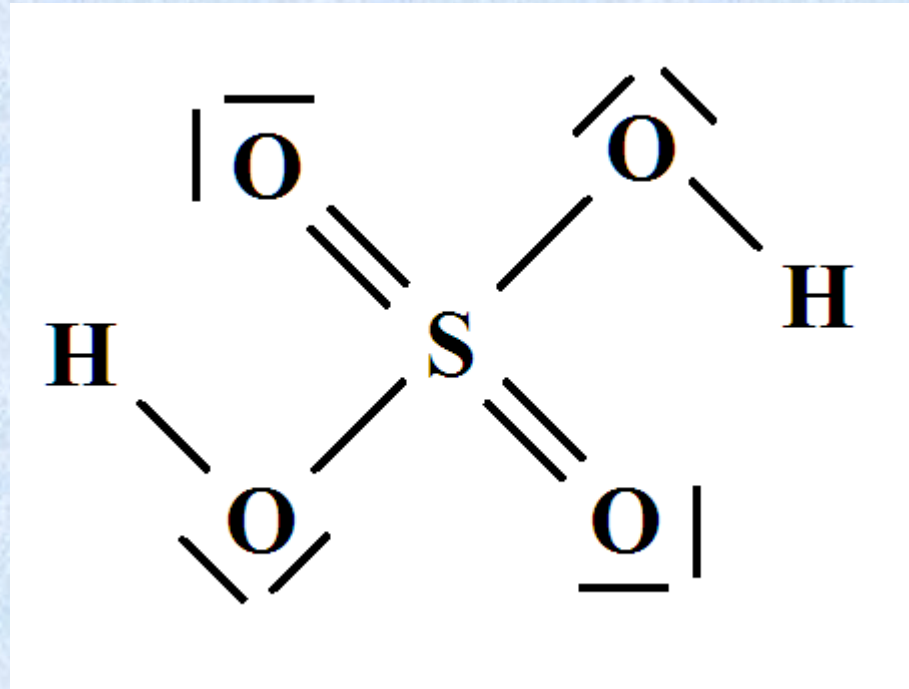
Doplnění

1. **Práškový dithioničitan sodný je oblíbeným odbarvovačem textilií Duha.**

Kyselina sírová

Reakcí SO_3 s vodou vzniká stálá kyselina sírová H_2SO_4 , je to silná kyselina a tvoří dvě řady solí: hydrogensířany a sířany

Koncentrovaná
za tepla má slabé
oxidační
vlastnosti



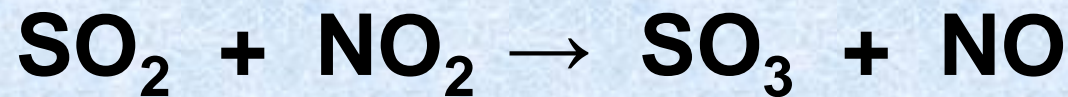
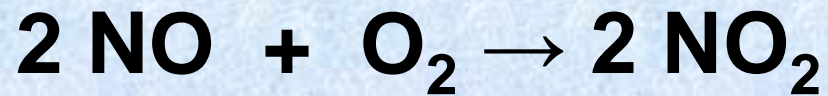
Výroba kyseliny sírové

- spalování síry na SO_2
- oxidace SO_2 na SO_3
 - starší nitrosní způsob
 - nový kontaktní způsob
- reakce SO_3 s vodou (přes oleum, jinak vzniká mlha)

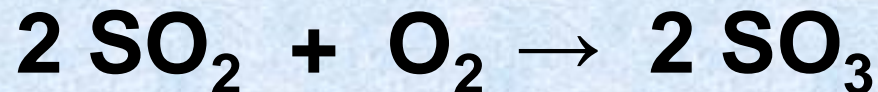
Oxidace SO_2 na SO_3

nitrosní způsob

homogenní katalýza



kontaktní způsob



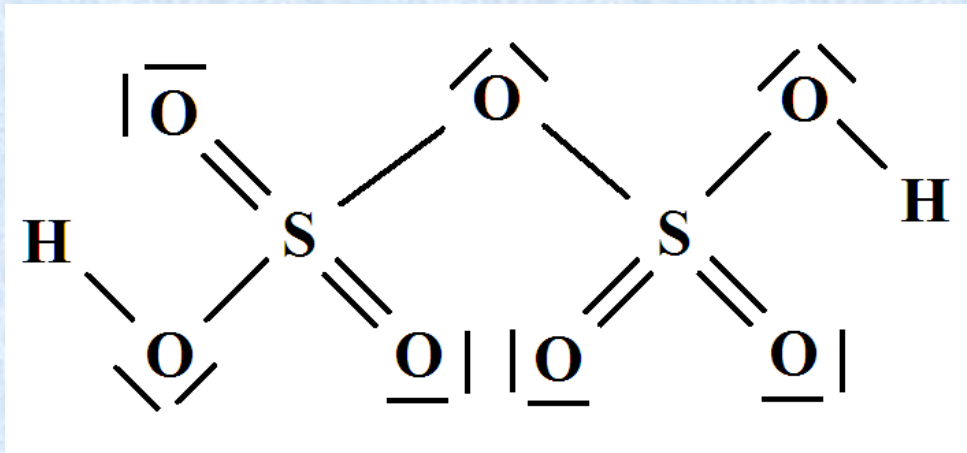
(400 °C, katalyzátor V_2O_5)

Oleum

Reakcí SO_3 s koncentrovanou kyselinou sírovou vzniká oleum, což je směs kyselin disírové, trisírové a tetrasírové
Oleum se dodává s koncentrací 20 % SO_3 v H_2SO_4 nebo se ředí na 98% H_2SO_4

Kyselina disírová

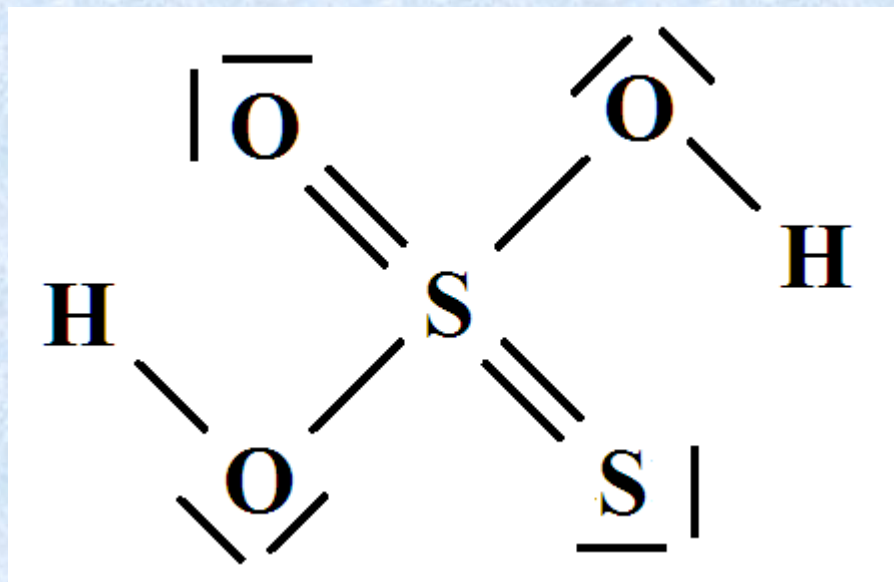
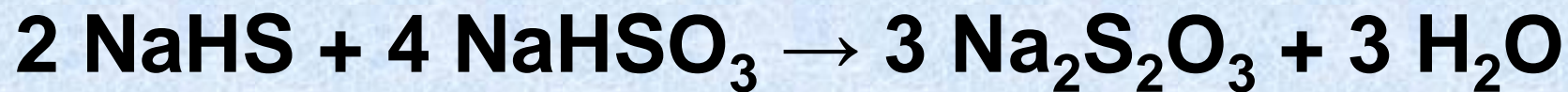
Reakcí SO_3 s kyselinou sírovou vzniká kyselina disírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ve vodě hydrolyzuje na kyselinu sírovou. Hydrogensírany po zahřátí lehce kondenzují na disírany, které po rozpuštění ve vodě tvoří zpět hydrogensírany.



Kyselina thiosírová

Kyselina thiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je nestálá,
její soli thiosírirany jsou poměrně stálé

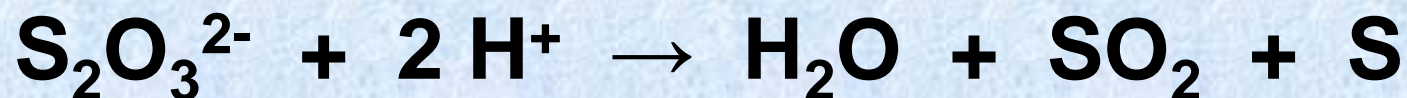
Příprava



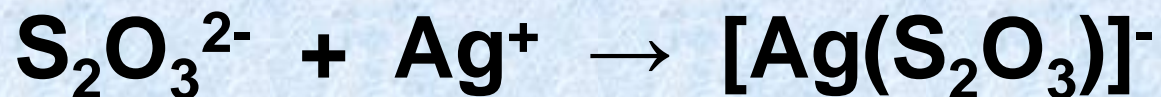
Kyselina thiosírová

Thiosířany mají několik důležitých reakcí

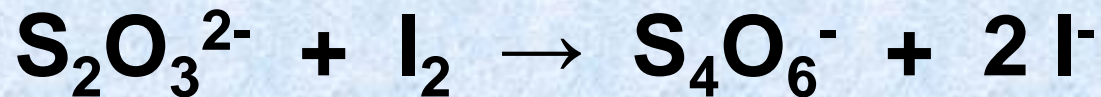
Rozklad v kyselém prostředí



Tvorba komplexu s Ag^+ (ustalovač)



Reakce s jodem (vznik tetrathionanu)



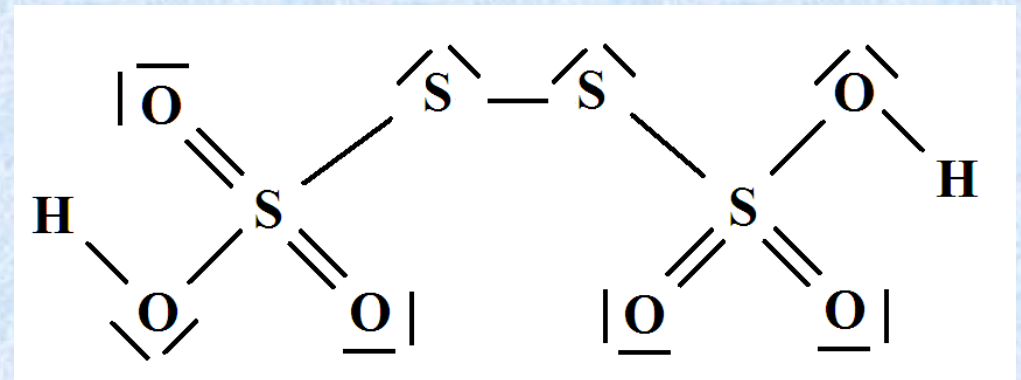
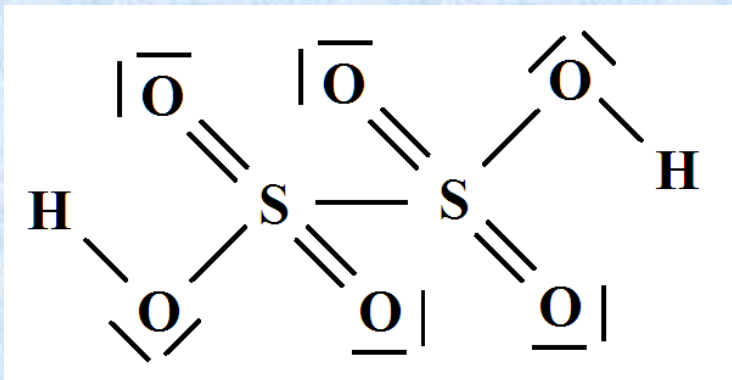
Kyseliny polythionové

Řada kyselin $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ $x = 2$ až 6

Relativně stálé kyseliny v neutrálním a alkalickém prostředí, byly izolovány soli hlavně alkálií a alkalických zemin

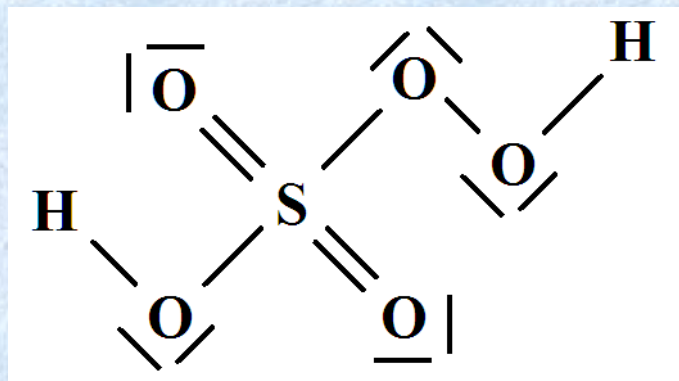
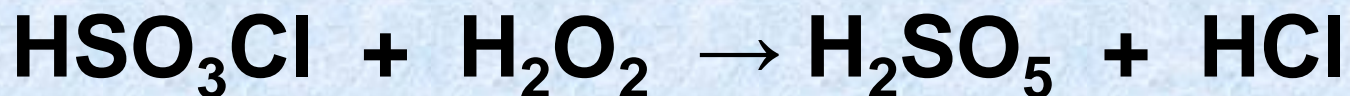
dithionová

tetrathionová



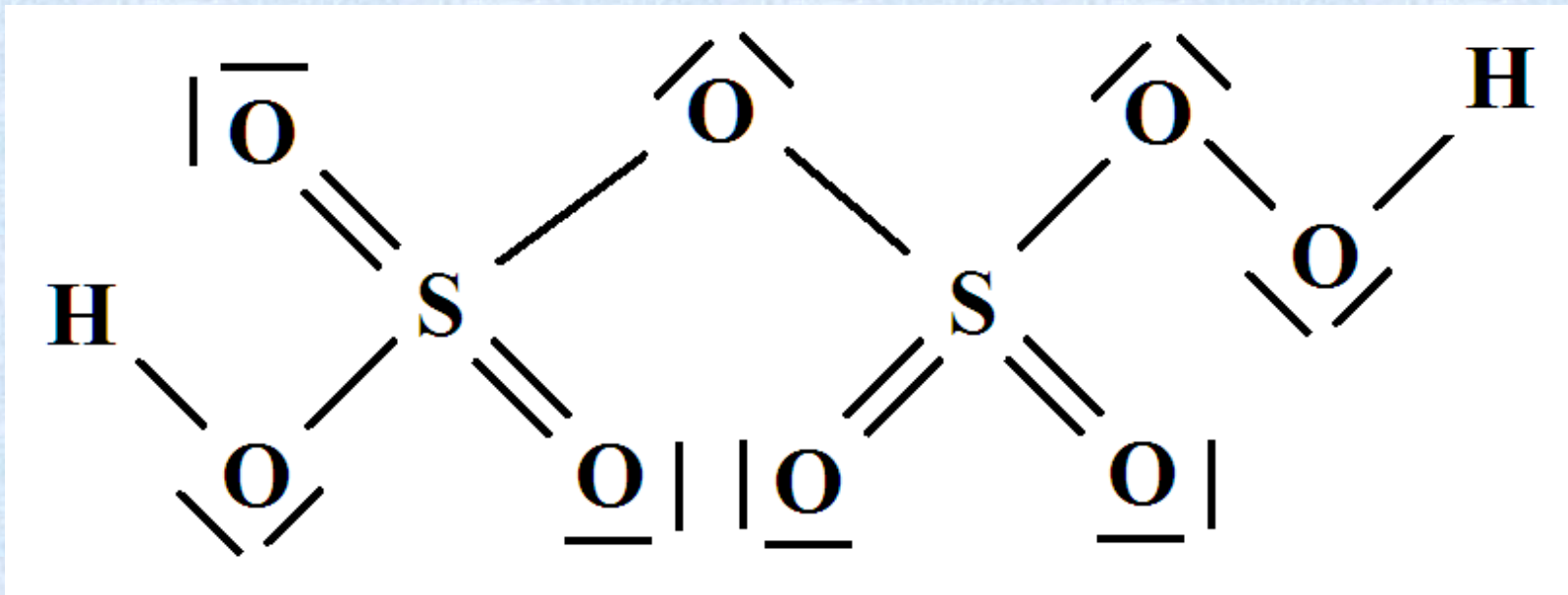
Kyselina peroxosírová

Anodickou oxidací kyseliny sírové se vyrábí kyselina peroxosírová H_2SO_5 , která vzniká i reakcemi kyseliny sírové nebo chlorsírové s peroxidem vodíku



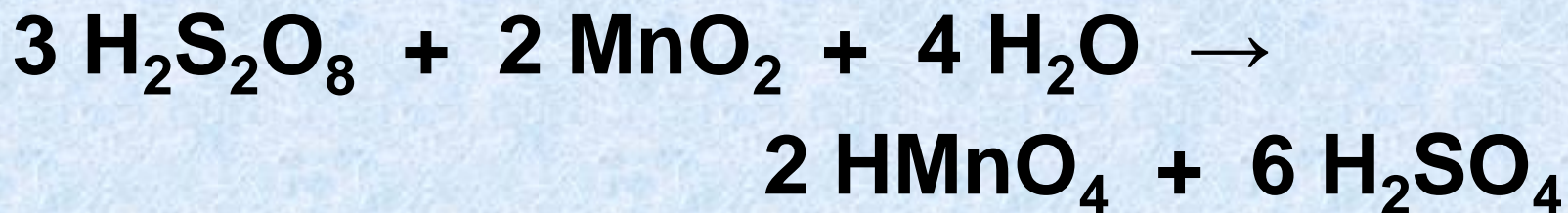
Kyselina peroxodisírová

Obdobně se anodickou oxidací kyseliny sírové za upravených podmínek vyrábí kyselina peroxodisírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$,



Kyseliny peroxosírové

Kyseliny peroxosírové a jejich soli peroxosírány a peroxodisírány jsou silnější oxidační prostředky než peroxid vodíku, v přítomnosti Ag^+ jako katalyzátoru oxiduje peroxodisíran sloučeniny manganu až na manganistan



Deriváty oxokyselin síry

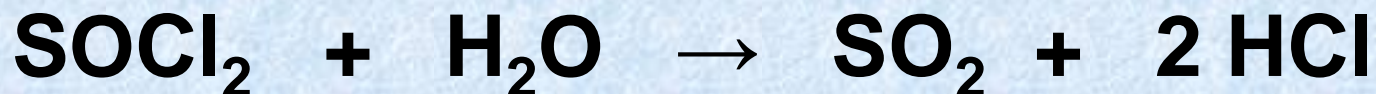
Chlorid thionylu SOCl_2 (thionylchlorid)

Odvozen od kyseliny siřičité náhradou dvou skupin OH halogenem, kapalina

Výroba



Používá se při chemických syntézách, jako rozpouštědlo a pro dehydrataci

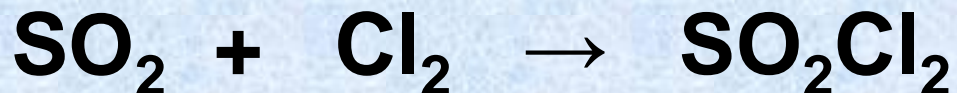


Deriváty oxokyselin síry

Chlorid sulfurylu SO_2Cl_2 (sulfurylchlorid)

Odvozen od kyseliny sírové náhradou dvou skupin OH halogenem, kapalina velmi citlivá na vodu

Výroba



Používá se při chemických syntézách, jako rozpouštědlo a pro chloraci

Deriváty oxokyselin síry

Kyselina chlorsulfonová HSO_3Cl

Odvozena od kyseliny sírové náhradou jedné skupiny OH halogenem, kapalina bouřlivě reagující s vodou, v organické chemii důležité chlorsulfonační činidlo

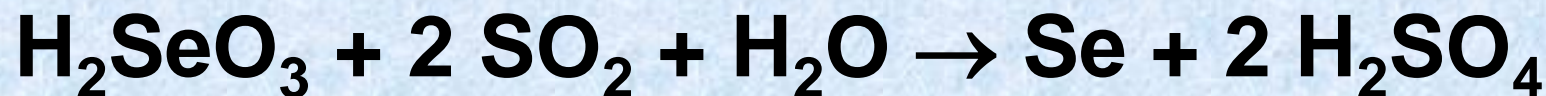
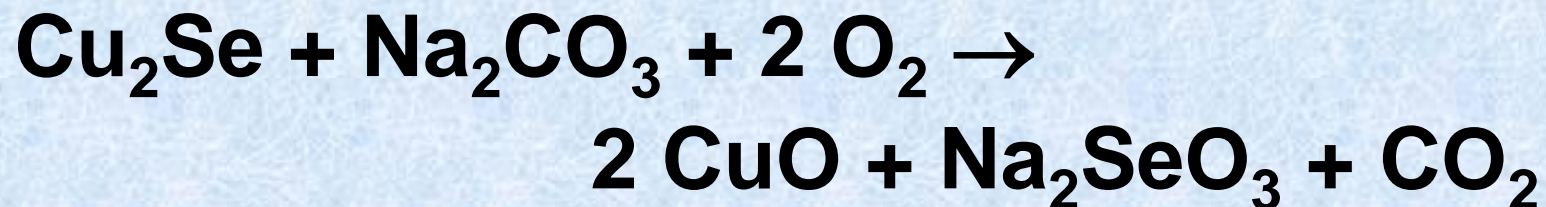
Doplnění

- 1. Chlorid thionylu, chlorid sulfurylu a kyselina chlorsulfonová jsou chemikálie vyráběné ve značném množství, ale téměř výhradně pro průmyslové výroby. Jako laboratorní chemikálie jsou méně běžné, ale při jejich používání (například pro extrémní dehydrataci hydratovaných chloridů) je nutné s nimi zacházet mimořádně opatrně. S vodou a vlhkými látkami reagují velmi bouřlivě a jsou nebezpečné.**

Selen a tellur

Získávání selenu a telluru

Zdrojem vždy odpady jiných výrob, kaly po rafinaci mědi nebo výrobě kyseliny sírové, prach po pražení sulfidických rud hlavně mědi, olova a stříbra



Použití selenu a telluru

Selen

barvení a odbarvování skla $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$,
xerografie, fotoelektrické přístroje

Tellur

speciální slitiny, katalyzátory

Selen a jeho sloučeniny

Selen tvoří několik alotropických modifikací, nejběžnější červený selen (struktura jako síra s molekulami Se_8) a „kovový“ selen

Většina sloučenin je velmi podobných sloučeninám síry, pouze sloučeniny +IV jsou podstatně stabilnější než +VI

Selen a jeho sloučeniny

Selan H_2Se

obdoba sulfanu, ale nestálá a lehce se oxidující na selen

Oxidy SeO_2 a SeO_3 jsou pevné látky, anhydridy kyselin H_2SeO_3 a H_2SeO_4 , (obdoba kyselin siřičité a sírové)

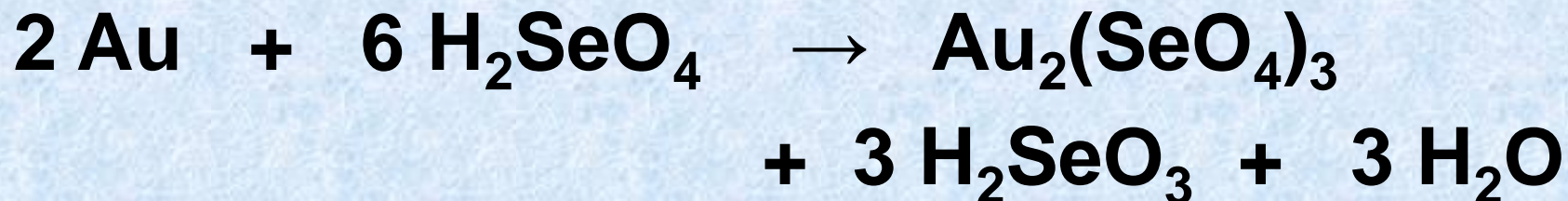
Selen a jeho sloučeniny

Soli kyselin **seleničitany a selenany**

(obdoba siřičitanů a síranů)

Kyselina seleničitá a seleničitany jsou stabilní, kyselina selenová a selenany mají velmi silné oxidační účinky

(rozpouští i Au, Pd a Pt)



Tellur a jeho sloučeniny

Tellur tvoří kovovou modifikaci,
tellan H_2Te je nestálý,
oxid TeO_2 je ve vodě nerozpustný,
významnou sloučeninou je **kyselina**
hexahydrogentellurová H_6TeO_6 , slabá
kyselina složité struktury, s oxidačními
vlastnostmi, soli tellurany