

Anorganická chemie

5. část

Chalkogeny

1																	2																
H																	He																
3	4											5	6	7	8	9	10																
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																
11	12											13	14	15	16	17	18																
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
55	56			72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86															
Cs	Ba			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															
87	88			104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118															
Fr	Ra			Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Lus	Luo															
																			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
																			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
																			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

O, S, Se, Te, Po

El. konfigurace
 $ns^2 np^4$

směrem od nejlehčích k
nejtěžším chalkogenům:

- roste at. poloměr,
- klesá IE,
- klesá elektronegativita,
- roste kovový charakter,
- rostou body tání (s výjimkou Po)

Po = radioaktivní

• **O**

Kapalný O₂



• **S**



• **Se**

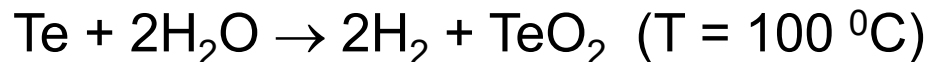


• **Te**

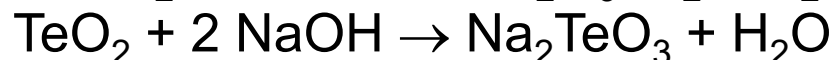
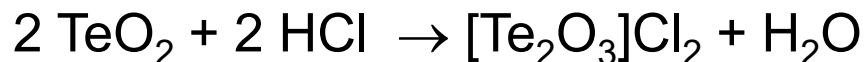


- prvky se chovají především jako nekovy, u **Se** a **Te** částečný polokovový charakter, u **Po** výrazně kovový charakter (malý spec. el. odpor, vysoká el. vodivost, atd.):

Te již výrazný elektropozitivní charakter, např. reakce s H₂O:



TeO₂ - příklad *amfoterního* oxidu:



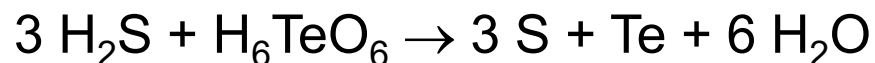
Po má ještě výraznější elektropozitivní charakter.

Nejdůležitější oxidační čísla: +VI, +IV a -II

Ox. číslo VI: důležité pro kyselinotvorné oxidy typu MO₃, kyseliny H₂SO₄,

H₂SeO₄ a H₆TeO₆

- stálost ox.čísla klesá podél skupiny, proto H₂SeO₄ a H₆TeO₆ se chovají jako ox. činidla:

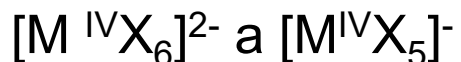


H₂SO₄ a H₂SeO₄ - silné kyseliny, koordinace 4 atomů kyslíku kolem centrálního chalkogenu, H₆TeO₆ - slabá kyselina, stálý koordinační oktaedr (6 OH-skupin kolem velkého atomu Te), obtížná disociace H⁺

Ox. číslo IV: ve čtyřmocenství se projevuje S jako reduk. Činidlo, - Se jako mírné oxidační činidlo (vzhledem k elementárnímu stavu) nebo mírné redukční činidlo (vzhledem k selenovým sloučeninám),

Z jodidů znám pouze TeI_4 (lehčí chalcogeny by způsobily oxidaci I^- na I_2)

- halogenidy čtyřmocných těžkých chalcogenů se chovají jako Lewisovy kyseliny, snadný vznik komplexních halogenidů typu:



= potvrzení stálosti čtyřmocenství (k tvorbě komplexu dochází zahříváním tetrahalogenidů s halogenidy alk. kovů)

Ox.číslo -II: charakteristické pro kyslík (základní ox.číslo), u ostatních chalcogenů význam menší

- základní typy sloučenin: hydridy a chalcogenidy



Vazebné poměry v chalkogenidech závisejí na elektronegativitě příslušného kovu a chalkogenu.

- u silně elektropozitivních kovů (alk. kovy, kovy alk. zemin) se silně elektronegativní chalkogeny (O, S) se tvoří krystalové struktury s iontovým charakterem
- s klesajícím rozdílem elektronegativit ubývá iontový charakter ve prospěch kovalentního charakteru (chemie chalkogenů = především chemie kovalentních sloučenin)

U chalkogenů dochází k *řetězení atomů*:

- hlavně u **síry** ve sloučeninách s vodíkem, halogeny (např. v chlorsulfanech S_nCl_2 , $n =$ až 100), v kyslíkatých kyselinách, u samotné síry v kapalném stavu řetězce až 10^6 atomů síry
- daleko méně se projevuje řetězení u ostatních chalkogenů
 - **kyslík** tvoří ozon, peroxosloučeniny s funkční skupinou -O-O-, nejdelší řetězec nalezen u O_4F_2
 - **selen** tvoří Se_2Cl_2

Kyslík

= plynný chemický prvek, tvořící druhou hlavní složku zemské atmosféry. Je biogenním prvkem a jeho přítomnost je nezbytná pro existenci většiny živých organismů na této planetě

Na Zemi je kyslík velmi rozšířeným prvkem. V atmosféře tvoří plynný kyslík 21 objemových procent.

Voda oceánů, které pokrývají 2/3 zemského povrchu, je hmotnostně z 90 % složena z kyslíku.

- V zemské kůře je kyslík majoritním prvkem, je přítomen téměř ve všech horninách, ve formě oxoaniontů (hlinitokřemičitany, křemičitany, sírany, uhličitany atd.) a oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 atd.). Jeho obsah je odhadován na 46 až 50 hmotnostních procent.

V hlubších vrstvách zemského tělesa zastoupení kyslíku klesá a předpokládá se, že v zemském jádře je přítomen pouze ve stopách.

Ve vesmíru je zastoupení kyslíku podstatně nižší. Na 1 000 atomů vodíku zde připadá pouze jeden atom kyslíku. Na Zemi je kyslík velmi rozšířeným prvkem.

Pouze fluor vykazuje větší elektronegativitu než kyslík a tvoří s ním několik fluoridů, v nichž se kyslík vyskytuje v mocenství O^{+I} i O^{+II} . Všechny fluoridy kyslíku jsou značně nestálé, přesto však existuje reálná možnost jejich využití jako raketového paliva.

Ve svých sloučeninách se kyslík vyskytuje převážně v mocenství O^{-II} , výjimečně pak jako O^{-I} a O^{+I} a také O_2^- v superoxidech (KO₂ superoxid draselný) a O_3^- v ozonidech.

Záporně dvojmocný kyslík je přítomen ve velmi široké škále sloučenin, především **oxidů**.

Kyslík je přítomen ve většině anorganických kyselin a jejich solí. Z těch nejdůležitějších je možno jmenovat **uhličitany** $(CO_3)^{-II}$, **křemičitany** $(SiO_3)^{-II}$, **sírany** $(SO_4)^{-II}$, **dusičnany** $(NO_3)^{-I}$ a **fosforečnany** $(PO_4)^{-III}$.

Alkalické sloučeniny **hydroxidy** se vyznačují přítomností skupiny OH⁻. Mezi nejznámější patří hydroxid sodný NaOH, draselný KOH a vápenatý Ca(OH)₂ (hašené vápno).

Kyslík vytváří dvojnou vazbu :

a) pp-pp např. v ketonech, karboxylových kyselinách, v oxidech CO, CO₂, aniontech NO₃⁻ apod.

b) pp-dp s prvky 3. a vyšších period např.: PO₄³⁻

- ostatní chalkogeny dvojně vazby netvoří

- kyslík má max. koordinační číslo 4

- ostatní chalkogeny mají max. koordinační číslo = 6

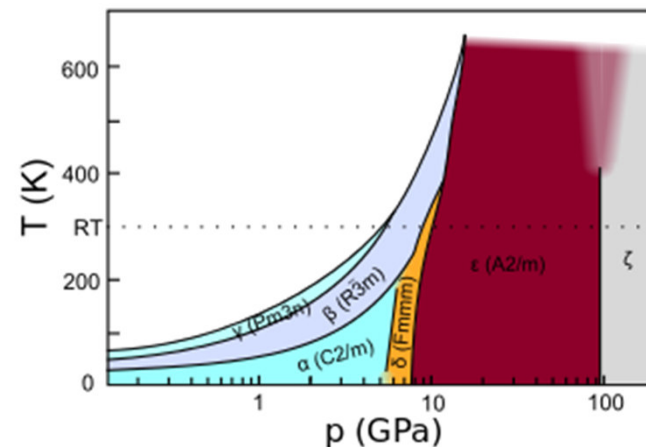
Kyslík vytváří řadu alotropických modifikací:

- volné kyslíkové radikály

- dikyslík

- trikyslík (neboli ozon)

- pevný kyslík



Kyslík

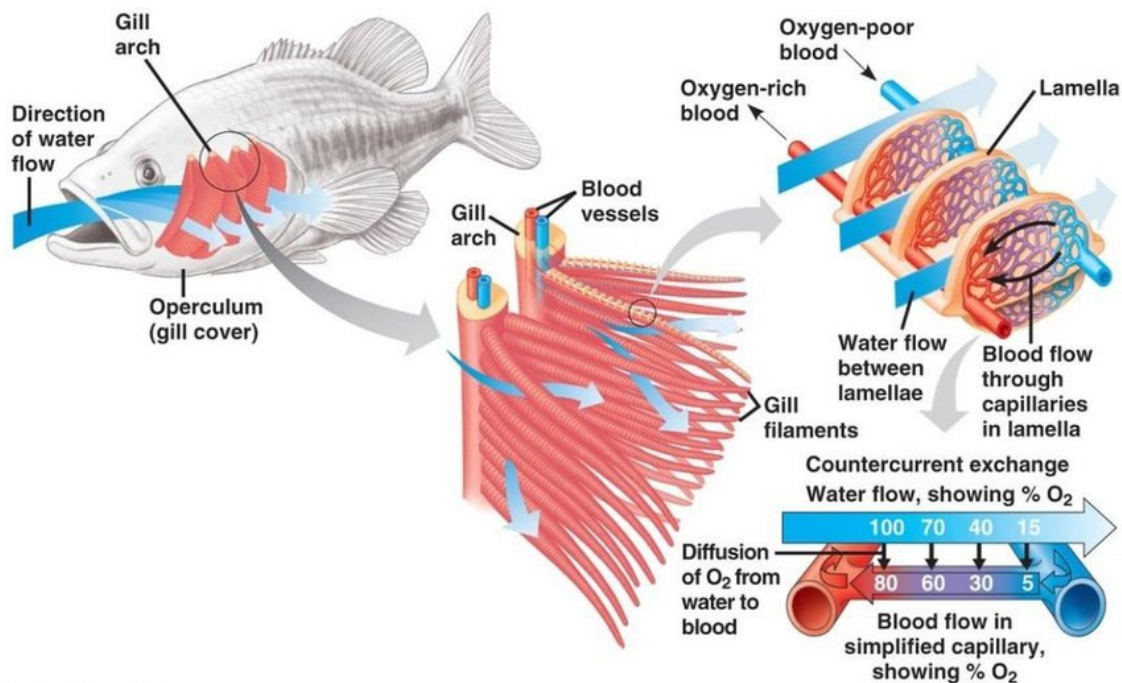
V atmosféře převážně jako dikyslík (O_2 , 21 % objem. t.j. 23 % hmot.);

O_2 - biatomická molekula, plyn s dvojnou vazbou (s a p)

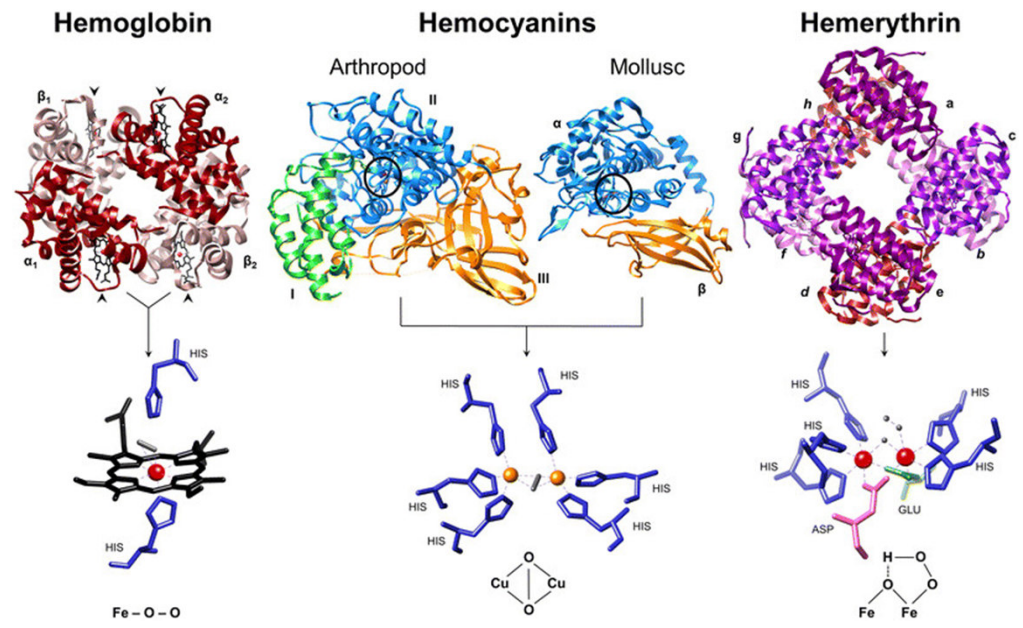
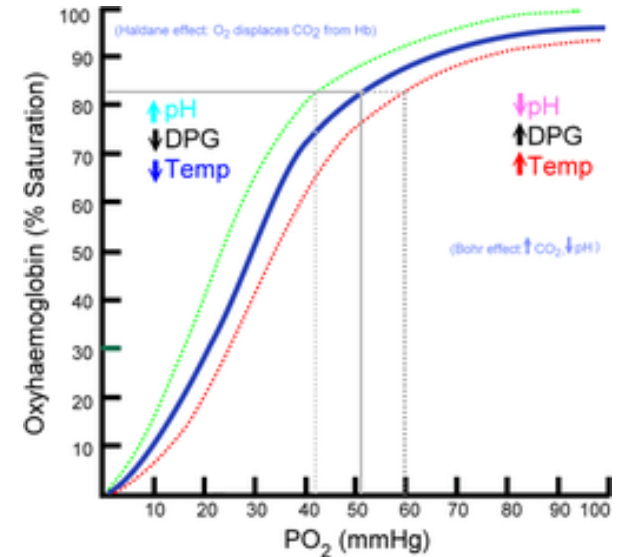
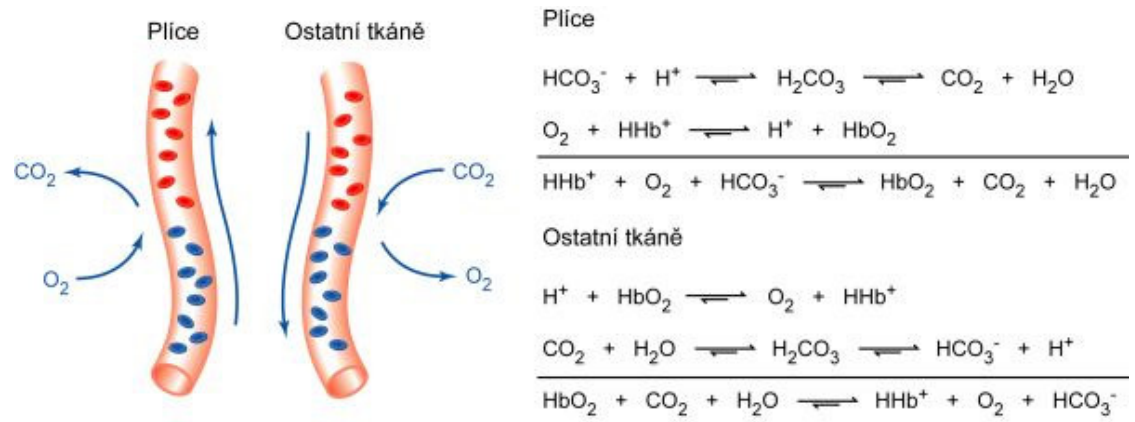
Dikyslík O_2

- bezbarvý plyn, bez zápachu, b.t. = $-218,4^{\circ}C$, b.v. = $-183^{\circ}C$;

ve vodě mírně rozpustný (cca 10^{-4} mol/l), umožňuje přísun kyslíku pro vodní živočichy



U obratlovců , O₂ difunduje z plic do krve. Hemoglobin v červených krvinkách váže O₂, barva krve se mění z tmavě na světle červenou (CO₂ se z hemoglobinu uvolňuje v důsledku Bohrova efektu).



[hemocyanin](#)
(měkkýši, členovci),
[hemerythrin](#)
(pavouci, koryši)

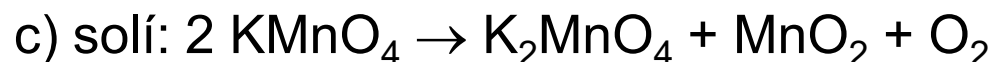
Laboratorní příprava:

- obvykle se užívá dikyslík z tlakových lahví

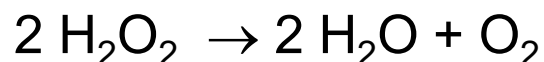
1. tepelným rozkladem:



(nad 600 °C je rovnováha posunuta vpravo, pod 550 °C vlevo)



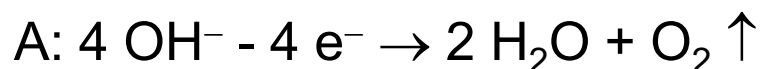
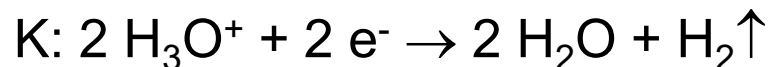
2. katalytickým rozkladem:



3. oxidací H_2O_2 :



4. elektrolýzou vody:

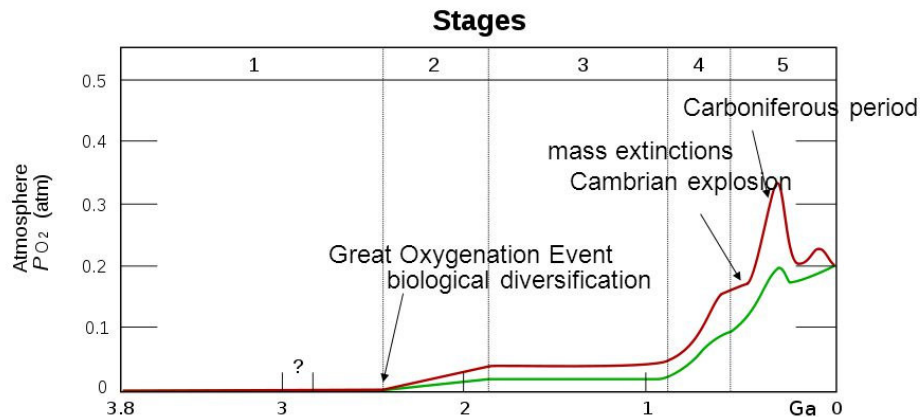


Hlavním zdrojem dikyslíku na Zemi je fotosyntéza

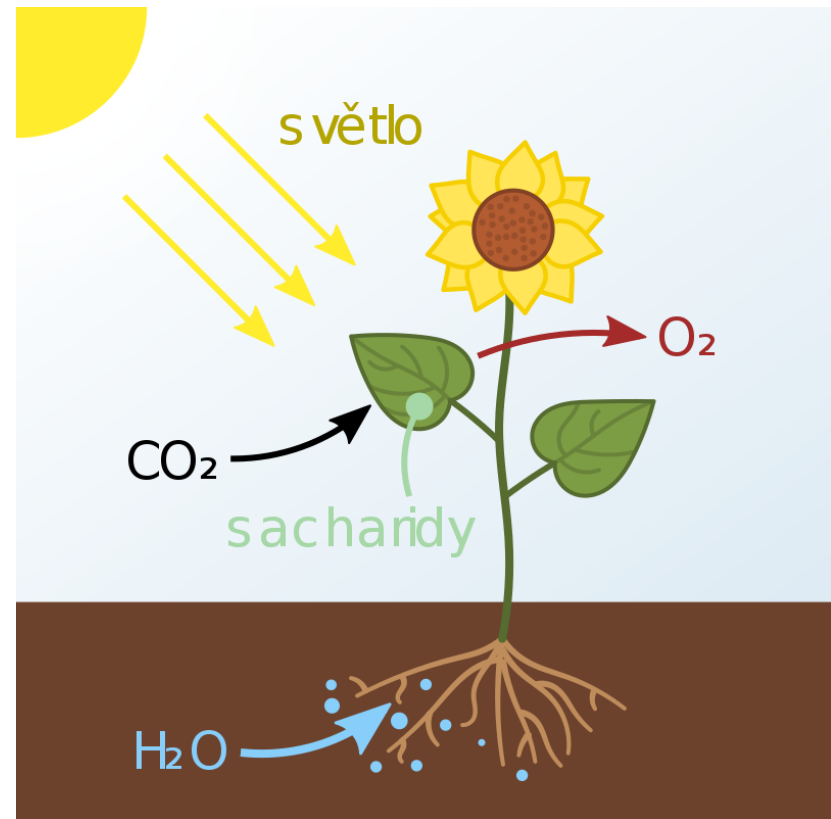


$$\Delta H = 2816 \text{ kJ/mol}$$

O₂ build-up in the Earth's atmosphere

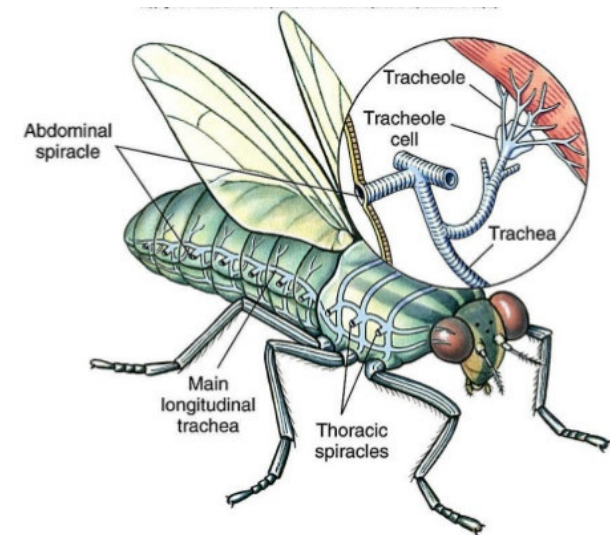
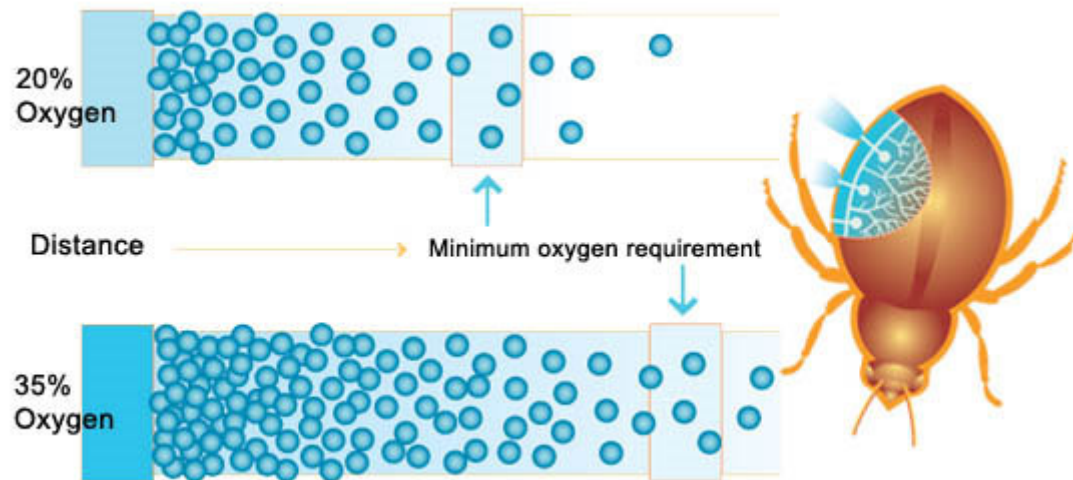


- Red and green lines represent the range of the estimates while time is measured in billions of years ago (Ga).
- Stage 1 (3.85–2.45 Ga): Practically no O₂ in the atmosphere.
- Stage 2 (2.45–1.85 Ga): O₂ produced, but absorbed in oceans & seabed rock.
- Stage 3 (1.85–0.85 Ga): O₂ starts to gas out of the oceans, but is absorbed by land surfaces and formation of ozone layer.
- Stages 4 & 5 (0.85–0.54 Ga) & (0.54 Ga–present): O₂ sinks filled, the gas accumulates

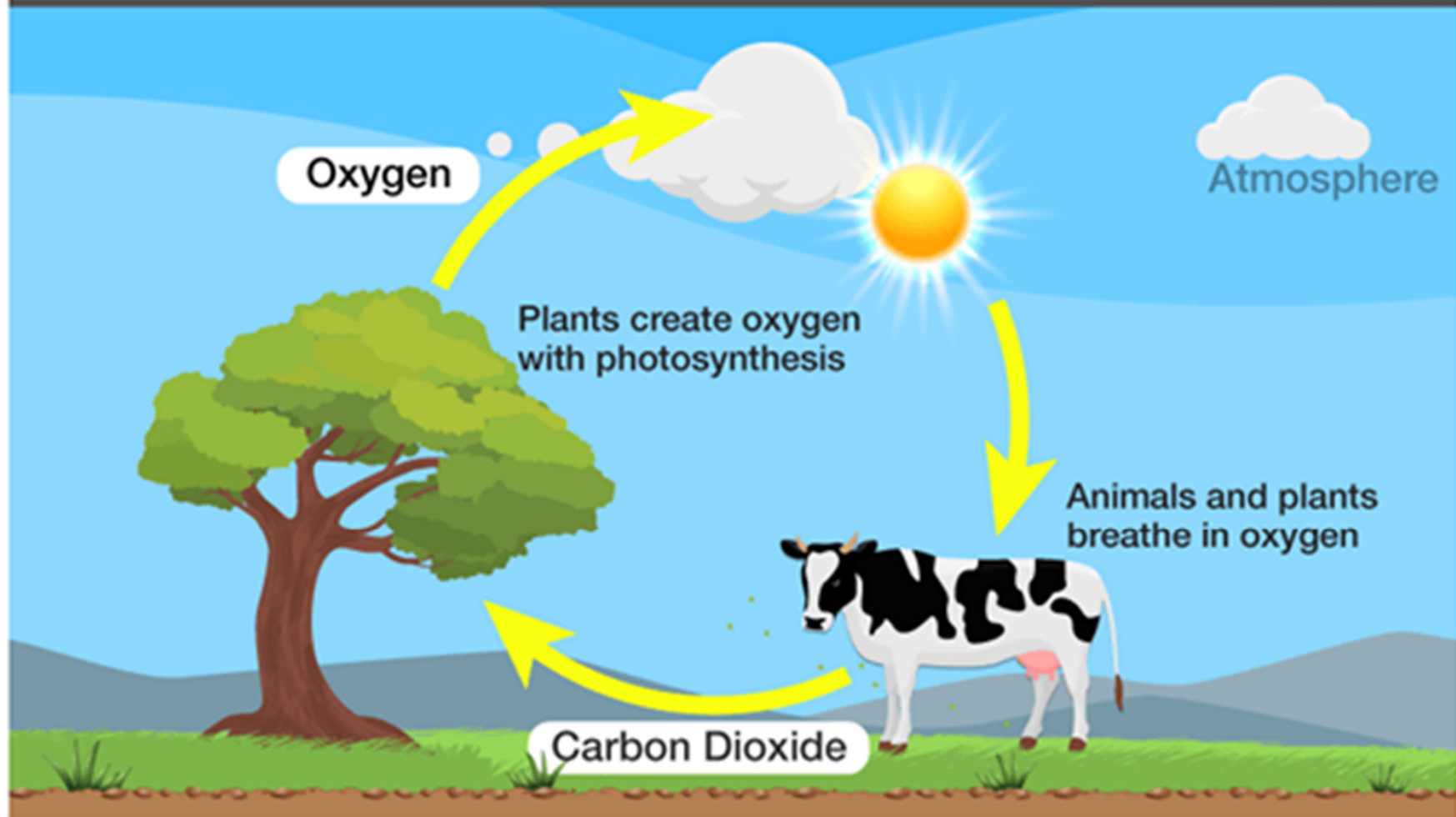


Život v období karbonu

35 % O₂ v atmosféře

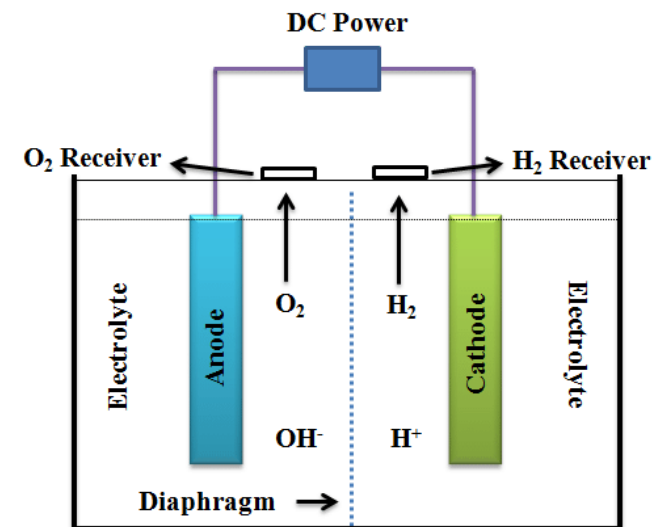
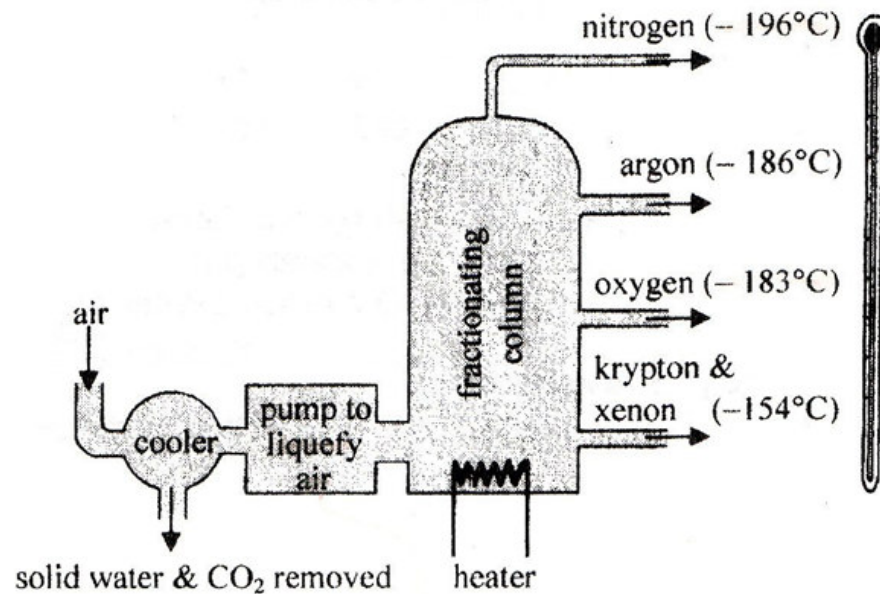


THE OXYGEN CYCLE



Výroba:

- zkapalněním a frakční destilací vzduchu,
- elektrolýzou vody



-technický kyslík se skladuje v ocelových lahvách označených [modrým pruhem](#), pod tlakem 15 - 20 MPa

Ventily tlakových lahví s O₂ nesmí být mazány ani jinak znečištěny org. látkami, hrozí nebezpečí výbuchu!

Využití atmosférického kyslíku

= neviditelná složka vzduchu nutnou pro **spalování** prakticky každého fosilního paliva (technologická oxidace fosilních paliv)

- výroba elektrické energie – spalování fosilních paliv v tepelných elektrárnách (často v kombinaci s výrobou technologického tepla)
- výroba technologického tepla – spalování fosilních paliv v teplárnách (často v kombinaci s výrobou elektrické energie)
- pohon motorů a turbín – ve všech druzích spalovacích motorů a turbín
- vytápění domácností v domovních kotelnách, kamnech či v krbech
- příprava pokrmů (např. plynové sporáky)
- nouzové osvětlování (např. svíčky, petrolejové lampy)

Použití kyslíku

V medicíně se čistý kyslík používá při operacích a traumatických stavech pro podporu pacientova dýchání a lepšímu okysličení organismu.

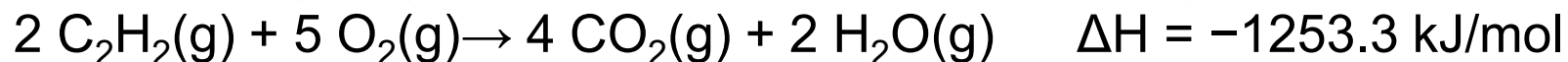
Směsi kyslíku s inertními plyny slouží potápěčům k potlačení dekompresní nemoci. Je součástí i všech ostatních dýchacích plynů, které se používají pro potápění do velkých hloubek.

Také vysokohorští horolezci a letci se v nutných případech uchylují k dýchání čistého kyslíku. To proto, že zvýšením koncentrace kyslíku se zvýší jeho parciální tlak a ulehčí se tak dýchání v řídké atmosféře a předejde vysokohorské nemoci.

I piloti stíhacích letadel jsou vybaveni směsmi stlačených plynů, jejichž základní složkou je kyslík.

Použití kyslíku

Při hoření směsi kyslíku s acetylenem lze dosáhnout teploty cca 3150 – 3200 °C. Proto se kyslíko-acetylenový plamen využívá k **řezání oceli a tavení kovů** s vysokým bodem tání, například platinových kovů.



Při **výrobě oceli** je nutné především odstranit z matrice železa přebytečný uhlík (ve formě karbidu železa). Tento přebytečný uhlík se odstraňuje spálením obvykle v tzv. konvertoru, a to vháněním vzduchu v Bessemerově a Thomasově konvertoru nebo vháněním čistého kyslíku do roztaveného železa v kyslíkovém konvertoru), kde za vysoké teploty taveniny dochází k oxidaci přítomného uhlíku na plynné oxidy, které odcházejí jako spaliny.

Kapalný kyslík většinou slouží jako **okysličovadlo raketových motorů** při letech kosmických lodí.

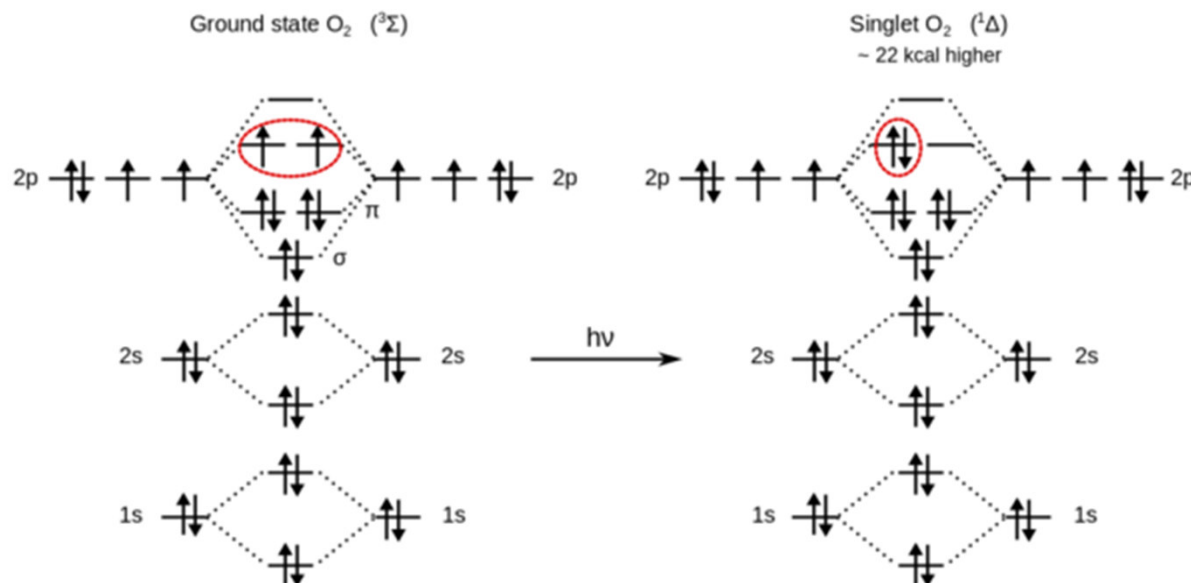
Kyslík se používá jako jedna ze složek pro náplň některých typů **palivových článků**.

Singletový kyslík

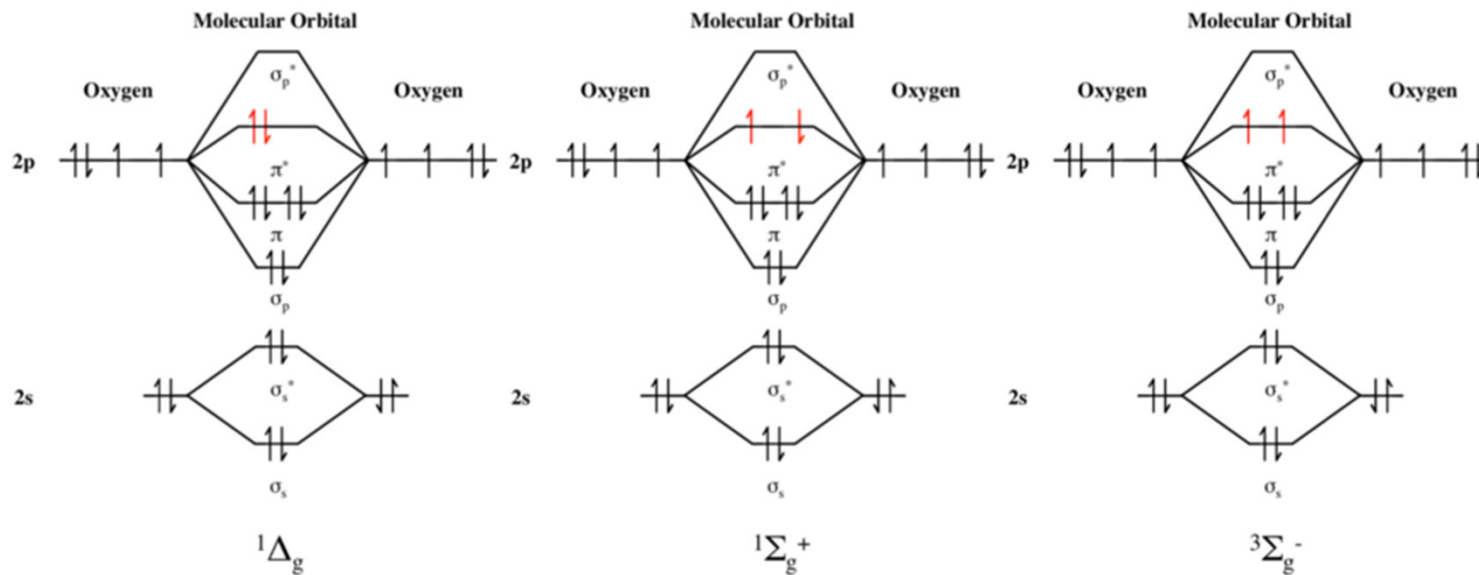
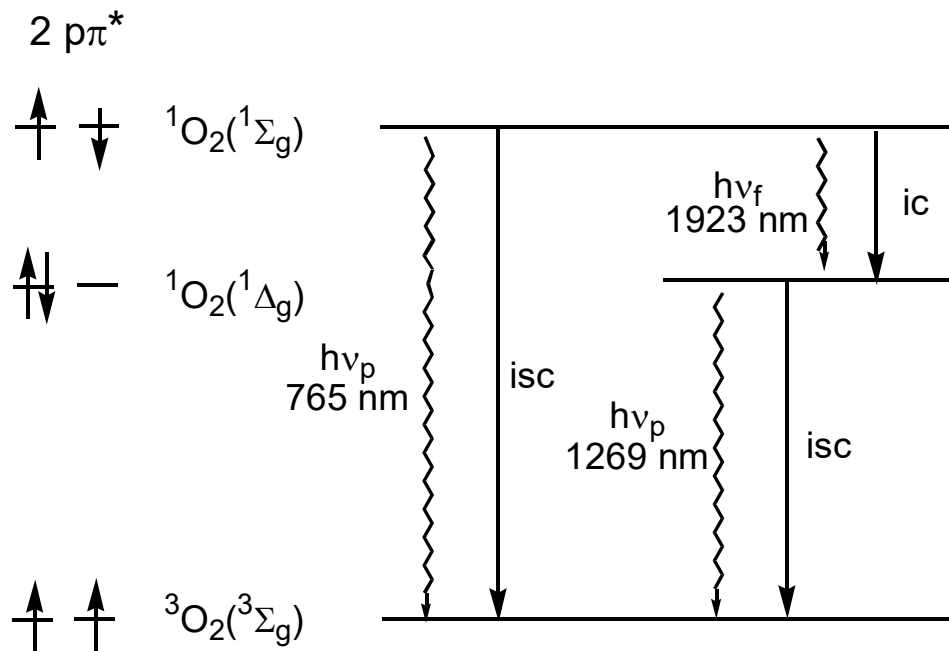
Vzniká při některých fotochemických reakcích, kdy látka absorbující světlo převede tripletový kyslík na reaktivní kyslík singletový.

Tripletový kyslík ($^3\text{O}_2$) –
běžná, základní forma kyslíku
(Multiplicita = 3)

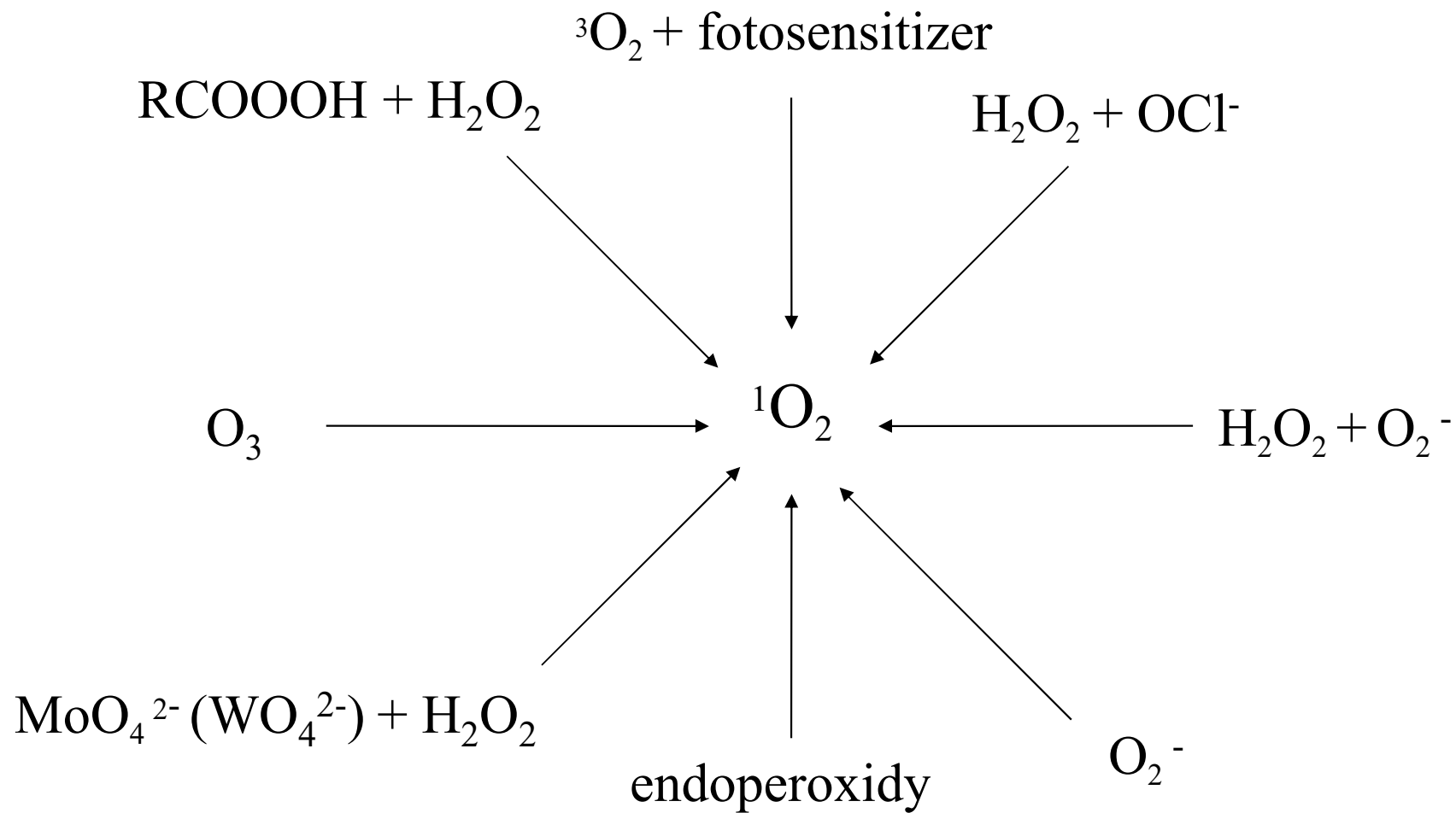
Singletový kyslík ($^1\text{O}_2$) –
krátce-žijící, excitovaná forma
kyslíku, silné oxidační účinky
(Multiplicita = 1)



Přechody mezi základními a excitovanými stavy O₂



(Foto)generace singletového kyslíku

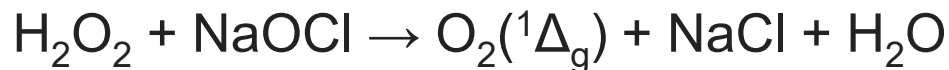


Singletový kyslík může být připraven též chemickými metodami:

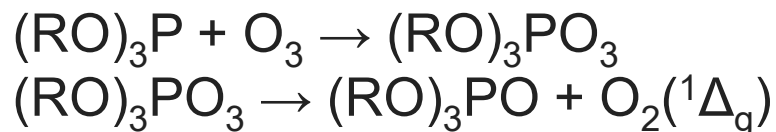
1) rozklad triethylsilyl hydrotrioxidu generovaného *in situ* z triethylsilanu a ozonu



2) Reakcí peroxidu vodíku s chloranem sodným ve vodě:



3) Rozkladem P^{III} ozonidu generovaného *in situ*:



Metodu lze použít i v nevodném prostředí.

Životnost singletového kyslíku závisí na médiu:

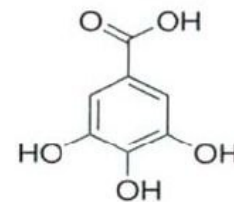
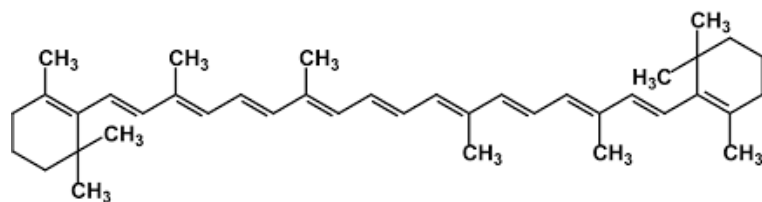
v organických rozpouštědlech mikrosekundy,

v rozpouštědlech bez C-H vazeb sekundy.

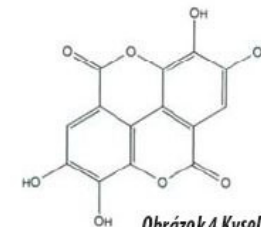
Singletový kyslík může být produkován molekulách chlorofylu během fotosyntézy. β -Karoteny působí jako „zhášeče“ singletového kyslíku, neboť ho převádějí na stabilnější tripletovou formu.

Při fyziologických biochemických reakcích (např. v dýchacím řetězci) vzniká malé množství singletového kyslíku. U savců je singletový kyslík jednou z forem reaktivního kyslíku oxidující LDL cholesterol. Polyfenolické antioxidanty mohou sloužit k eliminaci těchto reaktivních částic.

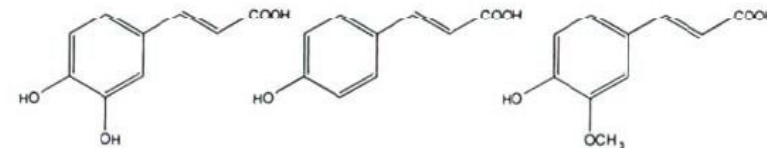
Singletový kyslík se využívá v tzv. fotodynamické terapii.



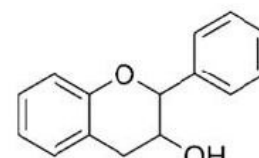
Obrázok 3 Kyselina galová



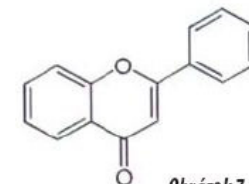
Obrázok 4 Kyselina elagová



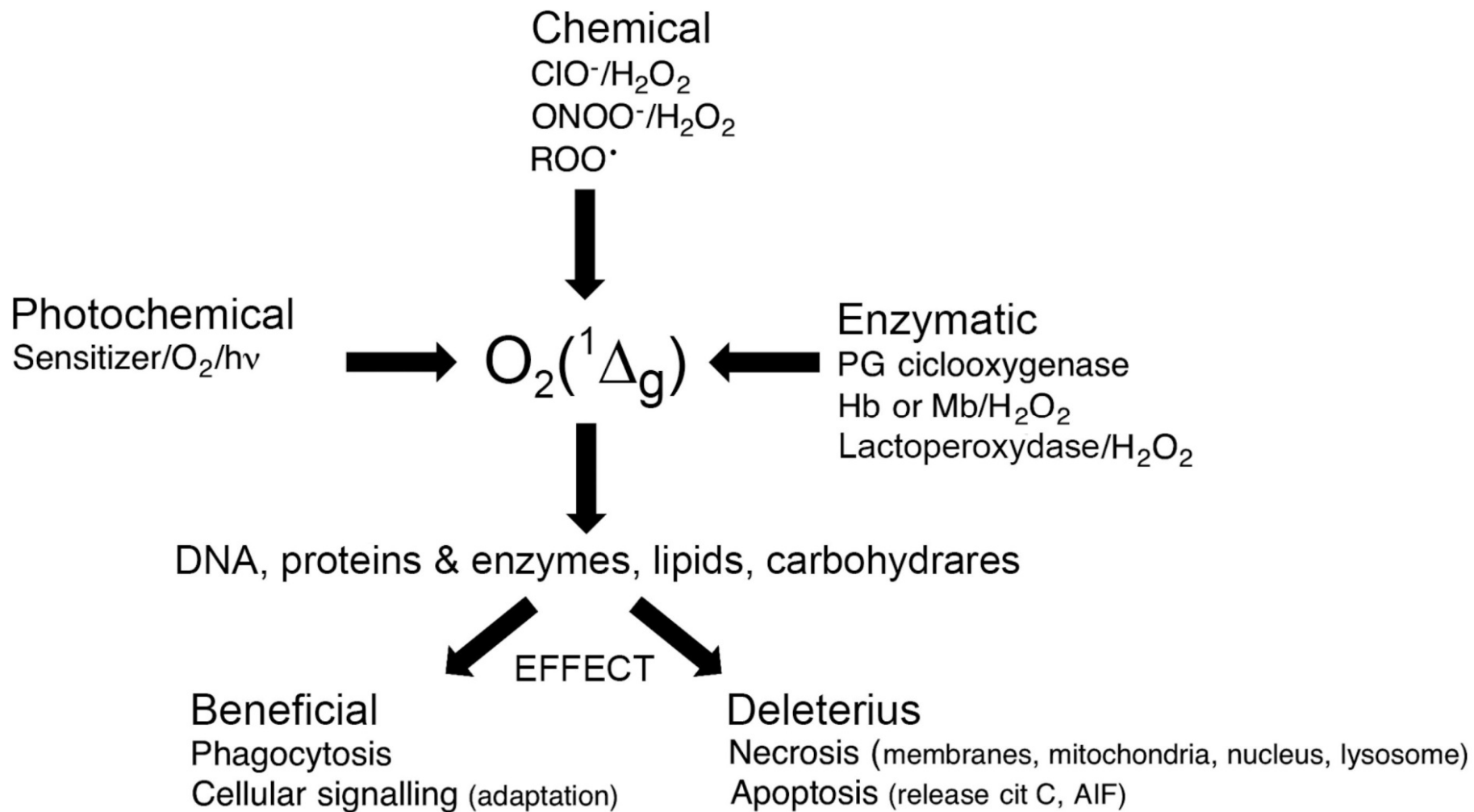
Obrázok 5 Kyseliny kávová, kumárová a ferulová



Obrázok 6 Flavan-3-ol



Obrázok 7 Flavón

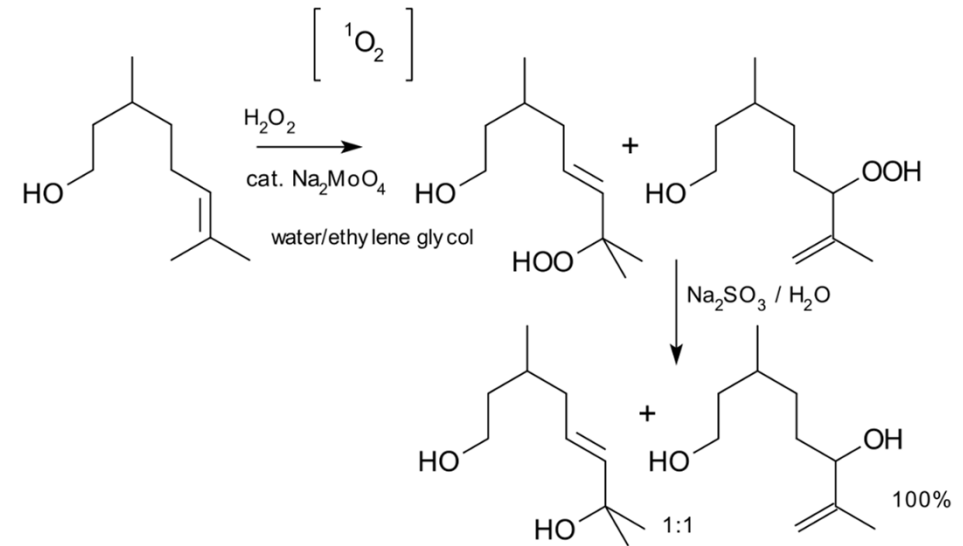


Singletový kyslík umožňuje některé chemické reakce, které neběží s tripletovým O_2 :

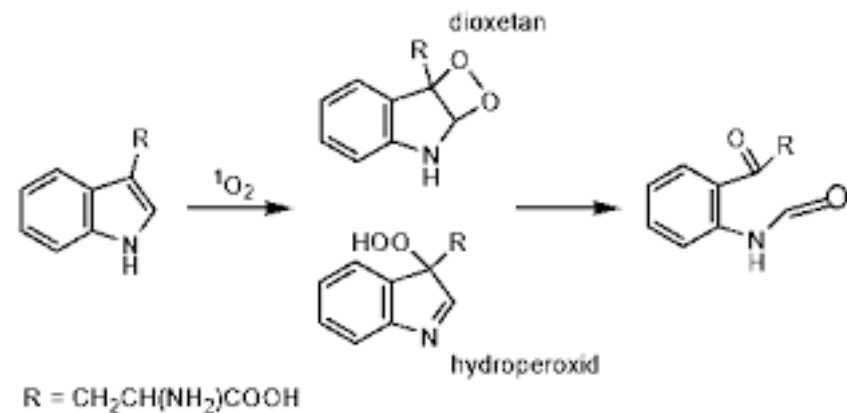
1) Diels–Alderova [4+2]- a [2+2]-cykloadiční reakce .

2) Oxidace thioetherů na sulfoxidy

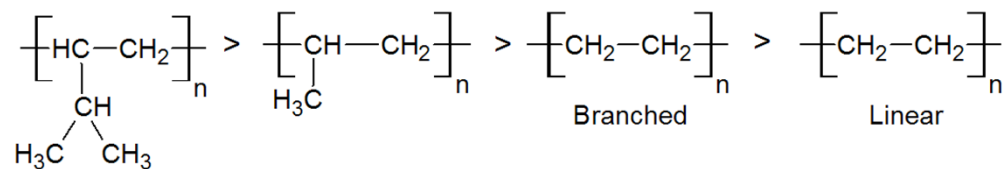
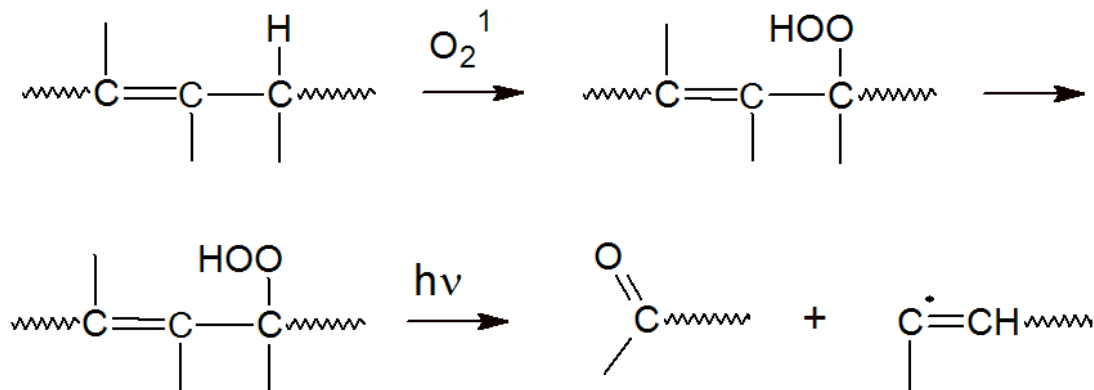
3) Reakce s alkenovými a allylovými skupinami za vzniku allyl hydroperoxidů $R-O-OH$ (R = alkyl), který může být následně redukován na odpovídající allyl alkohol.



4) tvorba 1,2-dioxetanes : cyklické dieny jako 1,3-cyklohexadien tvoří [4+2] cykloadukty.



Singletový kyslík se také podílí na fotodegradaci polymerů

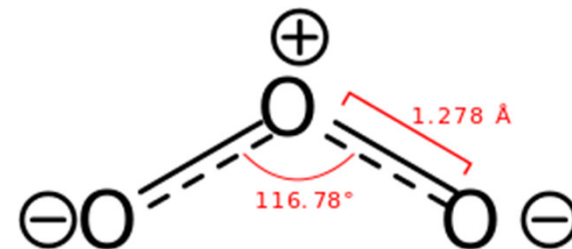
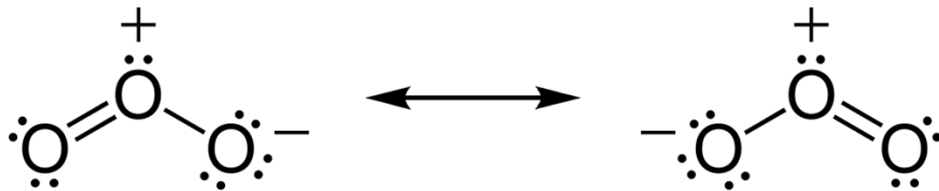


Stopy singletového kyslíku se vyskytují v horních vrstvách atmosféry a také ve fotochemickém smogu.

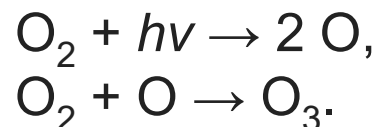
Ozon (trikyslík O₃)

= vysoce reaktivní plyn modré barvy a charakteristického zápachu s mimořádně silnými oxidačními účinky. Při teplotě -112 °C kondenzuje na kapalný tmavě modrý ozon a při -193 °C se tvoří červenofialový pevný ozon.

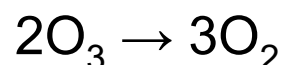
Lomená molekula - úhel 116°, má značný dipólový moment. Přítomnost dipólového momentu přispívá k zesílení van der Waalsových mezimolekulových přitažlivých sil a spolu s vyšší hmotností molekuly ke snížení těkavosti ozonu ve srovnání s kyslíkem. Rozpustnost ozonu ve vodě je cca 10× větší než O₂.



Ozon vzniká působením elektrických výbojů nebo krátkovlnného UV záření (například UV-C) na molekuly obyčejného kyslíku, přičemž tato reakce probíhá ve dvou stupních. V prvním dodaná energie rozštěpí dvouatomovou molekulu dikyslíku na dva atomy, tedy na dva vysoce reaktivní jednoatomové radikály, které se okamžitě spojí s další molekulou dikyslíku za vzniku ozonu:



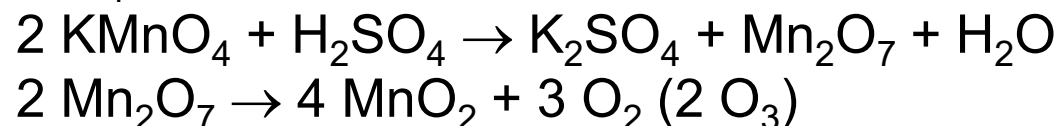
Ozon je silné oxidační činidlo. Je nestabilní a reakcí



se rozkládá na obyčejný kyslík. Průběh reakce se zrychluje se stoupající teplotou a stoupajícím tlakem. Přeměnu ozonu na kyslík urychlují také některé chemické sloučeniny a radikály, například atomy fluoru a chloru.

Příprava:

1) rozkladem KMnO_4 kys.sírovou:



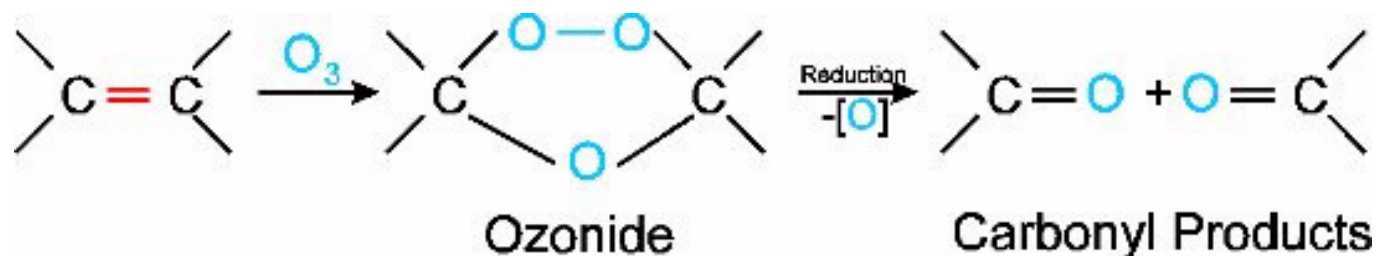
⇒ směs O_2 a O_3

2) působením el. výboje na O_2 v ozonizátorech

Elektrickým výbojem v atmosféře čistého kyslíku vzniká směs kyslíku s ozonem, kde podíl O_3 dosahuje obvykle 10 %. Čistý ozon lze pak připravit frakční destilací této plynné směsi.

Použití

V chemických laboratořích slouží jako oxidační činidlo, zejména v organické syntéze a při přípravě některých peroxidických sloučenin.



V průmyslu se používá především k bělení textilních látek) nebo celulózy při výrobě papíru.

Baktericidní účinky ozonu se někdy využívají k **dezinfekci pitné vody** místo plynného chloru, chlornanů, chloraminu nebo oxidu chloričitého, resp. jako první fáze před použitím uvedených látek (tzv. *preozonizace*). Výhodou je, že i při malých dávkách inaktivuje parazitické prvky a že oxiduje organické látky, aniž by docházelo k tvorbě karcinogenních halogenovaných molekul.

V potravinářském průmyslu k **dezinfekci** provozoven a k **povrchové konzervaci** potravinářských výrobků, v zemědělství k **povrchovému ošetření** zeleniny a ovoce (zejména zabránění růstu plísní a kvasinek).

V medicíně se využívá například pro **léčbu** akné, atopických ekzémů a dalších kožních defektů. V medicíně slouží ke **sterilizaci nástrojů**.

Ve vysokých koncentracích je ozon jedovatý a protože v lidském těle způsobuje tvorbu volných radikálů, je pro člověka a některé živočichy karcinogenní. U řady druhů bakterií byla pozorována při nízkých koncentracích i mutagenicita (ve vyšších koncentracích ozon mikroorganismy zabíjí).

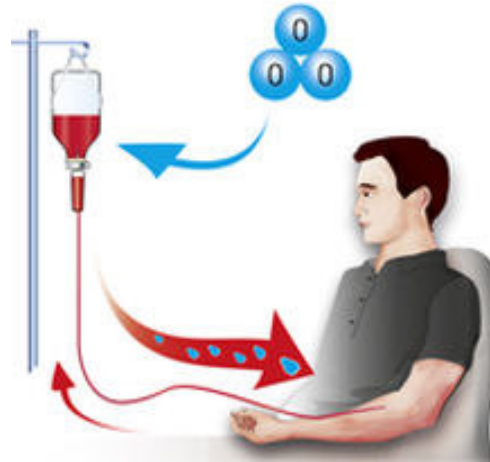
Ozon jako silné oxidační činidlo může reagovat s celou škálou biologicky významných látek a způsobuje vznik peroxidů polynenasycených mastných kyselin a aminokyselin enzymů a koenzymů atd. Proto působí negativně na buněčné membrány.

Ozon poškozuje **rostlinné pletiva**. Příznakem jsou žluté chlorotické skvrny, nebo drobné červené skvrnky, bronzovité zbarvení horní vrstvy, zatímco žilky zůstávají zelené.



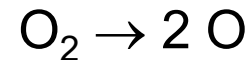
Kromě toho je ozon (spolu s dalšími reaktivními speciemi kyslíku) v těle teplokrevných živočichů produkován v bílých krvinkách a uvolňován do krve a tkání, čímž pomáhá při likvidaci choroboplodných zárodků.

Poněkud diskutabilní jsou účinky „ozonové terapie“.

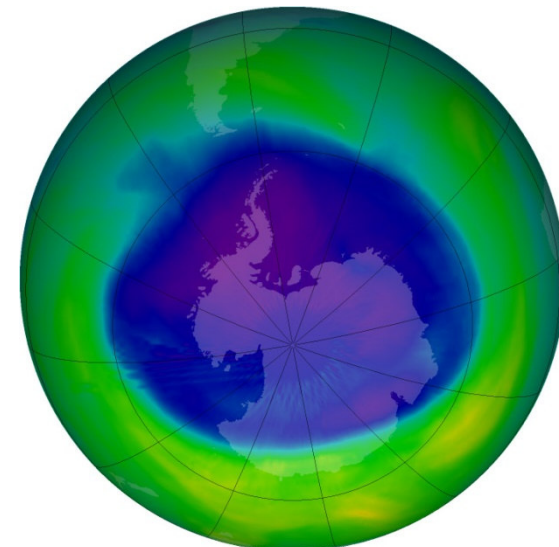
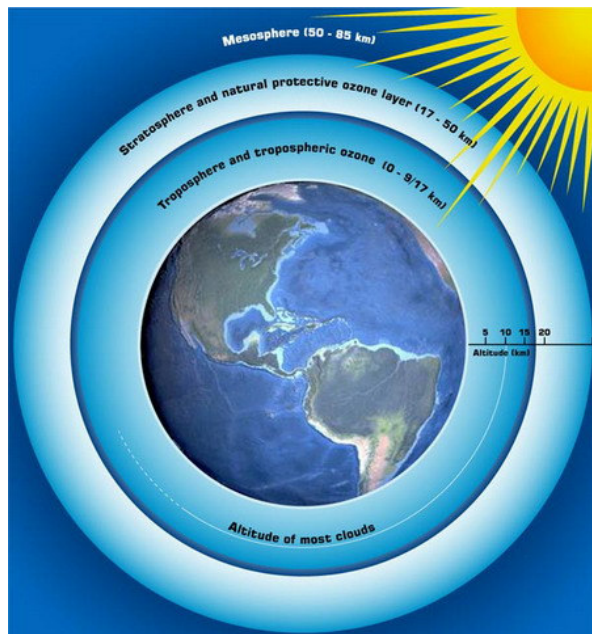
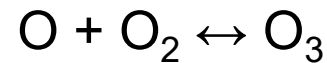


Ozonová vrstva atmosféry Země

V nadmořské výšce okolo 25 km (stratosféra) je vrstva ozonu (O_3), velmi důležitá pro život na Zemi, absorbuje krátkovlnné UV záření ($\lambda < 380$ nm), které poškozuje většinu živých organismů; v nadmořských výškách nad 25 km vzrůstá ve velmi řídké atmosféře podíl at. kyslíku O jako důsledek fotoiniciované disociace dikyslíku:

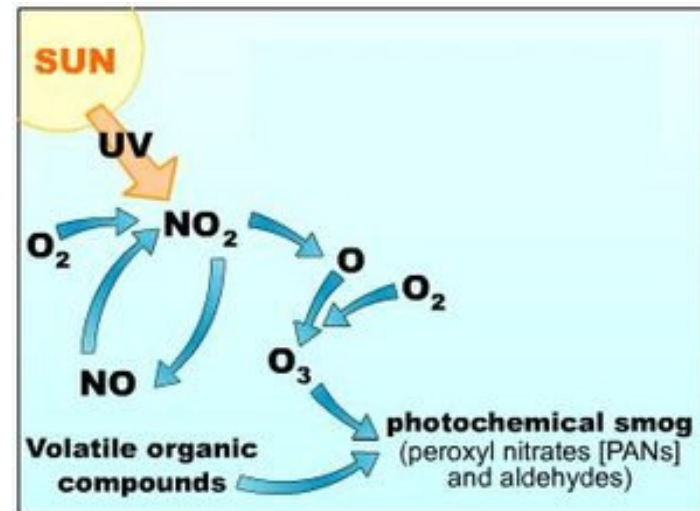


vznikající atomární kyslík následnou reakcí s dikyslíkem tvoří ozon:



Troposférický ozon

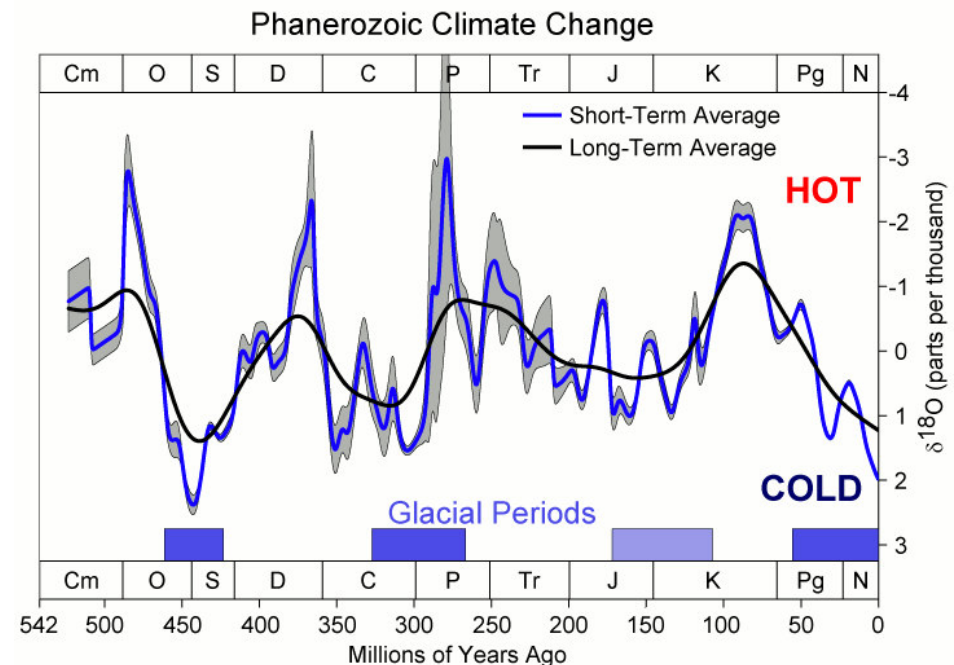
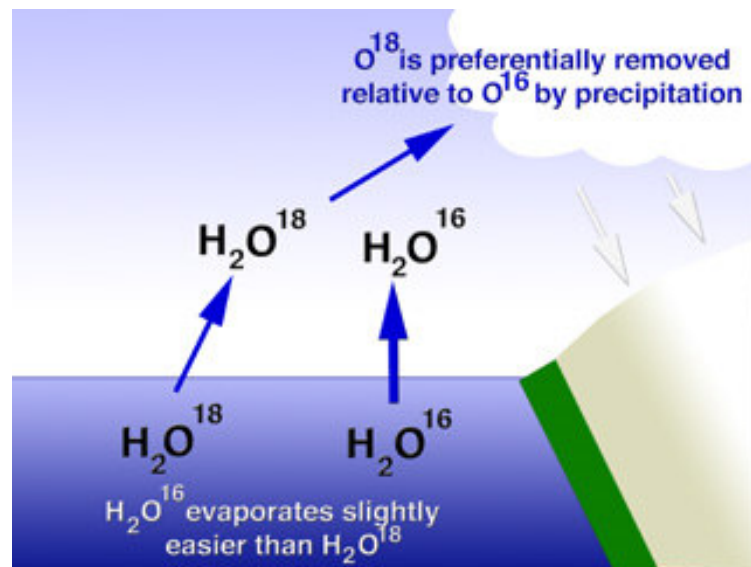
je minoritní složkou nízké atmosféry, zejména fotochemického smogu. Vzniká složitými chemickými reakcemi oxidů dusíku s těkavými organickými sloučeninami za horkých letních dnů a bezvětří, a to především v městských a průmyslových oblastech. Zvýšený vznik přízemního ozonu pozorujeme především za slunečných horkých letních dnů v lokalitách s vysokou koncentrací výfukových plynů - oxidů dusíku a těkavých organických látek v ovzduší (= fotochemický smog).



FORMATION OF PHOTOCHEMICAL SMOG

Poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Molekuly vody obsahující ^{16}O se odpařují o něco rychleji než molekuly vody obsahující ^{18}O , a tento jev je výraznější při nižších teplotách. Během období nízkých teplot má odpařená voda tendenci obsahovat vyšší podíl ^{16}O a neodpařená voda zas vyšší podíl ^{18}O . Vodní organismy pak zabudovávají více ^{18}O do svého skeletu resp. lastur, než by tomu bylo v teplejších obdobích. Podobně lze poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sledovat také v ledovcích.



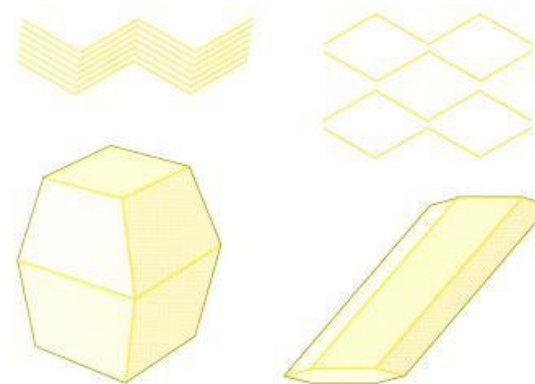
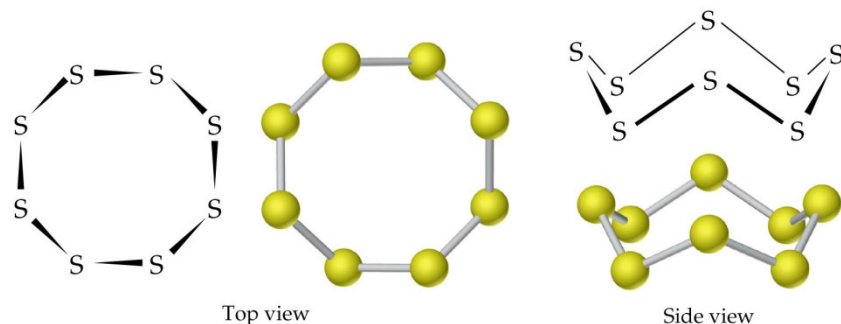
Síra

nekovový chemický prvek žluté barvy (b.t.=119⁰C, b.v.= 445⁰C):

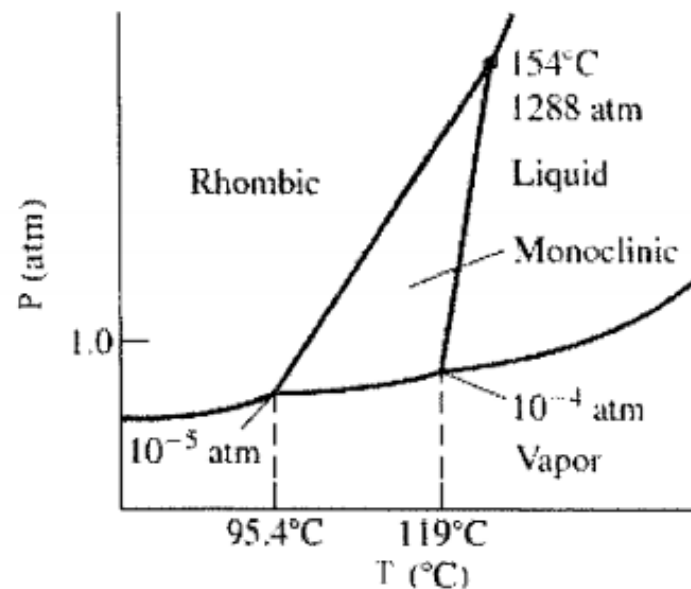
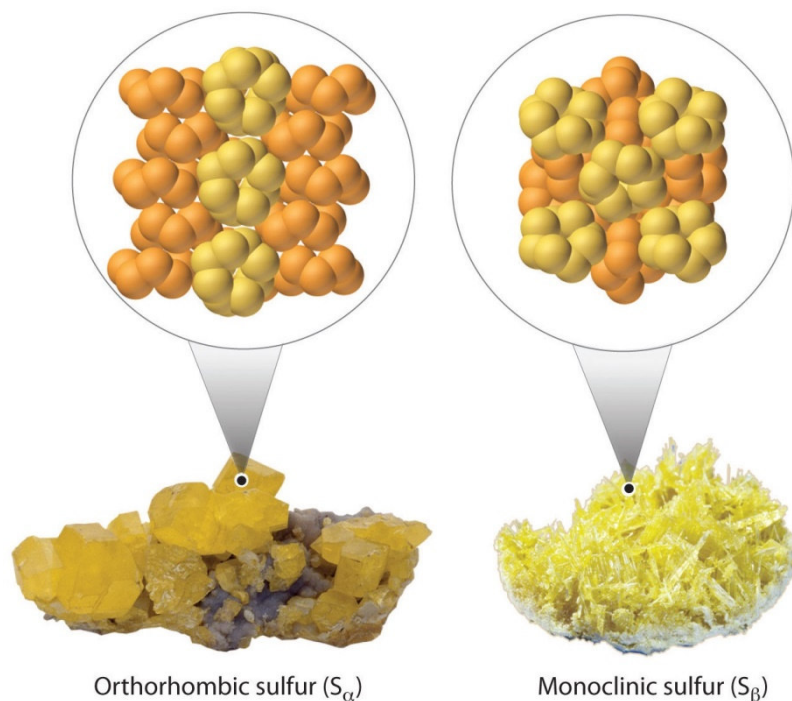
Pevná síra se vyskytuje v několika alotropických modifikacích:

- *Kosočtverečná* (α) je stálá modifikace, na kterou postupně přecházejí ostatní modifikace, žlutá látka nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná v sirouhlíku, v etanolu nebo etheru. Je dobrý elektrický a tepelný izolant, molekula je monocyklická, oktaatomická (S_8).
- Při teplotě 95,3 °C přechází na modifikaci *jednoklonnou* (β), připraví se krystalizací kapalné síry při teplotě 100 °C a rychlým ochlazením na teplotu přibližně 20 °C. , její molekuly jsou cyklické oktaatomické – uspořádání je těsnější než u β -modifikace a pomalu přechází na formu α .

Obě modifikace z cyklických molekul S_8 (cyklo-oktasíra)



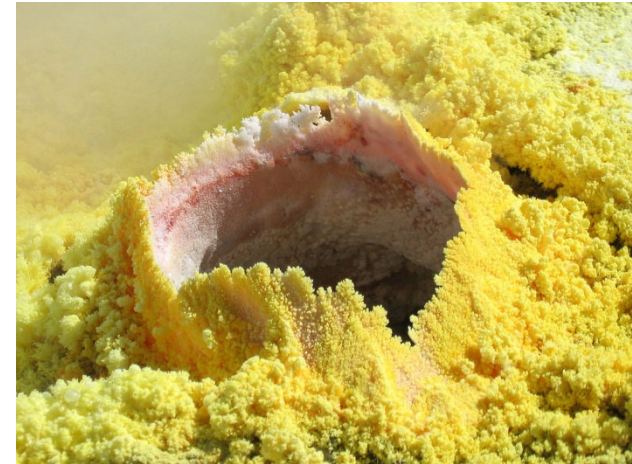
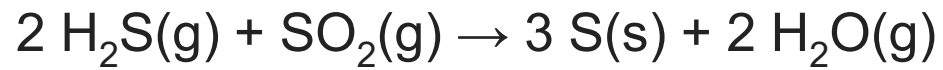
a A rhombic crystal. b A monoclinic crystal of sulphur.
Figure 16.4 The packing of S_8 molecules



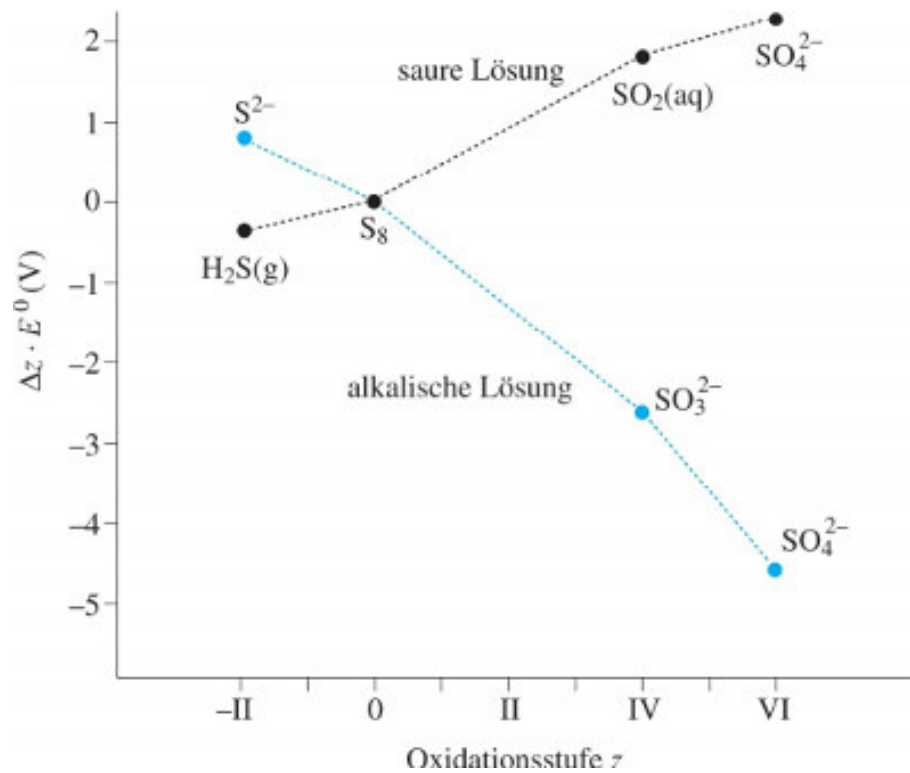
Síra taje při teplotě 114 °C za vzniku žluté průhledné kapaliny, kapalné síry. Při zvýšení teploty nad 160 °C kapalina hnědne, stává se viskóznější a při teplotě 444,5 °C vře a uvolňuje oranžové páry, které jsou tvořeny z osmi- a šestiatomových molekul, které se s rostoucí teplotou rozpadají na čtyř- a dvouatomové a při teplotě 860 °C existují v parách z větší části dvouatomové molekuly, samostatné atomy se vyskytují až při teplotě 2 000 °C. Rychlým ochlazením par síry vzniká amorfnní *sírný květ*.

Síra má celkem 4 stabilní izotopy: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S a ^{36}S a dalších 20 izotopů je nestabilních.

Elementární síra je především vulkanického původu:



sírný květ



Výroba síry

A) z přírodní síry

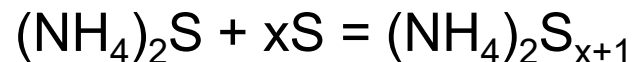
- z vytěžené horniny se nejčastěji vytavuje přehřátou vodní parou (Frashův způsob) ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $p = 0.4 \text{ MPa}$) a vytavená síra se v podobě sirné vodní emulze nechá vychladnout \rightarrow vyloučí se

B) ze sloučenin síry

1) z H_2S (v karbonizačních, rafinerských plynech apod.) - H_2S se z plynů odstraňuje a zpracovává oxidací na síru, k směsi plynů se většinou přidává vzduch:



Síru pak lze extrahovat toluenem, CS_2 nebo roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:



reakce je vratná, za studena probíhá zleva doprava, za tepla naopak \Rightarrow lze uvolnit. extrahovanou síru zahřátím roztoku polysulfidu.

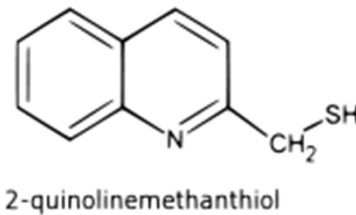
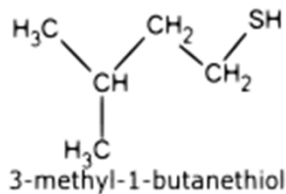
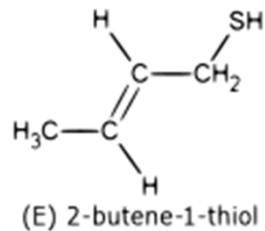
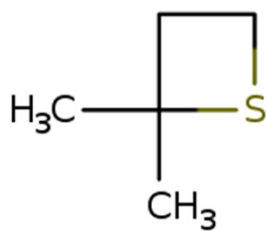
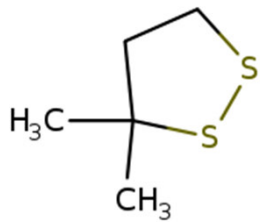
2) z pyritu tepelným rozkladem při redukčním tavení s koksem ve vysoké peci

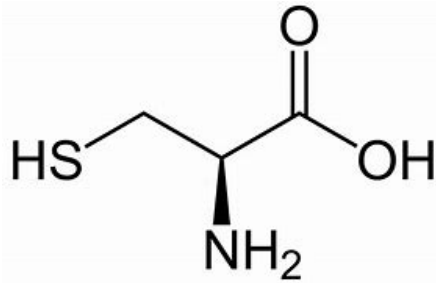


Síra:

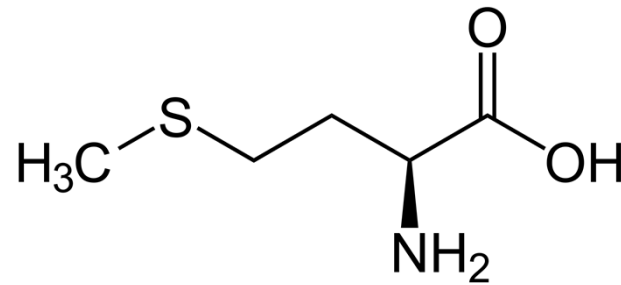
k výrobě H_2SO_4 , CS_2 , sirných barviv, zápalek, léčiv, použití i jako pesticid a přípravek proti houbám.

Síra je **biogenní prvek**: aminokyseliny methionin a cystein, penicilin, (*E*)-2-buten-1-thiol a 3-methyl-1-butaethiol (pachové žlázy skunka), thietany a dithiolany (pachové žlázy tchoře), aj.

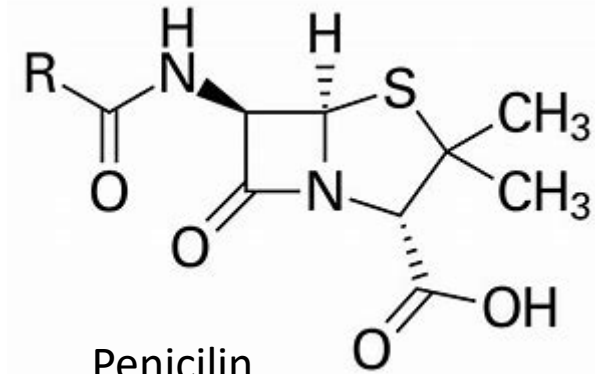




cystein



methionin



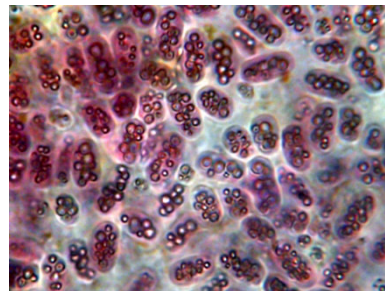
Penicilin

Sirné bakterie

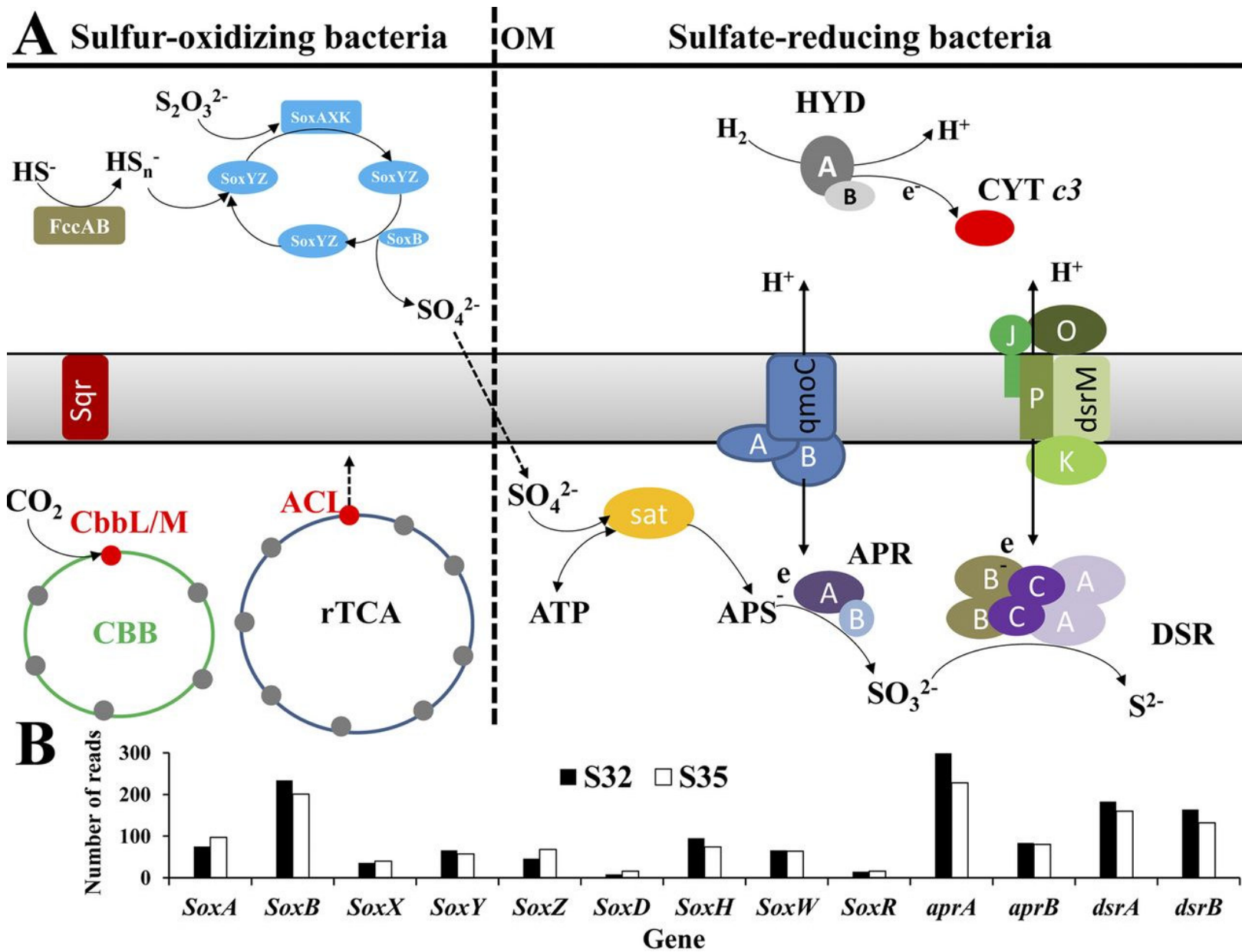
jsou heterogenní skupinou bakterií, v jejichž energetickém metabolismu hraje důležitou roli síra či její anorganické sloučeniny.

Síru oxidující bakterie oxidují elementární síru či její anorganické sloučeniny, a to za účelem získání energie. Oxidací síry a sirovodíku na sírany vznikají meziprodukty - thiosírany, tetrathionáty a siřičitany. Do procesu oxidace je zahrnuta tvorba ATP (oxidativní fosforylací).

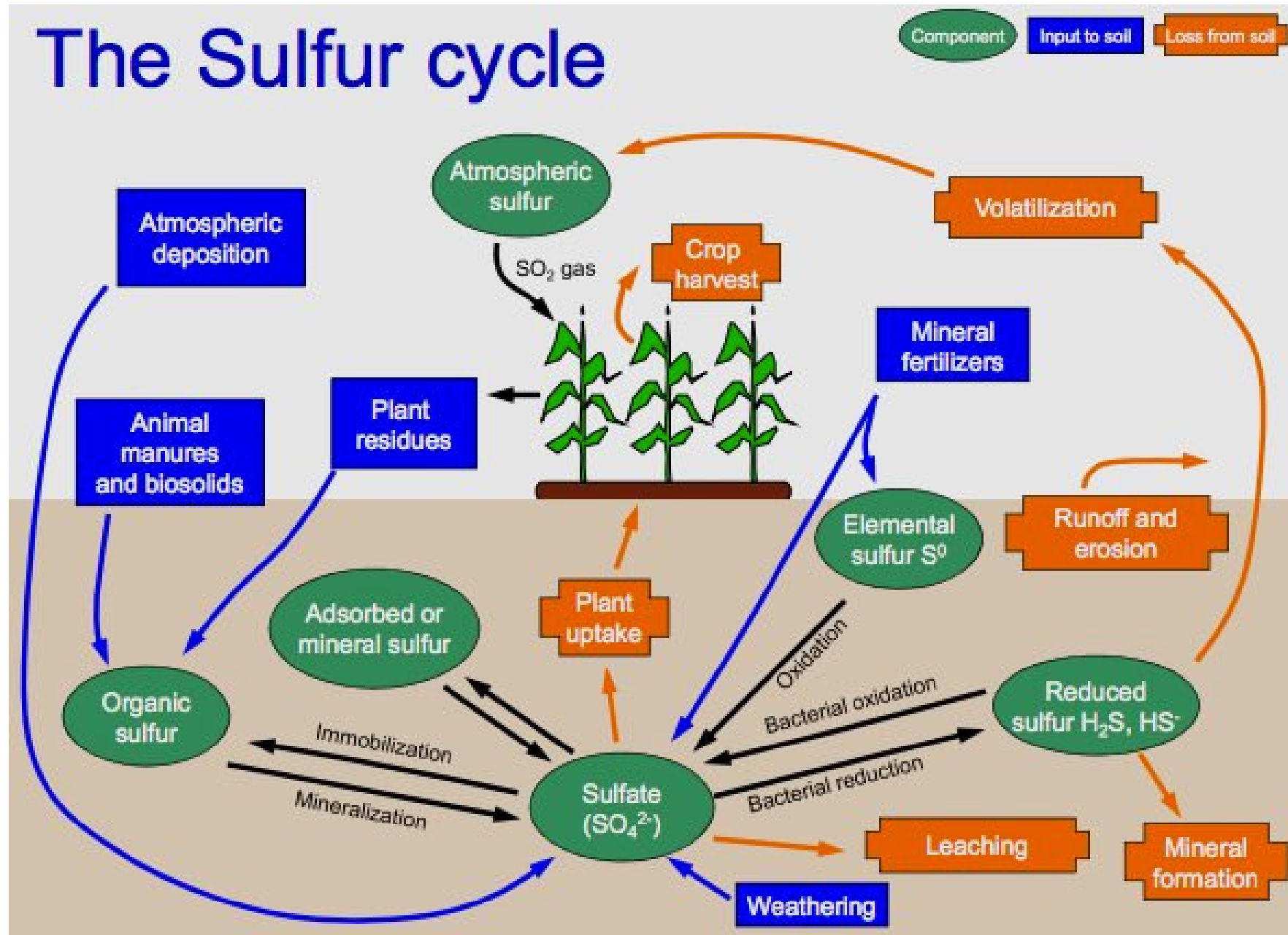
Síru redukující bakterie jsou druhy, které používají sirné sloučeniny (např. sírany) jako elektronové akceptory – podobně jako například živočichové dýchají kyslík.



Purpurová sirná bakterie



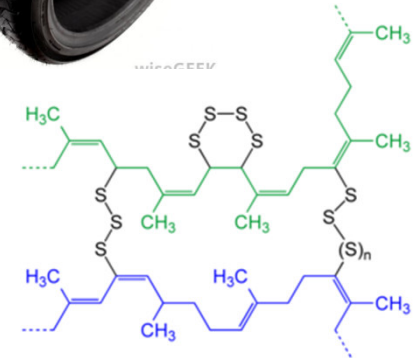
The Sulfur cycle



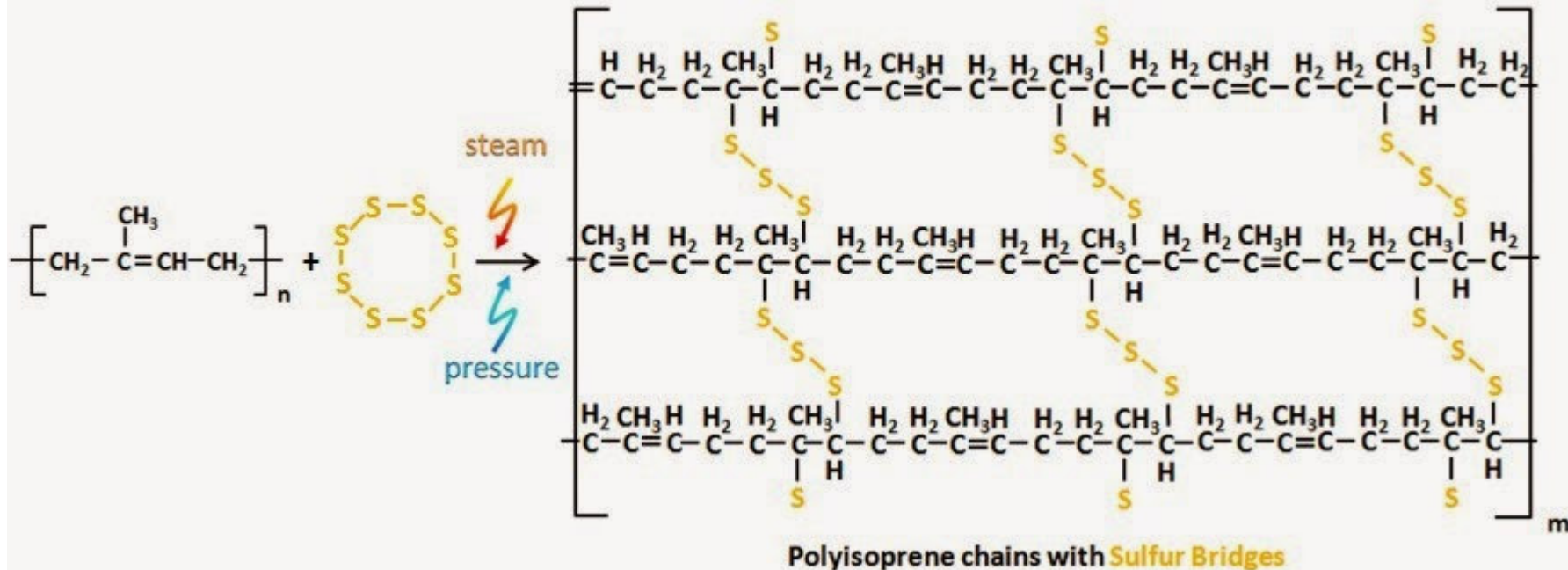
Vulkanizace kaučuku



Hnětením kaučuku se sírou za tepla vznikají při vulkanizaci polysulfidové můstky. Výrobek tak díky vulkanizaci získává větší pružnost.



Vulcanization of Natural rubber (Polyisoprene)



Selen

V přírodě poměrně vzácný, provází síru, elementární tvoří několik modifikací:

- a) černý amorfní, sklovitý
- b) šedý (kovový, šesterečný), polymerní struktura spirálovitých řetězců atomů selenu, nerozpustný v CS_2 , vede el. proud, stálá modifikace
- c) červený (jednoklonný), nestálá modifikace (cyklooktaatomové molekuly Se_8)



Je prakticky nerozpustný ve vodě, poměrně dobře se rozpouští v sirouhlíku.

Elementární selen je za normálních podmínek stálý, poměrně snadno se slučuje s kyslíkem a halogeny. Ve sloučeninách se selen vyskytuje v mocenství Se^{2-} , Se^{2+} , Se^{4+} a Se^{6+} .

Selen má 5 stabilních izotopů: ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se .
Radionuklid ^{82}Se má poločas rozpadu 9.2×10^{19} let.

.

Minerály selenu jsou poměrně vzácné. Selen se vyskytuje ve formě selenidu jako příměs v sulfidických rudách zejm. mědi, niklu a olova.

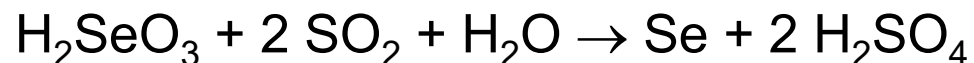
Selen je obsažen v mořské vodě.

Anthropogeními zdroji selenu jsou spalování uhlí a těžba a zpracování sulfidických rud.

Výroba

- kaly z mokrých elektrostatických filtrů z výroby H_2SO_4 (obsahují nízkou koncentraci Se)
- kaly po elektrolytické rafinaci mědi.
- polétavý prach z pražení sulfidů.

Selen se zoxiduje na Na_2SeO_3 tavením s Na_2CO_3 , po okyselení se vyredukuje elementární Se pomocí SO_2 :



Technologický význam selenu spočívá v současné době ve výrobě **fotočlánků**.

Fotoelektrické články na bázi selenu jako zdroje elektrické energie především v kosmickém výzkumu pro napájení přístrojů na oběžné dráze pomocí solárních panelů.

Fotočlánky s obsahem selenu se však používají i pro měření intenzity dopadajícího světla jako expozimetry, například ve fotoaparátech a kamerách. Také většina kopírovacích a reprodukčních přístrojů je osazena selenovými fotočlánky.

Selenosulfidy SeS_2 a SeS jsou účinnou látkou šamponů proti lupům.

Dialkylselenidy se používají jako inhibitory oxidace ropných maziv.

Selenany vápníku, barya a zinku se používají ke zlepšení čistících vlastností motorových olejů.

Seleničitan sodný se využívá k dekontaminaci vody znečištěné rozpustnými sloučeninami rtuti.

Selen je **esenciální stopový prvek**, který má pro lidský organismus, i přes svou toxicitu, značný význam.

Ve formě **selenoproteinů** působí jako antioxidant chránící před účinky volných radikálů a zvyšuje činnost imunitního systému, současně se podílí na tvorbě enzymu glutathionperoxidáza, který je nutný k metabolismu tuků.

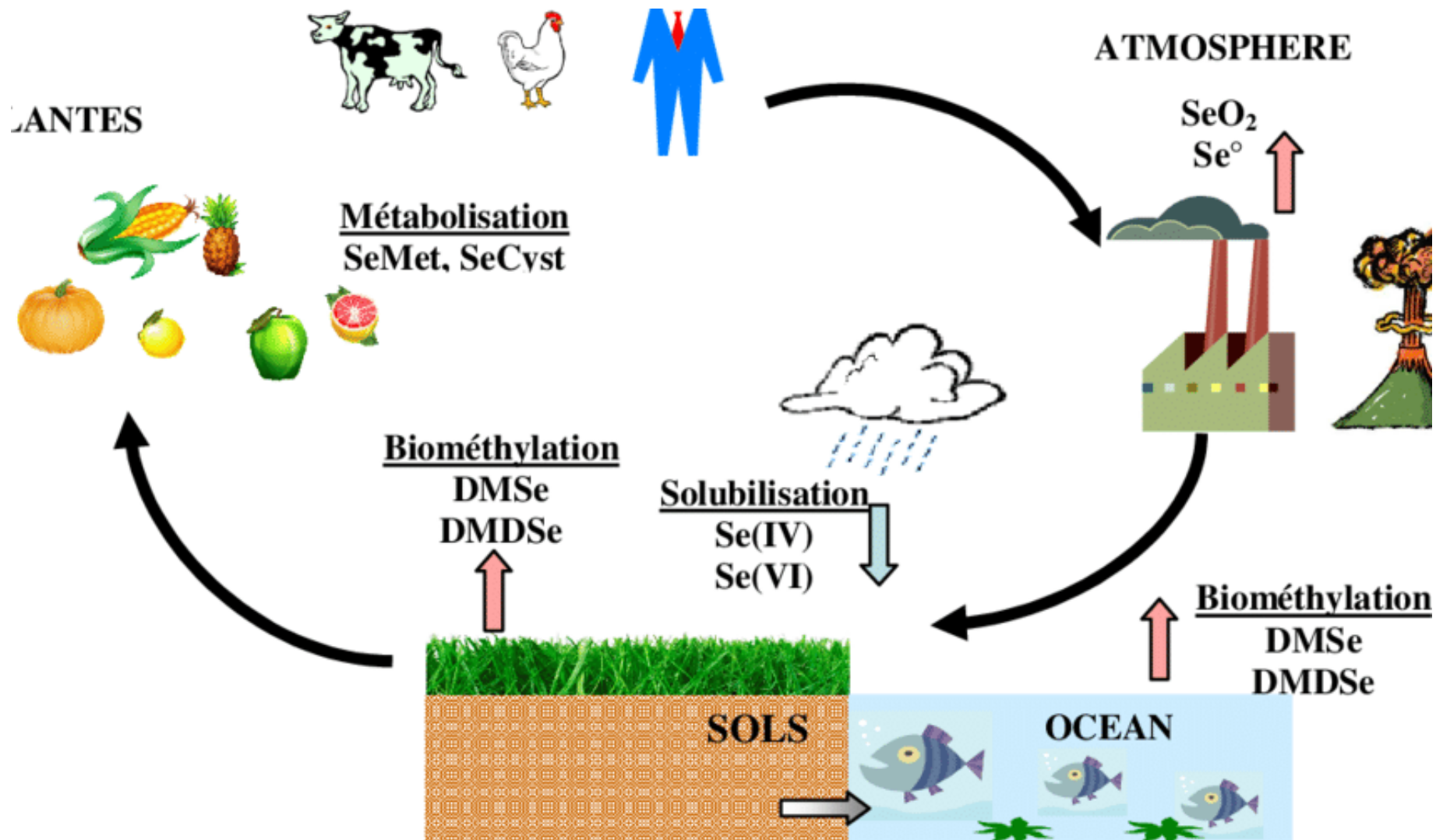
Bylo zjištěno, že pravidelný snížený **příjem selenu v potravě** nepříznivě ovlivňuje především kardiovaskulární systém a zvyšuje riziko infarktu myokardu a cévních onemocnění.

Výskyt selenu **v potravinách** je velmi nerovnoměrný a je ovlivněn jeho obsahem v půdě. Nejvíce selenu je obsaženo v některých druzích ořechů, ve vnitřnostech, rybách a mase mořských plodů. Mezi potraviny s velmi vysokým obsahem selenu patří mořské řasy.

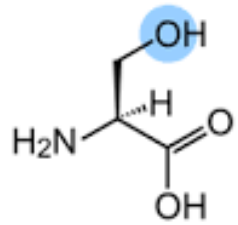
Využitelnost selenu ve formě **selenomethioninu** z rostlinných potravin a **selenocysteinu** ze živočišných potravin je téměř 100%, využitelnost anorganicky vázaného selenu je pouze okolo 15%.

Působením bakterií může Se podléhat **biomethylaci** (vznik DMSe, DMDS₂Se).

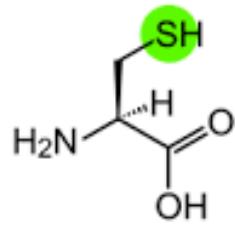
Biogéochimique du cycle du sélénium



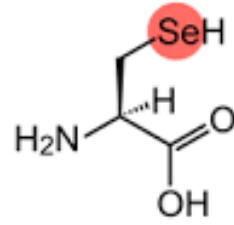
Selenocystein je neesenciální proteinogenní aminokyselina podobná cysteinu, ale na rozdíl od něj má místo atomu síry atom selenu. Je to hlavní zdroj organického selenu.



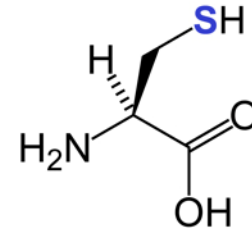
Serine (Ser)



Cysteine (Cys)



Selenocysteine (Sec)

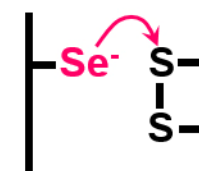
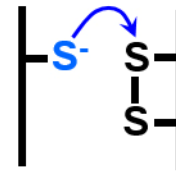


Cysteine
TGT, TGC-codons
pKa = 8.3

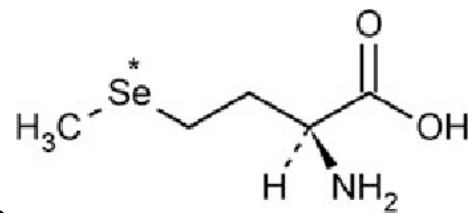


Selenocysteine
TGA-codon
pKa = 5.2

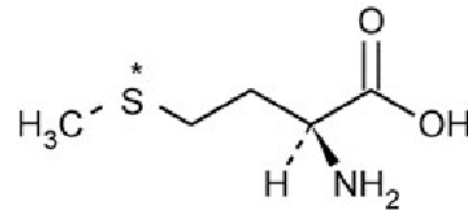
More efficient nucleophilic attack



Selenomethionin



L-(+)-Selenomethionine



Methionine

Selenocystein se vyskytuje např. v selenoproteinech formiátdehydrogenázách.

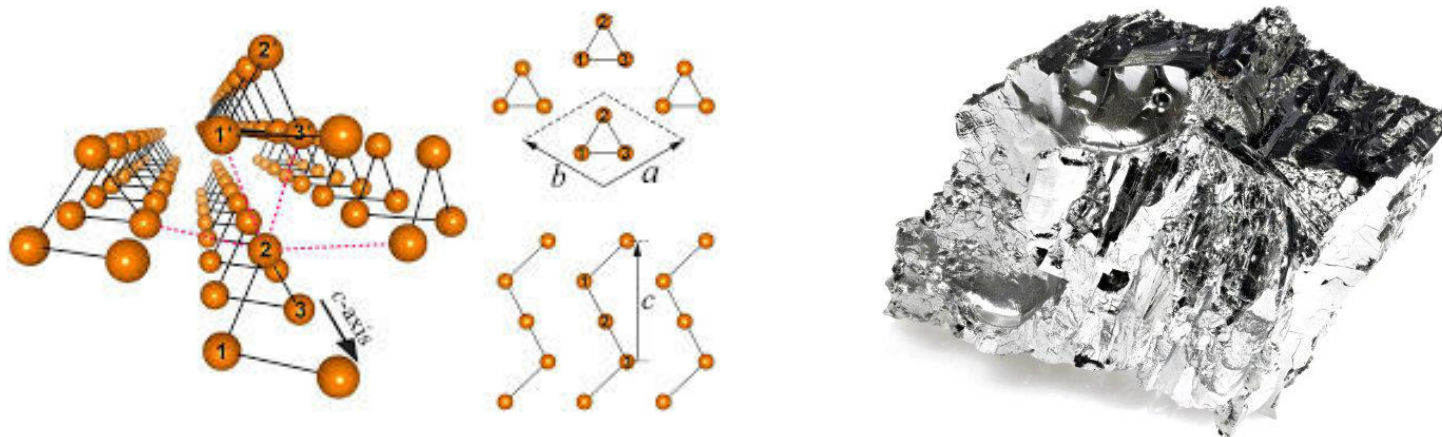
Tellur

za normálních podmínek stálý stříbřitě lesklý a poměrně křehký polokov, který lze snadno rozetřít; amorfni tellur je hnědá práškovitá látka.

Tellur má polymerní strukturu tvořenou zig-zag řetězci atomů Te.

V plynném stavu tvoří dvouatomové molekuly Te_2 , páry telluru mají zlatou barvu. Snadno se slučuje s kyslíkem a halogeny. Roztavený tellur silně koroduje i nejkvalitnější vysoce legované ocele. Při zahřátí na teplotu 450°C na vzduchu shoří modrozeleným plamenem za vzniku bílého oxidu telluričitého TeO_2 .

Ve sloučeninách se tellur vyskytuje v mocenstvích Te^{2-} , Te^{2+} , Te^{4+} a Te^{6+} .



Tellur obvykle doprovází síru a selen v jejich rudách. Má značnou afinitu ke zlatu a v mnoha zlatých ložiscích se vyskytuje jako příměs.

Z minerálů jsou známy například tellurid zlata *calaverit* AuTe_2 , tellurid stříbra *hessit* Ag_2Te nebo tellurid olova *altait* PbTe .

Obsah telluru v zemské kůře je extrémně nízký, je způsoben především tvorbou těkavého hydridu, který v době formování planety unikl do vesmíru.

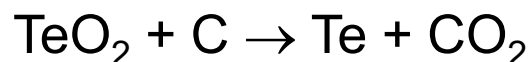
Působením bakterií může Te podléhat **biomethylaci**.

Výroba

zdrojem telluru jsou anodové kaly z rafinace mědi, nebo zbytky po rafinaci zlata.

Kaly se taví s NaOH , po vyloužení vodou se z roztoku vzniklého Na_2TeO_3 okyselením vyloučí TeO_2

Kovový tellur se získá redukcí TeO_2 uhlíkem:



V **metalurgii** slouží tellur ve formě mikrolegur ke zlepšování mechanických a chemických vlastností slitin. Nízké koncentrace telluru zvyšují tvrdost a pevnost slitin olova i jejich odolnost vůči působení kyseliny sírové. Přídavky telluru do slitin mědi a nerezových ocelí způsobují jejich snazší mechanickou opracovatelnost.

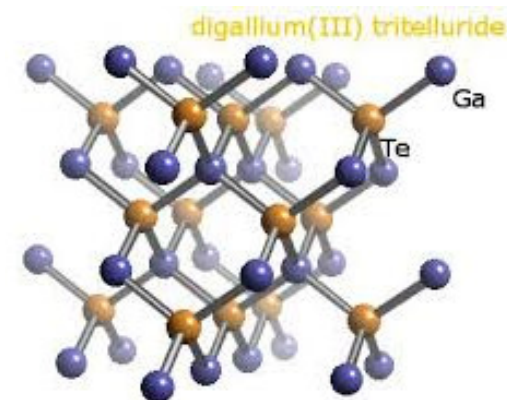
Tellurid gallia nalézá využití v **polovodičovém průmyslu**.

Pro výrobu některých **termoelektrických zařízení** se používá tellurid bismutu.

Ve sklářském průmyslu je v některých speciálních případech tellurem barveno sklo.

Jako velmi perspektivní se jeví použití sloučenin telluru při výrobě fotočlánků. **Fotočlánky** na bázi telluridu kadmia patří v současné době k nejlevnějším.

Na bázi telluridů jsou i záznamové vrstvy v **přepisovatelných optických discích**.

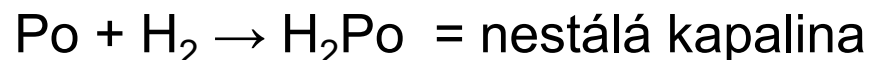


Polonium

= nestabilní radioaktivní prvek, je členem uran-radiové, neptuniové i thoriové rozpadové řady a v přírodě se proto vyskytuje v přítomnosti uranových rud. V praxi je nejvíce žívaným izotopem polonia ^{210}Po , který je silným alfa zářičem s poločasem rozpadu 138,4 dnů. Je známo několik desítek různých izotopů polonia, praktický význam však má pouze ^{210}Po a dále ^{208}Po s poločasem rozpadu 2,9 let a ^{209}Po s poločasem 125 roků.

Je to stříbřitě bílý kov. Jsou známy dvě alotropické krystalické modifikace, kubické α -Po přechází v rozmezí teplot 18-54°C na trigonální β -Po, které za normálního tlaku při teplotě 55°C sublimuje.

Za laboratorní teploty se ochotně slučuje s vodíkem na polonovodík:



Při teplotě nad 330°C se přímo slučuje se rtutí a olovem na polonid rtuťnatý HgPo a polonid olovnatý PbPo . S řadou dalších kovů tvoří polonidy až při teplotě nad 1000 °C.

Jsou známy halogenidy polonia (PoX_2 , PoX_4 a PoX_6), komplexy (PoX_5^- a PoX_6^{2-}) a oxidy polonia (PoO_2 a PoO_3).

Zjištěno v jáchymovském smolinci. Uměle se připravuje ozařováním bismutu ^{209}Bi neutrony v jaderných reaktorech

Praktické využití nalézají izotopy polonia jako **alfa zářiče** v medicíně, při odstraňování statického náboje v textilním průmyslu a při výrobě filmů.

Používalo se také jako neutronový iniciátor pro první generaci jaderných bomb.

V roce 1970 zahřívalo během lunárních nocí komponenty vozidla Lunochoď 1.

Otrava Alexandra Litviněnka

Dle oznámení londýnské policie byl poloniem ^{210}Po otráven bývalý tajný agent FSB Alexandr Litviněnko, který zemřel v roce 2006 v Londýně.

Chalkogenvodíky

H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te

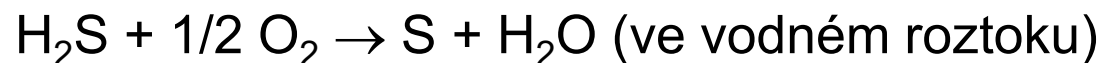
- lomené molekuly, s výjimkou H₂O plyny, snadno zkapalnitelné, jedovaté, nepříjemně páchnoucí.

Oxidoredukční i tepelná stálost klesá od H₂O k H₂Te:

- z H₂O lze uvolnit O₂ pouze nejsilnějšími ox. činidly:



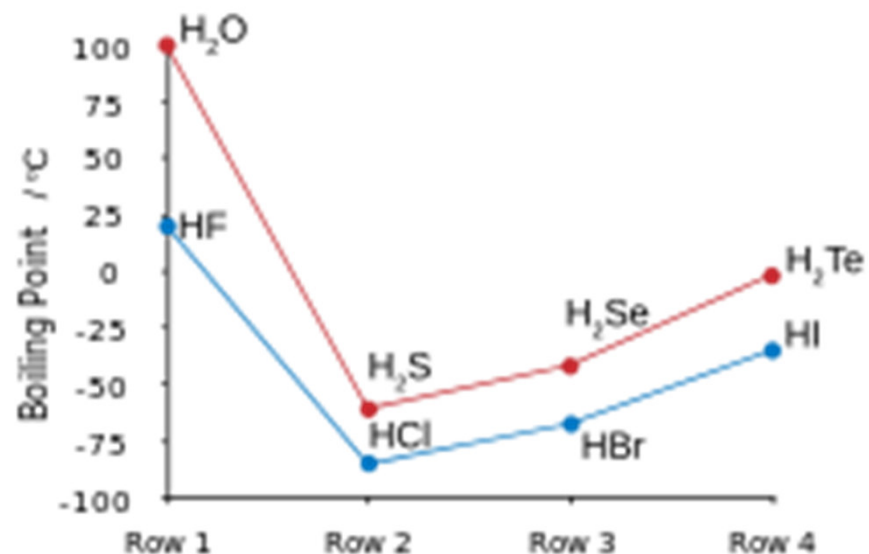
- ostatní chalkogenvodíky se chovají jako reduk. činidla:



H₂S, H₂Se a H₂Te

- dobře se rozpouštějí ve vodě, tvoří slabé až středně silné dvojsytné kyseliny
- disociace odstupňována, roste s velikostí atomu chalkogenu (H₂S → H₂Te)
- body tání a varu rostou od H₂S k H₂Te
- u vody b.v. a b.t. značně zvýšeny tvorbou vodíkových vazeb

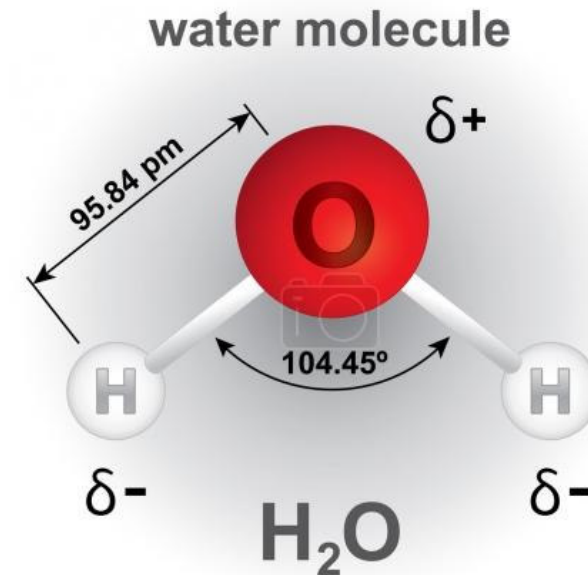
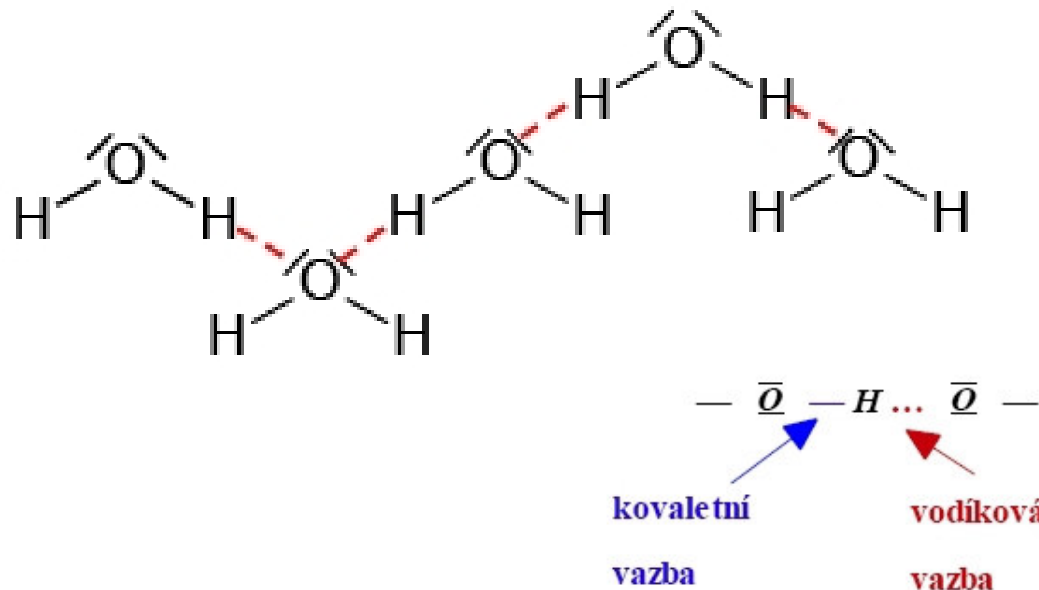
	b.v.:	b.t.:
H ₂ O	100 ⁰ C	0 ⁰ C
H ₂ S	- 60 ⁰ C	-86 ⁰ C
H ₂ Se	- 42 ⁰ C	-60 ⁰ C
H ₂ Te	- 2 ⁰ C	-51 ⁰ C



Voda H₂O

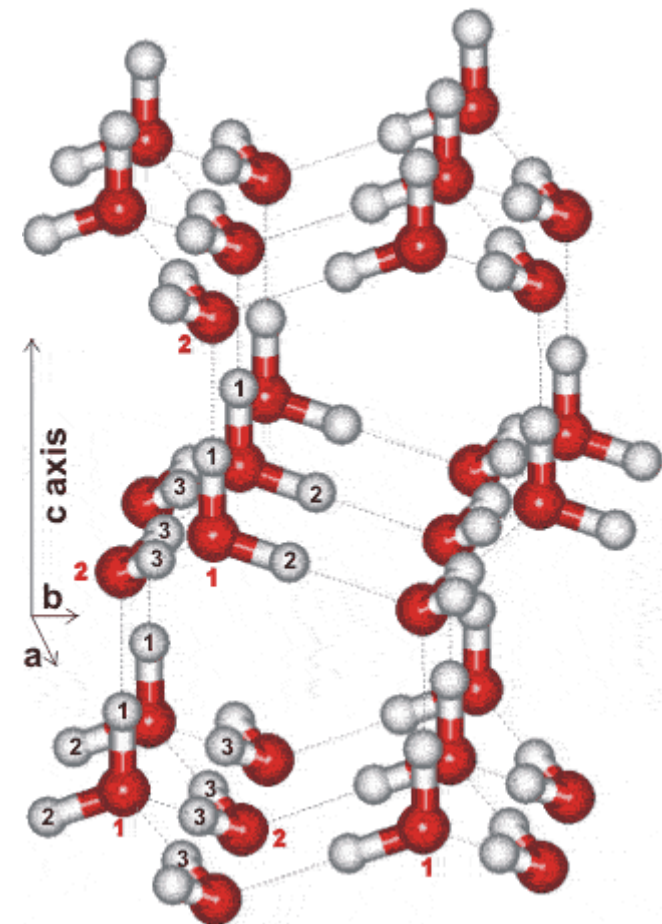
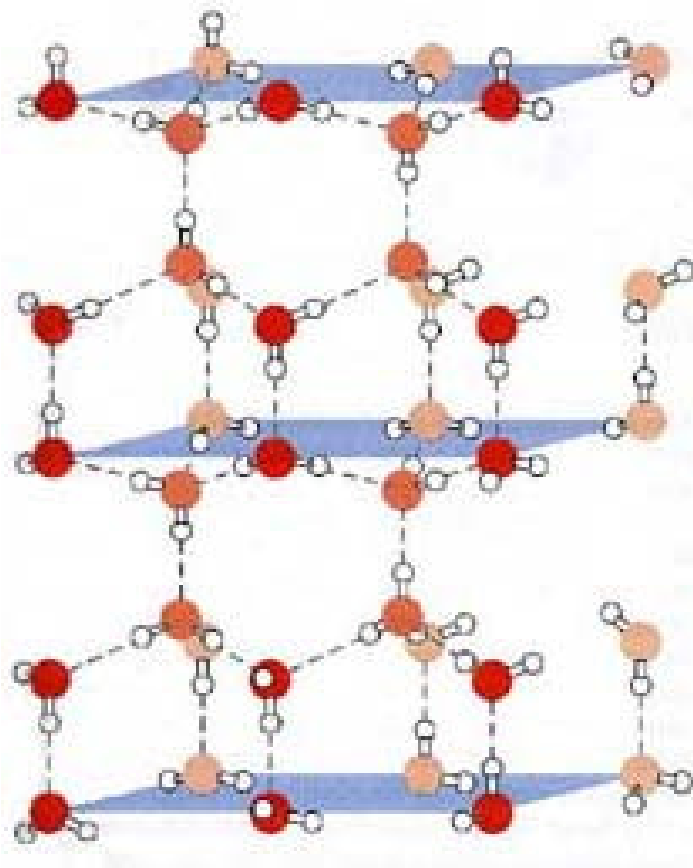
= jedna z nejdůležitějších látek pro existenci života na Zemi. Za normální teploty a tlaku je to bezbarvá, čirá kapalina bez zápachu, v silnější vrstvě namodralá.

- lomená molekula, vazebný úhel 105°, nejběžnější polární rozpouštědlo
- vzhledem k existenci vodíkových vazeb nezvyklé vlastnosti: zvýšený bod tání a bod varu.

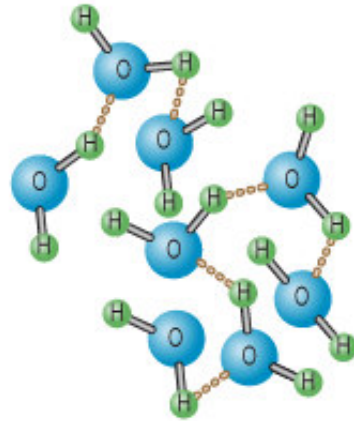


Struktura ledu

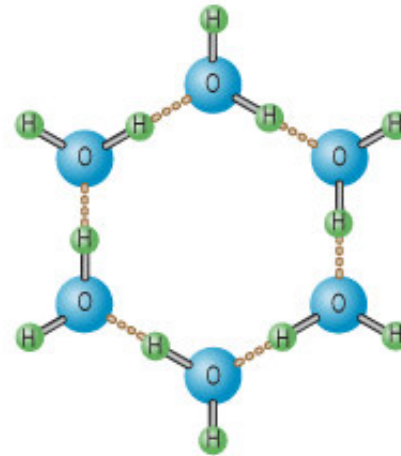
“otevřená struktura ledu” → led má nižší hustotu než voda



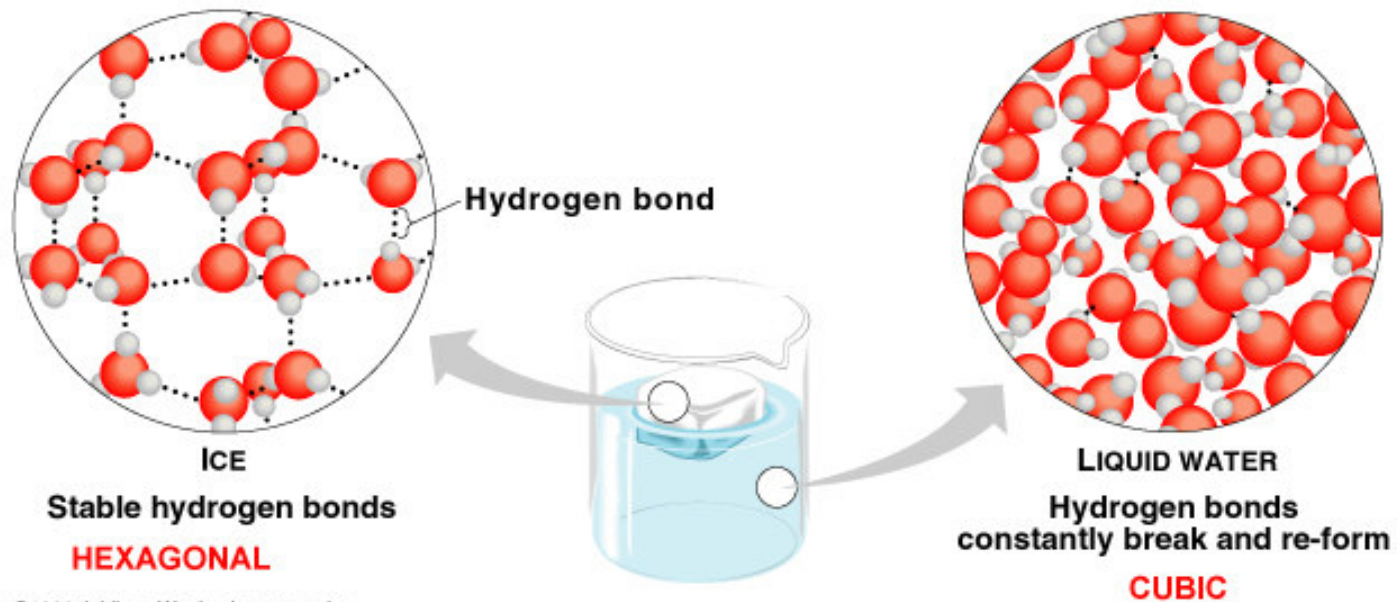
Led



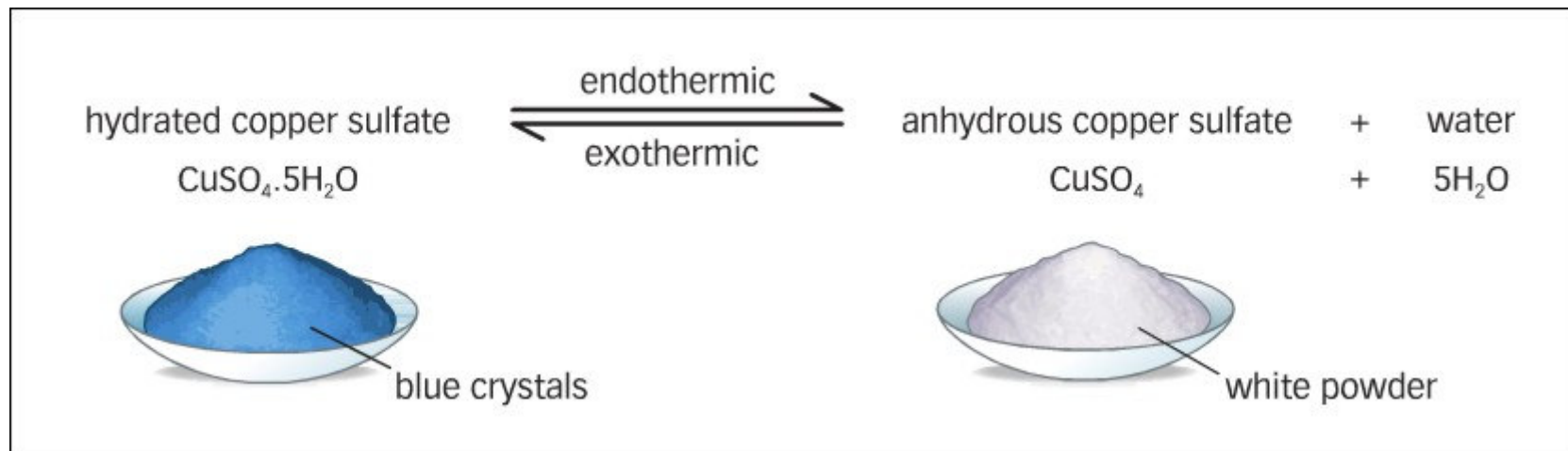
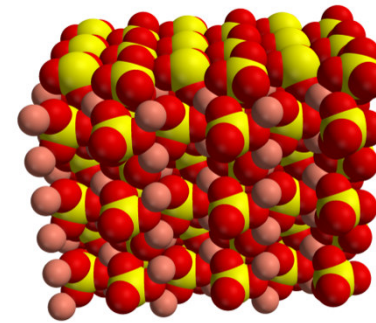
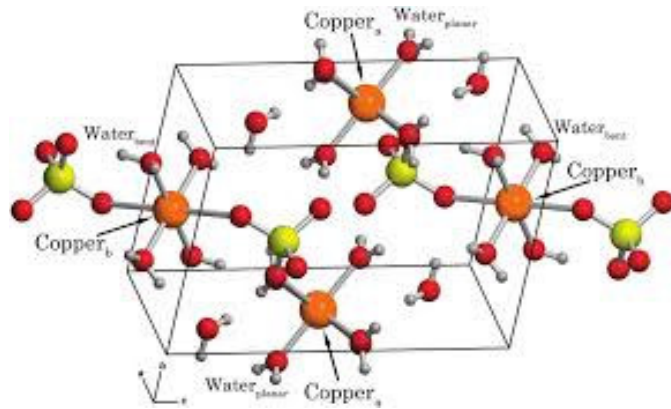
Structure of molecules in water



Structure of molecules in ice

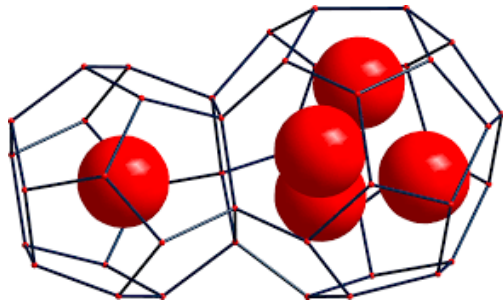


Hydráty, aquakomplexy

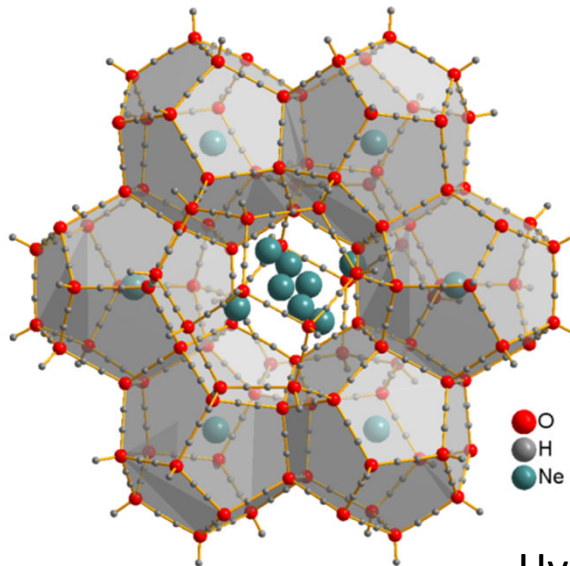


Hydrátové klathráty

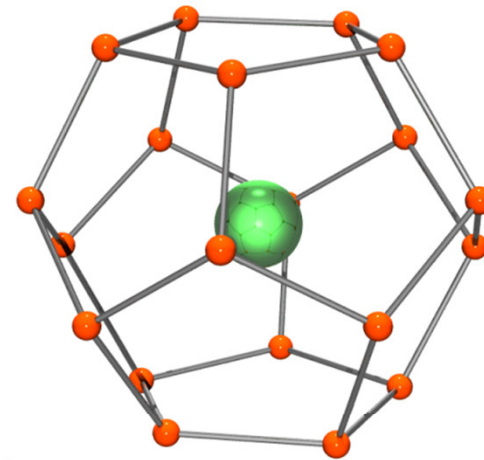
Některé nízkomolekulární plyny, včetně O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S , Ar, Kr, Xe, některé vyšší uhlovodíky a freony, tvoří hydráty za vhodných teplot a tlaků.



Hydrát helia



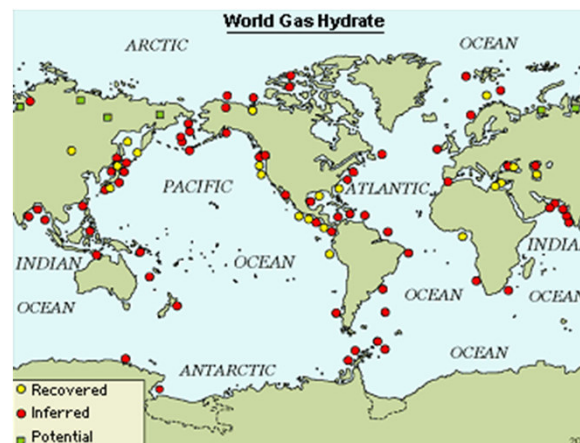
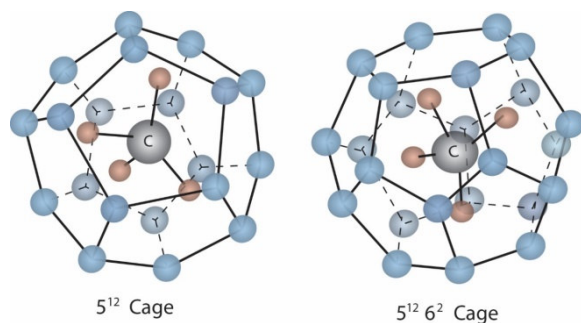
Hydrát neonu



Hydrát xenonu

Hydráty methanu

Metan hydrát ($\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$) je tuhá bílá látka skládající se z krystalické vody, která obsahuje methan. Metan hydrát byl objeven pod sedimenty na dně moří. Předpokládá se, že metan hydrát vzniká uvolňováním metanu ze zemského jádra, který stoupá zlomy v zemské kůře a v místech, kde se smísí s chladnou vodou moře je uzavřen do krystalů. V poslední době se některé země pokoušejí tuto látku těžit za účelem zisku spalitelného plynu.

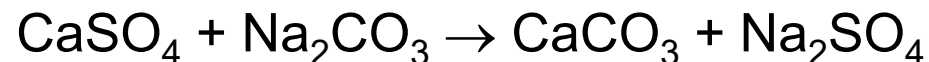
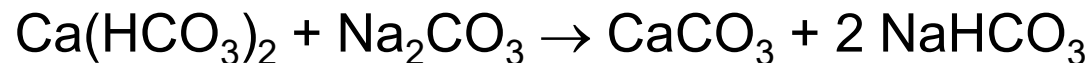


Vody přírodní - "měkké" či "tvrdé" podle koncentrace rozpuštěných látek

- Tvrdost přechodná - způsobena $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, dá se odstranit varem:



- Tvrdost trvalá - způsobena omezeně rozpustným CaSO_4 . K potlačení důsledků tvrdosti vody slouží změkčovadla (např. soda či fosforečnan):



Způsoby čištění vody: nejběžnější je *destilace* - odstranění anorg. solí (málo těkavé), org. sloučeniny zčásti přecházejí do destilované vody, z níž se odstraňují:

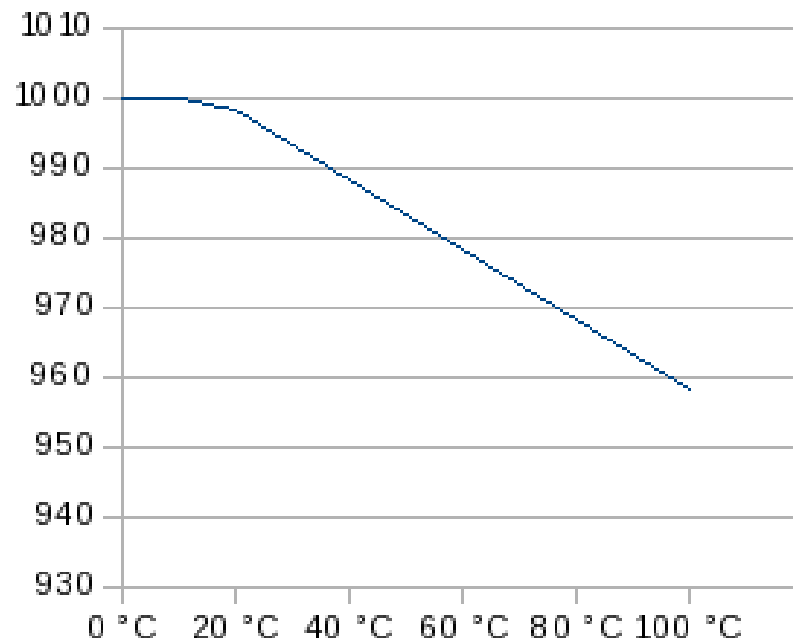
a) přidavkem aktivního uhlí; poté nutno znovu destilovat k odstranění iontů kovů uvolněných do vody z aktivního uhlí

b) přidavkem ox. činidla (např. H_2O_2) a ozařováním do úplného rozložení přidaného ox. činidla, poté opět destilace. Dříve hojně používaný přídavek KMnO_4 zvyšuje koncentrace manganu v destilované vodě a proto se již příliš neužívá.

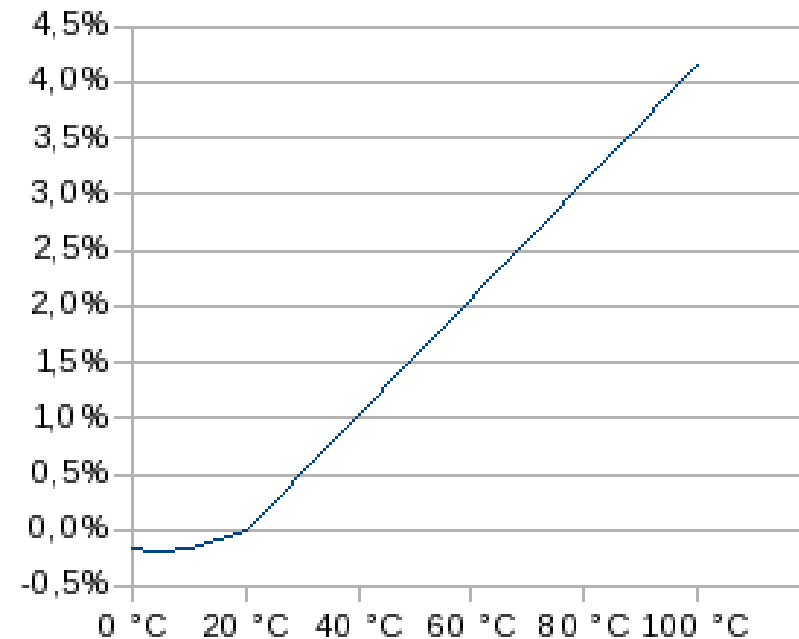
Fyzikální vlastnosti vody

teplota	0 °C	4 °C	10 °C	20 °C	100 °C
hustota [kg/m ³]	999,84	999,97	999,7	998,2	958,38
objem	998 l	998 l	998 l	1 000 l	1 042 l
zmena objemu	-0,2%	-0,2%	-0,2%	0,0%	4,2%

Hustota vody

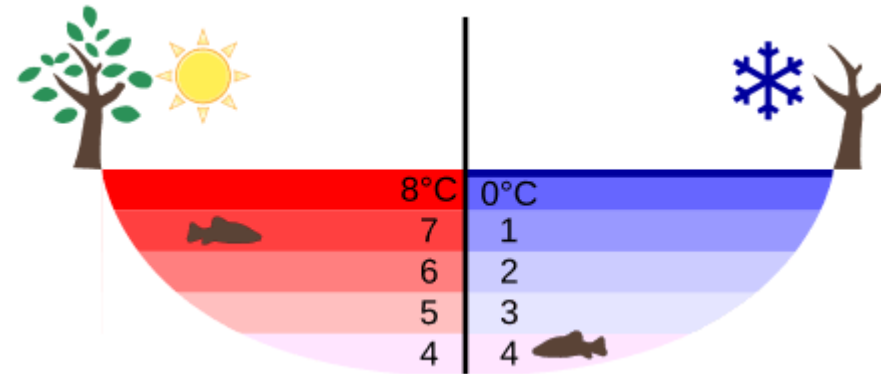


Zmena objemu

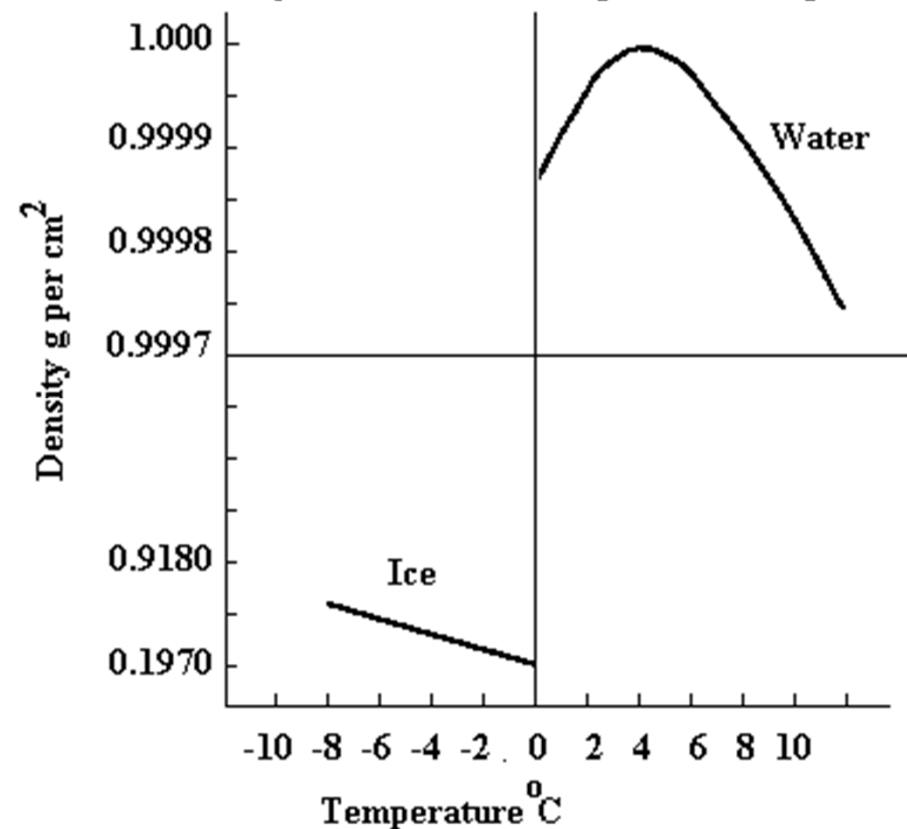


Anomálie vody

Zahříváme-li vodu z 0°C na 4°C, zmenšuje se její objem a její hustota roste. Ve 4°C voda dosahuje max. hustoty 1000 kg na kubický metr. Teprve od teploty 4°C výše se objem vody zvětšuje a hustota se zmenšuje. Tato odlišná závislost teploty a hustoty vody v porovnání s ostatními kapalinami je anomálie vody.



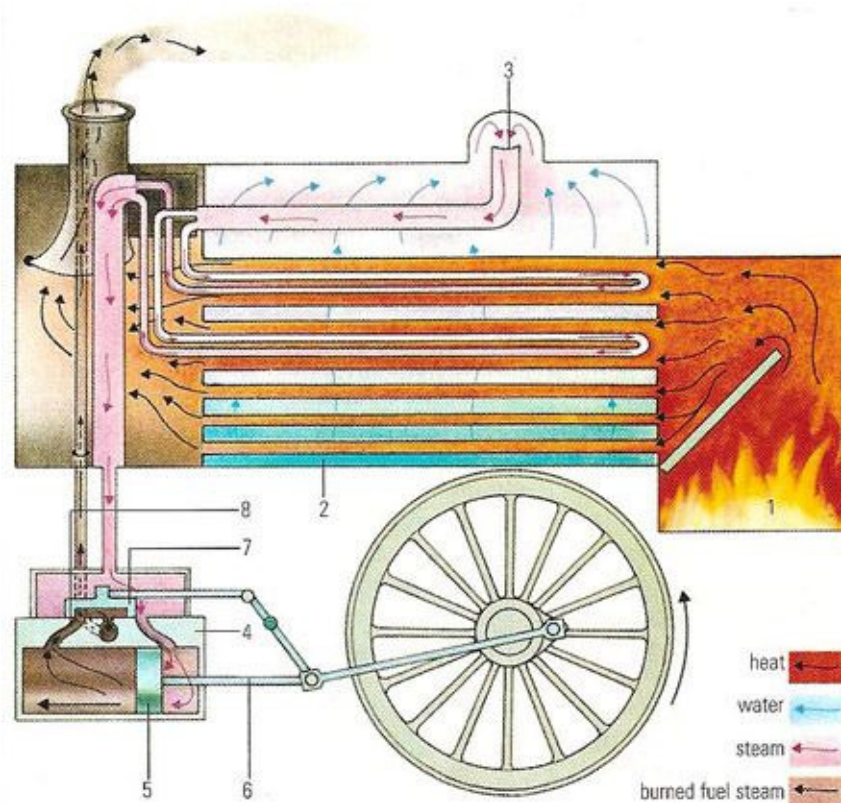
11.2.2 Density of ice and water depends on temperature



$$\rho = 1000 \left\{ 1 - \left[\frac{T + 288.9414}{508929 (T + 68.129630)} \right] (T - 3.9863)^2 \right\}$$

Parní stroj

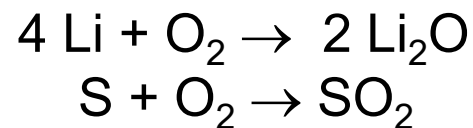
je pístový tepelný stroj, spalovací motor s vnějším spalováním, přeměňující tepelnou energii vodní páry na energii mechanickou, nejčastěji na rotační pohyb. Účinnost parního stroje je poměrně malá.



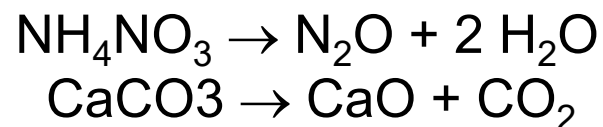
Oxidy

Oxidy tvoří všechny prvky s výjimkou lehkých vzácných plynů

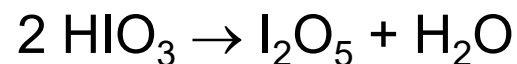
1) Reakcí prvků s kyslíkem



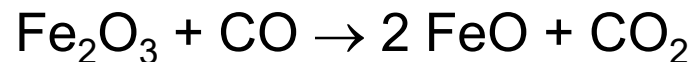
2) Termickým rozkladem



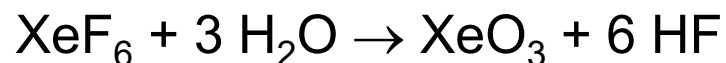
3) Dehydratací



4) Redukcí vyššího oxidu



5) Hydrolýzou



Oxidy

Iontové oxidy – pevné, malá těkavost, silná bazicita

Např. Li_2O , MgO , CaO , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$

Kovalentní oxidy – plynné, kapalné, pevné, acidobazicky indiferentní až kyselé

Izolované molekuly: CO , CO_2 , P_4O_{10} , SO_2 , ClO_2 , Mn_2O_7 , OsO_4

Polymerní lineární: HgO , SnO_2

Polymerní řetězovitá: CrO_3

Polymerní vrstevnatá: SnO , $\alpha\text{-PbO}$

Polymerní prostorová: Cu_2O , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Acidobazické chování oxidů

s atomovým číslem vzrůstá ve skupinách zásadotvorný/zásaditý charakter oxidů, hydroxidů, oxokyselin a klesá v periodách.

basicity increases ↓	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		F ₂ O
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O
	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		

← acidity increases →

		1A (1)	2A (2)						8A (18)
				3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	
1									
2		Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅ N ₂ O ₃			
3		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ P ₄ O ₆	SO ₃ SO ₂	Cl ₂ O ₇ Cl ₂ O	
4		K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅ As ₄ O ₆	SeO ₃ SeO ₂	Br ₂ O	
5		Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃ In ₂ O	SnO ₂ SnO	Sb ₂ O ₅ Sb ₄ O ₆	TeO ₃ TeO ₂	I ₂ O ₅	
6		Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O	PbO ₂ PbO	Bi ₂ O ₃	PoO ₂ PoO		
7		Fr ₂ O	RaO						

■ Strongly basic

■ Weakly basic

■ Amphoteric

■ Strongly acidic

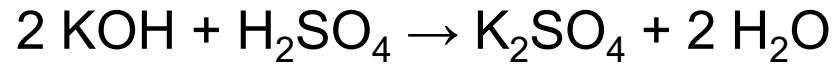
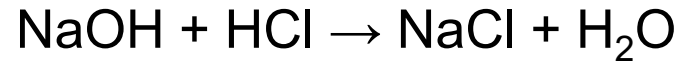
■ Moderately acidic

■ Weakly acidic

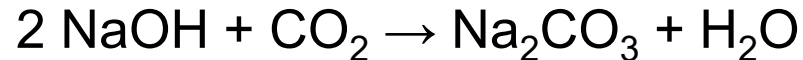
Hydroxidy

Skupina či látka	Možnosti výroby
Alkalické kovy	<ol style="list-style-type: none">1) Reakcí s vodou (vzniká vodík, velice exotermní reakce, větší kousky mohou explodovat!)2) Reakce oxidu s vodou (rovněž exotermní, probíhá i se vzdušnou vlhkostí)
Amoniak	<ol style="list-style-type: none">1) Reakce s vodou2) Reakce amonné soli s hydroxidem alkalických kovů (zejména s hydroxidem sodným)
Kovy alkalických zemin	<ol style="list-style-type: none">1) Reakce s vodou2) Reakce oxidu s vodou (exotermní, příklad je zejména hašení vápna)3) Reakce sloučeniny daného kovu s hydroxidem alkalických zemin (zejména s hydroxidem sodným)
Přechodné kovy a kovy	<ol style="list-style-type: none">1) Reakce oxidu kovu s vodou2) Reakce kovu s vodou za přítupu kyslíku (vzniká oxid, dále probíhá reakce, viz bod 1.)3) Reakce sloučeniny kovu s hydroxidem sodným

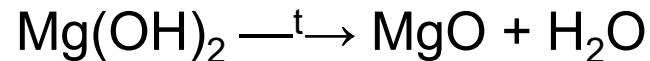
Reakce s kyselinami (neutralizace)



Reakce s oxidy nekovů a polokovů



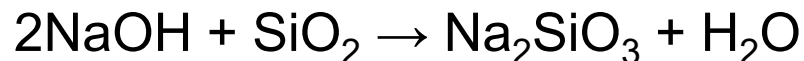
Zahřívání na vysokou teplotu



Čisté hydroxidy alkalických kovů jsou tedy schopné reagovat i se sklem.

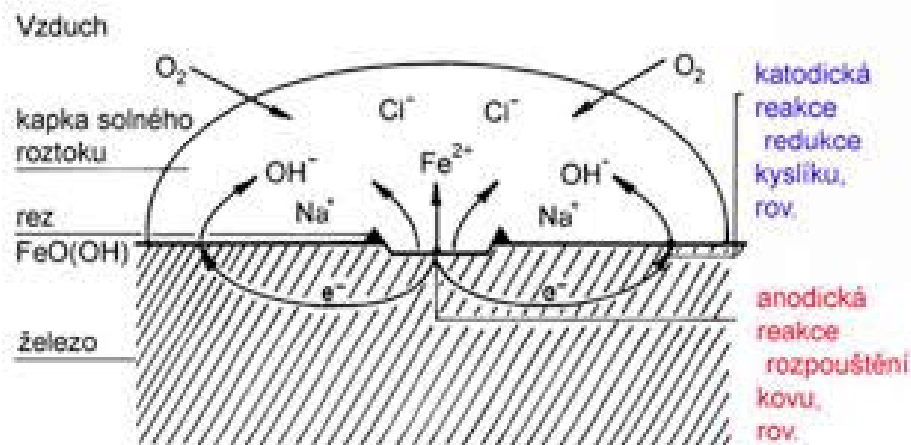
Reakce probíhá docela pomalu, rychleji probíhá s roztaveným hydroxidem.

Proto se hydroxidy musí skladovat v plastových lahvích.

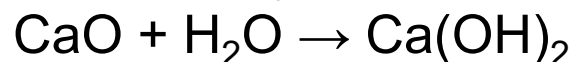


Většina hydroxidů je ve vodě nerozpustná, výjimkou jsou hydroxidy alkalických kovů, hydroxid amonný, barnatý, strontnatý a thallný. Rozpouštění hydroxidů ve vodě je **exotermní děj**, tedy se uvolňuje teplo, avšak molekula zůstane nezměněná, čehož se využívá při čištění odpadů hydroxidem sodným. Většina hydroxidů je hygroskopická.

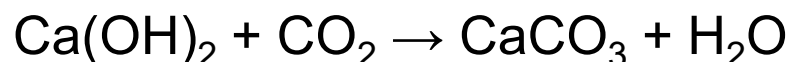
Existuje několik nerostů, které jsou hydroxidy. Jejich vzorce jsou však zapisovány jako hydratované oxidy. Příkladem je zejména *limonit* ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ či $\text{Fe}(\text{OH})_3$), či *bauxit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ či $\text{Al}(\text{OH})_3$). V běžném životě se můžeme setkat s hydroxidy jakožto s železnou rží.



Hydroxid vápenatý, též známý jako hašené vápno, průmyslově se vyrábí reakcí páleného vápna, tedy oxidu vápenatého, s vodou, dle rovnice:



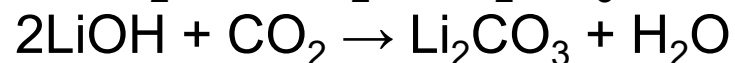
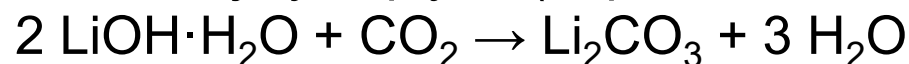
Jakožto vápno se využívá ve stavebnictví. Při tuhnutí reaguje se vzdušným oxidem uhličitým, dle rovnice:



Hydroxid sodný je chemická látka, která se používá na pročištění ucpaného odpadního potrubí. Hojně se využívá v organické i anorganické chemii.

Hydroxid hořečnatý se používá jako antacid, tedy při neutralizaci překyseleného žaludku.

Hydroxid lithný se používá k odstraňování oxidu uhličitého ze vzduchu nebo jiných plynů (např. na kosmických lodích).

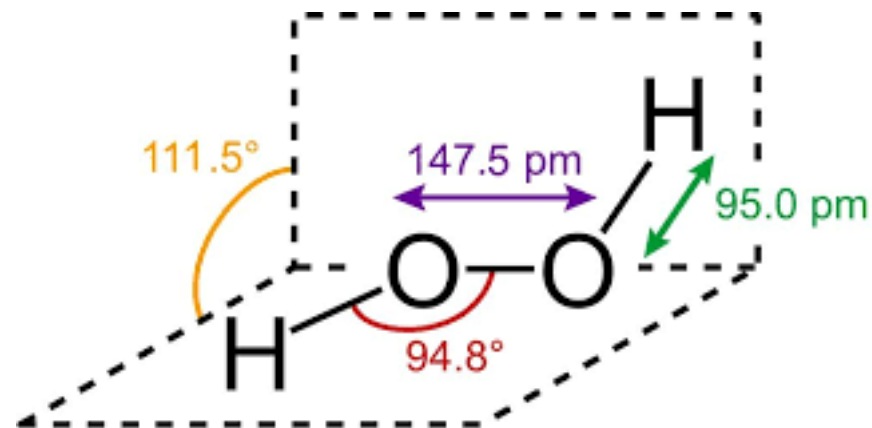


Využívá se také jako médium pro přenos tepla, jako elektrolyt v bateriích a jako katalyzátor pro polymeraci, při výrobě keramických materiálů a sloučenin lithia, zejména stearátu lithného (součást plastických maziv díky jeho odolnosti vůči vodě a vysokým i nízkým teplotám).

Hydroxid lithný izotopicky obohacený o ^7Li se používá pro alkalizaci chladicího média v tlakových vodou chlazených jaderných reaktorech (zvyšuje odolnost proti korozi).

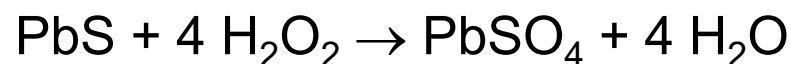
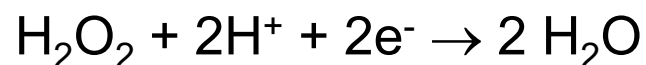
Peroxid vodíku H₂O₂

- světle modrá, sirupovitá, vysoce polární kapalina, neomezeně mísitelná s vodou
- rozpustný též v polárních org. rozpouštědlech (např. Et₂O)
- jako rozpouštědlo je H₂O₂ nevhodný, snadno se rozkládá:
 - a) za katal. účinku stop těžkých kovů na H₂O a O₂:
$$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$$
 - b) za přítom. iontů přechod. kovů probíhá Fentonova reakce:
$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$$
 - c) UV světlem se homolyticky rozkládá:
$$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$$

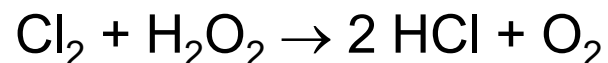
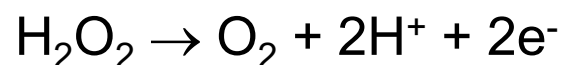


H₂O₂ může působit jako mírné oxidační nebo redukční činidlo:

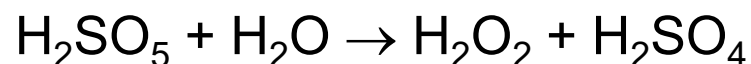
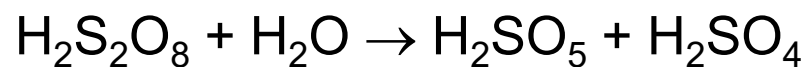
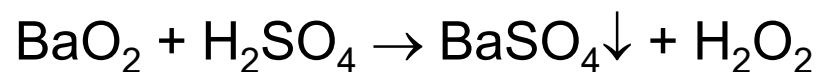
a) oxidační činidlo (H₂O₂ se redukuje na H₂O):



b) reduk.činidlo (H₂O₂ se oxiduje na O₂):



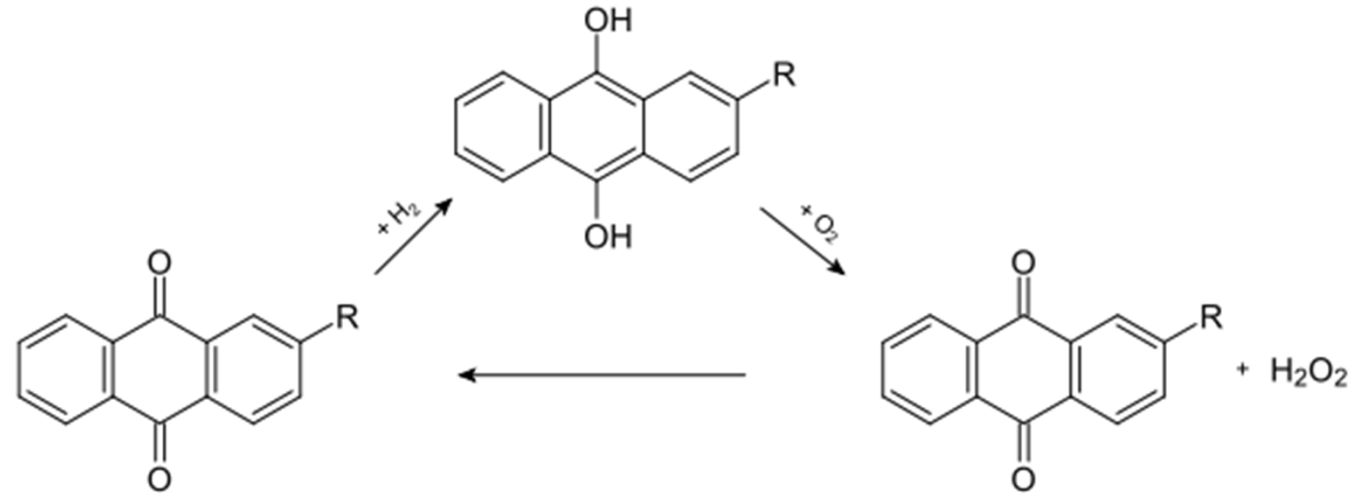
Příprava H₂O₂:



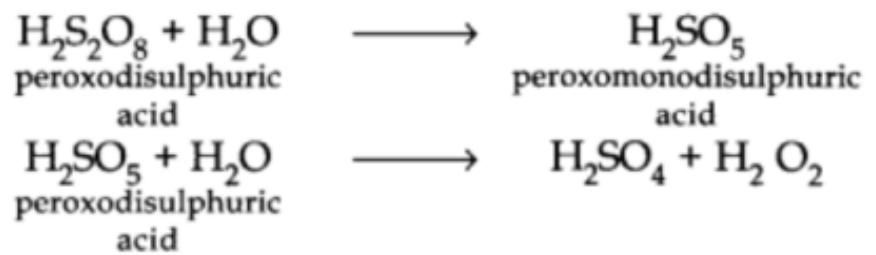
z reakčních produktů se oddělí destilací za vakua

Výroba H₂O₂

Oxidace 9,10-dihydroxyanthracenu



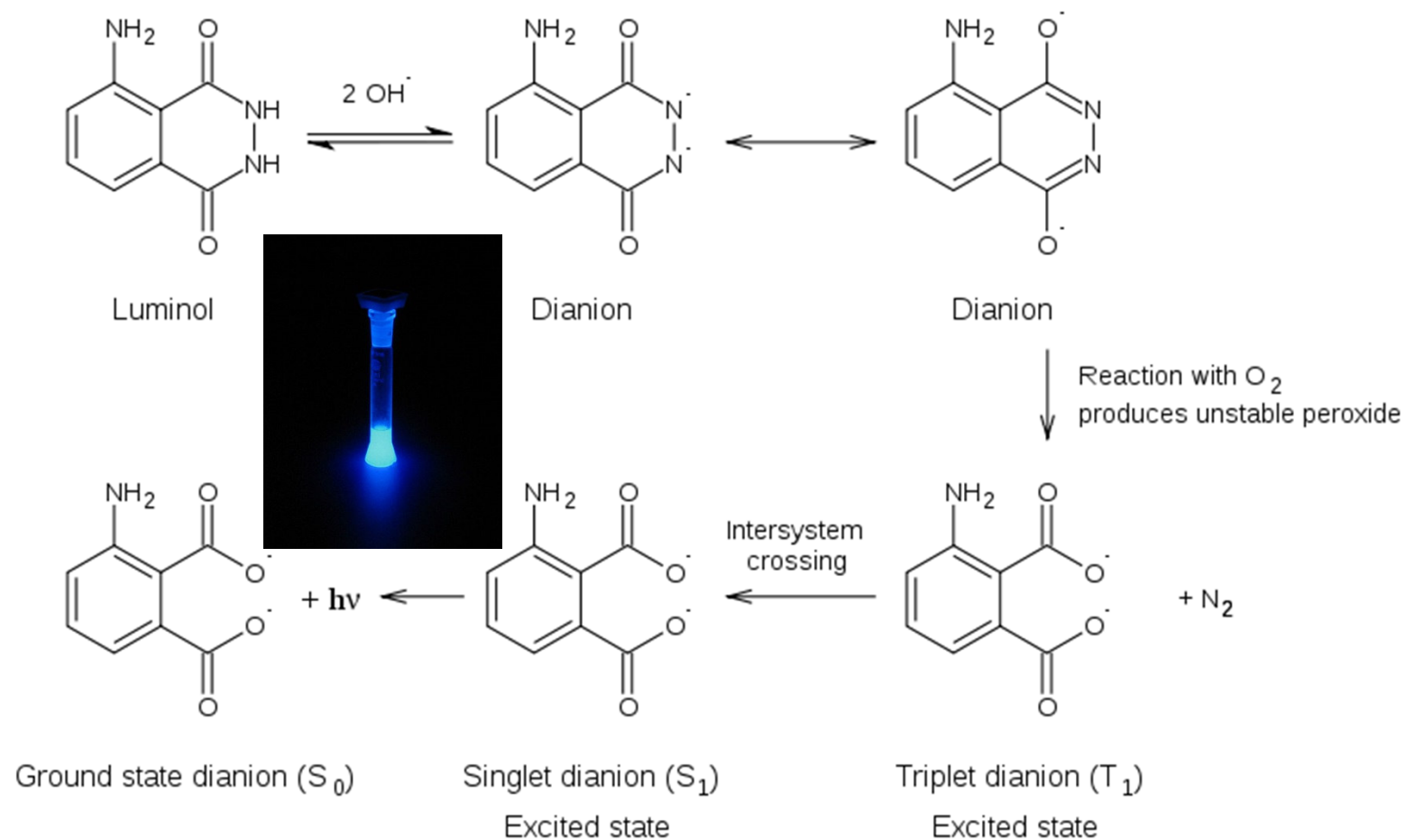
Hydrolýza kys. peroxodisírové



Použití H₂O₂:

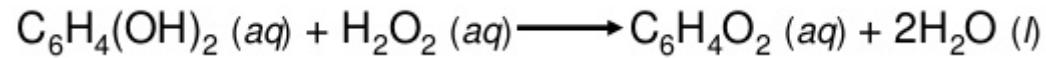
- k bělení vlny, hedvábí, peří, vlasů, desinfekční prostředek, ox.činidlo, chemoluminiscenční detekce (těžkých kovů, stop krve, apod.)

Využití H₂O₂ v chemiluminiscenčních reakcích

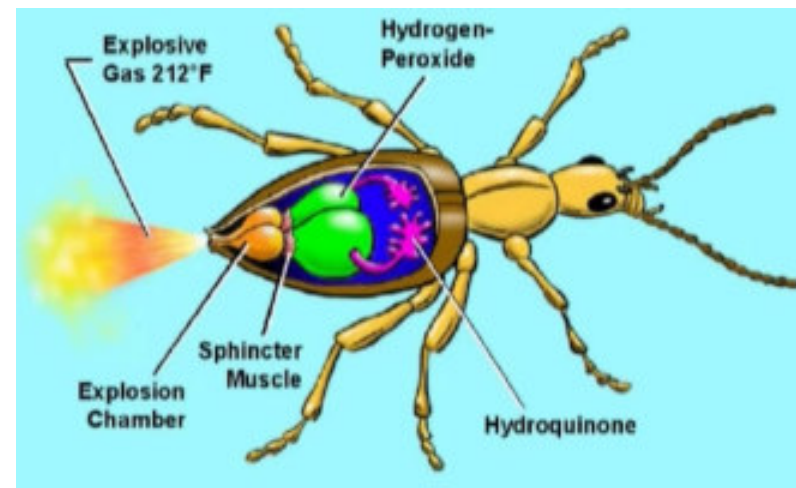
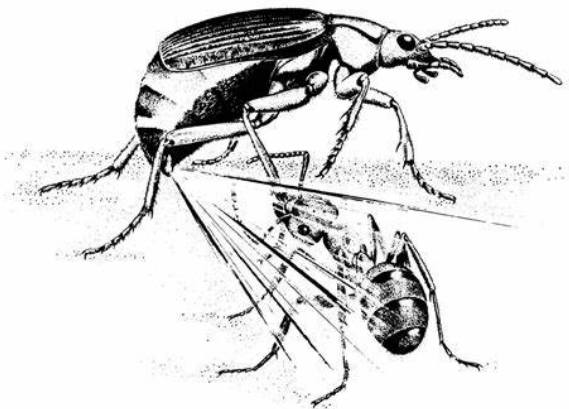
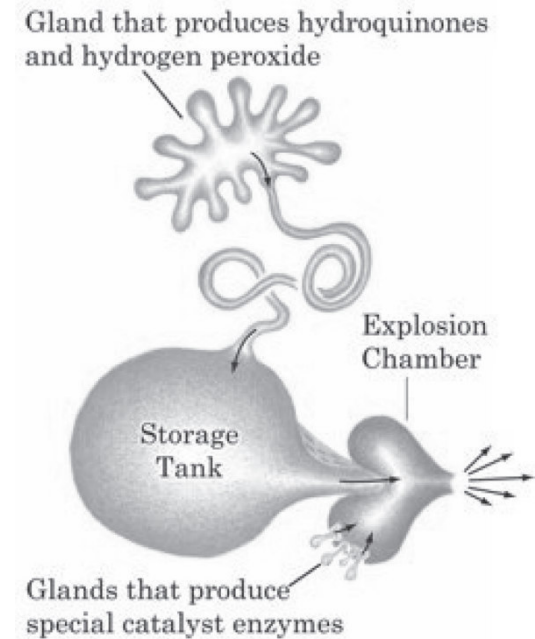


Prskavec (*Brachinus*), brouk z čeledi Carabidae, u nás je kriticky ohrožený.

Jako obranný mechanismus používá směs hydrochinonu a peroxidu vodíku:



$$\Delta H = -204 \text{ kJ/mol}$$



Peroxidy O_2^{2-}

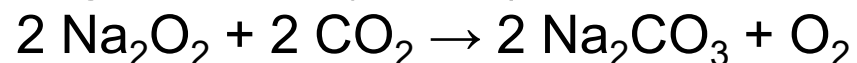
vznikají při hoření alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin ve vzduchu nebo kyslíku. Peroxidový iont obsahuje o dva elektrony více než molekula kyslíku. Tyto dva elektrony, doplňují dva π^* antivazebné orbitaly což vede k oslabení vazeb peroxidového iontu a větší délku vazby O-O . Peroxidový iont je diamagnetický.

Peroxidy Ca, Sr, Ba jsou iontové, peroxidy Mg, lanthanoidů a UO_2 (uranylu) mají přechodný charakter, peroxidy např. Zn, Cd a Hg jsou v zásadě kovalentní.

Peroxidy jsou silnými oxidačními činidly a obvykle jsou poměrně nestabilní. Iontové peroxidy reagují s vodou a zředěnými kyselinami za tvorby peroxidu vodíku. Organické sloučeniny jsou oxidovány na uhličitany, a to i za normálních teplot. Peroxid sodný silně oxiduje kovy, např. železo.

Peroxid barnatý BaO_2 se používá v pyrotechnice a značkovací municí, dříve se používal při výrobě peroxidu vodíku.

Peroxid sodný Na_2O_2 je pevná, hygroskopická látka, nachází uplatnění jako velmi energetické oxidační činidlo a používá k pohlcování oxidu uhličitého a jako regenerátor kyslíku (např. v ponorkách)



Superoxidy (hyperoxydy) O_2^-

S jedním nepárovým elektronem je superoxidový ion **volným radikálem**, který má paramagnetické vlastnosti jako kyslík O_2

Soli CsO_2 , RbO_2 , KO_2 , a NaO_2 jsou připravovány řízenou reakcí O_2 s daným alkalickým kovem. Alkalické soli O_2^- jsou oranžovo-žluté a málo stálé, proto se musí uchovávat v suchu. Při rozpouštění ve vodě O_2^- probíhá reakce velmi bouřlivě za vzniku peroxidu, hydroxidových anionů a vzdušného kyslíku:



Soli se při zahřátí rozpadají na vzdušný kyslík a peroxid daného kovu:



Tato reakce se používá raketoplánech a ponorkách. Tento způsob generování kyslíku se používá také v dýchacích přístrojích pro hasiče.

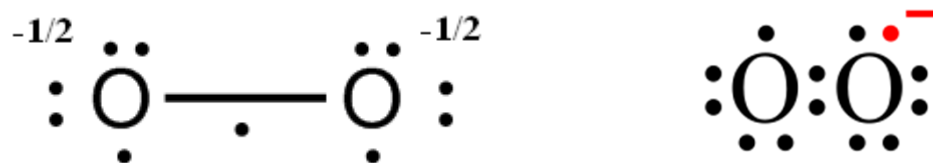


TABLE 14.2 Bond and Magnetic Properties of Diatomic Oxygen Species

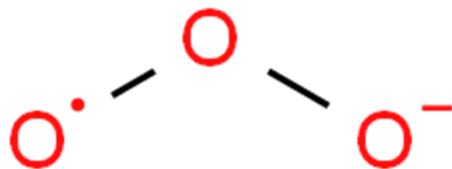
Species	Number of π^*_{2p} Electrons	Number of Unpaired Electrons	Bond Order	Bond Length (pm)	Magnetic Properties
O_2	2	2	2	121	Paramagnetic
O_2^-	3	1	1.5	133	Paramagnetic
O_2^{2-}	4	0	1	149	Diamagnetic

Ozonidy O_3^-

jsou binární (dvouprvkové) sloučeniny kyslíku s elektropozitivními prvky. Ve své struktuře obsahují ozonidový anion O_3^- . Struktura ozonidového aniontu je shodná se strukturou ozonu, ale navíc obsahují jeden elektron, který je umístěn do delokalizovaného protivazebného orbitalu.

Ozonidy vznikají reakcí K, Rb a Cs s ozonem, nebo reakcí alkalických hydroxidů s ozonem. Ozonidy Li a Na jsou extrémně nestabilní.

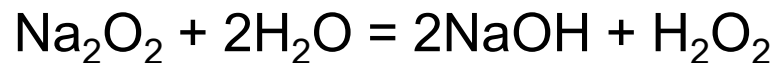
Iontové ozonidy byly zkoumány souvislosti s chemickými generátory kyslíku.



Peroxidy:

látky obsahující peroxidickou skupinu O_2^{2-} (-O-O-), tvoří je alk. kovy a kovy alk. zemin.

- peroxidy ve vodě hydrolyzují:



Příprava:

1) Neutralizací H_2O_2 hydroxidy

2) Přímou reakcí: $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ (nažloutlý prášek)

Peroxosloučeniny:

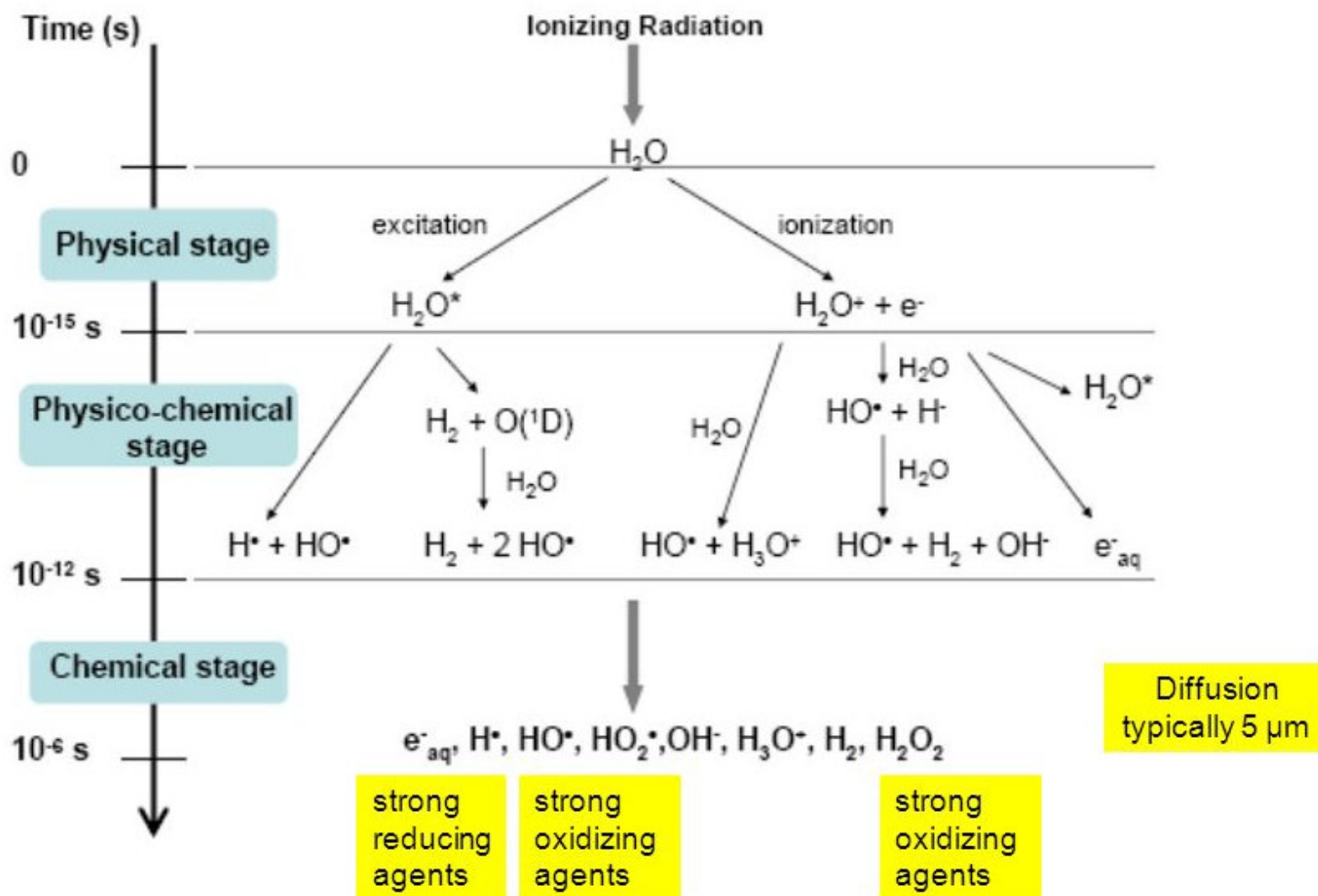
- obecně látky, včetně organických, které mají ve své struktuře motiv -O-O- (atomy kyslíku v ox. stupni -I)

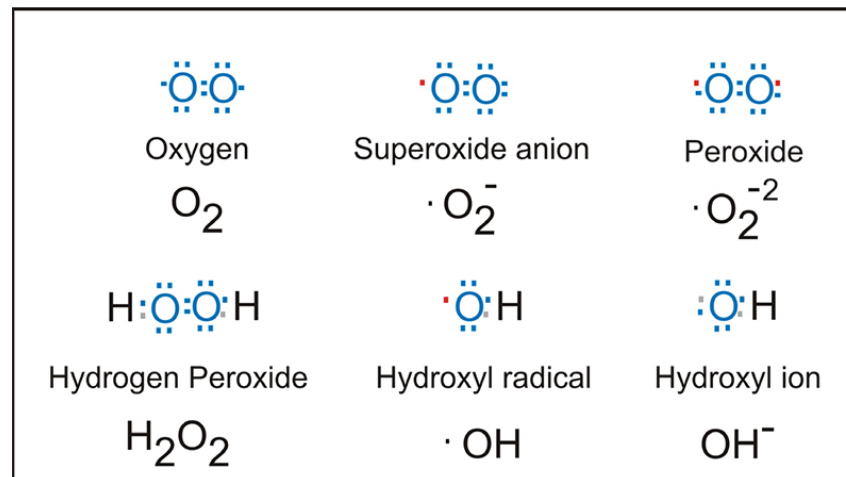
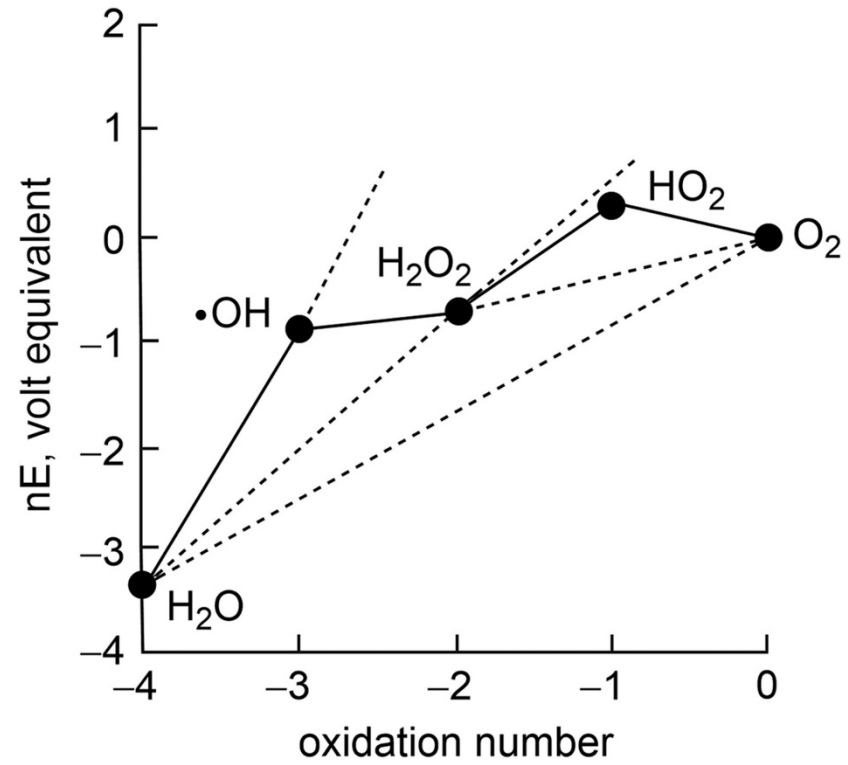
Superoxidy (hyperoxidy):

- sloučeniny s aniontem O_2^- , účinná ox. činidla (používaný je KO_2)

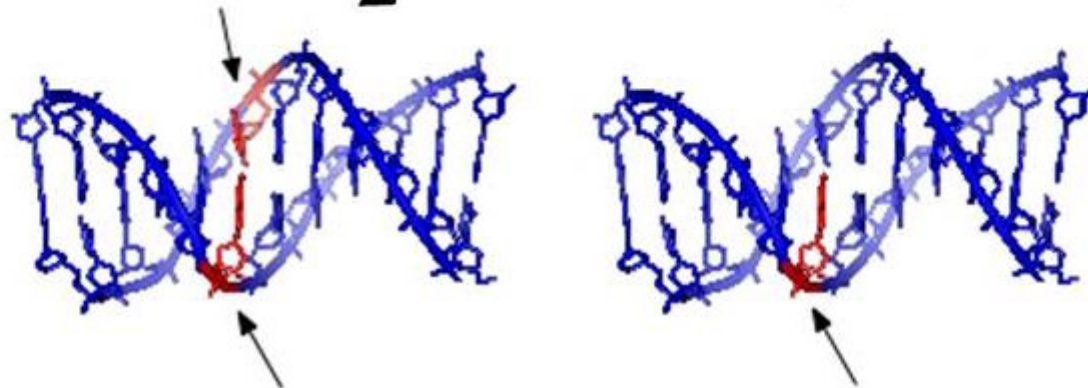
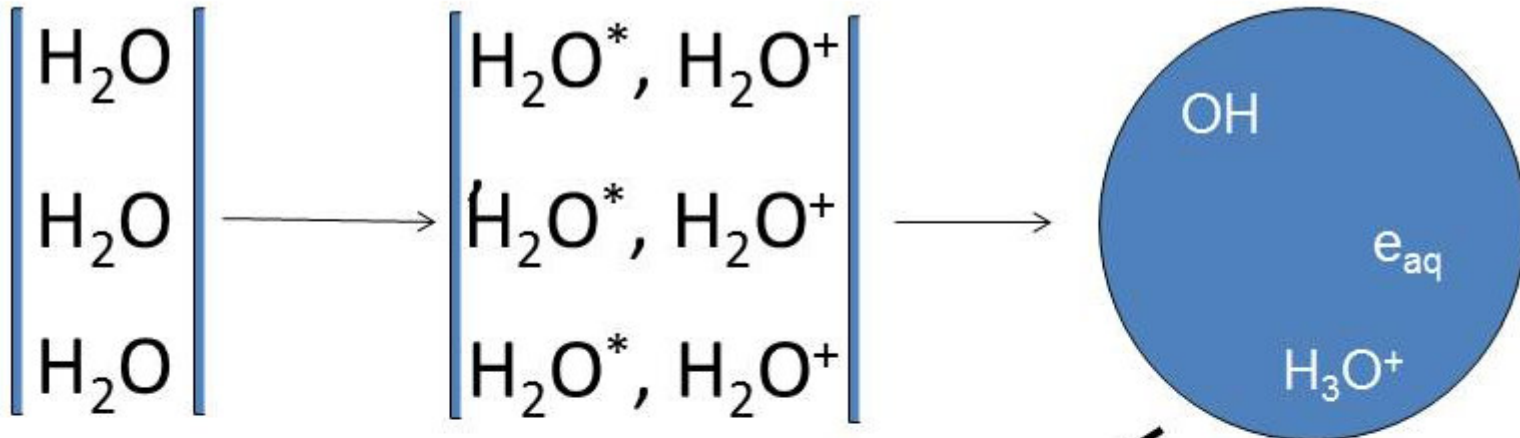
- připravují se působením O_2 na těžké alk. kovy (K, Rb, Cs)

OH radikály

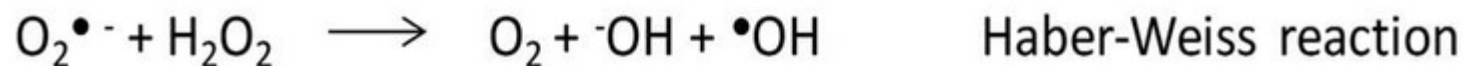




OH radikály



Fentonova reakce



Reaktivní formy kyslíku (ROS, *Reactive Oxygen Species*)

jsou součástí mnoha patologických, ale i fyziologických a biochemických pochodů.

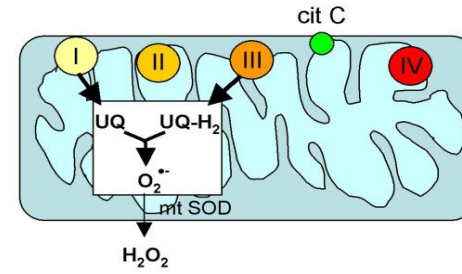
Volné kyslíkové radikály	Látky, které nejsou volnými radikály
Superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$)	Peroxid vodíku (H_2O_2)
Hydroxylový radikál ($\text{HO}\bullet$)	Kyselina chlorná (HClO)
Peroxyl ($\text{ROO}\bullet$)	Ozon (O_3)
Hydroperoxyl ($\bullet\text{HO}_2$)	Singletový kyslík ($^1\text{O}_2$)

Nejčastěji jsou reaktivními formami tzv. volné radikály (chemická entita která má ve vnější sféře svého elektronového obalu alespoň jeden nespárovaný elektron). To způsobuje její relativně **vysokou reaktivitu**, ale zároveň je schopna **samostatné existence**.

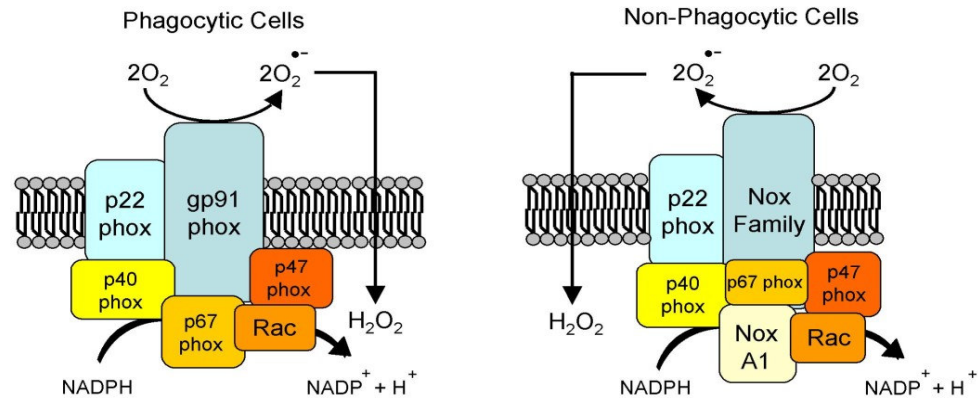
Reaktivní formy mohou reagovat s mastnými kyselinami, lipidy, aminokyselinami, proteiny, mono a polynukleotidy (NK), s řadou nízkomolekulárních metabolitů, s koenzymy atd. Tyto reakce narušují struktury daných sloučenin, čímž způsobují patologie.

a) Mitochondria

- | | |
|---|-----------------|
| Stimuli inducing increased mitochondrial generation of ROS: | |
| - serum deprivation | - hypoxia |
| - integrin signalling | - ceramide |
| - apoptosis | - p53 |
| - TNF α | - oncogenic Ras |

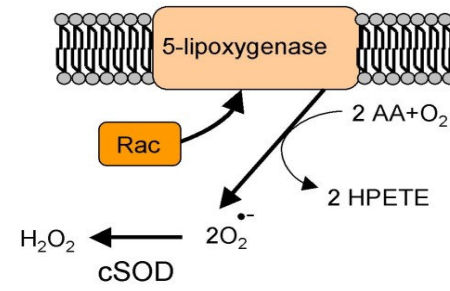


b) NADPH oxidase



- | | |
|--|-------------------------|
| Stimuli for activation of NADPH oxidase and 5-lipoxygenase | |
| - integrin signalling | - immunological stimuli |
| - growth factors | - hypoxia |
| - cytokines/hormones | - oncogenic Ras |

c) 5-lipoxygenase



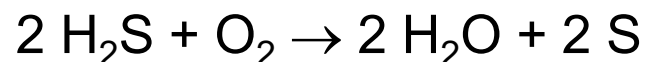
Sulfan a polysulfany

Sulfan (sirovodík) H₂S (sopečné plyny, minerál. prameny),

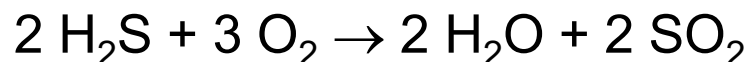
- bezbarvý, **vysoce jedovatý** plyn, páchnoucí po zkažených vejcích, ve vodě rozpustný - tzv. sirovodíková voda

- kyselá reakce

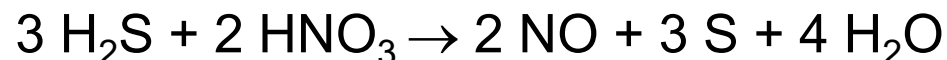
- ve vodném roztoku se vzdušným kyslíkem pomalu oxiduje:



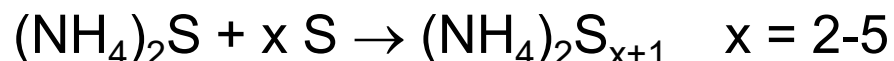
- zapálen na vzduchu hoří (směs sulfanu a vzduchu je výbušná):



- sulfan je redukčním činidlem, např.:

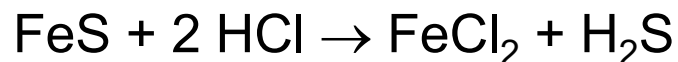


Reakcí S se sulfidy vznikají polysulfidy



Příprava:

- rozkladem sulfidu v Kippově přístroji, nejčastěji:



Použití:

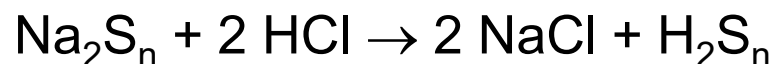
- k výrobě síry, H₂SO₄, srážení těžkých kovů

Polysulfany:

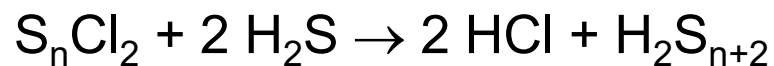
- vyšší hydridy síry typu H_2S_n ($n=2-8$)
- ostatní chalkogeny netvoří analogické sloučeniny.
- řetězovité molekuly H-S-.....-S-H (většinou žluté kapaliny)

Příprava:

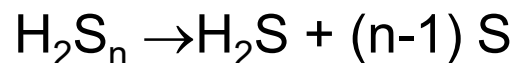
1) rozkladem polysulfidů kyselinami:



2) reakcí halogensulfanů s H_2S :

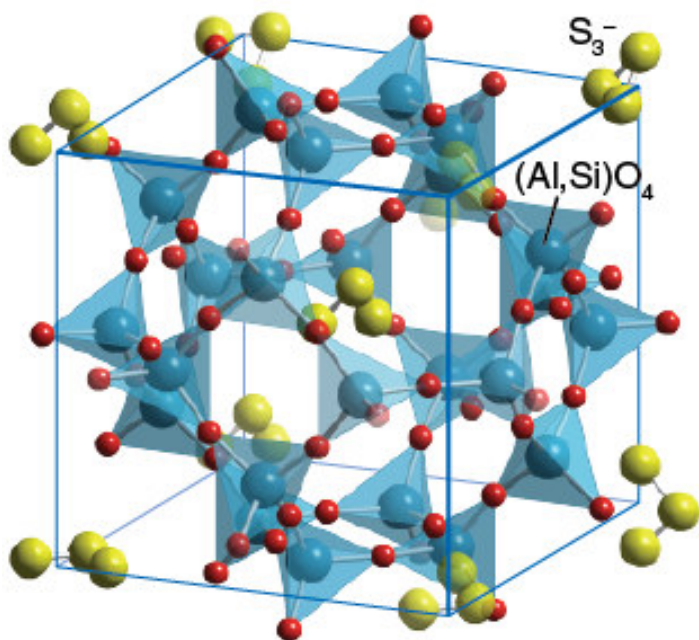
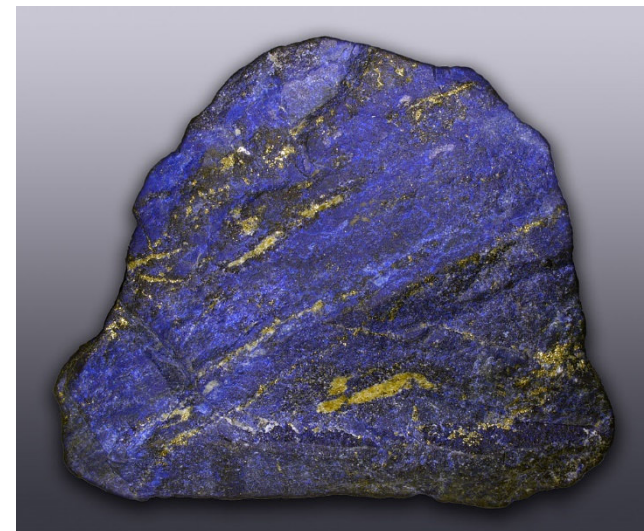


- nestálé látky:



Ultramarín – $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6 \cdot (\text{S}_3)_2$

= modrý pigment, aluminosilikátový zeolit se sodalitovou strukturou. Sodalit je tvořen vzájemně spojenými aluminosilikátovými strukturami, z nichž některé obsahují polysulfidy (S_n^{x-}), které jsou zde nositeli barevnosti (chromofory). Negativní náboj polysulfidů je kompenzován Na^+ ionty.



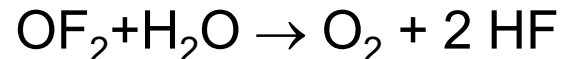
Halogenidy chalkogenů

A) Fluoridy kyslíku

- ze všech halogenů je pouze fluor elektronegativnější než kyslík, proto existují jen fluoridy kyslíku

OF₂ - difluorid kyslíku, jediná stálá slouč. za lab.teploty

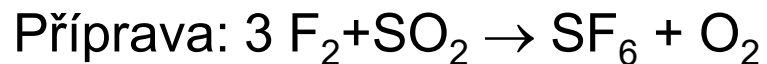
- žlutý jedovatý plyn, silně ox. účinky, vodou se rozkládá:



B) Halogenidy S, Se, Te

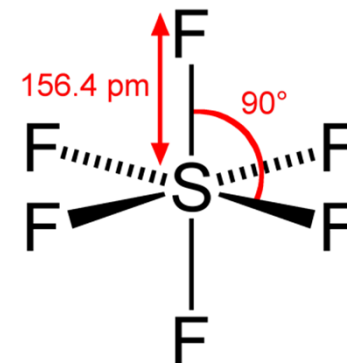
- z fluoridů síry je důležitý:

SF₆ - neobyčejně stálý, nepolární, inertní plyn (stabilní oktaedr)



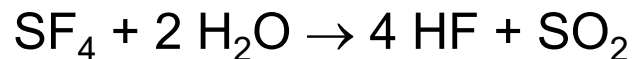
Použití: inertní plyn, plynová výplň dvojitých skel.

Fluorid sírový je schopen při vdechnutí měnit hlas (vytváří hlubší hlas), efekt je delší než u helia (těžký plyn, hůř se dostává z plic).

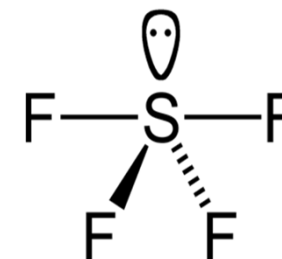


SF₄

- jedovatý plyn, na rozdíl od SF₆ velmi reaktivní, fluorační činidlo, snadno hydrolyzuje:



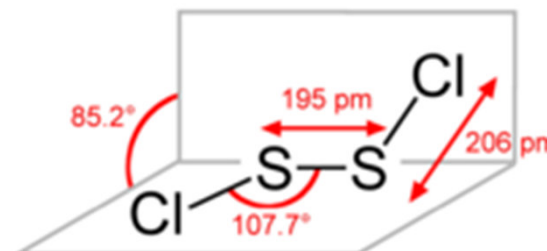
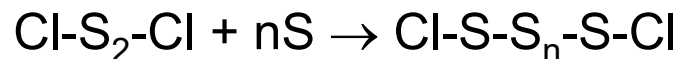
Příprava:



S₂Cl₂

- vzniká chlorováním roztavené síry

- žlutá páchnoucí kapalina, snadno rozpouští síru za vzniku dichloropolysulfanů:

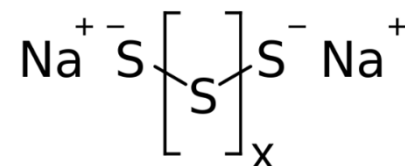


Halogenidy ostatních chalkogenů jsou nevýznamné

Sulfidy a polysulfidy

Sulfidy - soli monosulfanu

Polysulfidy - soli polysulfanu

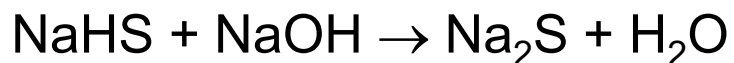
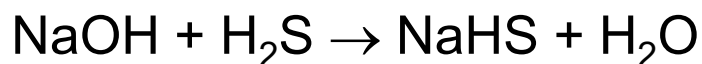


A) Iontové sulfidy a polysulfidy

- soli s anionty S^{2-} , HS^- a S_n^{2-}
- tvoří jen nejelektropoz. prvky (alk. kovy a kovy alk. zemin)
- jediné sulfidy, které jsou dobře rozpustné v H_2O

Příprava sulfidů:

- neutralizací roztoků hydroxidů:

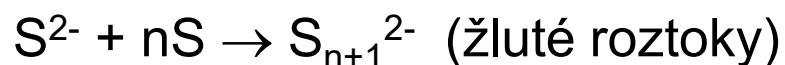


- syntézou z prvků
- $$\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$$
- $$\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$$
- $$2 \text{H} + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$$

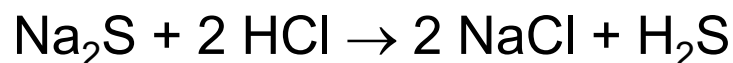
- reakce H₂S s kovy $2 \text{ Ag} + \text{ H}_2\text{ S} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ S} + \text{ H}_2$
- srážení H₂S $2 \text{ Ag}^+ + \text{ H}_2\text{ S} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ S} + 2 \text{ H}^+$
- redukce síranů $\text{ BaSO}_4 + 4 \text{ C} \rightarrow \text{ BaS} + 4 \text{ CO}$

Příprava polysulfidů:

Varem sulfidů se sírou:



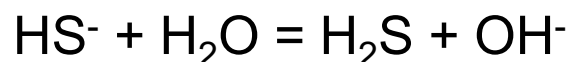
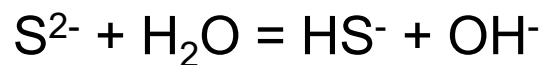
- okyselením *sulfidů* vzniká H₂S:



- okyselením *polysulfidů* vzniká polysulfan nebo H₂S a S:

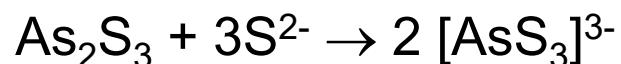


- ve vodných roztocích reagují iontové sulfidy alkalicky v důsledku hydrolyzy:

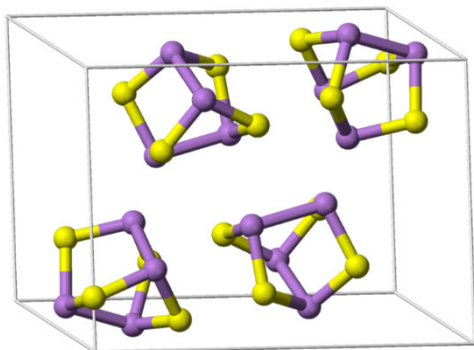


B) Sulfidy přechodných a méně elektropozitivních kovů

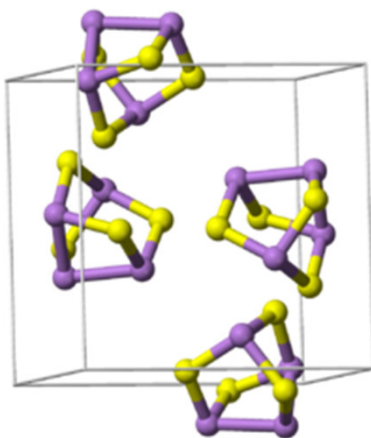
- většinou nerozpustné v H₂O, nehydrolyzují, netvoří hydrogensulfidy
- vznikají na základě srážecích reakcí (roztok rozpustné soli přísluš.kovu + roztok sulfidu nebo sulfan)
- většinou černé, některé charakteristicky barevné
- různě rozpustné v kyselinách
- některé (např. SnS₂, As₂S₅, As₂S₃, Sb₂S₃, Sb₂S₅) se rozpouštějí v roztocích iont. sulfidů za vzniku thio-solí:



Realgar α-As₄S₄ – je červený jednoklonný minerál. Během času se může přeměnit na žlutý **pararealgar** (β-As₄S₄).



realgar



pararealgar

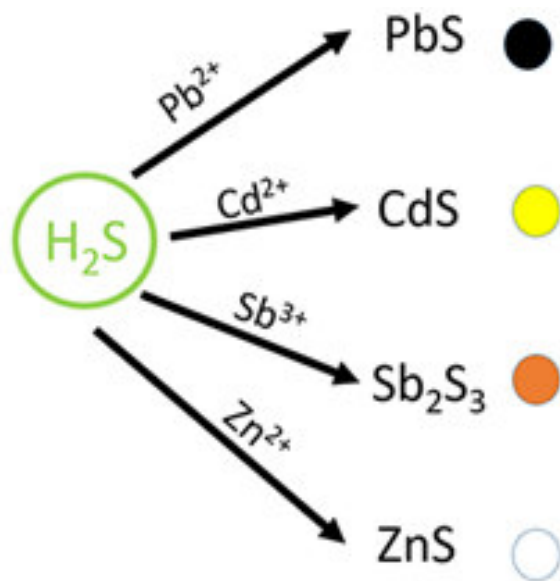


Auripigment As_2S_3 (sulfid arzenitý), je jednoklonný minerál, dříve používaný jako žlutý/oranžový pigment (jedovatý).



Některé sulfidy lze získat přímou syntézou. Často mají nestechiometrické složení a chovají se jako slitiny či polokovy.

Srážecí reakce, barevnost sulfidů a rozpustnost v iontových sulfidech je využíváno v analytické chemii k určování těžkých kovů.

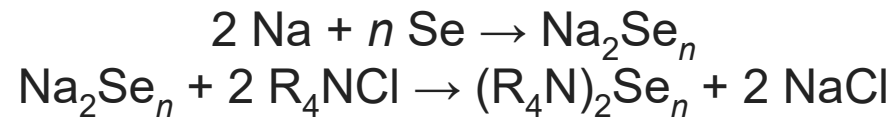


Arsenic subgroup		Copper subgroup	
As_2S_3	arsenic sulfide (III) yellow precipitate	PbS	lead sulfide (II) black precipitate
As_2S_5	arsenic sulfide (V) yellow precipitate	HgS	mercury sulfide (II) black precipitate
Sb_2S_3	antimony sulfide (III) orange precipitate	CdS	cadmium sulfide (II) yellow precipitate
Sb_2S_5	arsenic sulfide (V) yellow precipitate	CuS	copper sulfide (II) black precipitate
SnS_2	tin sulfide (IV) yellow precipitate	Bi_2S_3	bismuth sulfide (III) dark precipitate
SnS	tin sulfide (II) brown precipitate		

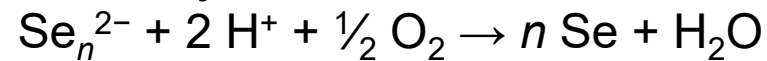
Selenidy

- selenidy jsou analogické sulfidům, mají větší sklon k nestechiometrickým sloučeninám.

Selen vytváří také **polyselenidy**:



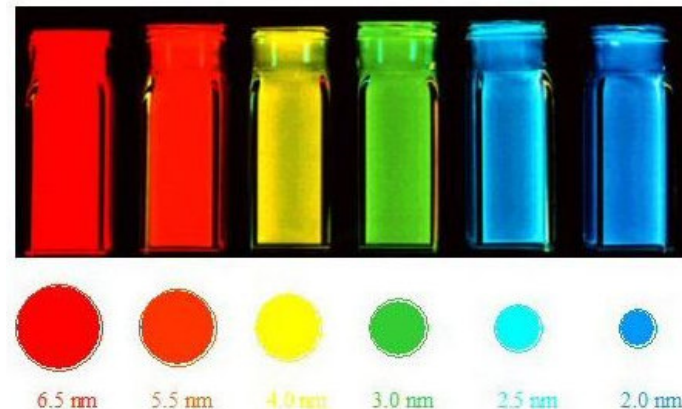
Které se na vzduchu se rozkládají



Selenidy se uplatňují např. v polovodičové technice (N-polovodiče), výrobě paměťových médií (chalkogenidová skla), apod.

Selenidové kvantové tečky

polovodičové nanočástice (zejm. CdSe, částice o rozměrech několik nm) jejichž optické a elektronické vlastnosti se liší od velkých částic vlivem uplatnění kvantových jevů.

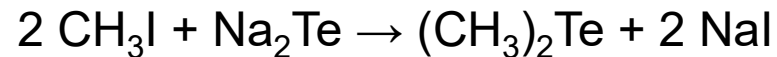


Telluridy

- analogické sulfidům a selenidům, větší sklon k nestechiometrickým sloučeninám.

Tellur nevytváří jednoduché polytelluridy, jsou známy polytelluridy s více kationty, např. KCuCeTe_4 , RbCuCeTe_4 , aj.

Od telluru jsou odvozeny organické telluridy s Te^{2-} , např. dimethyl tellurid:



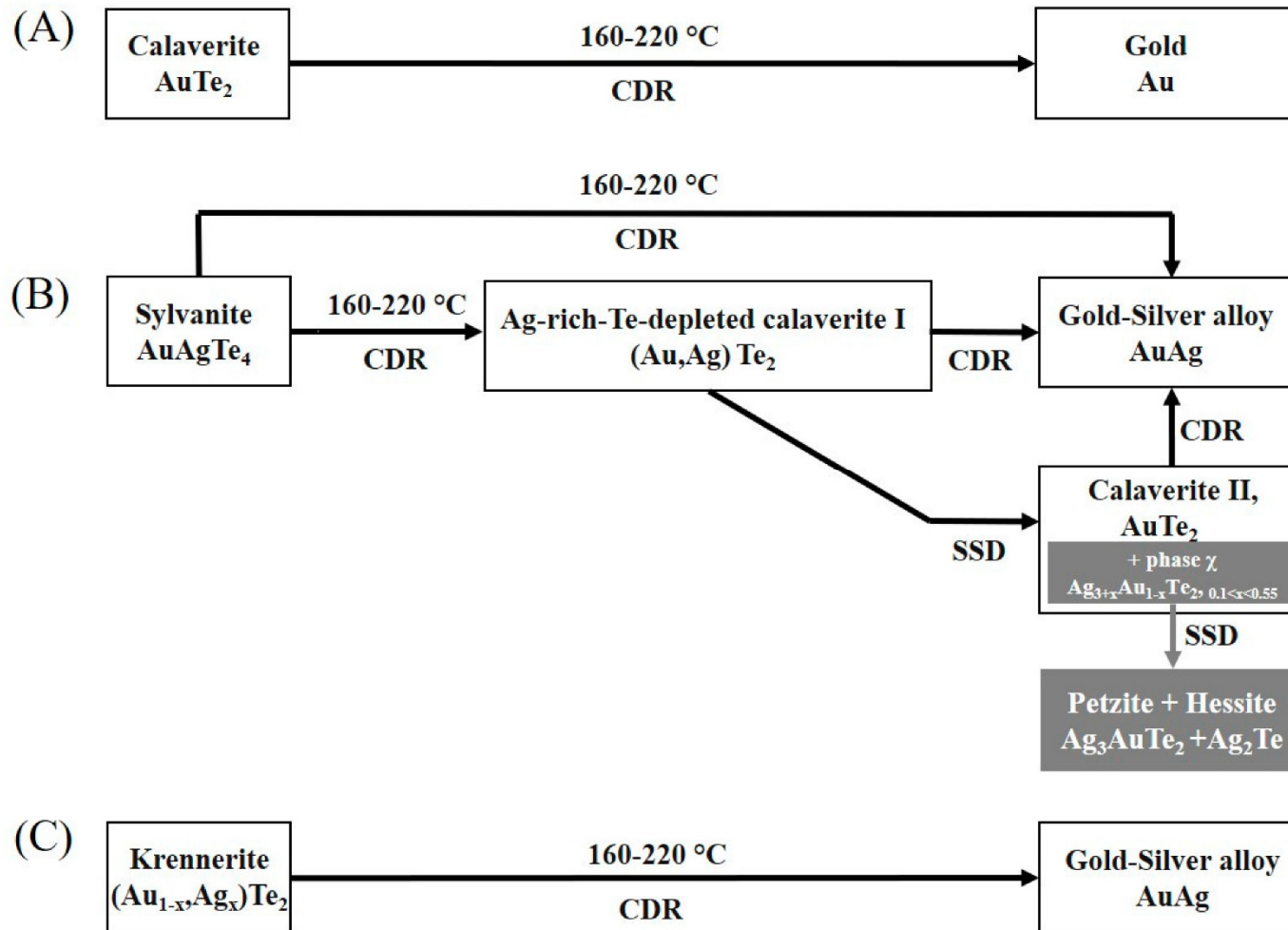
Telluridy se uplatňují např. v polovodičové technice (N-polovodiče), výrobě paměťových médií (chalkogenidová skla), apod.

CdTe se používá ve fotovoltaice.

PbTe a **Bi₂Te₃** mají zajímavé termoelektrické vlastnosti.

Mnoho telluridů se v přírodě vyskytuje jako minerály.

Jsou to zejména telluridy zlata, např. *calaverit* (AuTe_2), *krennerit* a *sylvanit* (AgAuTe_4). Hydrotermálními procesy vzniká z těchto minerálů elementární zlato.



Oxosloučeniny chalkogenů

Oxosloučeniny síry:

- z oxidů praktický význam SO_2 a SO_3

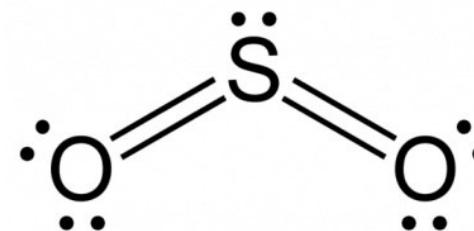
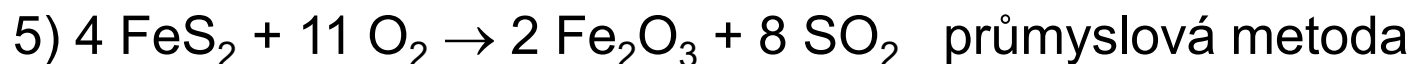
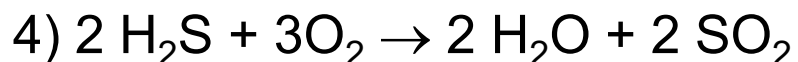
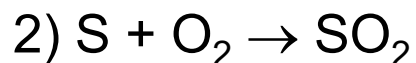
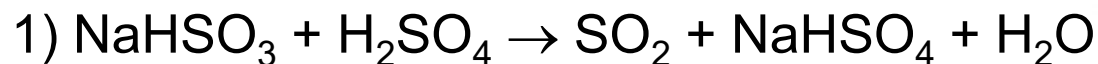
SO_2

-bezbarvý, štiplavý, snadno zkapalnitelný plyn

-lomený tvar molekuly s násobnými vazbami

- silné redukční činidlo

Příprava:



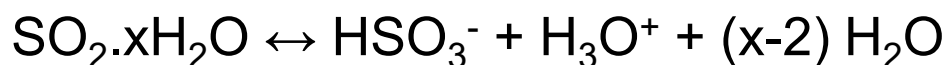
Použití:

k výrobě H_2SO_4 , siřičitanů apod., bělicí prostředek (reduk. účinky), náplň chladících zařízení (velké vypařovací teplo),

- kapalný jako ionizující nevodné rozpouštědlo

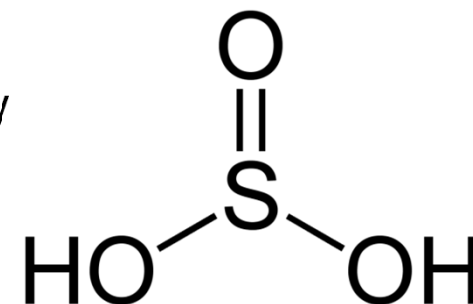
- dobře rozpustný v H_2O , anhydridem H_2SO_3

- ve vodných roztocích rovnováha:



H_2SO_3 - není známa v bezvodém stavu, pouze roztoky

- slabá dvojsytná kyselina, 2 řady solí:

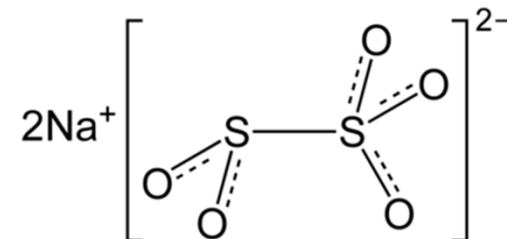


siřičitany $\text{M}'_2\text{SO}_3$ a hydrogensiřičitany $\text{M}'\text{HSO}_3$

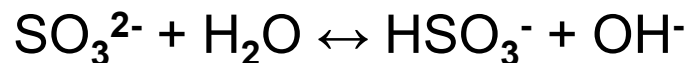
- soli vznikají neutralizací vodných roztoků např. hydroxidy

- při velkém nadbytku SO_2 mohou vznikat také

disiřičitany $\text{M}'_2\text{S}_2\text{O}_5$ (vazba S-S v struktuře)



- siřičitany díky hydrolyze reagují alkalicky:



- siřičitany silně elektropozitivních prvků rozpustné ve vodě, siřičitany přechodných kovů jsou nerozpustné.

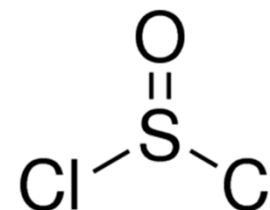
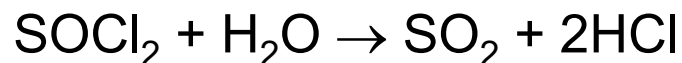
H_2SO_3 , siřičitany a disiřičitany jsou podobně jako SO_2 redukční činidla

SOCl_2 (chlorid thionylu) - formálně dichlorid kys.siřičité

- vzniká chlorací SO_2 :



- bezbarvá kapalina, rozkládá se vodou:



SO₂ ve víně

SO₂ hraje důležitou roli v technologii vína, v němž se vyskytuje ve 3 formách:



Přičemž je zčásti volný (SO₂, hydrogensířičitany, sířičitany) a zčásti jako sířičitan vázaný na cukry, aldehydy a fenolické sloučeniny.

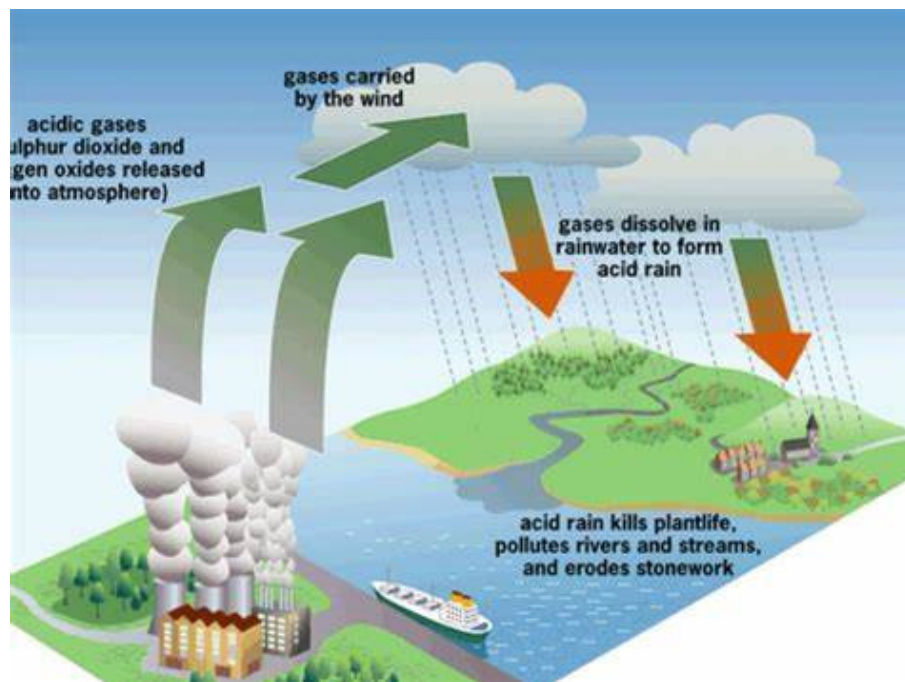
Volný SO₂, hydrogensířičitany, sířičitany jsou potlačují mikroorganismy a oxidaci.

1. *antibakteriální účinky* - omezuje růst bakterií mléčného, jablečného a octového kvašení a také „divokých“ kvasinek. Vinné kvasinky se vůči SO₂ vyznačují zvýšenou rezistencí, nicméně SO₂ využívají vinaři i tehdy, je-li potřeba ihned ukončit alkoholové kvašení.

2. *antioxidační (protialdehydické) účinky (stabilizátor)* - chrání ovocné aroma vína a zabraňuje hnědnutí. HSO₃⁻ ionty se vážou na volné aldehydy, které mají nepříjemný zápach a ve vyšších koncentracích způsobují zvětranou a štiplavou příchuť vína. Chemickým vyvázáním acetaldehydů vzniká pachově neutrální sloučenina. Potlačuje hnědnutí blokováním reaktivních karbonylových skupin některých sloučenin (tj. tzv. Maillardovu reakci - neenzymatické hnědnutí) nebo inhibicí enzymatické oxidace fenolických složek fenol-oxidázou (enzymatické hnědnutí).

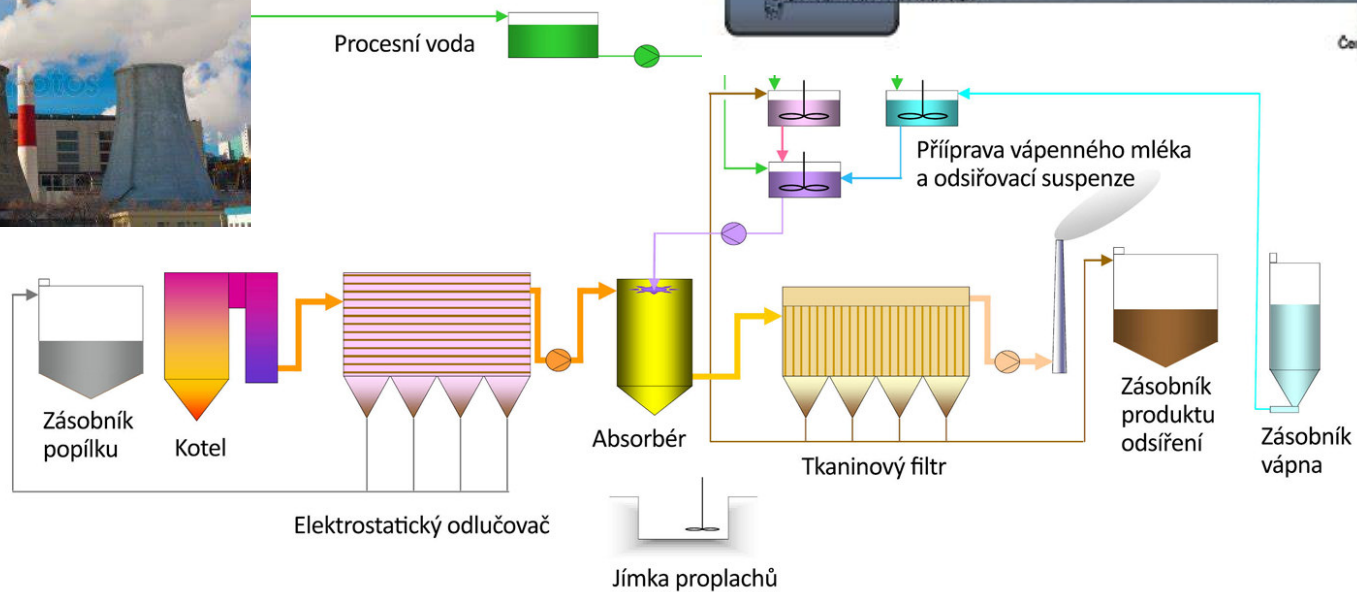
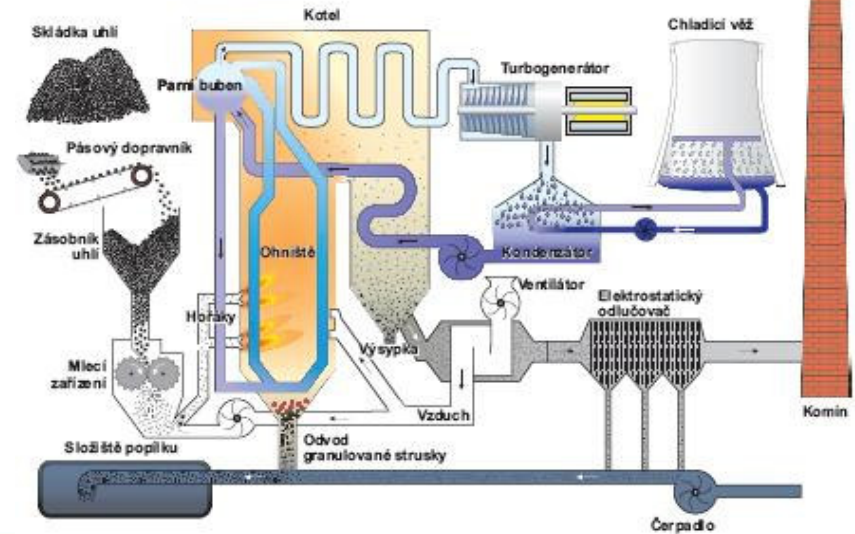
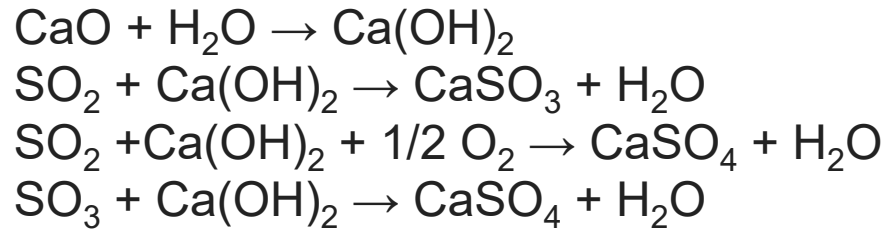
Kyselý déšť

Kyselý déšť je způsoben oxidy síry pocházejícími ze sopečné činnosti a spalování fosilních paliv, případně též oxidy dusíku z automobilových exhalací. Jakmile oxidy se rozptýlí do atmosféry, reagují s vodou za tvorby siřných a dusíkatých kyselin, které padají na zem ve formě deště. Z tohoto důvodu jsou zejm. tepelné elektrárny vybaveny odsiřovacím zařízením.



Odsiřování

Odsiření se využívá v uhelných elektrárnách, kde je využívána mokrá vápencová vypírka v odsiřovací komoře pro zachytávání oxidu siřičitého.

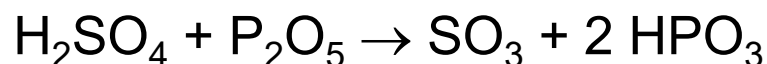


SO₃

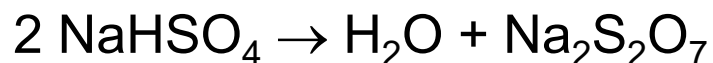
- bezbarvá látka, za norm. tlaku přechází v husté bílé páry, přechovává se v ampulích (pod tlakem svých par je za lab. teploty krystalický)
- s H₂O reaguje silně exotermicky (až explozivně) za vzniku H₂SO₄,
- páry SO₃ se obtížně pohlcují v H₂O (kondenzace vzdušné vlhkosti na částicích SO₃), proto je lépe rozpouštět SO₃ v H₂SO₄

Příprava:

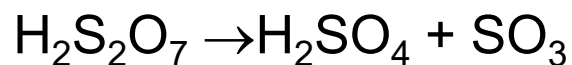
1) dehydratací H₂SO₄:



2) tepelným rozkladem hydrogensíranů či disíranů alk. kovů:

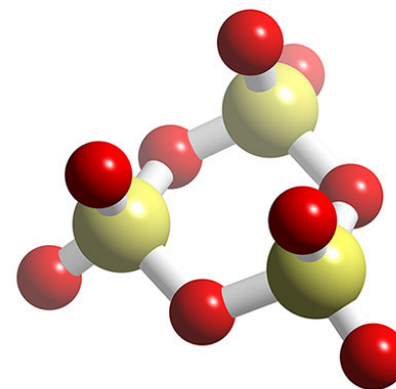
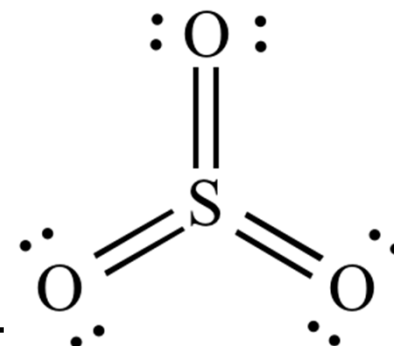


3) destilací dýmavé H₂SO₄:



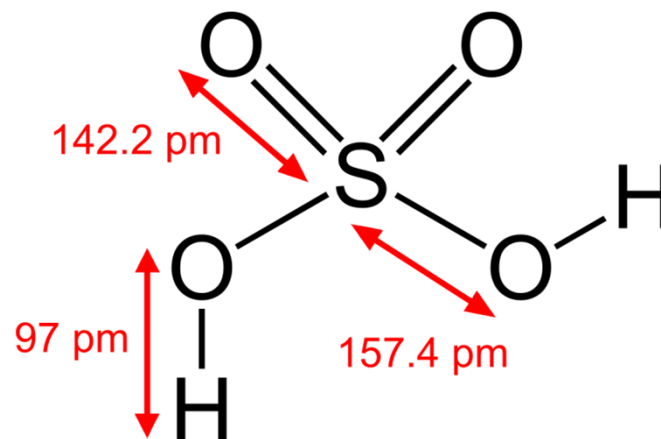
Použití:

- k přípravě kys. chlorosírové a fluorosírové



H₂SO₄:

- nejdůležitější minerální kyselina
- bezbarvá, těžká, viskózní kapalina
- tuhne při 10 °C
- mísitelná s vodou v každém poměru
- (reakce silně exotermická)
vzniklé hydráty kapalné za lab. teploty
- hygroskopická (používá se jako sušidlo)
- org. látky (papír, oděv, atd.) při styku s kyselinou uhelnatění v důsledku dehydratace
- rozpouští SO₃ za vzniku **H₂S₂O₇** (krystal. za lab. teploty)



- koncentrovaná H₂SO₄ je ox. činidlo např.:



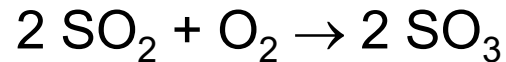
- tvoří s H₂O azeotropickou směs s obsahem 98.3% H₂SO₄ (b.v. = 338 °C)
- silná, dvojsytná kyselina

Výroba H₂SO₄ :

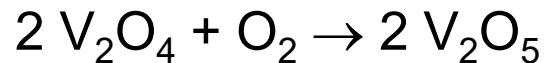
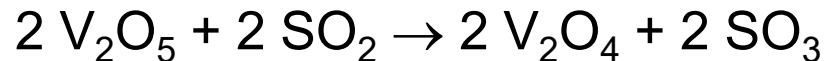
1) katalytickou oxidací SO₂

A) tzv. kontaktním způsobem:

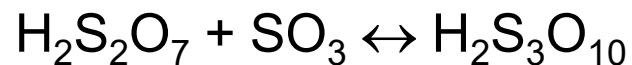
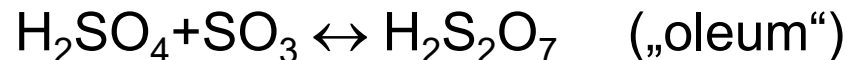
-heterogenní katalyzátor V₂O₅ rozptýlený na silikagelu, T= 500 °C, p= atmosférický



- reakční mechanismus:



- získaný SO₃ se zavádí při cca 60 °C do konc. H₂SO₄ za vzniku **oligosírových kyselin** H₂S_{n+1}O_{3n+4}:

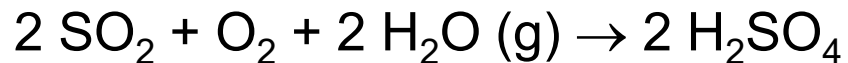


- zředěním vodou se získává čistá konc. H₂SO₄ např.:

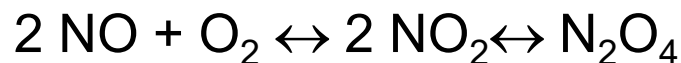


B) tzv. nitrózním způsobem

- homogenní katalýza, katalyzátory - oxidy dusíku NO a NO₂ (nitrózní plyny),
T = 100 °C, p = atmosferický.

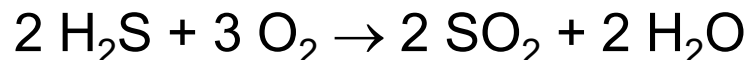


- reakční mechanismus:



2) Oxidací sulfanu

- spalování H₂S vzdušným O₂ na SO₂ a H₂O, T= 1400 °C:



s následnou katal. oxidací na V₂O₅ katalyzátoru (viz kontakt. způsob)

- ochlazením plynné směsi vzniká přímo konc. H₂SO₄

Použití:

H₂SO₄ - základní chemikálií, mnohostranné použití, např. jako reakční činidlo, dehydratační činidlo, rozpouštědlo, katalyzátor, k výrobě průmysl. hnojiv, barviv, léčiv atd.

H_2SO_4 tvoří 2 řady solí,

- sírany $\text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4$ a hydrogensírany $\text{M}^{\text{I}}\text{HSO}_4$
- tetraedrická struktura SO_4^{2-} s dvěmi násobnými vazbami

$\text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4$

- sírany většiny kovů dobře ve vodě rozpustné, málo rozpustné jsou sírany $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$)

U řady prvků je síran nejběžnější solí \Rightarrow často triviální názvy např.:

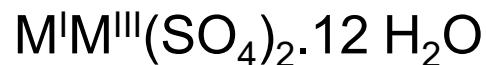
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - **modrá** skalice, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - bílá skalice, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - **zelená** skalice, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - kobaltnatá skalice, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - nikelnatá skalice.

Hydratované sírany přech. kovů mají většinou charakteristické zabarvení, které je způsobeno aqua-kationtovou koordinační sférou, vysušením hydrátů se zabarvení ztrácí (modrá skalice \rightarrow bílý bezvodý CuSO_4) nebo se mění (červená kobaltnatá skalice \rightarrow modrý bezvodý CoSO_4)

- charakteristická rovněž tvorba podvojných síranů typu **kamence** nebo **schönitu**

Kamence:

- krystalické, dobře rozpustné, navzájem izomorfní, obecného složení



$M^I = Na, K, NH_4, Tl,$

$M^{III} = Al, Cr, Fe, Ti, \text{apod.}$

- název odvozen od kamence $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

Schönity:

- opět krystalické, dobře rozpustné, navzájem izomorfní, obecného složení



$M^I = Na, K, NH_4, Tl,$

$M^{II} = Fe, Mg, Co$

M^+HSO_4

- hydrogensířany jsou známy jen u silně elektropozitivních prvků
- dobře rozpustné ve vodě

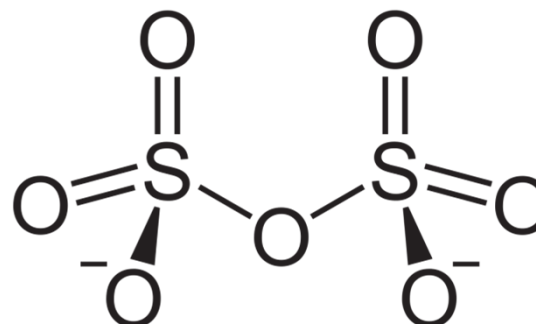
tepelnou dehydratací vznikají **disířany**:



- struktura disířanového aniontu:

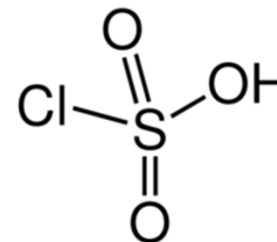
$[O_3S-O-SO_3]^{2-}$ - dva tetraedry spojené kyslíkovým vrcholem

- disířany se vodou rozkládají zpět na sířany či hydrogensířany
- zahříváním disířanů se uvolňuje SO_3



HSO₃F a HSO₃Cl

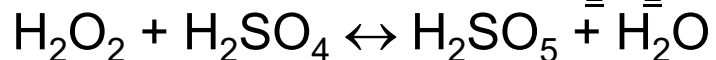
- kys. fluorosírová a chlorosírová
- připravují se reakcí halogenvodíku s SO₃:
$$\text{HX} + \text{SO}_3 \leftrightarrow \text{HSO}_3\text{X} \quad (\text{X} = \text{F}, \text{Cl})$$
- používají se jako sulfonační činidla



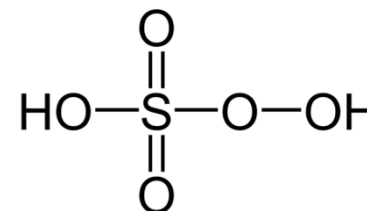
H₂SO₅ a H₂S₂O₈

- kys. peroxosírová (tzv. Caroova kyselina) a peroxodisírová

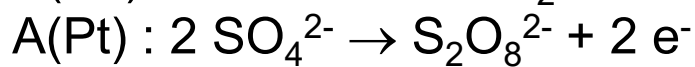
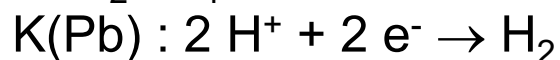
H₂SO₅ je možno připravit reakcí H₂O₂ s H₂SO₄:



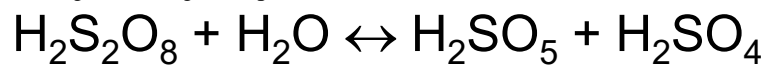
(vratná reakce, hydrolyzou vzniká zpět H₂O₂)



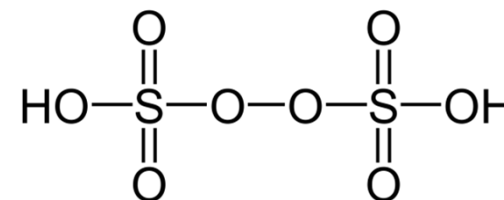
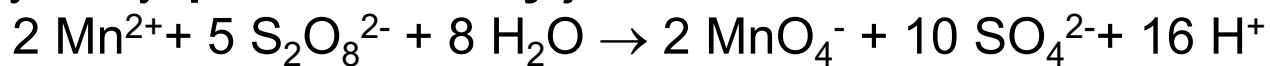
H₂S₂O₈ je krystalická bezbarvá látka, připravuje se anodickou oxidací 40% roztoků H₂SO₄:



- ve vodě hydrolyzuje:

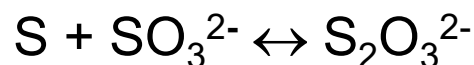


- soli kyseliny, **peroxodisírany** jsou ve vodě stálá, silná ox. činidla:

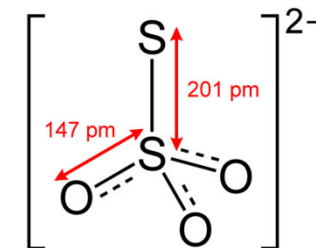
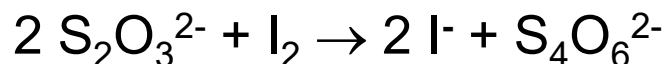


$M^I_2S_2O_3$

- thiosírany jsou soli velmi nestálé $H_2S_2O_3$,
- krystalické látky s anionty S-S (náhrada jedné vazby S-O v síranové struktuře)
- thiosírany alk.kovů bezbarvé, ve vodě rozpustné látky
- připravují se zahříváním práškové síry s roztokem siřičitanu za horka:



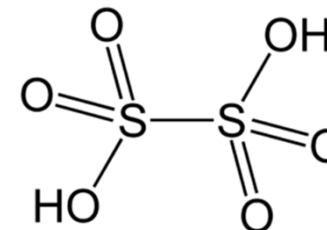
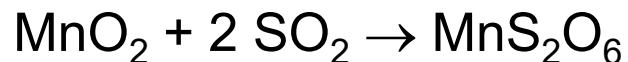
- v kyselém prostředí se thiosírany zpět rozkládají na síru a SO_3^{2-}
- thiosírany jsou často používaná redukční činidla (S^{+II}) např. při jodometrických titracích:



$H_2S_2O_6$

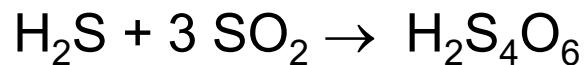
- kys. dithionová existuje pouze v roztoku a ve formě poměrně stabilních solí - **dithionanů**

Dithionany se připravují reakcí vodné suspenze MnO_2 s SO_2 :



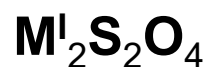
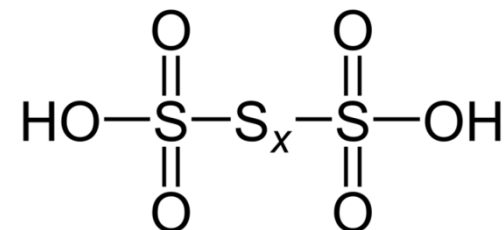
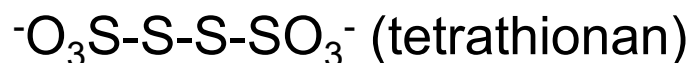


- polythionové kyseliny ($n = 3 - 6$)
- vznikají zaváděním H_2S a SO_2 do studené H_2O (*Wackenroderův roztok*), např.:



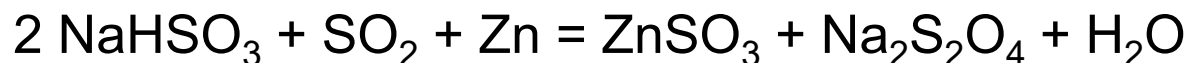
Stálejší než polythionové kyseliny jsou soli, **polythionany**

- molekuly sloučenin polythionových kys. a polythionanů mají symetricky spojeny dvě sulfoskupiny řetězem atomů síry, např.:



- dithioničitany soli hypotetické $H_2S_2O_4$
- v struktuře opět vazba S-S

Příprava:

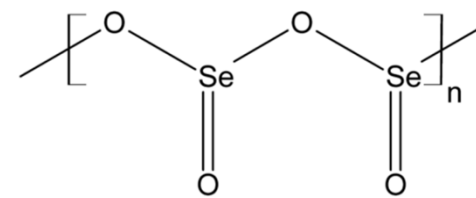


- výrazné redukční účinky

Oxosloučeniny selenu

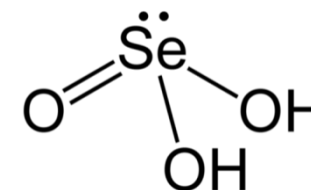
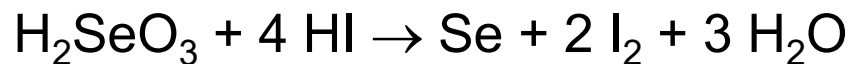
- mnoho analogických vlastností s oxosloučeninami síry

Odlišnosti:

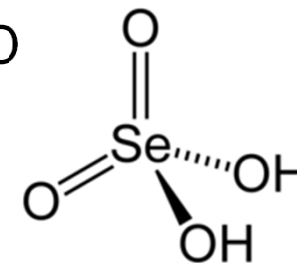
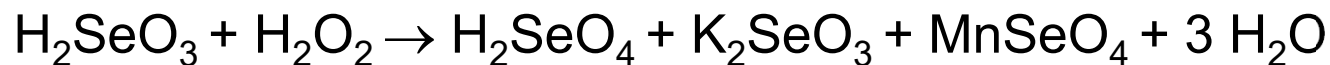


SeO₂ a **H₂SeO₃** na rozdíl od analogických sloučenin síry jsou krystalické látky a nemají tolik redukční charakter

- proto je možné H₂SeO₃ redukovat mírnými redukčními činidly:



H₂SeO₄ vzniká oxidací H₂SeO₃



Seleničitan sodný: aditivum do krmiva pro hospodářská zvířata

Oxosloučeniny telluru

- mnoho analogických vlastností s oxosloučeninami síry a selenu

Odlišnosti:

TeO₂

- bezbarvá kryst.látka, na rozdíl od SO₂ a SeO₂ nerozpustná v H₂O, rozpust. v roztocích zásad na **M^I₂TeO₃** (telluričitany)

H₆TeO₆

- kys. hexahydrogentellurová
- oktaedrické molekuly s 6 -OH skupinami
- krystalická, ve vodě rozpustná, slabá kyselina
- vyšší teplotou lze H₆TeO₆ dehydratovat na **TeO₃**, který je na rozdíl od SO₃ a SeO₃ žlutou krystal. látkou nerozpustnou v H₂O

