

11. Chalkogeny – p⁴ prvky a jejich sloučeniny

Prvky VI.A skupiny, chalkogeny, jsou O, S, Se, Te a radioaktivní Po. Jejich atomy mají ve valenčních orbitalech šest elektronů, konfigurace $ns^2 np^4$ (n je 2 až 6). Do skupiny chlakogenů ovšem patří jen síra, selen a tellur.

Kyslík se svými vlastnostmi liší od ostatních p⁴-prvků. Za běžných podmínek je to plyn, zatímco další p⁴-prvky jsou pevné látky a rozdíl mezi nimi jsou méně výrazné. p⁴-prvkům chybí do stabilní elektronové konfigurace nejbližšího vzácného plynu $ns^2 np^6$ dva elektrony. Mohou je získat buď v iontových sloučeninách s aniontem X²⁻ (X je chalkogen), nebo v kovalentních sloučeninách vznikem dvou jednoduchých kovalentních vazeb nebo jedné dvojně (např. v H₂S, CO₂). Kyslík má ve sloučeninách oxidační číslo –II (s výjimkami: II ve fluoridu kyslíku OF₂ a –I v peroxidech). Ostatní p⁴-prvky mají oxidační číslo –II až VI, protože se může počet vazeb na jejich atomy zvýšit za přispění nd-orbitalů až na šest. Podobně jako u ostatních p-prvků klesá ve skupině s rostoucím Z elektronegativita a reaktivita prvků a stoupá jejich kovový charakter. Kyslík a síra jsou typické nekovy, selen a tellur mají nekovové modifikace a přechodnou povahu, polonium je kov. Stálost aniontů X²⁻ a sloučenin s oxidačním číslem –II klesá s rostoucím Z.

Chalkogeny jsou velmi reaktivní prvky. Přímě se slučují s většinou ostatních prvků (zejména s kovy, ale též s halogeny a kyslíkem). Mnohé z těchto reakcí jsou silně exotermické a mají velmi rychlý průběh. Elementární chalkogeny působí spíše oxidačně, samy přitom přecházejí do oxidačního stavu –II. Silná oxidovadla (např. kyslík nebo halogen) je převádějí do oxidačních stavů kladných. Slučování chalkogenů s kyslíkem probíhá až za zvýšené teploty. Chalkogeny tvoří ternární kyslíkaté sloučeniny. Elementární chalkogeny nereagují s vodou, rozpouštějí se pouze v oxidujících kyselinách. Menší hodnoty elektronegativity (ve srovnání s kyslíkem) u S, Se a Te se projevují menším sklonem chlakogenů ke tvorbě iontových vazeb.

Síra se v přírodě vyskytuje volná (elementární) nebo v sulfidech, v síranech, v zemním plynu, v sopečných plynech, v uhlí. Je biogenní prvek – je vázána v bílkovinách.

Selen a tellur jsou v přírodě vzácné. Velmi vzácné radioaktivní **polonium** je obsaženo v uranové rudě – uranitu (smolinci) v množství 0,1 mg Po v 1000 kg rudy.

Síra a její vlastnosti

Síra je žlutá, křehká krystalická látka. V závislosti na vnějších podmínkách se vyskytuje v různých krystalických modifikacích. Nejčastější z nich je síra *kosočtverečná*, popř. *jednoklonná*. Základní stavební jednotkou krystalové síry za běžných podmínek jsou osmiatomové molekuly S₈. V roztavené síře se při teplotě vyšší než 160°C molekuly štěpí a vznikají dlouhé řetězce *polymerní síry* S_n (síra tmavne a vzrůstá její viskozita). Náhlým ochlazením kapalné síry vzniká podchlazená polymerní síra – *plastická síra*. Ochlazením par vroucí síry se získá *sírný květ*.

Síra je nerozpustná ve vodě, ale dobře rozpustná v nepolárních rozpouštědlech (např.: v sirouhlíku CS₂). Za běžné teploty je síra poměrně stálá, při vyšší teplotě reaguje s mnoha kovy i nekovy. Zapálená shoří na oxid siřičitý SO₂; reakcí práškového železa s jemě sozetřenou sírou vzniká sulfid železnatý FeS.

Ve sloučeninách s prvky o srovnatelné nebo menší hodnotě elektronegativity (kyslík, halogeny) mě kladná oxidační čísla II, IV, VI.

Síra se používá při výrobě pryže z kaučuku, k výrobě zápalek, střelného prachu; je základní surovinou pro výrobu kyseliny sírové, sirouhlíku, siřičitanů a sulfidů.

Binární sloučeniny chalkogenů:

- Chalkogen dosahuje záporného oxidačního stavu (-II) a je sloučen s prvky o srovnatelné nebo menší elektronegativitě (s vodíkem, kovy a málo elektronegativními nekovy)
- Chalkogen je v kladné oxidačním stavu (II, IV, VI) a je sloučen s prvky, co mají vyšší elektronegativitu (s kyslíkem a halogeny)

Sloučeniny s vodíkem

Sulfan, sulfidy

Sulfan (dříve sirovodík) H₂S je prudce jedovatý plyn, zápachem připomínající zkažená vejce. Vzniká při rozkladu bílkovin. Má silně redukční účinky. Na vzduchu shoří na oxid siřičitý SO₂ a vodu. Při nedostatku kyslíku vzniká síra.

Uvolňuje se do ovzduší při zpracování koksů, ropy, plynů, při výrobě viskózních vláken atd. Odsiřování plynů ze surovinových zdrojů spočívá zejména v odstraňování sulfanu (90% síry v těchto plynech je sulfan).

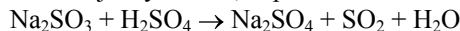
Sulfanem nasycená voda se nazývá *sulfanová* (sirovodíková) *voda*; sulfan je slabá dvojsytná kyselina. Odvozuji se od ní dvě řady solí: **sulfidy** M₂S a **hydrogensulfidy** M^IHS. Sulfidy kovů (s výjimkou s^I-kovů) jsou ve vodě nerozpustné. Nerozpustné sulfidy se připravují srážením z roztoků solí příslušných kovů sulfanem,

roztoky sulfidu sodného Na₂S. Zahříváním sulfidů ve vzduchu vznikají odpovídající oxidy, nebo i kovy. Tyto reakce jsou významné pro určení způsobu, jak získat kov z přírodních sulfidů.

Kyslíkaté sloučeniny síry

Oxid siřičitý SO₂ je bezbarvý plyn dráždící dýchací cesty. Vzniká spalováním síry, sulfanu a oxidací (pražením) kovových sulfidů, např.: pyritu: $4 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{SO}_2$

Oxid siřičitý se připravuje rozkladem siřičitanu silnější kyselinou, např.:



Jako nežádoucí složka se SO₂ do ovzduší dostává především lidskou činností, zejména spalováním uhlí a topných olejů. Působí silně redukčně (redukuje např.: organická barviva, působí dezinfekčně a má bělicí účinky).

Oxid siřičitý se dobře rozpouští ve vodě a tento roztok se chová jako slabá dvojsytná kyselina. Odvozuji se od ní **hydrogensiřičitany** M¹H₂SO₃ (známé převážně jen z roztoku), **siřičitany** M₂¹SO₃ a **disiřičitany** M₂¹S₂O₅, krystalizující z roztoku. Siřičitany mají silně redukční účinky, v roztoku se snadno oxidují na sírany.

Oxid sírový SO₃ vzniká slučováním oxidu siřičitého a kyslíku (za přítomnosti katalyzátoru). Plynný je monomerní, s molekulami SO₃, pevný obsahuje trimerní cyklické molekuly S₃O₉. S vodou reaguje za uvolnění tepla na kyselinu sírovou.

Kyselina sírová H₂SO₄ je silná dvojsytná kyselina; s vodou se mísí v libovolném poměru, přičemž se silně zahřívá. Koncentrovaná kyselina sírová (w=98,3%) je bezbarvá, olejovitá, silně hygroskopická kapalina, která má mohutné dehydratační účinky. Organické látky (např. papír, dřevo, živá tkáň) se jejím působením zbavují veškeré vody (dehydratace) a uhelnatějí. Je to žíravina.

Koncentrovaná kyselina sírová působí oxidačně zejména za vyšší teploty. Reaguje se všemi kovy kromě olova (na jeho povrchu vzniká nerozpustný síran olovnatý) a kromě zlata a platiny. Například s Cu probíhá reakce: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

V zředěném roztoku kyselina sírová projevuje své kyselé vlastnosti větší měrou, ale své oxidační vlastnosti ztrácí; reaguje proto jen s méně ušlechtilými kovy za vzniku síranu a vodíku.

Odvozuji se od ní dvě řady solí: **sírany** (sulfáty) M₂¹SO₄ a **hydrogensírany** M¹H₂SO₄. Většina síranů a všechny hydrogensírany jsou ve vodě dobře rozpustné. Podvojně sírany, např. kamenec, lze získat společnou krystalizací jednoduchých síranů z vodného roztoku.

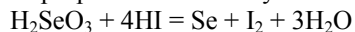
Elementární selen

Selen v přírodě doprovází síru, jeho zastoupení bývá ale malé. Tvoří i vlastní minerály (tiemanit HgSe), které jsou málo rozšířeny a proto nemají technický význam.

Příprava

Selen se v laboratoři obvykle nepřipravuje, využívá se komerčních zdrojů.

Vznik selenu lze pozorovat při pozvolné oxidaci selenidů a při redukcí seleničitanů a selanů, popř. disproportionací některých sloučenin selenu.



Výroba selenu

Průmyslovým zdrojem selenu jsou anodové kaly shromažďující se pod anodou při elektrolytické rafinaci mědi.

Struktura selenu

Selen stejně jako síra vytváří několik alotropických modifikací.

Červený selen α a červený selen β jsou dvě nestálé modifikace selenu, jejichž strukturální jednotkou jsou osmiatomové cyklické molekuly Se₈.

Obě modifikace červeného selenu samovolně (při zahřátí) přecházejí na selen šedý.

Při ochlazení taveniny selenu vede ke vzniku amorfní modifikace - selenu sklovitého.

Elementární tellur

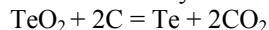
Tellur je ve velmi malých koncentracích obsažen v minerálech obsahující síru. Tvoří též samostatné minerály (telluridy těžkých kovů např. hessit Ag₂Te, altait PbTe, coloradois HgTe), které jsou velmi vzácné a technicky nevýznamné.

Příprava telluru

Laboratoře elementární tellur běžně nepřipravují. Ke vzniku elementárního Te z telluridů a kyslíkatých sloučenin telluru dochází stejnými cestami jako u elementární síry.

Výroba telluru

Taktéž jako u selenu jsou hlavním zdrojem anodové kaly po elektrolytické rafinaci mědi. Po oddělení selenu tavením a pražením kalů se výpražky taví s NaOH a NaNO₃. Tellur přejde na Na₂TeO₃, ten se vylouží vodou a vodní roztok okyselením poskytne TeO₂. Elementární tellur se pak získá nejlépe redukcí uhlíkem



Sruktura telluru

Krystalický tellur má strukturu nerozvětvených spirálovitých řetězců. Zahřáním se jeho řetězce štěpí. V plynné fázi při vysokých teplotách opět vznikají dvouatomové paramagnetické molekuly Te_2 . Vazba v krystalickém telluru má částečně kovový charakter.

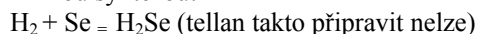
Polonium

V přírodě se vyskytuje ve smolinci. Je radioaktivní, vzniká rozpadem radioaktivního nuklidu $^{210}_{83}\text{Bi}$ v uranové rozpadové řadě. Lze je též připravit jadernou reakcí uměle. V technické chemii nemá polonium použití. V atomové technice je však využíváno jako zdroj neutronů a jako součást krátkodobě pracujících nukleárních baterií.

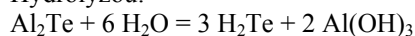
Sloučeniny selenu a telluru s vodíkem

Selan H_2Se (selenovodík), tellan H_2Te (tellurovodík) jsou plynné látky tvořené jednoduchými molekulami. Selan a tellan lze připravit těmito způsoby:

Přímou syntézou:



Hydrolyzou:



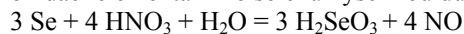
Chalkogenovodíky se velmi dobře rozpouštějí ve vodě za vzniku roztoků kyselin (selenovodíková kyselina a tellurovodíková kyselina) – silnější kyseliny.

Ternární kyslíkaté sloučeniny selenu a telluru

K významnějším látkám patří kyslíkaté kyseliny selenu a telluru a jejich soli a halogenidu.

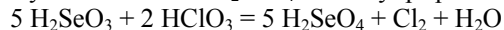
Na rozdíl od velmi pestrého souboru kyslíkatých kyselin síry jsou u selenu a telluru běžné pouze kyseliny s oxidačním stavem středového atomu IV a VI.

Kyselina seleničitá - H_2SeO_3 je bezbarvá krystalická látka, řadí se mezi slabší dvojsytné kyseliny. Lze získat oxidací elementárního selenu kyselinou dusičnou:



Kyselina telluričitá H_2TeO_3 je známá pouze ve vodném roztoku. Jako chemické individuum ji nelze připravit.

Kyselina selenová H_2SeO_4 může být připravena působením silných oxidačních činidel na kyselinu seleničitou.



Kyselina selenová má značné oxidační účinky.

Kyselinu hexahydrogentellurovou H_6TeO_6 lze připravit oxidací telluru, oxidu telluričitého nebo kyseliny telluričité silnými oxidačními činidly. Je kyselinou velmi slabou.

Technický význam selenu a telluru

Oba prvky mají především upotřebení v elementární formě, zejména v elektrotechnice (selenové fotoelektrické články, usměrňovače), v ocelářství (k legování kovů), v gumárenství, ve farmacii, v průmyslu keramickém a sklářském a v reprodukční technice. Selenidy a telluridy mnohých kovů mají vlastnosti polovodičů a jsou využívány při výrobě elektrotechnických součástek a prvků.