

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 chalkogenů ovšem patří jen síra, selen a tellur. p^4 -prvkům chybí do stabilní elektronové konfigurace nejbližšího vzácného plynu $ns^2 np^6$ dva elektrony. Mohou je získat buď v iontových sloučeninách s aniontem X^{2-} nebo v kovalentních sloučeninách vznikem dvou jednoduchých kovalentních vazeb nebo jedné dvojně (např. v H_2S , CO_2). p^4 -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 X^{2-} 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 chalkogenů 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. Síra je nerozpustná ve vodě, ale dobře rozpustná v nepolárních rozpouštědlech (např.: v sirouhlíku CS_2). Za běžné teploty je síra poměrně stálá, při vyšší teplotě reaguje s mnoha kovy i nekovy. Zapálená shoří na oxid siřičitý SO_2 ; reakcí práškového železa s jemně sozetřenou sírou vzniká sulfid železnatý FeS . Ve sloučeninách s prvky o srovnatelné nebo menší hodnotě elektronegativity (kyslík, halogeny) má kladná oxidační čísla II, IV, VI.

Sulfan, sulfidy

Sulfan (dříve sirovodík) H_2S je prudce jedovatý plyn, zápachem připomínající zkažená vejce. Vzniká při rozkladu bílkovin. Má silně redukční účinky. Na vzduchu shoří na oxid siřičitý SO_2 a vodu. Při nedostatku kyslíku vzniká síra. Sulfanem nasycená voda se nazývá *sulfanová* (sirovodíková) *voda*; sulfan je slabá dvojsytná kyselina. Odvozuji se od ní dvě řady solí: **sulfidy** M_2^1S a **hydrogensulfidy** M^1HS .

Kyslíkaté sloučeniny síry

Oxid siřičitý SO_2 je bezbarvý plyn dráždivý dýchací cesty. Jako nežádoucí složka se SO_2 do ovzduší dostává především lidskou činností, zejména spalováním uhlí a topných olejů. Odvozuji se od ní **hydrogensiřičitany** M^1HSO_3 , **siřičitany** $M_2^1SO_3$ a **disiřičitany** $M_2^1S_2O_5$, krystalizující z roztoku. Siřičitany mají silně redukční účinky, v roztoku se snadno oxidují na sírany.

Oxid sírový SO_3 vzniká slučováním oxidu siřičitého a kyslíku (za přítomnosti katalyzátoru). Plynný je monomerní, s molekulami SO_3 , pevný obsahuje trimerní cyklické molekuly S_3O_9 . S vodou reaguje za uvolnění tepla na kyselinu sírovou.

Kyselina sírová H_2SO_4 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 žravina.

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.

Odvozuji se od ní dvě řady solí: **sírany** (sulfáty) $M_2^1SO_4$ a **hydrogensírany** M^1HSO_4 .

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.

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 Se_8 . Obě modifikace červeného selenu samovolně (při zahřátí) přecházejí na selen šedý. Při ochlazení taveniny selenu vede ke vzniku amorfni 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 Ag_2Te , 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 NaNO_3 . Tellur přejde na Na_2TeO_3 , ten se vylouží vodou a vodní roztok okyselením poskytne TeO_2 .

Struktura 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:

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.