

## 11. Chalkogeny – p<sup>4</sup> 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 p<sup>4</sup>-prvků. Za běžných podmínek je to plyn, zatímco další p<sup>4</sup>-prvky jsou pevné látky a rozdíly mezi nimi jsou méně výrazné. p<sup>4</sup>-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<sup>2-</sup> (X je chalkogen), nebo v kovalentních sloučeninách vznikem dvou jednoduchých kovalentních vazeb nebo jedné dvojně (např. v H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>). Kyslík má ve sloučeninách oxidační číslo –II (s výjimkami: II ve fluoridu kyslíku OF<sub>2</sub> a –I v peroxidech). Ostatní p<sup>4</sup>-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<sup>2-</sup> 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 S<sub>8</sub>. V roztavené síře se při teplotě vyšší než 160°C molekuly štěpí a vznikají dlouhé řetězce *polymerní síry* S<sub>n</sub> (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 CS<sub>2</sub>). Za běžné teploty je síra poměrně stálá, při vyšší teplotě reaguje s mnoha kovy i nekovy. Zapálená shoří na oxid siřičitý SO<sub>2</sub>; 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) H<sub>2</sub>S je prudce jedovatý plyn, zápachem připomínající zkažená vejce. Vzniká při rozkladu bílkovin. Má silně redukční účinky. Na vzduchu shoří na oxid siřičitý SO<sub>2</sub> 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).

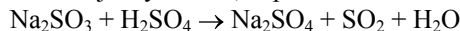
Sulfanem nasycená voda se nazývá *sulfanová* (sirovodíková) *voda*; sulfan je slabá dvojsytná kyselina. Odvozuji se od ní dvě řady solí: **sulfidy** M<sub>2</sub>S a **hydrogensulfidy** M<sup>I</sup>HS. Sulfidy kovů (s výjimkou s<sup>I</sup>-kovů) jsou ve vodě nerozpustné. Nerozpustné sulfidy se připravují srážením z roztoků solí příslušných kovů sulfanem,

roztoky sulfidu sodného Na<sub>2</sub>S. 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** SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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 **hydrogensířičitany** M<sup>1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (známé převážně jen z roztoku), **siřičitany** M<sub>2</sub><sup>1</sup>SO<sub>3</sub> a **disiřičitany** M<sub>2</sub><sup>1</sup>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, krystalizující z roztoku. Siřičitany mají silně redukční účinky, v roztoku se snadno oxidují na sírany.

**Oxid sírový** SO<sub>3</sub> vzniká slučováním oxidu siřičitého a kyslíku (za přítomnosti katalyzátoru). Plynný je monomerní, s molekulami SO<sub>3</sub>, pevný obsahuje trimerní cyklické molekuly S<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. S vodou reaguje za uvolnění tepla na kyselinu sírovou.

**Kyselina sírová** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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) M<sub>2</sub><sup>1</sup>SO<sub>4</sub> a **hydrogensírany** M<sup>1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Většina síranů a všechny hydrogensírany jsou ve vodě dobře rozpustné. Podvojně sírany, např. kamenec, lze získat společnou krystalizací jednoduchých síranů z vodného roztoku.

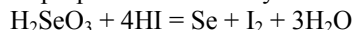
### Elementární selen

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 Se<sub>8</sub>.

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

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

### Elementární tellur

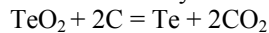
Tellur je ve velmi malých koncentracích obsažen v minerálech obsahující síru. Tvoří též samostatné minerály (telluridy těžkých kovů např. hessit Ag<sub>2</sub>Te, altait PbTe, coloradois HgTe), které jsou velmi vzácné a technicky nevýznamné.

#### **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<sub>3</sub>. Tellur přejde na Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, ten se vylouží vodou a vodní roztok okyselením poskytne TeO<sub>2</sub>. 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  $\text{Te}_2$ . Vazba v krystalickém telluru má částečně kovový charakter.

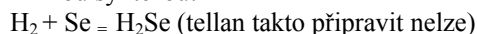
### **Polonium**

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.

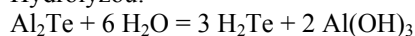
### **Sloučeniny selenu a telluru s vodíkem**

Selan  $\text{H}_2\text{Se}$  (selenovodík), tellan  $\text{H}_2\text{Te}$  (tellurovodík) jsou plynné látky tvořené jednoduchými molekulami. Selan a tellan lze připravit těmito způsoby:

Přímou syntézou:



Hydrolyzou:



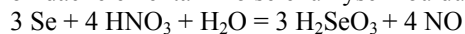
Chalkogenovodíky se velmi dobře rozpouštějí ve vodě za vzniku roztoků kyselin (selenovodíková kyselina a tellurovodíková kyselina) – silnější kyseliny.

### **Ternární kyslíkaté sloučeniny selenu a telluru**

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

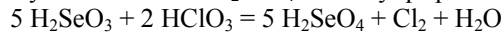
Na rozdíl od velmi pestrého souboru kyslíkatých kyselin síry jsou u selenu a telluru běžné pouze kyseliny s oxidačním stavem středového atomu IV a VI.

Kyselina seleničitá -  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  je bezbarvá krystalická látka, řadí se mezi slabší dvojsytné kyseliny. Lze získat oxidací elementárního selenu kyselinou dusičnou:



Kyselina telluričitá  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  je známá pouze ve vodném roztoku. Jako chemické individuum ji nelze připravit.

Kyselina selenová  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  může být připravena působením silných oxidačních činidel na kyselinu seleničitou.



Kyselina selenová má značné oxidační účinky.

Kyselinu hexahydrogentellurovou  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  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.