

# VI. skupina PS, $ns^2np^4$

Kyslík, síra, selen, tellur, polonium

- ❖ **O** a **S** jsou nekovy (tvoří kovalentní vazby), **Se**, **Te** jsou polokovy, **Po** je typický kov
- ❖ **O** je druhý nejvíce elektronegativní prvek  $\Rightarrow$  vytváření oktetové konfigurace
- ❖ pro **O** je charakteristická tvorba  $\pi_p$  vazeb
- ❖ **S** a další prvky mají vakantní  $d$ -orbitaly a jsou schopny se silně elektronegativními prvky (F, O) vytvářet  $\pi_{pd}$  interakce
- ❖ **S** je schopna tyto orbitaly použít pro tvorbu vyšších koordinačních čísel (5 a 6) v uspořádání trigonální bipyramidy a oktaedru
- ❖ oxidační stupeň **VI+** je nejstabilnější u **S**, s rostoucím at. č. jeho stabilita klesá  $\Rightarrow$  vzrůst oxidačních vlastností oxidační vlastnosti
- ❖ s rost. at. č. roste stabilita oxid. stupně **IV+**
- ❖ pro **Po** je typická oxidační stupeň **II+**

# Vlastnosti prvků VI. sk. PS

	O	S	Se	Te	Po
atomové číslo	8	16	34	52	84
rel. atomová hmotnost	15,9994	32,06	78,96	127,60	(209)
hustota [g cm <sup>-3</sup> ]	1,30	2,06	4,82	6,25	9,19
teplota tání °C	-218,8	119	217	452	246-54
teplota varu °C	<b>-182,97</b>	444,6	685	990	962
Koval. poloměr [pm]	73	104	117	137	164
ionizační energie [eV]	13,6	10,4	9,75	9,00	8,43
$I_1$					
$I_2$	35,1	23,4	21,3		
$I_6$	138,1	88,0			
Elektronegativita	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76

# Kyslík

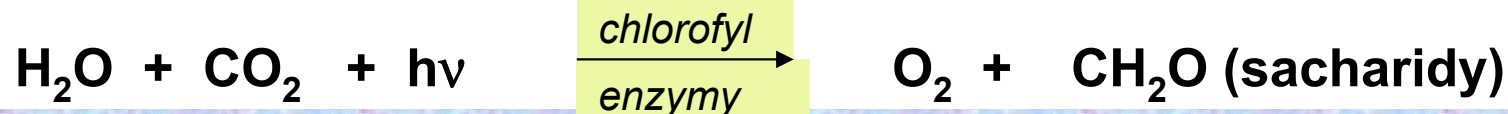
## Výskyt

- nejhojnější biogenní prvek (45,5 % v hydro-, litho a atmosféře)
- v zemské atmosféře (cca 21 obj. %) – dvě allotropické formy  $O_2$ ,  $O_3$
- na Měsíci (44,6 %)
  
- přírodní kyslík je směs izotopů  $^{16}O$ ,  $^{17}O$  (0,04 %) a  $^{18}O$  (0,2 %)  
( $^{17}O$  pro NMR spektroskopii,  $^{18}O$  pro IČ)

V zemské kůře:

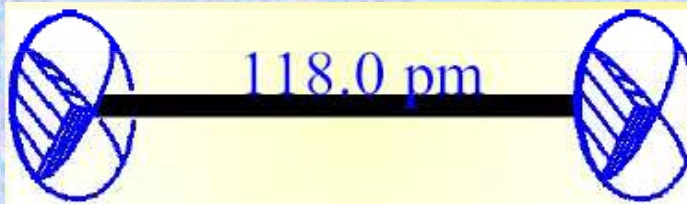
- VODA,
- OXIDY,
- A DALŠÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY

## Vznik dikyslíku fotosyntézou:

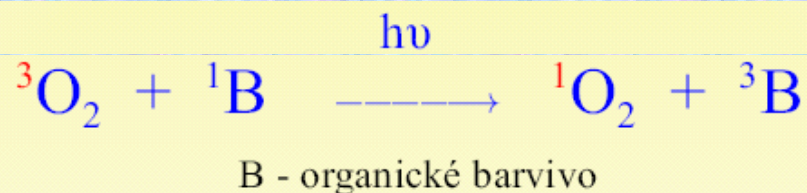


# Dikyslík - molekula

b.t. -218.8 °C    b.v. -182.97 °C



- v (s) tři krystalové modifikace
- v (l) a (s) - světlemodrý
- rozpustný omezeně ve vodě
- je paramagnetický (viz molekulový diagram) – tripletový kyslík
- singletový kyslík (neobsahuje nepárové elektrony)



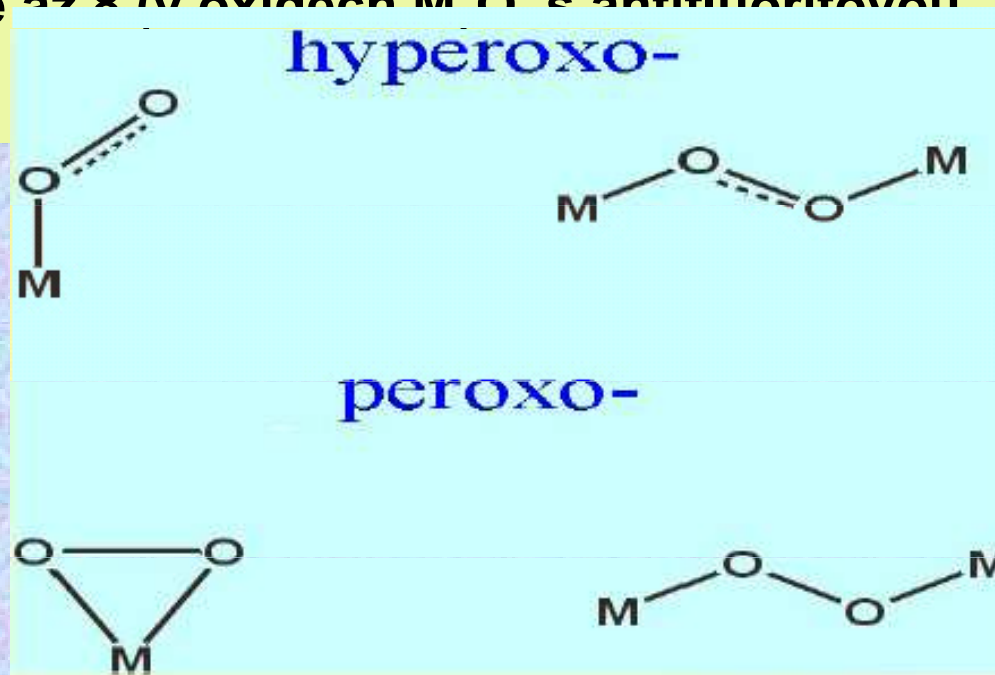
Pozn: může vznikat i ve vyšších vrstvách atmosféry

## Vlastnosti:

- Velmi reaktivní (silné oxidační vlastnosti)
- Zpravidla reaguje přímo (s výjimkou halogenů vzácných plynů a některých ušlechtilých kovů)
- Reakce jsou zpravidla exotermické (vznik světla a tepla - **hoření**)

# Kyslík – vazebné poměry

- Vytváří kovalentní vazby s kovy i nekovy
- Zpravidla vystupuje jako elektronegativní složka sloučeniny
- Jako elektropozitivní vystupuje ve sloučeninách s fluorem – difluorid dikyslíku  $\text{O}_2\text{F}_2$
- $\text{O}_2^+$  - kation dioxygenylový pouze s fluoroanionty  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PtF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$
- Může vytvářet až 4  $\sigma$  vazby (občas doplněné  $\pi$  vaz. interakcí)
- K.č. v komplexech je až 8 (v oxidech M-O s antifluoritovou strukturou).
- Dikyslík jako ligand



## Kyslík - vazebné možnosti kyslíku

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklady
	iontová	K <sub>2</sub> O, BaO
<i>sp</i> <sup>3</sup>	4σ	ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Be <sub>4</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub>
	3σ + 1 vp	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
	2σ + 2 vp	H <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O, R <sub>2</sub> O
	1σ + 3 vp , event. 1σ + 2 vp + 1π delok.	R <sub>3</sub> PO, R <sub>2</sub> SO
<i>sp</i> <sup>2</sup>	2σ + 1vp + 1π delok.	O <sub>3</sub> (středový atom)
	1σ + 2 vp + 1π	ketony
<i>sp</i>	1σ + 1 vp + 2π	CO, NO <sup>+</sup>

vp – volný elektronový pár

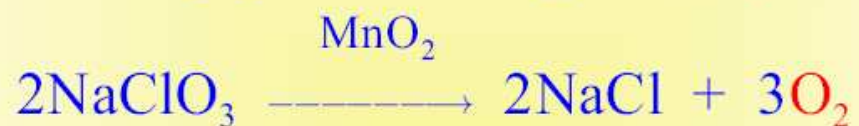
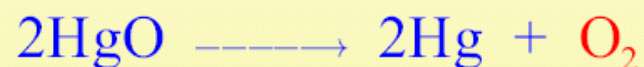


# Kyslík – příprava a výroba

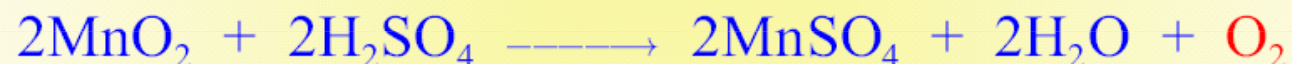
**Příprava:**

elektrolýza vody

termický rozklad oxidů, peroxidů a některých solí



reakcí vyšších oxidů s kyselinou sírovou



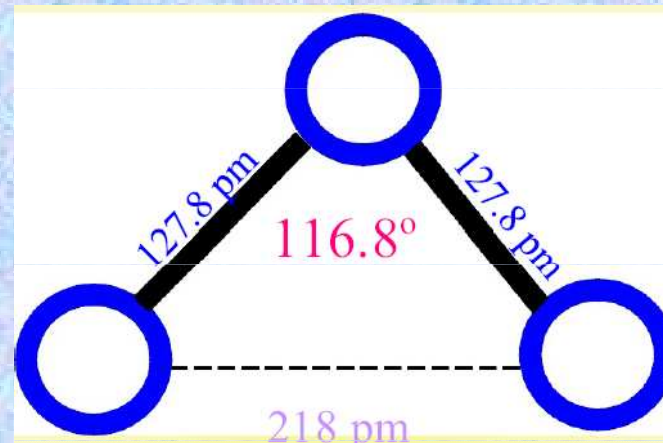
**Výroba:**

frakční destilací zkapalněného vzduchu

(t.v. dusíku  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , kyslíku  $-183\text{ }^\circ\text{C}$ )

# Ozon

- **Velmi reaktivní**
- **Silné oxidační účinky v plynném stavu a roztoku**
- **V kyselých roztocích je stabilnější než v alkalických**



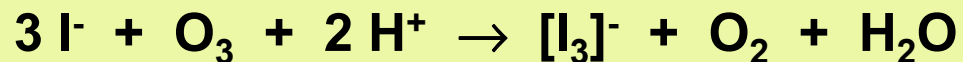
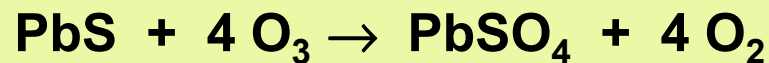
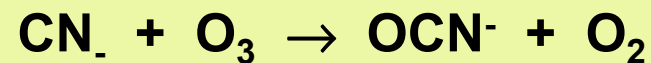
Stanovení:



**Příprava :**            účinkem tichého el. výboje na vzdušný kyslík  
                                 termicky rozkladem kyseliny hydrogenjodisté



## Ozon - vlastnosti



Se suchými práškovými hydroxidy vytváří ozonidy  $\text{KO}_3$



**Použití ozonu :** ke sterilizaci vody, čištění vzduchu, bělení olejů a škrobu

# Sloučeniny kyslíku – oxidy

## Rozdělení oxidů:

### podle druhu vazby

- Iontové
  - Podvojně
    - ▶ Perovskit  $ABO_3$  (A B)
    - ▶ Ilmenit  $ABO_3$  (A B)
    - ▶ Spinel  $AB_2O_4$
  - Kovalentní
    - Polymerní
      - ▶ řetězové  $HgO, (SeO_2)_n, \dots$
      - ▶ vrstevnaté  $SnO, MoO_3, \dots$
    - Molekulové  $CO_2, OsO_4, \dots$

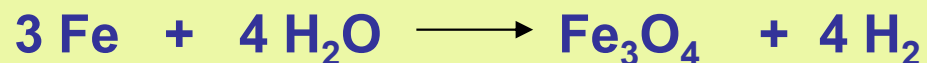
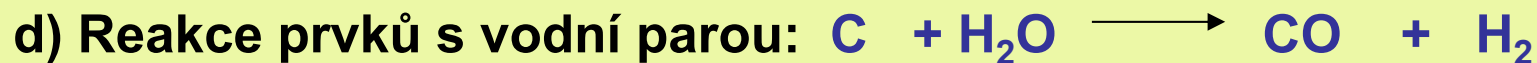
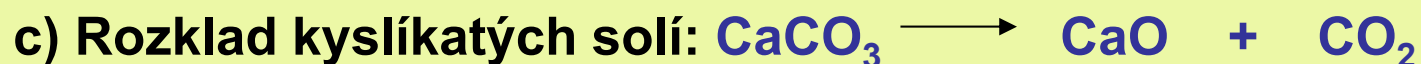
### podle charakteru

- Kyselé  $B_2O_3, SO_3, \dots$ 
  - $B_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3$
- Bazické  $Na_2O, CaO, \dots$ 
  - $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$
  - $CuO + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$
- Amfoterní  $ZnO, Al_2O_3, \dots$ 
  - $ZnO + 2H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 3H_2O$
  - $ZnO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$
- Indiferentní  $CO, N_2O, NO, \dots$

# Sloučeniny kyslíku – oxidy

Obecné metody přípravy:

a) Přímá syntéza



e) Oxidace prvků oxidovadly

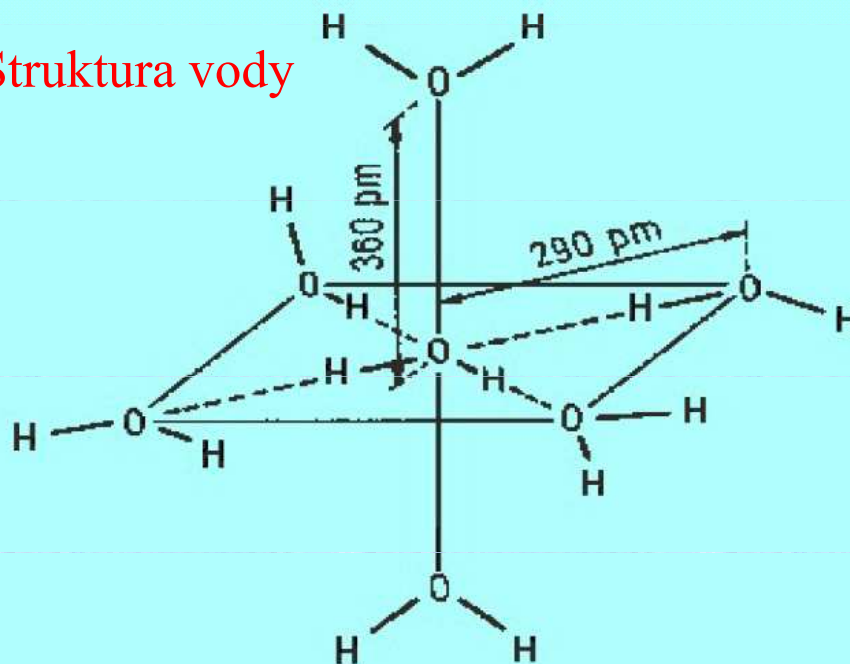
f) Termický rozklad nebo redukce vyšších oxidů

# Sloučeniny kyslíku – voda

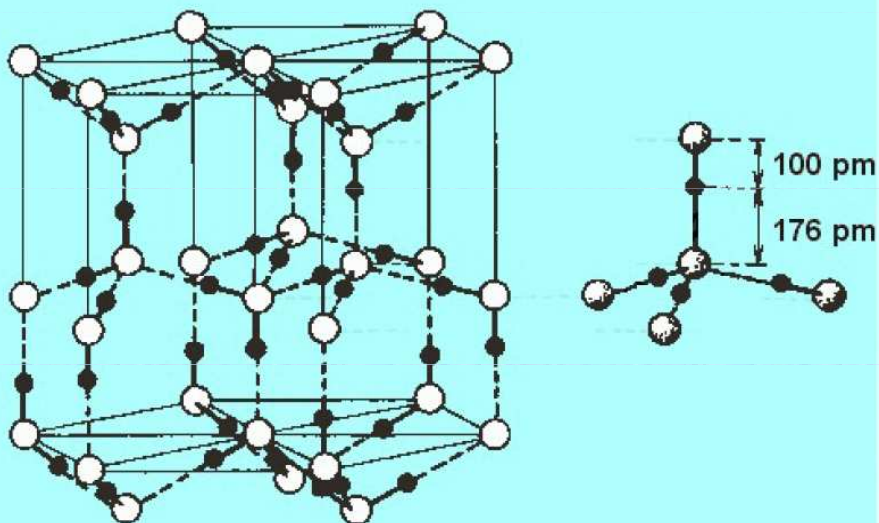
## Výjimečná látka:

- vysoké t.t. a t.v. – vodíkové můstky
- vysoká hodnota skup. tepel
- termicky stabilní
- nejpoužívanější rozpouštědlo
- vazba H—O, i když je polární, je velmi pevná, vazebná energie je  $464 \text{ kJ mol}^{-1}$

## Struktura vody



## Struktura ledu I h



- řada kryst. modifikací ledu
- hexagonální led s prázdnou mřížkou umožňuje vznik klathrátů



- anomálie vody



# Sloučeniny kyslíku – voda

Vlastnosti vody ovlivňuje množství rozpuštěných látek, pro řadu použití musíme vodu upravovat, zbavovat ji příměsí.

Běžná pitná voda obsahuje většinou (vedle jiných) chloridy, sírany a hydrogenuhličitanu hořečnaté a vápenaté (v max. povoleném množství do 1,5 g/l), což způsobuje tzv. **tvrdost vody**.

I poměrně čistá voda dešťová obsahuje rozpuštěné některé plyny ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ).

**Dnes se většina vody upravuje ve vodárnách:**

- čiření - srážení koloidů sorpcí na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , event.  $\text{Al}(\text{OH})_3$
- následná filtrace,
- změkčování pomocí ionexů,
- dezinfekce chlorem či ozonem.

Pozn.: K dosažení nejvyšší čistoty se používá destilace nebo iontově výměnné techniky (deionizovaná voda).

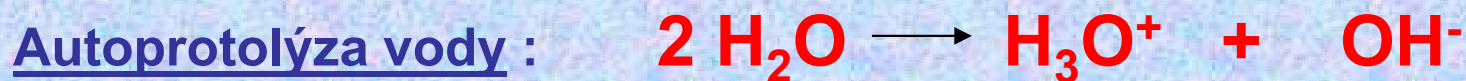
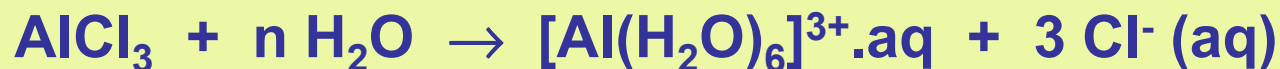


# Sloučeniny kyslíku – vazebné schopnosti vody

- může být vázána v **komplexních kationtech donor-akceptorovou vazbou** volného elektronového páru kyslíku,  
např.  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .
- méně často je voda vázána na anionty pomocí vodíkového můstku, např.  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kdy jedna molekula  $\text{H}_2\text{O}$  zprostředkovává vodíkovými můstky vazbu mezi  $[\text{SO}_4]^{2-}$  anionty.
- voda může jako součástí struktury krystalů, např.  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aj.
  - Voda má vysokou permitivitu (dielektrickou konstantu,  $\epsilon = 78$ ) a je schopna solvatovat jak kationty, tak anionty.
  - Je proto vynikajícím rozpouštědlem velkého množství iontových sloučenin.
  - Je též dobře mísitelná i s řadou kovalentních organických rozpouštědel (alkoholy, aceton, karboxylové kyseliny, dioxan, tetrahydrofuran, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, hexamethylfosforamid aj.).
  - Řada polárních kovalentních sloučenin se ve vodě rozpouští za disociace ( $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3$ ).

## Sloučeniny kyslíku – voda

Voda může též **solvolyzovat (hydrolyzovat)** látky, jejichž centrální atom má velkou afinitu ke kyslíku, např. :



Ionizační konstanta vody  $K = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2 = 1,8\cdot 10^{-16}$ .

Tato konstanta je sice nízká, projevuje se však reakcí s řadou „solí“ kyselin slabších, jako jsou alkoholáty, amidy, iontové nitridy, fosfidy, silicidy a boridy, vedoucích k hydroxidům a příslušným hydridům (alkoholy,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ , silany, borany).

## Deuteriumoxid $D_2O$ (těžká voda)

- nachází se v malém množství v běžné vodě.
- získává se elektrolýzou vody, kdy se lehký vodík vylučuje rychleji než deuterium, a proto se  $D_2O$  hromadí v elektrolytu.
- Dnes se získává v mnohatunových množstvích pro provoz jaderných reaktorů (chladicí prostředek, moderátor rychlých neutronů), pro studium konstituce látek NMR metodou, kinetická měření, atd.
- Chemicky se  $D_2O$  neliší od  $H_2O$  (snad jen tím, že reakce v  $D_2O$  probíhají pomaleji – izotopový efekt).
- Díky menší permitivitě  $D_2O$  je též rozpustnost solí v  $D_2O$  menší.
- Také autoprotolýza  $D_2O$  je nižší.
- Zřetelný rozdíl je u fyzikálních konstant.

# Sloučeniny kyslíku – těžká voda $D_2O$

## Vlastnosti $H_2O$ , $D_2O$ a $T_2O$

	$H_2O$	$D_2O$	$T_2O$
rel. molekulová hmotnost	18,015	20,028	22,032
teplota tání °C	0,00	3,81	4,48
teplota varu °C	100,00	101,42	101,51
hustota (25 °C, g cm <sup>-3</sup> )	0.99701	1.1044	1.2138
maximální hustota (g cm <sup>-3</sup> )	1,000	1,1059	1,2150
relativní permitivita	78,39	78,06	-
disociační konstanta	$1,821 \cdot 10^{-16}$	$3,54 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$
iontový produkt	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-16}$

## Sloučeniny kyslíku – *peroxid vodíku*

byl poprvé získán rozkladem peroxidu barnatého kyselinou sírovou:



Dnes se vyrábí anodickou oxidací kyseliny sírové



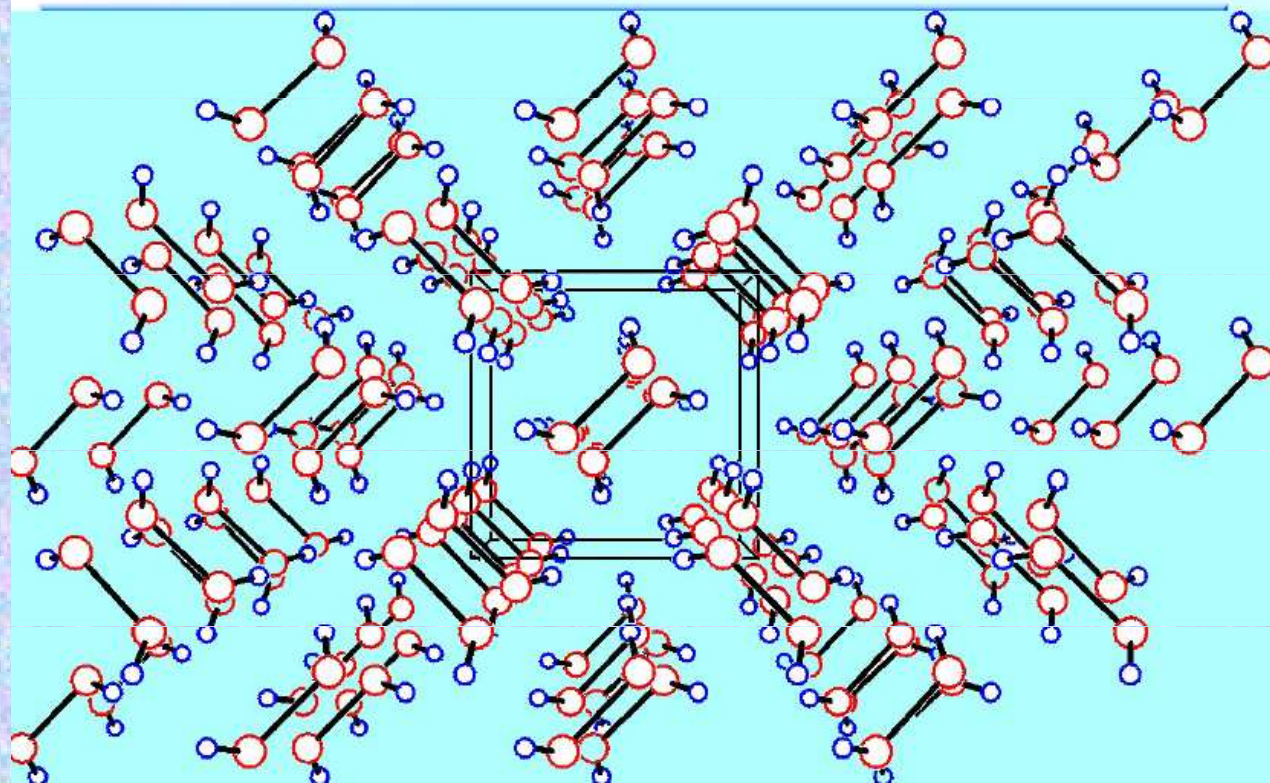
a následnou hydrolyzou a oddestilováním  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve vakuu :





# Sloučeniny kyslíku – peroxid vodíku

## Peroxid vodíku



Molekula  $\text{H}_2\text{O}_2$  je lomená,  
s vazbou  $\text{—O—O—}$ .

Oba atomy kyslíku jsou  
v hybridním stavu  $sp^3$

- vazebný úhel  $\text{H—O—O}$  je asi  $96,9^\circ$ ,
- roviny obou  $\text{—OH}$  vazeb mají diedrický úhel  $93,6^\circ$ ,
- v krystalickém i plynném stavu jsou tyto hodnoty poněkud odlišné.

## Peroxid vodíku – vlastnosti a reakce

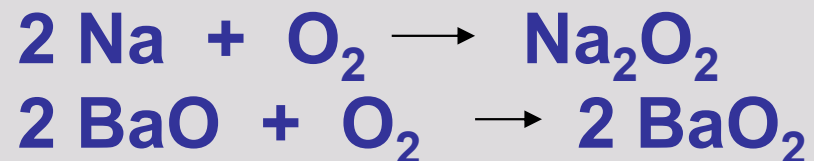
- Peroxid vodíku je poněkud silnější kyselina než voda ( $K_a = 1,78 \cdot 10^{-12}$ ).
- Je proto schopen tvořit soli – peroxidy a hydrogenperoxydy.
- Tyto soli jsou však ve vodném roztoku silně hydrolyzovány a odštěpují kyslík (povařením úplně, totéž platí i pro rozklad peroxidu vodíku v alkalickém prostředí).



Permanganátometrické stanovení peroxidu vodíku

## Peroxid vodíku – *solí peroxidu vodíku*

- **Hydrogenperoxydy** byly popsány pouze u alkalických kovů. Dají se izolovat pouze jako peroxohydráty, např.  $\text{NaHO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .
- **Peroxydy** známe dobře u alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Nejsnáze dostupné jsou  $\text{Na}_2\text{O}_2$  a  $\text{BaO}_2$ , vznikající za zvýšené teploty podle rovnic:



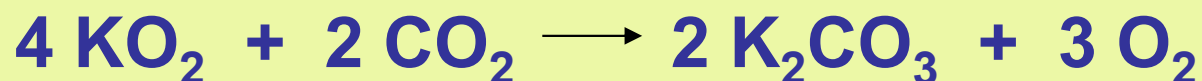
Všechny peroxydy mají ve struktuře zachovánu vazbu  $\text{—O—O—}$ .

**Hyperoxydy** tvoří některé těžší alkalické kovy. Obsahují anion  $\text{O}_2^-$ , jsou tedy paramagnetické a oranžově až hnědě zbarvené.

Vznikají též přímým slučováním. Vodou se hydrolyzují :



Z hlediska praktického využití je významná reakce

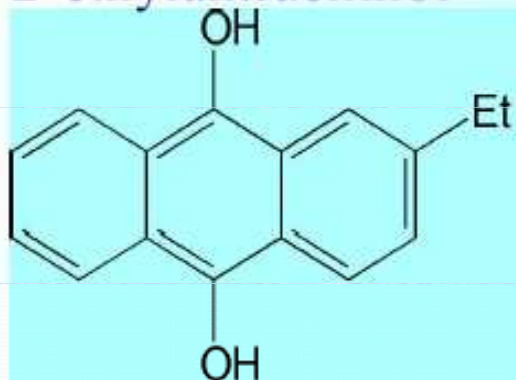


(regenerace kyslíku v dýchacích přístrojích).

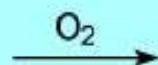
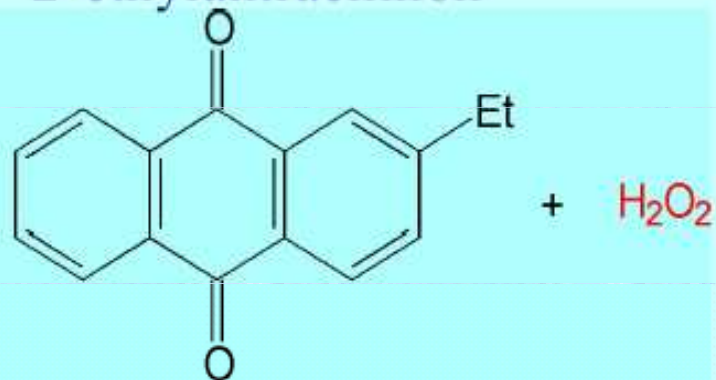


## Výroba peroxidu vodíku

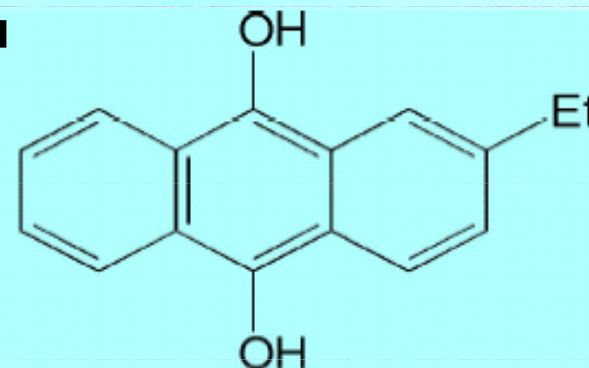
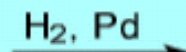
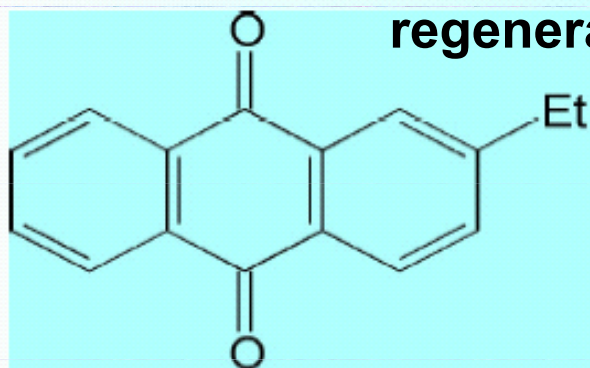
2-ethylantrachinol



2-ethylantrachinon



regenerace substrátu



## **Peroxid vodíku – výroba a skladování**

- **vakuovou destilací vodné fáze se zkoncentruje na 30% roztok a jako takový přichází do prodeje.**
- **vyšší koncentrace (dají se získat vakuovým zahušťováním) jsou nebezpečné**
- **může docházet, zvláště za katalytického působení některých kovů,  $\text{MnO}_2$ , prachu i alkálií ze skla, k explozivnímu rozkladu.**
- **proto se i roztoky  $\text{H}_2\text{O}_2$  uchovávají v PE lahvích a stabilizují se přidavkem  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , močoviny, acetanilidu, apod.**



# Peroxid vodíku – použití

Použití peroxidu vodíku i peroxidů je velké.

- převážná část vyráběného  $\text{H}_2\text{O}_2$  slouží k bělení textilií, papíru, slámy, kůže,
- k výrobě bělicích detergentů (peroxoboritany, peroxouhličitan),
- k dezinfekci,
- k výrobě epoxidů atd.

Světová roční produkce  $\text{H}_2\text{O}_2$  je v řádu milionu tun !

V praxi (kadeřnictví, bělicí zubní pasty, bělicí prací prášky)  
krystalohydráty peroxidu vodíku (močovina, boritany).