Prvky 16. skupiny

Do 16. skupiny prvkov periodického systému patria prvky ***kyslík***, ***síra***, ***selén***, ***telúr*** a ***polónium***. Prvky tejto skupiny označujeme skupinovým názvom ***chalkogény****. Kyslík, síra a selén sú nekovy, telúr je polokov a polónium kov

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
1.	H																	He
2.	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3.	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6.	Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7.	Fr	Ra	Ac – Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	...	...							

La – Lu	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac – Lr	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



$O_2(l)$ @-183°C



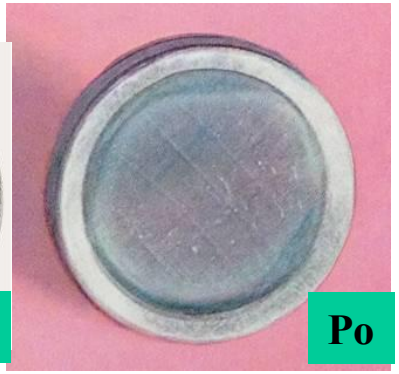
S



Se



Te

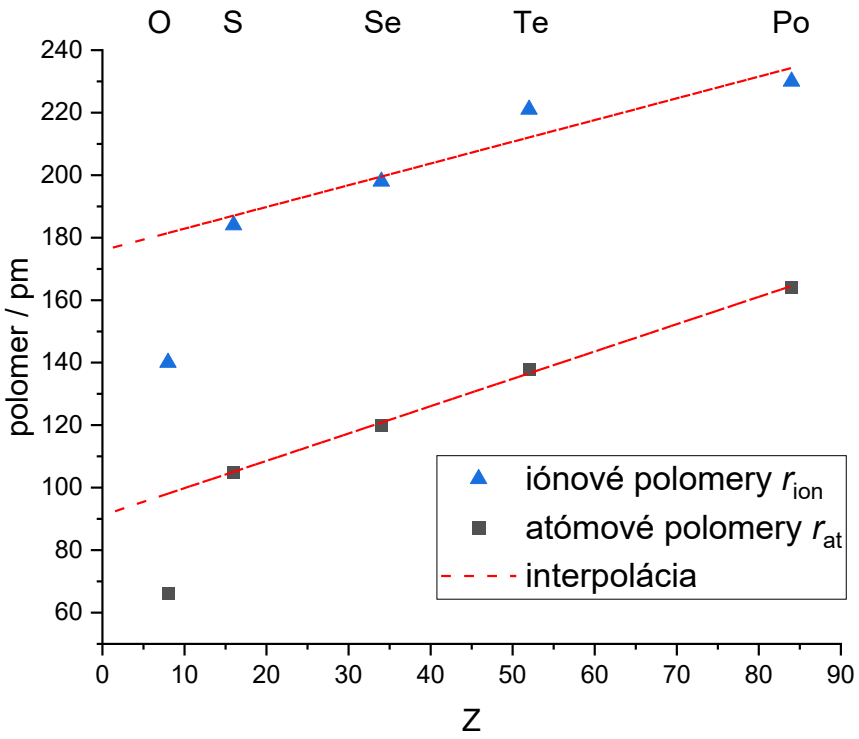


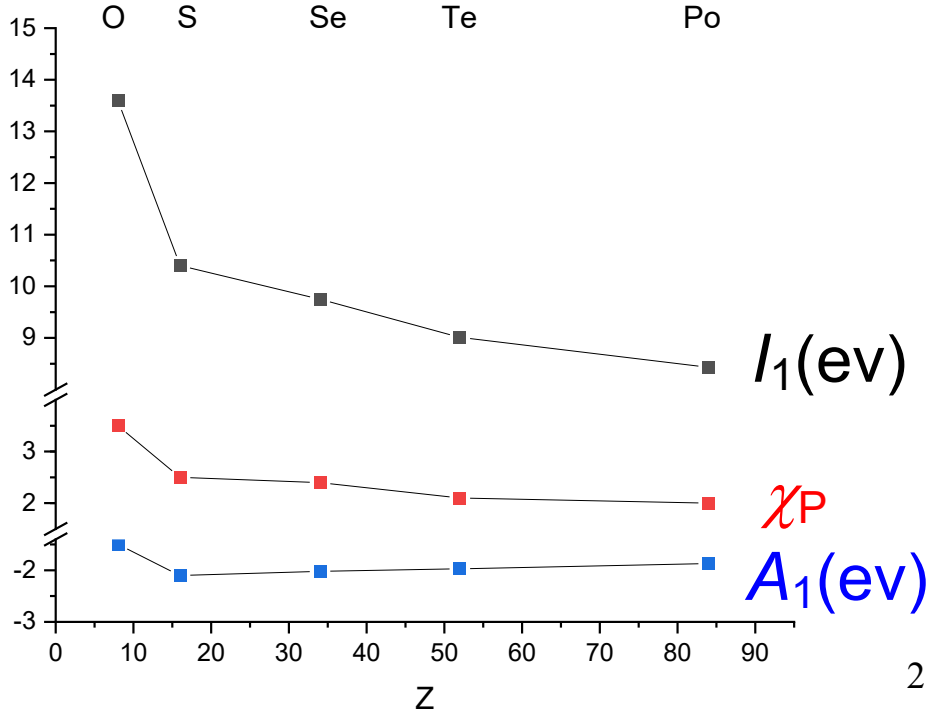
Po

*Chalkogén - grécke slová ***chalkos*** (meď, ruda) a ***gennaó*** (vytvárať). Ide teda o rudotvorné prvky.

Atómové vlastnosti chalkogénov

Vlastnosť	$_{8}$O	$_{16}$S	$_{34}$Se	$_{52}$Te	$_{84}$Po
Elektrónová konfigurácia	[He] $2s^2\ 2p^4$	[Ne] $3s^2\ 3p^4$	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$
Ionizačná energia, I_1/eV	13,6	10,4	9,75	9,01	8,43
Elektrónová afinita, A_1/eV	–1,5	–2,1	–2,02	–1,97	–1,87
Elektronegativita, χ_P	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Atómový polomer, r_a/pm	66	105	120	138	164
Iónový polomer, $r_i(X^{2-})$/pm	140	184	198	221	(230)
Oxidačné čísla	**–II**, –I, –1/2, –1/3, 0	**–II**, 0, II, IV, **VI**	**–II**, 0, **IV**, VI	–II, 0, IV, **VI**	–II, 0, **II**, **IV**





Vlastnosti atómov chalkogénov

Vlastnosť	$_{8}$O	$_{16}$S	$_{34}$Se	$_{52}$Te	$_{84}$Po
Elektrónová konfigurácia	[He] $2s^2\ 2p^4$	[Ne] $3s^2\ 3p^4$	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$
Ionizačná energia, I_1/eV	13,6	10,4	9,75	9,01	8,43
Elektrónová afinita, A_1/eV	–1,5	–2,1	–2,02	–1,97	–1,87
Elektronegativita, χ_P	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Atómový polomer, r_a/pm	66	105	120	138	164
Iónový polomer, $r_i(X^{2-})$/pm	140	184	198	221	(230)
Oxidačné čísla	**–II**, –I, –1/2, –1/3, 0	**–II**, 0, II, IV, **VI**	**–II**, 0, **IV**, VI	–II, 0, IV, **VI**	–II, 0, **II**, **IV**

- Z uvedených údajov je zrejmé, že podobne ako v prípade halogénov sa najvýraznejšie zmeny vo všetkých vlastnostiach prejavujú pri prechode od kyslíka (prvok druhej periódy) k síre a ostatným prvkom skupiny.
- Všeobecná valenčná konfigurácia prvkov 16. skupiny je **ns^2np^4**, maximálne (tzv. skupinové) oxidačné číslo je VI a minimálne -II.
- Kyslík tvorí zlúčeniny, v ktorých má záporné oxidačné čísla. Len s najelektronegatívnejším fluórom vytvára zlúčeniny (OF_2 a O_2F_2), v ktorých sa kyslíku formálne priraďuje kladné oxidačné číslo II resp. I.
- Ostatné chalkogény tvoria zlúčeniny, v ktorých môžu mať aj kladné oxidačné čísla.

Väzbové vlastnosti kyslíka

Vzhľadom na vysokú elektronegativitu, bude kyslík vystupovať v zlúčeninách v záporných oxidačných číslach. Do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu neónu mu chýbajú dva elektróny. Prijatím dvoch elektrónov do 2*p*-orbitálov vzniká z atómu kyslíka *oxidový anión* O^{2-} s konfiguráciou $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g) \qquad A_1 = -1{,}5\ eV$$

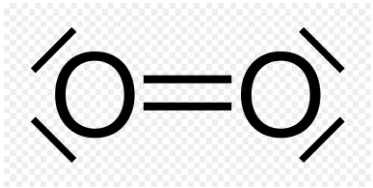
$$O(g) + 2\ e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad A_1 + A_2 = 7{,}3\ eV$$

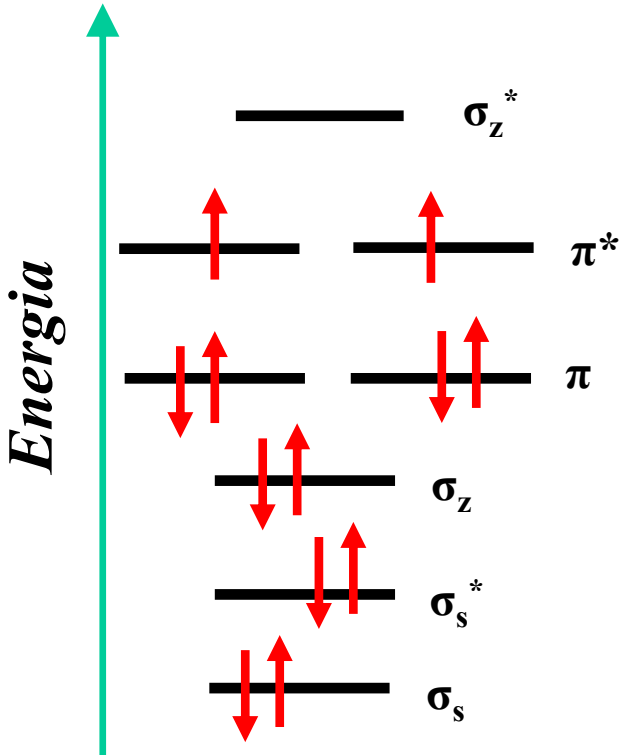
Vznik oxidového aniónu je teda energeticky nevýhodný dej, a preto sa s aniónom O^{2-} možno stretnúť len v tuhom stave (stabilizačný vplyv mriežkovej energie) v iónových oxidoch (oxidy alkalických kovov, kovov alkalických zemín a niektorých prechodných kovov v nízkych oxidačných číslach napr. MnO, FeO).

Vlastnosti dikyslíka a elektrónová konfigurácia

Dikyslík **O_2 je pri normálnych podmienkach bezfarebný plyn bez zápachu. Vo vode je obmedzene rozpustný, ale je približne dvojnásobne rozpustnejší než vodík, príp. dusík, čo má veľký význam pre život vo vodnom prostredí. Molekuly O_2 majú atómy O viazané relatívne pevnou kovalentnou väzbou (väzbový poriadok dva), s dĺžkou *l*(O–O)=121 pm a disociačnou energiou väzby *D* = 494 KJ mol^{-1}.**

$(\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2, (\sigma_z)^2, (\pi_{xy})^4, (\pi^*_{xy})^2$





$O_2(g) \longrightarrow 2\ O(g) \quad \Delta H° = 494\ kJ\ mol^{-1}$

Atómový kyslík vzniká len energeticky náročnou iniciáciou (výboj, teplo). Preto sa zväčša stretávame s molekulovým kyslíkom.

Správanie sa O_2(a) a N_2 (b) v magnetickom poli

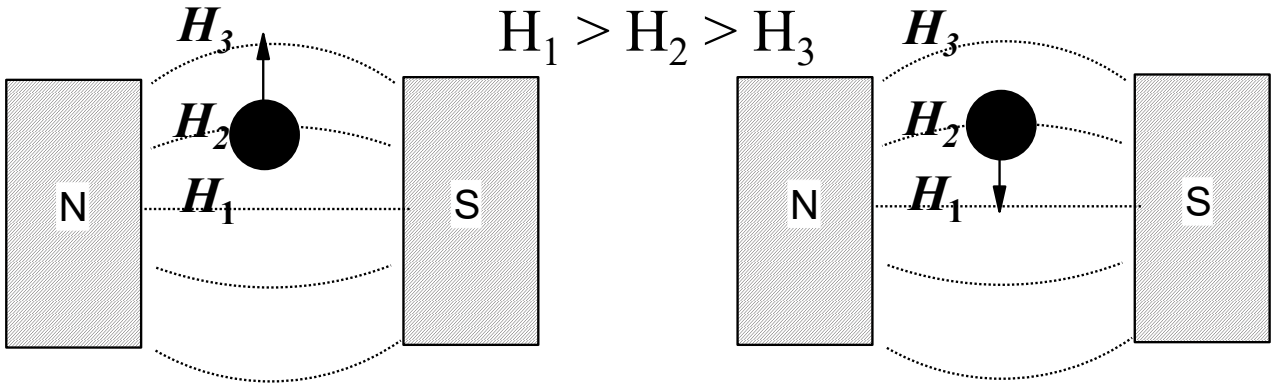


O_2 paramagnetický



N_2 diamagnetický

MAGNETICKÉ VLASTNOSTI LÁTOK



Diamagnetické látky

- materiály, ktorých molekuly majú všetky elektróny spárené. Diamagnetická častica má tendenciu sa vytláčať do miest s čo najmenšou intenzitou magnetického poľa

Paramagnetické látky

- materiály, ktorých molekuly obsahujú aspoň 1 nespárený elektrón. Paramagnetická častica má tendenciu sa dostať do miest s čo najväčšou intenzitou magnetického poľa.

Redoxné vlastnosti dikyslíka

Molekulový kyslík je **silné oxidačné činidlo v plynnej fáze ale aj vo vodnom roztoku**, pričom výraznejšie sú jeho oxidačné vlastnosti v kyslom prostredí. A preto má kyslík využitie pri oxidácii rôznych anorganických a organických látok, pri zváraní a rezaní kovov, ako oxidovadlo v raketových motoroch.

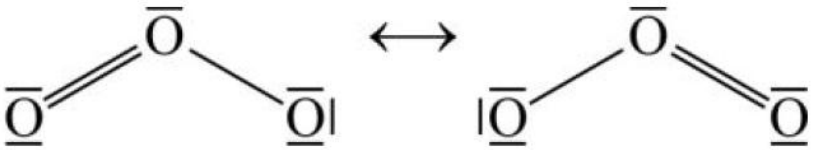
$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O(l) \qquad E° = 1{,}23\ V$$
$$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-(aq) \qquad E° = 0{,}40\ V$$

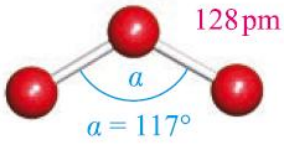
Z uvedených redoxných potenciálov kyslíka vyplýva, že kyslík O_2 sa bude oxidovať (pôsobiť ako redukovadlo) len pri reakciách s fluórom a vo všetkých ostatných prípadoch pôsobí kyslík ako oxidovadlo (redukuje sa), takže oxidačná schopnosť kyslíka dominuje a preto v jeho zlúčeninách sú pre atóm kyslíka typické záporné hodnoty oxidačného čísla.

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \xrightarrow{900^oC} 2Fe_3O_4(s)$$
$$2Fe(s) + O_2(g) + xH_2O(g) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s)\ \text{(rovnica korózie)}$$
$$2Cu(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2CuO\ (s)$$
$$C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} CO_2(g)$$
$$S(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} SO_2(g)$$
$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$
$$2Mn^{2+}(aq) + 2O_2(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 2MnO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq)$$
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} CO_2(g) + 2H_2O(g)$$
$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

Vlastnosti ozónu

Ozón **O_3 je tvorený zalomenými trojatómovými molekulami s dĺžkou väzby *l*(O–O) = 127,8 pm a uhlom α(O–O–O) = 116,8°.**





Molekuly ozónu sú vďaka zalomenej štruktúre, ako aj prítomnosti voľného elektrónového páru na stredovom atóme kyslíka dosť polárne (*μ* = 0,49 D).

$$3\ O_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2\ O_3(g) \qquad \Delta H° = 285\ kJ\ mol^{-1}$$

Ozón silnejším oxidačným činidlom ako dikyslík.

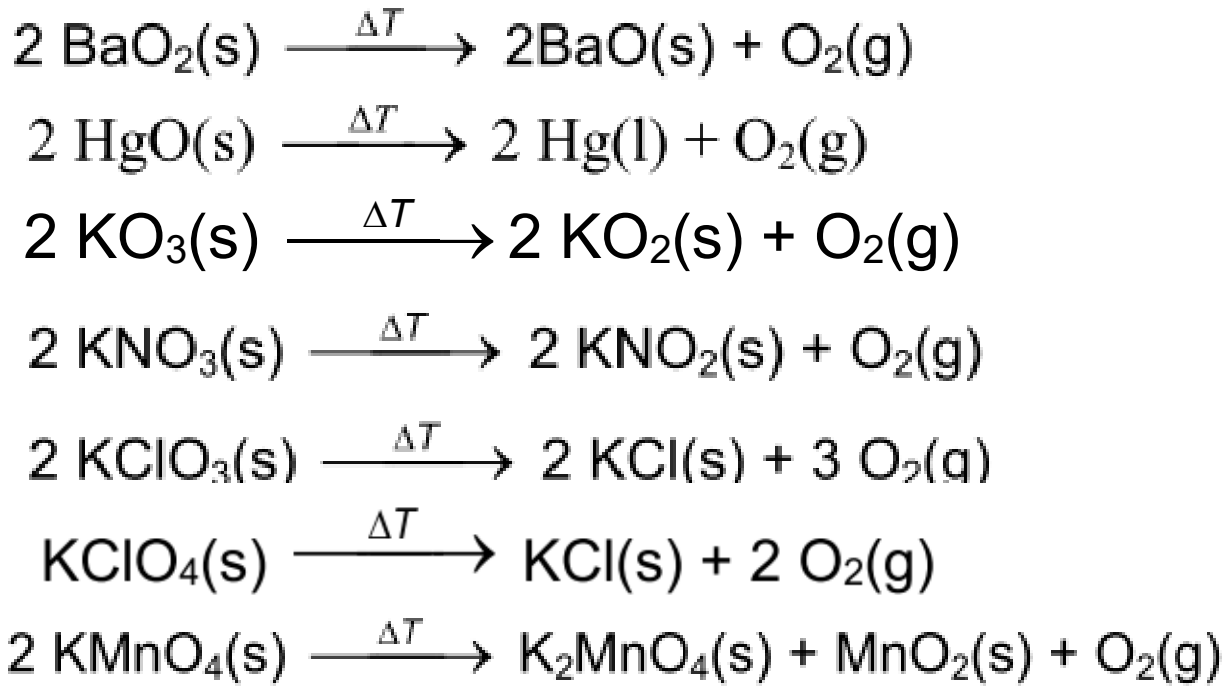
$$O_3(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2O(l) + O_2(g) \qquad E° = 2{,}07\ V$$

$$O_3(g) + H_2O(l) + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ OH^-(aq) + O_2(g) \qquad E° = 1{,}24\ V$$

Ozonidy **(M^IO_3) sú menej početnou skupinou zlúčenín odvodenou, ale aj pripravenou reakciami ozónu s inými prvkami (M= alkalické kovy).**

Príprava dikyslíka

Laboratórna príprava dikyslíka je založená na termickom rozklade peroxidov, oxidov, ozonidov, dusičnanov, chlorečnanov, chloristanov, manganistanov, atd.



- **Priemyselne sa dikyslík O_2** získava frakčnou destiláciou skvapalneného vzduchu.

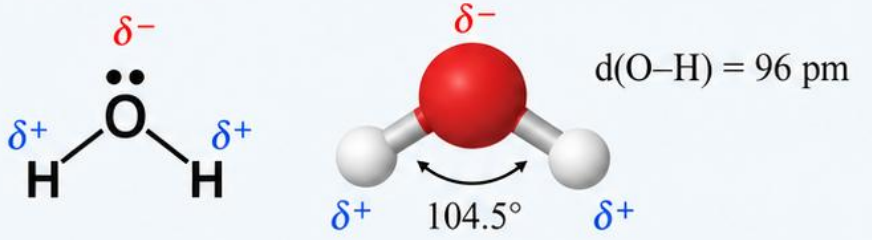
Príprava ozónu

- **Ozón** sa laboratórne aj priemyselne pripravuje pôsobením tichého elektrického výboja na kyslík v ozonizátoroch a využíva sa ako oxidovadlo pri dezinfekcii vody a vzduchu, a pri bielení

Zlúčeniny kyslíka s vodíkom - voda

Voda H_2O je najvýznamnejšou a najrozšírenejšou zlúčeninou vodíka a kyslíka.

Polarita väzieb v H_2O

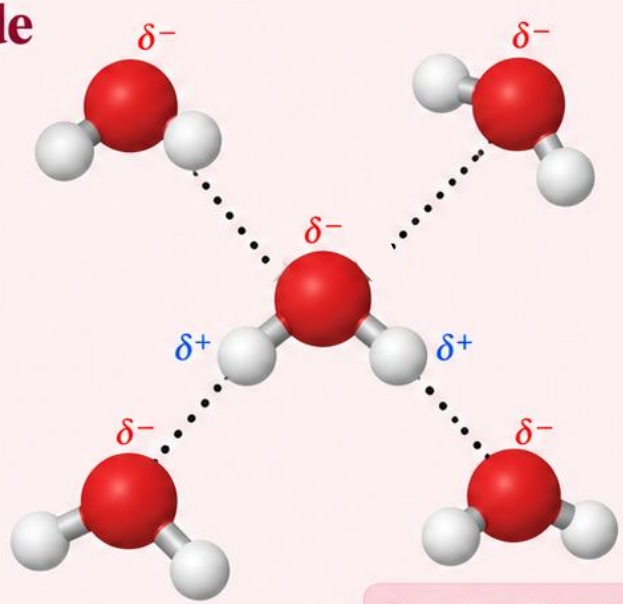


Porovnanie hydridov 16. skupiny

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Teplota topenia, t_t / °C	0	−85.6	−65.7	−51
Teplota varu, t_v / °C	100	−60.3	−41.4	−2
Dĺžka väzby E–H / pm	96	133	146	167
Uhol H–E–H / °	104.5	92.1	91.0	89.3
Dipólový moment, μ / D	1.85	0.97	0.54	0.27

Vodíkové väzby vo vode

- Voda je výrazne polárna molekula.
- Medzi molekulami sa vytvárajú silné vodíkové väzby (O–H···O).
- Každá molekula vody môže vytvoriť až 4 vodíkové väzby (2 ako donor, 2 ako akceptor).
- Tieto väzby tvoria trojrozmernú sieť, ktorá významne ovplyvňuje fyzikálne a chemické vlastnosti vody.



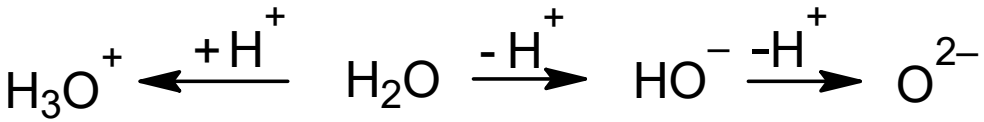
Energia vodíkovej väzby v H_2O:
≈ 20–25 kJ·mol^{-1}

Vybrané látkové vlastnosti vody

Hustota (25 °C)	0.997 g·cm^{-3}
Teplota topenia	0 °C
Teplota varu (1 atm)	100 °C
Merná tepelná kapacita	4.18 J·g^{-1}·K^{-1} (veľmi vysoká)
Merná latentná entalpia vyparovania	40.7 kJ·mol^{-1} (veľmi vysoká)
Merná latentná entalpia topenia	6.01 kJ·mol^{-1}
Povrchové napätie (25 °C)	72.8 mN·m^{-1} (vysoké)
Relatívna permitivita (25 °C)	78.5 (veľmi vysoká)

Acidobázické vlastnosti vody

- Voda je **amfiprotná látka**, možno ju považovať teda aj za *slabú zásadu* aj za *slabú kyselinu*.



- Konjugované zásady k vode sú OH^- a O^{2-}, a sú to teda silné zásady.

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ OH^-(aq) \qquad K_b(O^{2-}) \approx 10^{27}$$

$$2\ CaO(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Ca(OH)_2(s, aq)$$

- Od vody ako od formálne dvojsýtnej kyseliny odvodzujeme dva rady solí – **hydroxidy** a **oxidy**. Takmer všetky hydroxidy sú schopné reagovať s kyselinami vo vodných roztokoch za vzniku príslušných solí (neutralizácia).

$$M(OH)_n(s) + n\ HX(aq) \longrightarrow MX_n(aq) + n\ H_2O(l)$$

- Niektoré hydroxidy vykazujú amfotérne vlastnosti – reagujú s vodnými roztokmi kyselín aj hydroxidov za vzniku rozpustných produktov.

$$Al(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(aq) \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$$

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(aq)$$

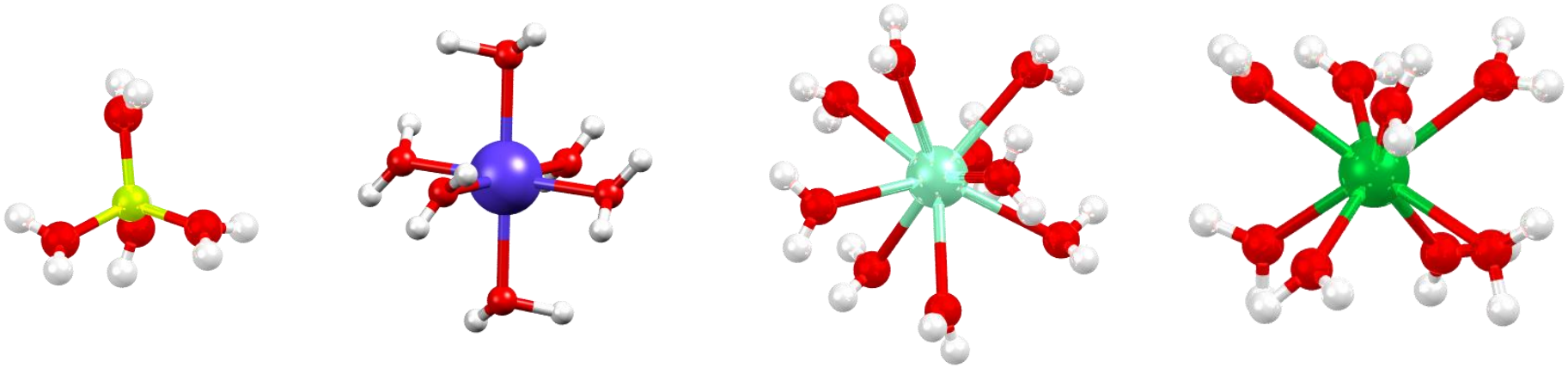
$$Zn(OH)_2(s) + 2\ H_3O^+(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow [Zn(H_2O)_6]^{2+}(aq)$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$$

Acidobázické vlastnosti vody

- Voda v komplexotvorných reakciách vystupuje ako **Lewisova zásada**, napr. v akvatovaných iónoch rôznych kovov $M^{n+}(aq)$ sú vlastne komplexné častice, napr. $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ln(H_2O)_8]^{3+}$ alebo $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$.

$[Be(H_2O)_4]^{2+}$ $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$ $[Yb(H_2O)_8]^{3+}$



- Molekuly vody v koordinačnej sfére centrálnych atómov sú silnejšie Brønstedtove kyseliny ako nekoordinované molekuly a preto väčšina akvatovaných iónov (výnimkou sú ióny alkalických kovov a kovov alkalických zemín) vo vode hydrolyzuje.

$$[M(H_2O)_x)]^{n+}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{(n-1)+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Redoxné vlastnosti vody

- Z hľadiska redoxných vlastností vody možno konštatovať, že atómy vodíka sú vo vode v maximálnom možnom pozitívnom oxidačnom čísle a preto sa môžu len redukovať. Atóm kyslíka v H_2O sú v najnižšom možnom ox. čísle –II, a preto sa môžu len oxidovať.
- H_2O má len veľmi slabé oxidačné vlastnosti, ktoré sa prejavia vyredukovaním vodíka H_2 v prítomnosti len veľmi silných redukovadiel napr. alkalické kovy.

$$2\ Na(s) + 2\ H^{I}_{2}O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H^{0}_{2}(g)$$

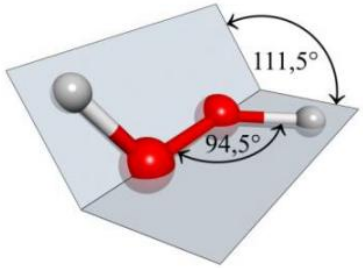
- Redukčné vlastnosti vody a vznik molekulového kyslíka O_2 sa prejavia len v prítomnosti takého silného oxidovadla, akým je fluór F_2.

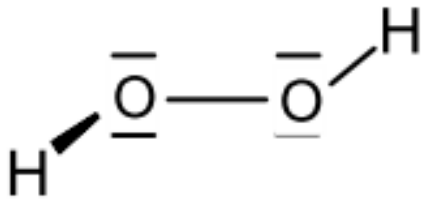
$$2\ F_2(g) + 2\ H_2O^{-II}(l) \longrightarrow 4\ HF(aq) + O^{0}_{2}(g)$$

Zlúčeniny kyslíka s vodíkom – peroxid vodíka

Peroxid vodíka **H_2O_2 je predstaviteľom peroxozlúčenín, obsahujúcich väzbu O–O. Väzby O–O aj O–H sú jednoduché a molekula H_2O_2 má nerovinný tvar. H_2O_2 je termodynamicky nestály a aj pri izbovej teplote disproporcionuje podľa reakcie:**

$$2\ H_2O_2(l) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta_r G^\circ = -305\ \text{kJ mol}^{-1}$$





Peroxid vodíka je slabou kyselinou a vo vodnom roztoku je len slabo ionizovaný.

$$H_2O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO_2^-(aq) \qquad pK_{a1} = 12$$

Podobne ako v prípade vody, aj tu možno počítať s dvoma radmi solí: *peroxidy* (obsahujúce anión O_2^{2-}) a *hydrogenperoxidy* (obsahujúce anión HO_2^-) vyskytujúce sa v prípade alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Tieto peroxidy sú známe len v tuhom skupenstve a vo vode hydrolyzujú

$$O_2^{2-}(s) + H_2O(l) \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$$

Pri redoxných vlastnostiach sa pozornosť sústreďuje najmä na redoxné zmeny súvisiace s atómami kyslíka, ktorým sa v súlade so zásadami určovania oxidačných čísel priraďuje priemerné oxidačné číslo atómu O^{-I}, alebo oxidačné číslo skupiny atómov $(O_2)^{-II}$. Oxidačné vlastnosti sú výraznejšie v kyslom roztoku, redukčné v zásaditom roztoku:

H_2O_2 ako oxidovadlo

$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$ $\quad E° = 1{,}776$ V

$HO_2^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \rightleftharpoons 3\,OH^-(aq)$ $\quad E° = 0{,}878$ V

$$3\,I^-(aq) + 2\,H_3O^+(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow I_3^-(aq) + 4\,H_2O(l)$$

$$2[Cr^{III}(OH)_4]^-(aq) + 3H_2O_2(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2Cr^{VI}O_4^{2-}(aq) + 8H_2O(l)$$

- **H_2O_2** pôsobí ako oxidovadlo v kyslom aj v zásaditom prostredí, pričom v kyslom prostredí je silnejším oxidovadlom.

H_2O_2 ako redukovadlo

$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$ $\quad E° = 0{,}695$ V

$O_2(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \rightleftharpoons OH^-(aq) + HO_2^-(aq)$ $\quad E° = -0{,}076$ V

$$2KMn^{VII}O_4(aq) + 3H_2O_2(aq) \rightarrow 2Mn^{IV}O_2(s) + 3O_2(g) + 2KOH\,(aq) + 2H_2O(l)$$

$$Ag^{I}{}_2O(s) + H_2O_2(aq) \rightarrow 2Ag^0(s) + H_2O(l) + O_2(g)$$

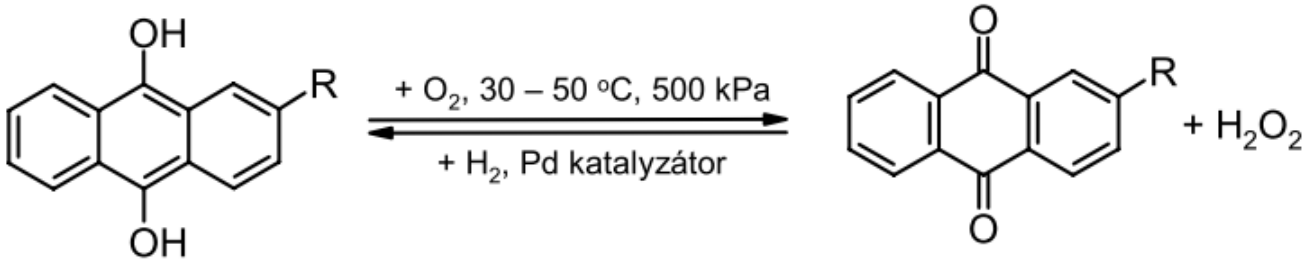
- Redukčné vlastnosti **H_2O_2** sú v porovnaní s oxidačnými vlastnosťami oveľa menej výrazné

- **Laboratórne sa peroxid vodíka dá získať vytesňovaním z peroxidov pôsobením vody alebo silnejších kyselín.**

$$Na_2O_2(s) + 2\ H_2O\ (aq) \longrightarrow H_2O_2(aq) + 2NaOH(aq)$$

$$BaO_2(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2O_2(aq) + BaSO_4(s)$$

- **Priemyselne sa peroxid vodíka vyrába „antrachinónovým“ spôsobom, pri ktorom sa 2-alkyl-9,10-dihydroxyantracén oxiduje za vzniku 2-alkylantrachinónu a peroxidu vodíka (R = alkylová skupina, napr. C_2H_5).**



Koncentrovaný peroxid je nebezpečný, pretože sa veľmi ľahko (katalytické pôsobenie nečistôt, práškových kovov, MnO_2, ale aj mnohých organických látok, napr. krvi, prípadne aj mechanický náraz) rozkladá za výbuchu.

$$2\ H_2O_2(l) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Komerčne sa predáva ako 30 % vodný roztok. Jeho 3 % vodný roztok sa používa na dezinfekciu pri ľahších poraneniach.

Binárne a pseudobinárne zlúčeniny kyslíka s inými prvkami

- ***oxidy*** **(s kyslíkom v oxidačnom stave O^{-II})**
- ***peroxidy*** **(obsahujúce skupinu $(O_2)^{-II}$)**
- ***superoxidy*** **(obsahujú skupinu $(O_2)^{-I}$)**
- ***ozonidy*** **(obsahujúce skupinu $(O_3)^{-I}$)**

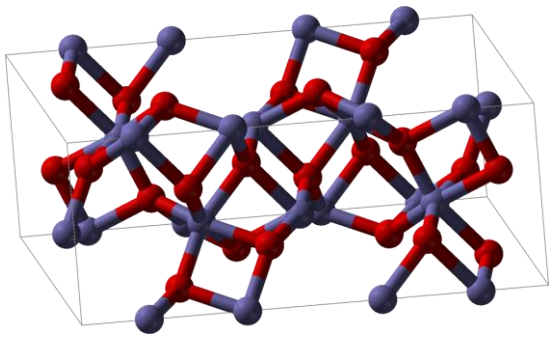
Oxidy sú najpočetnejšou a najznámejšou skupinou, pretože ich tvoria (okrem vzácnych plynov) prakticky všetky prvky. Podľa charakteru väzby kyslíka s iným prvkom ich možno rozdeliť na:

Oxidy

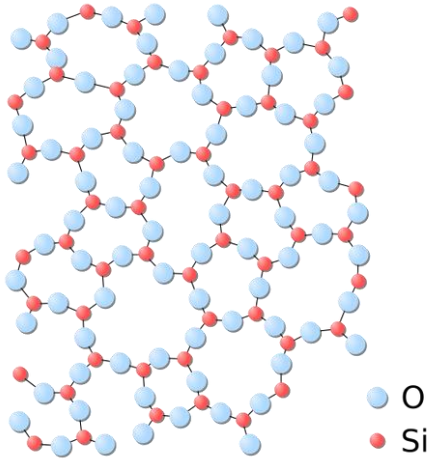
1. *Iónové oxidy*, obsahujúce prevažne iónovou väzbou viazané anióny O^{2-} a katióny alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín.

2. *Molekulové kovalentné oxidy*, ktoré tvorí väčšina nekovov (ClO_2, SO_3, CO, CO_2, N_2O, SO_2, P_4O_{10}) a niektoré prechodné kovy v maximálnych oxidačných stavoch (CrO_3, Mn_2O_7, OsO_4).

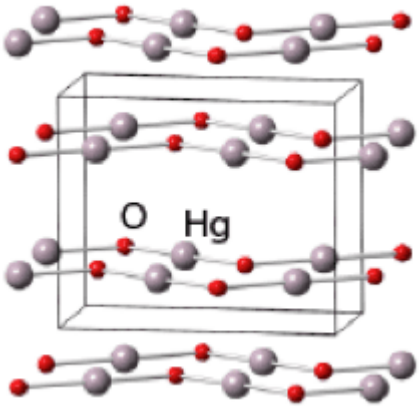
3. *Polymérne kovalentné oxidy*, ktoré tvorí väčšina prechodných kovov v nižších oxidačných stavoch, vrátane niektorých nekovov a polokovov (B_2O_3, SiO_2, GeO_2, TeO_3). Štruktúra týchto oxidov má polymérnu povahu. Okrem oxidov s trojrozmernou (3D) periodickou atómovou (Fe_2O_3) štruktúrou poznáme oxidy s vrstevnatou (2D) štruktúrou (MgO, Al_2O_3, SiO_2) a oxidy s reťazcovou (1D) štruktúrou (HgO, SeO_2, Sb_2O_3).



Fe_2O_3



SiO_2



HgO

Kyselinotvorné oxidy

ku ktorým patrí väčšina (nie všetky!) molekulových oxidov a časť oxidov s polymérnou štrukútrou (oxidy nekovov, polokovov a prechodných kovov zo stredu prechodných radov a najmä vo vyšších oxidačných stavoch).

Kyselinotvorné oxidy reagujú s vodou za vzniku kyselín (hovorí sa, že sú *anhydridmi kyselín*) a v roztokoch hydroxidov reagujú za vzniku príslušných solí. Niektoré „anhydridy kyselín“ sú vo vode nerozpustné oxidy a reagujú len s roztokmi hydroxidov.

$$2\ CrO_3(s) + 4\ OH^-(aq) \longrightarrow 2\ CrO_4^{2-}(aq) + 2\ H_2O(l)$$

$$V_2O_5(s) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow 2\ NaVO_3(aq) + H_2O(l)$$

Hydroxidotvorné oxidy

lónové oxidy a časť oxidov s polymérnou kovalentnou štruktúrou (oxidy menej elektronegatívnych prvkov v nižších oxidačných stavoch) reagujú s vodou za vzniku príslušných hydroxidov a s kyselinami dávajú príslušné soli (niektoré vo vode nerozpustné oxidy reagujú len v roztokoch kyselín).

$$BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq)$$

$$CuO(s) + 2\ HBr(aq) \longrightarrow CuBr_2(aq) + H_2O(l)$$

Amfotérne oxidy

sú spravidla vo vode nerozpustné a reagujú tak v roztokoch kyselín, ako aj hydroxidov (sú to oxidy tých istých prvkov Be, Sc, Zn, Al, ktoré tvoria amfotérne hydroxidy)

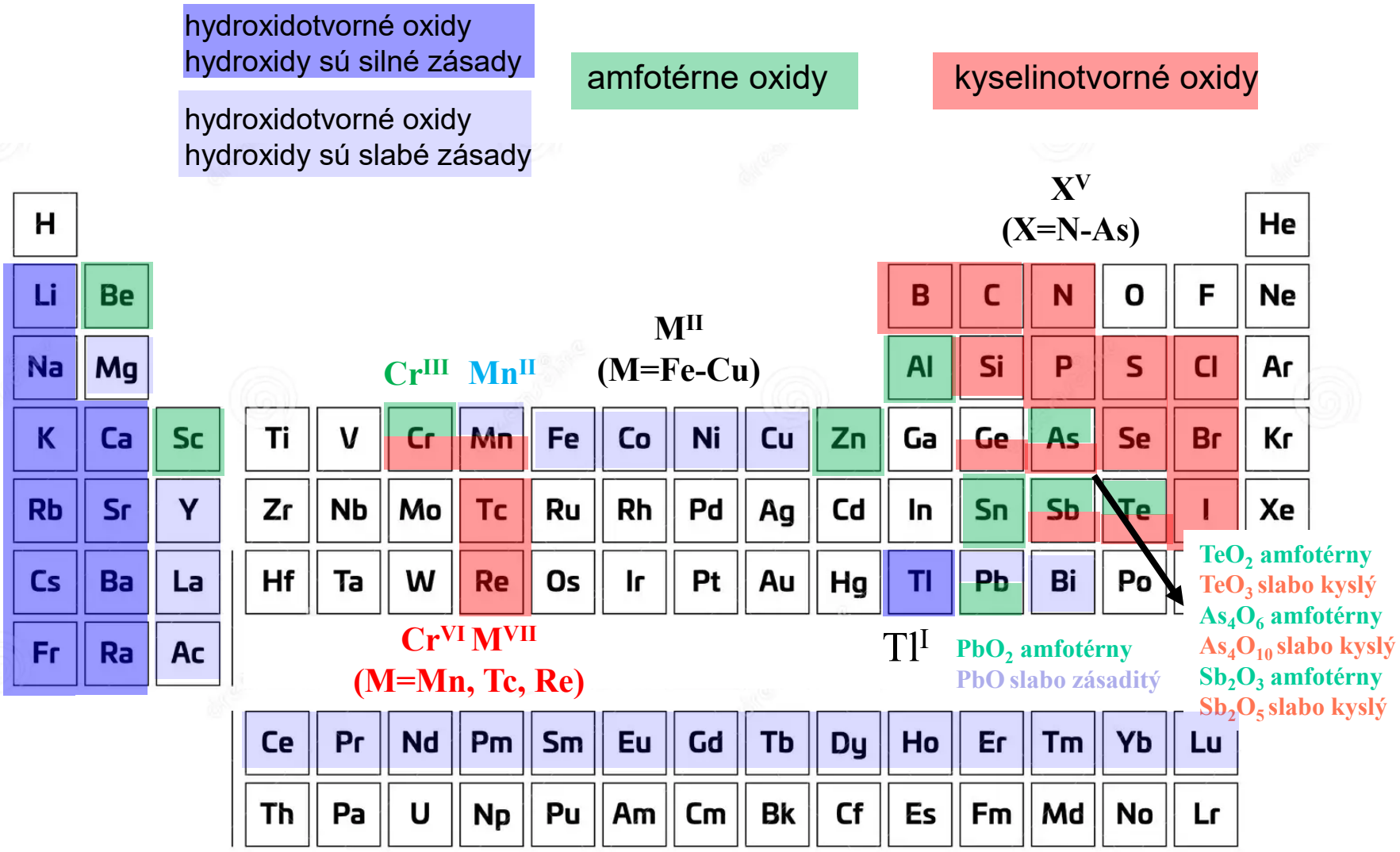
$$Al_2O_3(s) + 6\ HNO_3(aq) \longrightarrow 2\ Al(NO_3)_3(aq) + 3\ H_2O(l)$$

$$Al_2O_3(s) + 2\ NaOH(aq) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Na[Al(OH)_4](aq)$$

$$ZnO(s) + 2\ H_3O^+(aq) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow [Zn(H_2O)_6]^{2+}(aq)$$

$$ZnO(s) + 2\ OH^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$$

Acidobázické vlastnosti oxidov



- Hydroxidy alkalických kovov a Tl^{I} sú vo vode dobre rozpustné, hydroxidy kovov alkalických zemín sú rozpustné menej.
- hydroxidy prechodných kovov, *p* kovov, Be a Mg sú nerozpustné

Väzbové vlastnosti chalkogénov

$_{16}$**S**
$3s^2\ 3p^4$
-II, II,
IV, **VI**

$_{34}$**Se**
$4s^2\ 4p^4$
-II, II,
IV, VI

$_{52}$**Te**
$5s^2\ 5p^4$
-II, II,
IV, **VI**

$_{84}$**Po**
$6s^2\ 6p^4$
II, **IV**

Snaha o doplnenie chýbajúcich elektrónov a dosiahnutie konfigurácie najbližšieho vyššieho vzácneho plynu je dominantnou vlastnosťou len kyslíka. **Ostatné prvky skupiny už vykazujú menšiu tendenciu k vzniku aniónu X^{2-}.** Pokles elektronegativity prvkov v skupine spôsobuje výraznejšiu tendenciu ku kovalentnejšiemu spôsobu väzby aj v oxidačnom čísle –II. Relatívne vysoké prvé ionizačné energie dovoľujú predpokladať, že pri kladných oxidačných číslach bude dominovať kovalentný charakter väzby.

Síra, selén aj telúr už majú na poslednej vrstve n nielen čiastočne zaplnené n*p*-orbitály a prázdne n*d*-orbitály, a preto **už dosahujú vyššiu väzbovosť** než kyslík. V zlúčeninách s elektronegatívnejšími prvkami (kyslíkom a halogénmi) sa dosahujú a stabilizujú aj **vyššie oxidačné čísla**.

Stabilita jednotlivých oxidačných stavov prvkov je ukážkou uplatnenia sekundárnej periodicity na vlastnosti prvkov v ich zlúčeninách. Pre **S a Te je najstabilnejší oxidačný stav X^{VI}** (sírany aj telúrany nevykazujú oxidačné vlastnosti), zlúčeniny Se^{VI} (napr. selenany a kyselina selénová) však vykazujú silné oxidačné vlastnosti.

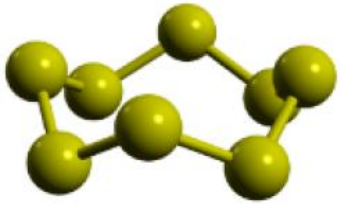
Pre zlúčeniny obsahujúce atómy X^{IV} možno uviesť, že kým oxid siričitý vykazuje najmä redukčné vlastnosti (S^{IV} sa oxiduje na S^{VI}), tak pri oxide seleničitom dominujú oxidačné vlastnosti (Se^{IV} sa redukuje na Se^0) a pri zlúčeninách telúru s Te^{IV} už neprevládajú ani oxidačné ani redukčné vlastnosti.

Polónany ani iné zlúčeniny Po^{VI} neboli doteraz vôbec pripravené, čo je dôsledok ***inertného elektrónového páru $6s^2$***.

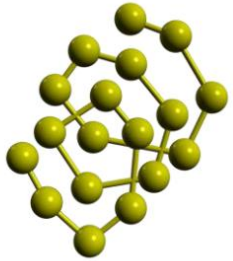
Látkové vlastnosti síry

Najbežnejšou modifikáciou síry je cyklo-oktasíra S_8 (v dvoch modifikáciách S_α a S_β), ktorá má cyklické „cik-cak“ usporiadanie atómov. V prírode sa skoro výlučne síra nachádza v tejto forme, ktorá je aj produktom skoro všetkých chemických reakcií. Pri zahrievaní vykazuje rôzne fázové premeny, pričom sa menia rôzne fyzikálne vlastnosti.

$$S_\alpha(s) \xrightarrow{95^oC} S_\beta(s) \xrightarrow{119^oC} S_\lambda(l) \xrightarrow{160^oC} S_\mu(l) \xrightarrow{445^oC} S_8(g) \rightarrow S_6(g) \rightarrow S_4(g) \xrightarrow{1000^oC} S_2(g)$$



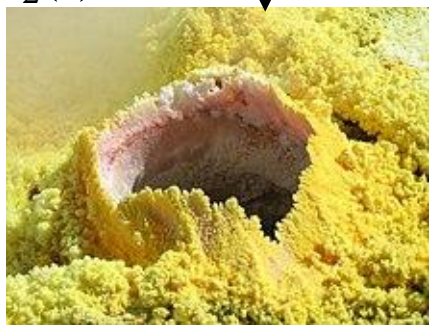
cyklo-oktasíra S_8 (ortorombická S_α, monoklinická S_β aj kvapalná $S_\lambda(l)$)

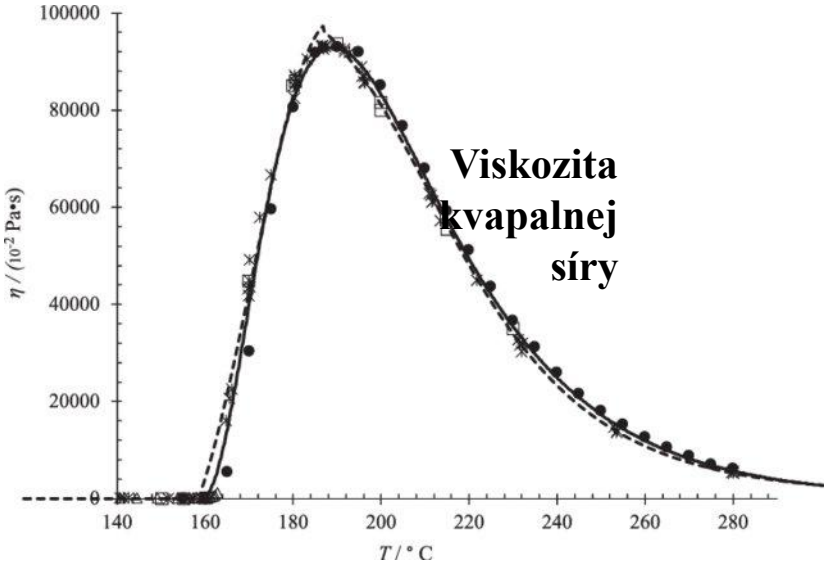


Polymérna kvapalná síra $S_\mu(l)$

Sírny kvet $S_2(s)$

Prudké ochladenie





Viskozita kvapalnej síry

Laboratórna aj priemyselná príprava: mierna (kontrolovaná) oxidácia sulfánu (Clausov proces)

$$H_2S(g) + 2\,FeCl_3(aq) \longrightarrow S(s) + 2\,FeCl_2(aq) + 2\,HCl(aq)$$

$$2\,H_2S(aq) + SO_2(aq) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,(l)$$

$$2\,H_2S(aq) + O_2(g) \longrightarrow 2\,S(s) + 2\,H_2O(l)$$

Látkové vlastnosti chalkogénov



Polymérny Se | Amorfný Se



Kovový Te



Amorfný Te

^{210}Po, α-žiarič
$\tau_{1/2}$=138 dní



Kovové Po

- Selén aj telúr patria medzi zriedkavo sa vyskytujúce prvky. Väčšinou sprevádzajú síru v sulfidických rudách. Podstatná časť selénu sa využíva vo výrobe (čírení) skla, ako svetlocitlivý materiál v reprodukčnej technike (xerografia) a zlúčeniny selénu sú súčasťou výživových doplnkov. Selén je možné vyrobiť z minerálu berzelianit (Cu_2Se). Telúr možno vyrobiť podobne z teluridov alkalických kovov M_2Te.

Berzelianit, Cu_2Se



$$Cu_2Se(aq) + Na_2CO_3(aq) + 2\ O_2(g) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Na_2SeO_3(aq) + 2\ CuO(s) + CO_2(g)$$

$$Na_2SeO_3(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2SeO_3(aq) + Na_2SO_4(aq)$$

$$H_2SeO_3(aq) + 2\ SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Se(s) + 2\ H_2SO_4(aq)$$

Zlúčeniny chalkogénov s vodíkom

Chalkogenovodíky **H_2X (X = S, Se, Te a Po) označované tiež názvom *sulfán* H_2S, *selán* H_2Se, *telán* H_2Te a *polán* H_2Po sú binárne zlúčeniny chalkogénov s vodíkom. Pevnosť väzby H–X v týchto zlúčeninách s rastúcim protónovým číslom prvku klesá podobne ako v prípade halogenovodíkov. Najmenej stály H_2Po bol pripravený len pri nízkych teplotách v roztoku.**

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$\Delta_f H°(H_2X)$ / kJ mol^{-1}	–241,8	–20,6	29,7	99,6
∠ (H–X–H) / °	104,5	92,1	91	90

Priamou syntézou z prvkov možno pripraviť len sulfán a selán.

$$H_2(g) + X(s) \xrightarrow{\Delta T} H_2X(g) \qquad X = S, Se$$

Častejšie sa pripravujú pôsobením silnejších kyselín na príslušné chalkogenidy, prípadne hydrolýzou chalkogenidov citlivých na vodu (hlinitých, horečnatých a pod).

$$FeX(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow H_2X(g) + FeCl_2(aq) \qquad X = S, Se, Te$$

$$Al_2X_3(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,H_2X(g) + 2\,Al(OH)_3(s)$$

Zlúčeniny chalkogénov s vodíkom, chalkogenidy

Vodné roztoky H_2X vykazujú slabo kyslý charakter a nazývajú sa *kyselina sírovodíková*, *kyselina selenovodíková* a *kyselina telúrovodíková*. Ich kyslosť v uvedenom poradí rastie, čo je v súlade s poklesom energie odštiepenia H^+ z molekúl .

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq) \qquad pK_a = 7{,}04$$
$$H_2Se(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSe^-(aq) \qquad pK_a = 3{,}77$$
$$H_2Te(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HTe^-(aq) \qquad pK_a = 2{,}60$$

Keďže vystupujú ako dvojsýtne kyseliny odvádzajú sa od nich dva rady „solí“, *hydrogenchalkogenidy* obsahujúce anióny $(HX)^{-I}$ a *chalkogenidy* obsahujúce anióny X^{-II}.

$$NaOH(aq) + H_2S(g) \longrightarrow NaHS(aq) + H_2O(l)$$

$$NaOH(aq) + NaHS(aq) \longrightarrow Na_2S(aq) + H_2O(l)$$

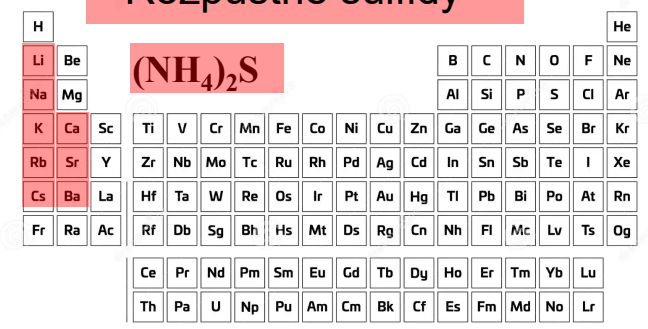
$$2\ Bi^{3+}(aq) + 3\ S^{2-}(aq) \rightleftharpoons Bi_2S_3(s)$$

$$Hg(l) + S(s) \longrightarrow HgS(s)$$

$$2\ Na(l) + Se(s) \xrightarrow{\Delta T} Na_2Se(s)$$

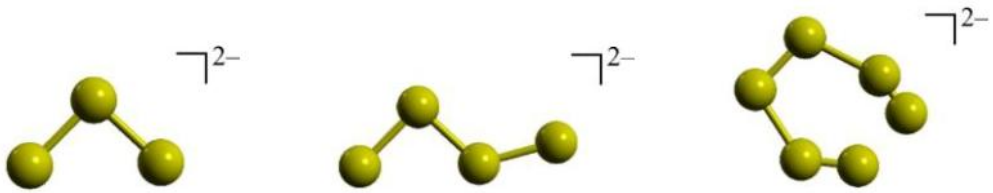
$$Ca(l) + Te(s) \xrightarrow{\Delta T} CaTe(s)$$

Rozpustné sulfidy



Tavením sulfidov alkalických kovov so sírou, alebo zahrievaním roztokov sulfidov alkalických kovov so sírou vznikajú ***polysulfidy***, ktoré majú zloženie M_2S_n, kde n nadobúda hodnoty 2 až 6 prípadne aj vyššie (prejavuje sa tu schopnosť síry reťaziť sa). Z polysulfidov ťažkých kovov je významný ***disulfid železnatý*** FeS_2 (minerál *pyrit*), z ktorého sa vyrábal oxid siričitý a následne kyselina sírová.

$$(n-1)\,S(s) + S^{2-}(aq) \rightarrow S_n^{2-}(aq)$$



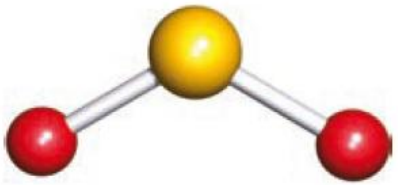
Obr. 5.30 Štruktúra polysulfidových aniónov S_3^{2-}, S_4^{2-} a S_6^{2-}.

Pyrit, FeS_2
„mačacie zlato“



Oxidy chalkogénov

Oxid siričitý **je základnou surovinou výroby ostatných kyslíkatých zlúčenín síry a vyrába sa buď spaľovaním síry, alebo pražením sulfidov, príp. disulfidov v prúde kyslíka.**



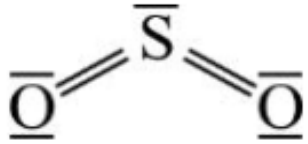
S–O = 143 pm
∠O–S–O = 119.5°

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

$$4\ FeS_2(s) + 11\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\ Fe_2O_3(s) + 8\ SO_2(g)$$

$$2\ PbS(s) + 3\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\ PbO(s) + 2\ SO_2(g)$$

- SO_2 je kyslý oxid, ktorý vo vodnom roztoku čiastočne reaguje na H_2SO_3. SO_2 reaguje aj s vodnými roztokmi alkalických hydroxidov za vzniku hydrogénsiričitanov alebo siričitanov.



$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$

$$SO_2(g) + OH^-(aq) \rightarrow HSO_3^-(aq)$$

- SO_2 má najmä redukčné vlastnosti

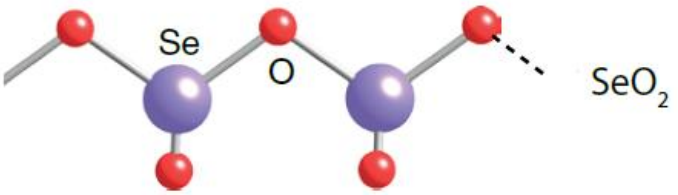
$$3\ SO_2(g) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 3\ SO_4^{2-} + 3\ H_2O(l)$$

$$2\ SO_2(g) + H_2SeO_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Se(s) + 2\ H_2SO_4(aq)$$

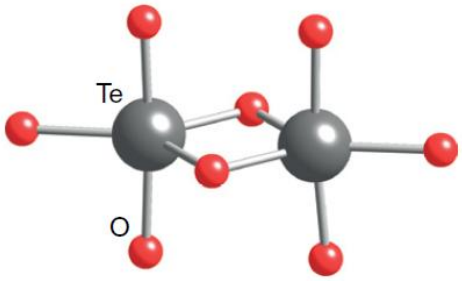
Oxidy chalkogénov

- ***Oxid seleničitý*** **a** ***teluričitý*** **SeO_2 a TeO_2 možno pripraviť priamou syntézou z príslušných prvkov, alebo termickou dehydratáciou kyselín. Sú to tuhé látky, ktoré sa vyskytujú vo viacerých polymorfických modifikáciách.**

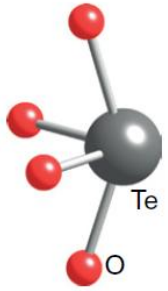
$$H_2XO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} XO_2(s) + H_2O(g)$$



SeO_2



$(TeO_4)_2$ in β-TeO_2



TeO_4 in α-TeO_2

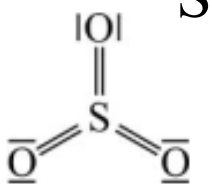
- **SeO_2 je termodynamicky menej stály ako SO_2 a TeO_2, čo sa prejavuje tým, že vykazuje výraznejšie oxidačné vlastnosti**

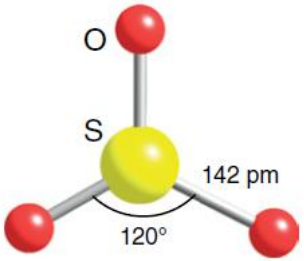
$$SeO_2(s) + 2\ SO_2(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Se(s) + 2\ H_2SO_4(aq)$$

Oxid sírový **SO_3 (t_t=16.9°C;t_v=45°C) je pri laboratórnej teplote bezfarebnou kvapalinou. V plynnom stave molekulovú štruktúru a v tuhom stave je SO_3 známy vo viacerých štruktúrnych modifikáciách.**

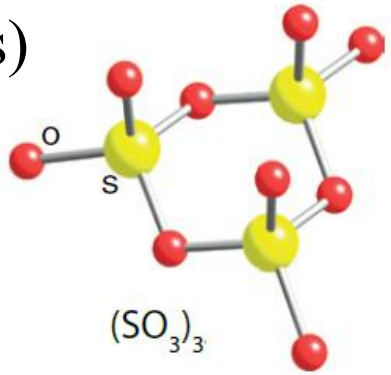
$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5\ /\ \Delta T} 2\,SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -195{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$SO_3(g)$





$SO_3(s)$



Oxid sírový reakciou s vodou poskytuje kyselinu sírovú (je jej anhydridom) ale tento dej je sprevádzaný vznikom „hmly“ SO_3 a H_2O a preto sa namiesto vody používa na sorpciu kyselina sírová za tvorby „ólea“ (najmä $H_2S_2O_7$), ktoré sa potom riedi vodou na H_2SO_4 na požadovanú koncentráciu.

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l) \qquad \Delta H^\circ = -80\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Oxid selénový SeO_3 je biela kryštalická látka, menej stála ako SO_3. Má silné oxidačné účinky a preto sa dá len ťažko získať v čistej forme. Pripravuje sa napr. dehydratáciou kyseliny selénovej oxidom fosforečným pri zvýšenej teplote:

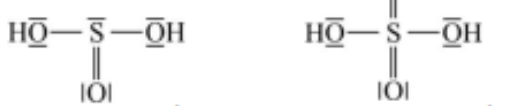
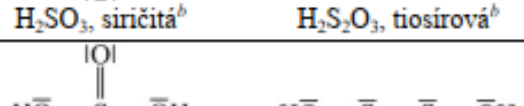
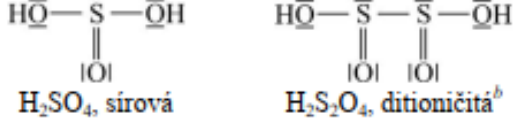
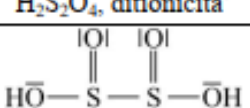
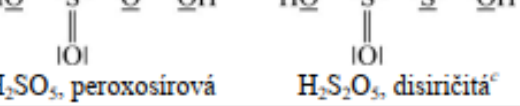
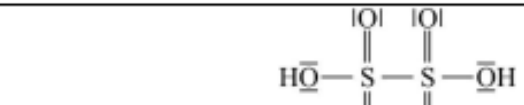
$$2\ H_2SeO_4(s) + P_4O_{10}(s) \xrightarrow{\Delta T} 2\ SeO_3(s) + 4\ HPO_3(s)$$

Oxid telúrový TeO_3 je zo skupiny oxidov XO_3 (X = S, Se a Te) najmenej kyslý. TeO_3, na rozdiel od SO_3 a SeO_3, s vodou nereaguje (nerozpúšťa sa). Rozpúšťa sa však v koncentrovaných roztokoch hydroxidov alkalických kovov za vzniku telúranov. Pripravuje sa tepelnou dehydratáciou kyseliny hexahydrogentelúrovej:

$$H_6TeO_6(s) \xrightarrow{\Delta T} TeO_3(s) + 3\ H_2O(g)$$

Oxokyseliny síry

Vzorec	Kyselina	Anióny solí
H_2SO_2	sulfoxylová	
H_2SO_3	siričitá	HSO_3^-, SO_3^{2-}
H_2SO_4	sírová	HSO_4^-, SO_4^{2-}
H_2SO_5	peroxosírová	HSO_5^{2-}
$H_2S_2O_2$	tiosiričitá	$S_2O_2^{2-}$
$H_2S_2O_3$	tiosírová	$S_2O_3^{2-}$
$H_2S_2O_4$	ditioničitá	$S_2O_4^{2-}$
$H_2S_2O_5$	disiričitá	$S_2O_5^{2-}$
$H_2S_2O_7$	disírová	$S_2O_7^{2-}$
$H_2S_2O_8$	peroxodisírová	$S_2O_8^{2-}$
$H_2S_3O_{10}$	trisírová	$S_3O_{10}^{2-}$
$H_2S_4O_{13}$	tetrasírová	$S_4O_{13}^{2-}$
$H_2S_2O_6$	ditiónová	$S_2O_6^{2-}$
$H_2S_3O_6$	tritiónová	$S_3O_6^{2-}$
$H_2S_4O_6$	tetratiónová	$S_4O_6^{2-}$
$H_2S_5O_6$	pentatiónová	$S_5O_6^{2-}$
$H_2S_6O_6$	hexatiónová	$S_6O_6^{2-}$

n	H_2SO_n, n = 2 až 5	$H_2S_2O_n$, n = 2 až 8	$H_2S_xO_6$, x = 3 až 6
2	 H_2SO_2, sulfoxylová[a]	$H_2S_2O_2$, tiosiričitá[a]	
3	 H_2SO_3, siričitá[b]	$H_2S_2O_3$, tiosírová[b]	$H_2S_3O_6$, tritionová[c]
4	 H_2SO_4, sírová	$H_2S_2O_4$, ditioničitá[b]	$H_2S_4O_6$, tetrationová[b]
5	 H_2SO_5, peroxosírová	$H_2S_2O_5$, disiričitá[c]	$H_2S_5O_6$, pentationová[c]
6		 $H_2S_2O_6$, ditionová[c]	$H_2S_6O_6$, hexationová[c]
7		 $H_2S_2O_7$, dihydrogendisírová	
8		 $H_2S_2O_8$, dihydrogenperoxodisírová	

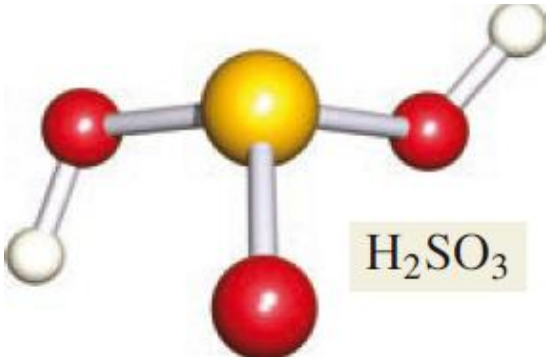
[a] vzniká ako medziprodukt pri hydrolýze halogenidov, [b] nestála a rozkladá sa aj vo vodnom roztoku, [c] známa len vo vodnom roztoku a v podobe soli

Kyselina siričitá

H_2SO_3 je označenie pre vodný roztok SO_2 vo vode, v ktorom sa SO_2 nachádza najmä v hydratovanej forme $SO_2 \cdot H_2O$.

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$

Tento roztok sa správa ako slabá dvojsýtna kyselina a tvorí dva rady solí ***hydrogensiričitany*** HSO_3^- a ***siričitany*** SO_3^{2-}. Zo siričitanov sú rozpustné len soli alkalických kovov a ich roztoky sú v dôsledku hydrolýzy zásadité.





$NaOH(aq) + SO_2(g) \longrightarrow NaHSO_3(aq)$

$CaCO_3(s) + 2\ SO_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca(HSO_3)_2(aq) + CO_2(g)$

Kyselina sírová

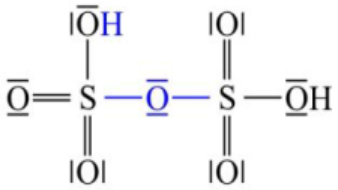
H_2SO_4 je silná anorganická kyselina, ktorá v koncentrovanom stave (96 – 98%) má aj výrazné oxidačné vlastnosti (oxiduje aj ušľachtilý kov akým je meď alebo striebro, pričom sa redukuje na oxid siričitý).

$H_2SO_4(konc.) + Cu(s) \longrightarrow CuO(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$

$H_2SO_4(konc.) + 2Ag(s) \longrightarrow Ag_2SO_4(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$

$H_2SO_4(zried.) + Zn(s) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$

$H_2S_2O_7$



Nasycovaním kyseliny sírovej oxidom sírovým sa získava **óleum**. Pri mólovom pomere H_2SO_4 a SO_3 1 : 1 dominuje v sústave **kyselina disírová** $H_2S_2O_7$, pri vyššom obsahu SO_3 vznikajú aj **kyselina trisírová** $H_2S_3O_{10}$, príp. **kyselina tetrasírová** $H_2S_4O_{13}$. Všetky tieto kyseliny sú extrémne citlivé na stopy vlhkosti, pričom ich reakciou s vodou vzniká kyselina sírová.

H_2SO_4 je silná dvojsýtna kyselina, tvoriaca dva druhy iónov – hydrogensíranový a síranový anión:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq) \qquad K_k(H_2SO_4) = 10^3$$

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_k(HSO_4^-) = 10^{-2}$$

Sírany

Kyselina sírová tvorí dva rady solí: hydrogensírany s aniónom HSO_4^- a sírany s aniónom SO_4^{2-}. Hydrogensírany sú známe s alkalickými kovmi a sú vo vode dobré rozpustné. Hydrogensírany sa pripravujú neutralizačnou reakciou kyseliny sírovej s hydroxidmi, vytesňovaním slabšej, alebo prchavejšej kyseliny s kyselinou sírovou.

$$KOH(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow KHSO_4(aq)$$

$$KNO_3(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow KHSO_4(aq) + HNO_3(aq)$$

$$NaCl(s) + H_2SO_4(konc.) \longrightarrow NaHSO_4(aq) + HCl(g)$$

Sírany sa pripravujú napríklad reakciou neušľachtilých kovov s kyselinou sírovou, zrážaním, alebo reakciou hydrogénsíranov s hydroxidmi alkalických kovov.

$$H_2SO_4(zried.) + Zn(s) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$$

$$2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2SO_4(s)$$

$$NaHSO_4(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq)$$

Disírany pripravujeme zahrievaním tuhých hydrogensíranov.

$$NaHSO_4(s) \xrightarrow{\Delta T} Na_2S_2O_7(s) + H_2O(g)$$

Kyselina sírová – priemyselná výroba a použitie

$$S(l) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta T} SO_2(g)$$

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5\ /\ 700\ K} 2\ SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(l)$$

Použitie kyseliny sírovej je rôznorodé v závislosti od krajiny. V mnohých krajinách sa väčšina kyseliny využíva pri výrobe hnojív, ako je napr. premena nerozpustného $Ca_3(PO_4)_2$ na rozpustnejší dihydrogenfosforečnan vápenatý $Ca(H_2PO_4)_2$ (superfosfát):

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\ H_2SO_4(aq) \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2(s) + 2\ CaSO_4(s)$$

$$2\ NH_3(g) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$$

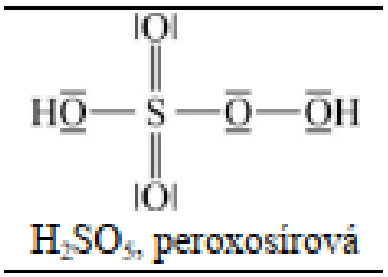
$$Ca_5(PO_4)_3F(s) + 5\ H_2SO_4(aq) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3\ H_3PO_4(l) + 5\ CaSO_4(s) + HF(g)$$

Kyselina peroxosírová a peroxodisírová

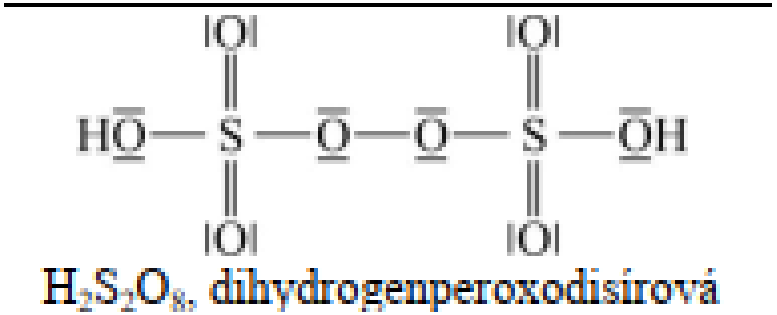
Významnú skupinu kyslíkatých zlúčenín síry predstavujú kyselina peroxodisírová $H_2S_2O_8$, kyselina peroxosírová H_2SO_5 a od nich odvodené soli peroxodisírany a peroxosírany. Peroxodisírany sú veľmi silné oxidovadlá a pripravujú sa podobne ako kyselina peroxodisírová anodickou oxidáciou stredne koncentrovaných roztokov kyseliny sírovej, resp. roztoku príslušného hydrogensíranu.

$$H_2SO_4(konc) + H_2O_2(aq) \rightleftharpoons H_2SO_5(aq) + H_2O(l)$$

$$2\ H_3O^+(aq) + 2\ HSO_4^-(aq) \xrightarrow{\text{elektrolýza}} H_2(g) + H_2S_2O_8(aq) + 2\ H_2O(l)$$



H_2SO_5, peroxosírová



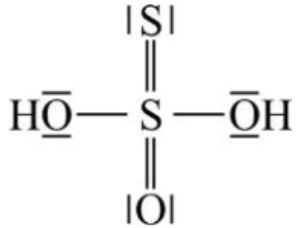
$H_2S_2O_8$, dihydrogenperoxodisírová

Kyselina peroxodisírová sa vo vode postupne (cez kyselinu peroxosírovú) rozkladá až na peroxid vodíka a kyselinu sírovú.

$$H_2S_2O_8(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow H_2O_2(aq) + 2\ H_2SO_4(aq)$$

Tiosírany

Tiosíran sodný, $Na_2S_2O_3$, je základnou zložkou ustaľovača v čiernobielej fotografii, pretože reaguje s halogenidmi striebra za vzniku bis(tiosulfáto)striebornanu trisodného



$$Na_2SO_3(aq) + S(s) \longrightarrow Na_2S_2O_3(aq)$$
$$2\ H_2S(g) + 4\ SO_2(g) + 6\ NaOH(aq) \longrightarrow 3\ Na_2S_2O_3(aq) + 5\ H_2O(l)$$

Tiosíran(2-) vystupuje aj ako Lewisová zásada, teda ako ligand koordinujúci centrálne atómy cez atóm síry

$$AgBr(s) + 2\ Na_2S_2O_3(aq) \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2](aq) + NaBr(aq)$$

Tiosíran sodný je aj súčasťou alkalického roztoku používaného na likvidáciu chlóru v laboratórnych podmienkach **(„antichlór“).**

$$Na_2S_2O_3(aq) + 10NaOH(aq) + 4\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ Na_2SO_4(aq) + 8\ NaCl(aq) + 5\ H_2O(l)$$

Oxidáciou tiosíranu sodného slabým oxidovadlom jódom I_2 vzniká tetrationan sodný $Na_2S_4O_6$.

$$2\ Na_2S_2O_3(aq) + I_2(s) \longrightarrow Na_2S_4O_6(aq) + 2\ NaI(aq)$$

Kyselina selénová **H_2SeO_4 je podobne ako kyselina sírová silná anorganická kyselina (vykazuje podobné hodnoty konštánt kyslosti ako kyselina sírová). Je taktiež silné oxidovadlo. Oxidačné vlastnosti sú v prípade selénanových zlúčenín také výrazné, že kyselina selénová oxiduje aj ušľachtilé kovy, napr. zlato**

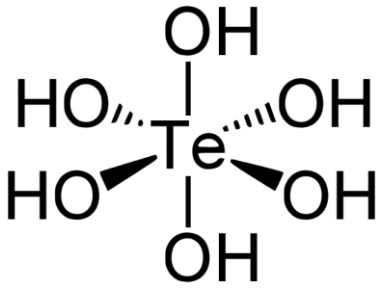
$$2\,Au(s) + 6\,H_2SeO_4(aq) \longrightarrow Au_2(SeO_4)_3(aq) + 3\,SeO_2(aq) + 6H_2O(l)$$

Kyselina selénová sa pripravuje oxidáciou vhodných reaktantov silnými oxidovadlami, napr. oxidáciou kyseliny seleničitej pomocou H_2O_2, $KMnO_4$ alebo $HClO_3$, prípadne oxidáciou selénu chlórom alebo brómom

$$H_2SeO_3(s) + H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2SeO_4(aq) + H_2O(l)$$

$$Se(s) + 3\,Cl_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow H_2SeO_4(aq) + 6\,HCl(aq)$$

Kyseliny hexahydrogentelúrová H_6TeO_6 je veľmi slabá kyselina, čím sa výrazne odlišuje od kyselín sírovej a selénovej. Pripravujeme ju oxidáciou TeO_2.



$$5\,TeO_2(s) + 2\,KMnO_4(s) + 6\,HNO_3(aq) + 12\,H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5\,H_6TeO_6(s) + 2\,KNO_3(aq) + 2\,Mn(NO_3)_2(aq)$$