

16 (VI B) skupina halkogeni elementi

O, S, Se, *nemetali*

Te, Po, *polumetali*

$ns^2 np^4$

	talište / °C	vrelište / °C	Energija ionizacije / eV				kova- lentni radijus / nm	Van der Waalsov radijus / nm	ionski radijus / nm	koeficijent elektro- negativno- sti	redoks potencijal $X_2 \rightarrow 2X^-$ / V
			I	II	III	IV					
kisik	-219	-183	13,6	35,1	54,8	77,4	0,074	0,14	0,14	3,5	+1,23
sumpor	119	444,6	10,35	23,4	35,0	47,3	0,104	0,185	0,184	2,5	+0,14
selenij	220	685	9,75	21,5	32,0	42,9	0,117	0,20	0,198	2,4	-0,4
telur	450	1390	9,01	18,6	31,0	38,0	0,137	0,22	0,221	2,1	-0,72
polonij	-	-	8,43	-	-	-	0,153	-	-	2,0	-

U skupini prema dolje *raste*: volumena atoma, talište i vrelište
opada: energija ionizacije i elektronegativnost

- nema monoatomnih pozitivnih iona kod O, S, Se, a eventualno tek Te^{4+}
- utvrđeno je postojanje Po^{4+} , uzrok je njegova metalna struktura
- jedino je fluor elektronegativniji od kisika
- postoji nagli skok u padu elektronegativnosti između O i S
- očekivane su velike razlike u kemijskom ponašanju O i ostalih halkogenih elemenata

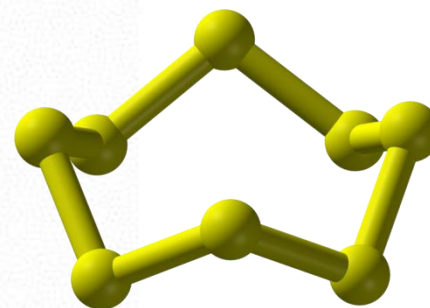
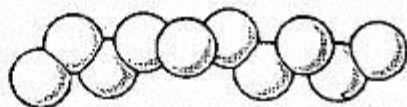
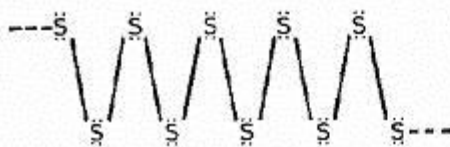
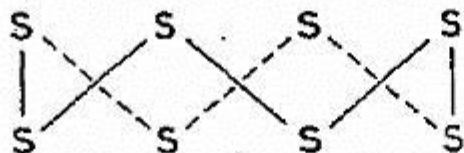
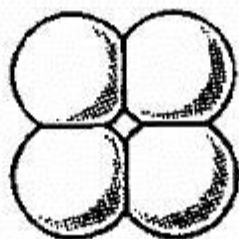
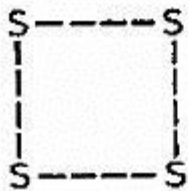
opadanje redoks-potencijal u skupini prema dolje znači opadanje kemijske aktivnosti
(posljedica povećanja kompleksnosti molekule)

Spajanje dva elementa 16 skupine

dva nesparena elektrona u p-orbitalama daju dvostruka vezu samo kod kisika

veliki atomi ne mogu graditi dvoatomne molekule pri normalnoj temperaturi

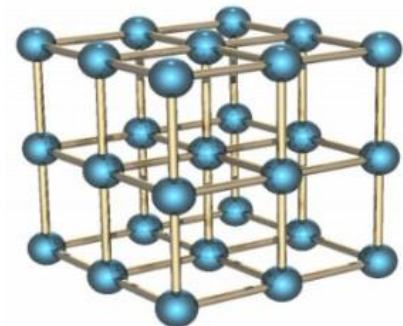
pri stvaranju molekule nespareni p-elektroni moraju biti spareni



pojava alotropije karakteristična je za 16 skupinu

alotropi (alotropske modifikacije) – kemijske tvari koje uz točno određeni elementarni sastav imaju različita svojstva jer postoje u različitim oblicima

- postoje dvije ili više vrsta molekula koje sadrže različiti broj atoma (O_2 i O_3)
- postoje dva ili više kristalna oblika, tj. postoji različiti poredak atoma, iona ili molekula u kristalnoj rešetki (grafit i dijamant)
 - alotropiju kod koje se alotropi međusobno razlikuju po kristalnom obliku zovemo polimorfijom
- sumpor radi molekulu S_4 , S_8 i S_n , a u plinovitom stanju i S_2
- selen radi Se_8 i Se_n
- telur radi isključivo Te_n
- polonij je polumetal čija je kristalna struktura obična kubična slagalina, poluraspad polonija 210 je 138 dana, najstabilniji je polonij 209 (poluraspad mu je 105 g), ali ga u prirodi nema



Pregled spojeva halkogenih elemenata

maksimalni +6, a minimalni -2

stabilni su parni stupnjevi oksidacije (spareni elektroni):
-2, +2, +4 i +6

Spojevi stupnja oksidacije -2

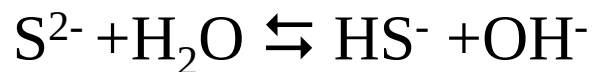
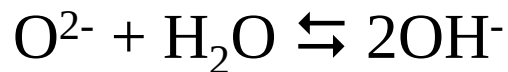
spojevi s vodikom: H_2O , H_2S , H_2Se i H_2Te ,
voda je tekućina (vodikova veza), a ostali su plinovi

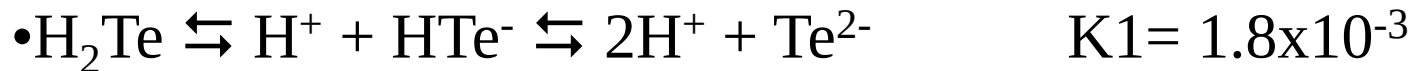
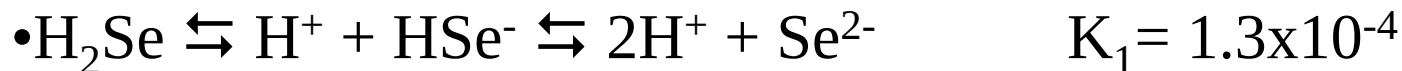
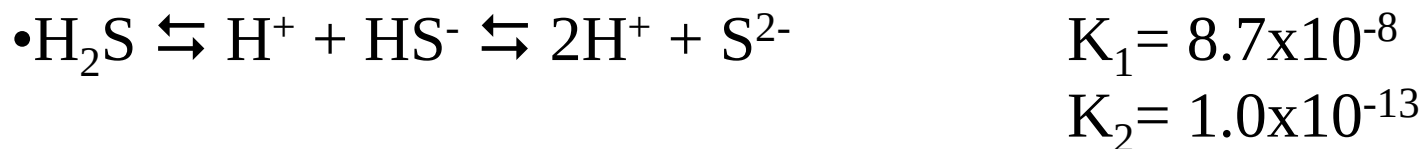
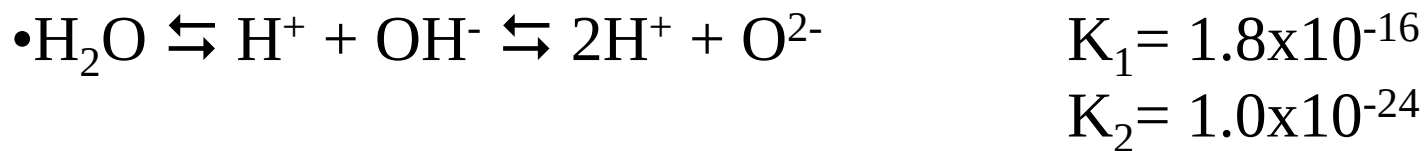
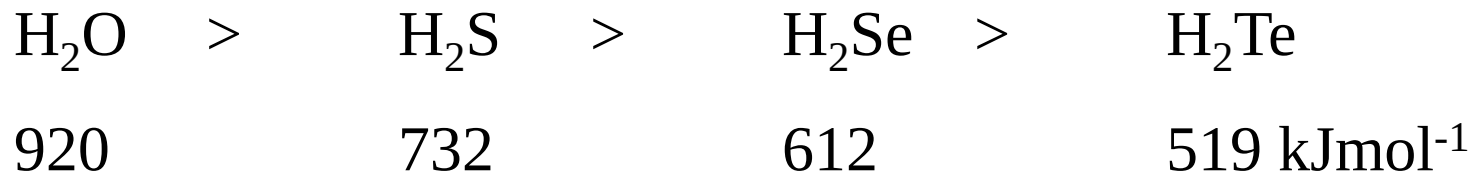
diprotonske kiseline daju dva niza soli

- hidroksidi, hidrogensulfidi, hidrogenselenidi, hidrogenteluridi
- oksidi, sulfidi, selenidi, teluridi

hidroksidi, sulfidi, selenidi i teluridi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala u vodi su lako topljivi jer su oni ionski spojevi radi male elektronegativnosti elemenata 1. i 2. skupine

Kako su H_2O , H_2S , H_2Se i H_2Te uglavnom slabe kiseline to su O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} i Te^{2-} prilično jake konjugirane baze i u vodenim otopinama reagiraju izrazito lužnato

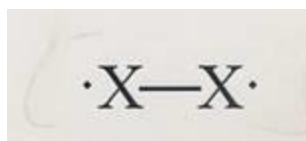




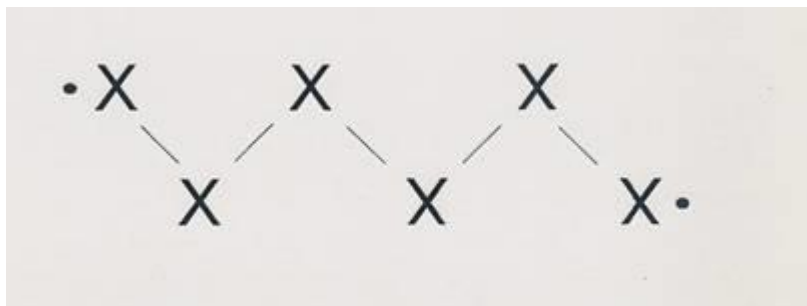
voda je neutralna, a kisela svojstva rastu od H_2S do H_2Te , jer opada i energija veze između halkogenih elemenata i vodika

Spojevi stupnja oksidacije -1

međusobno se spoje s po jednim elektronom, a drugi im ostane na raspalaganju za neku drugu vezu



ili stupanj oksidacije manji od -1 kao kod polisulfida (Na_2S_n)



stupanj oksidacije 0

- kisik i sumpor su rasprostranjeni u elementarnom stanju zbog njihove slabe težnje za stvaranjem spojeva pri običnoj temperaturi
- selen i telur su inače slabo rasprostranjeni elementi

stupanj oksidacije +2

- ne nailazimo na očekivanu stabilnost, poznati su samo dikloridi SCl_2 , SeCl_2 i TeCl_2 , te oksid TeO
- od kiselina poznata je samo hiposulfitna kislina H_2SO_2

stupanj oksidacije + 3

- poznat je jedino sumporov(III) oksid S_2O_3 , hipodisulfitna kislina $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i njene soli

stupanj oksidacije +4

- prave S, Se, Te i Po
- ne postoje svi tetrahalogenidi
- sva četiri oksida imaju formulu XO_2 koja zahtjeva dvostruku vezu
 - moguća je samo kod SO_2
 - SeO_2 i TeO_2 zbog veličine njihovih atoma ne može se očekivati ni dvostruka veza ni pojedinačna molekula
 - SeO_2 ima lančanu strukturu
 - TeO_2 ima trodimenzionalnu rešetku rutila j
 - PoO_2 čvrsta tvar ima dvije alotropske modifikacije: crvena i žuta
- SO_2 i SeO_2 su kiseli oksidi, a TeO_2 je amfoteran i vrlo se slabo otapa u vodi

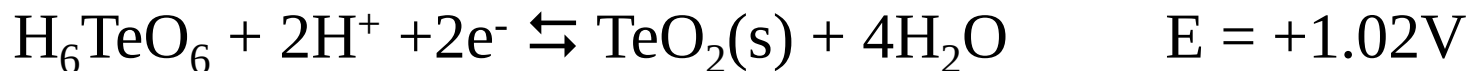
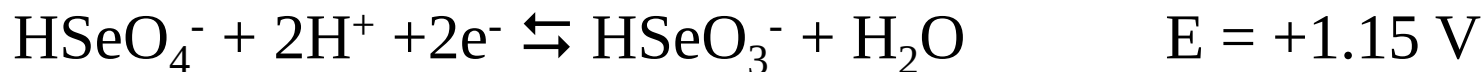
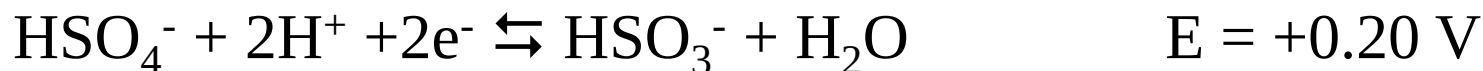
- jakost kiselina opada od sumpora na niže što je u skladu s porastom radijusa i opadanjem *elektronegativnosti*
- od njih se odvode dva niza soli: hidrogensulfiti, hidrogenseleniti i hidrogenteluriti, te sulfiti., seleniti i teluriti
- sulfiti, seleniti i teluriti su prilično jake konjugirane baze koje u vodi hidroliziraju



- obzirom na stupanj oksidacije +4 sulfiti, seleniti i teluriti, odnosno njima odgovarajuće kiseline imaju oksidacijsko i redukcijsko djelovanje
- porastom baznog karaktera raste stabilnost spojeva s nižim stupnjem oksidacije
- neočekivano najveću oksidacijsku moć ima selenasta kiselina što se pripisuje porastu naboja jezgre kroz prvu seriju prijelaznih elemenata (slično bromu)

stupanj oksidacije +6

- prave S, Se, Te i Po
- od halogenida poznati su samo heksafluoridi
- SO₃ i TeO₃ su poznati, dok se tesko pravi SeO₃
- S i Se prave kiselinu H₂XO₄ (kao i hidrogensulfate i hidrogenselenate, te sulfate i selenate), dok Te pravi H₆TeO₆ radi veličine svog atoma

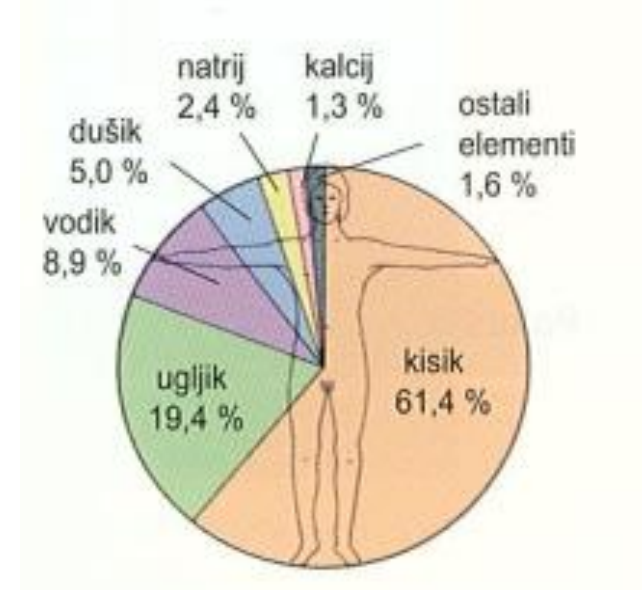


najveću oksidacijsku moć ima selenska kiselina

po kiselinskom djelovanju sumporna i selenska kiselina su jednake

KISIK su krajem 18.st. otkrili, neovisno jedan o drugom, švedski ljekarnik **Carl Scheele** i engleski teolog i kemičar **Joseph Priestly**

- maseni udio kisika u zemljinoj kori je 49.5%
- volumni udio kisika u zraku je 21%
- velike količine kisika sadrže spojevi:



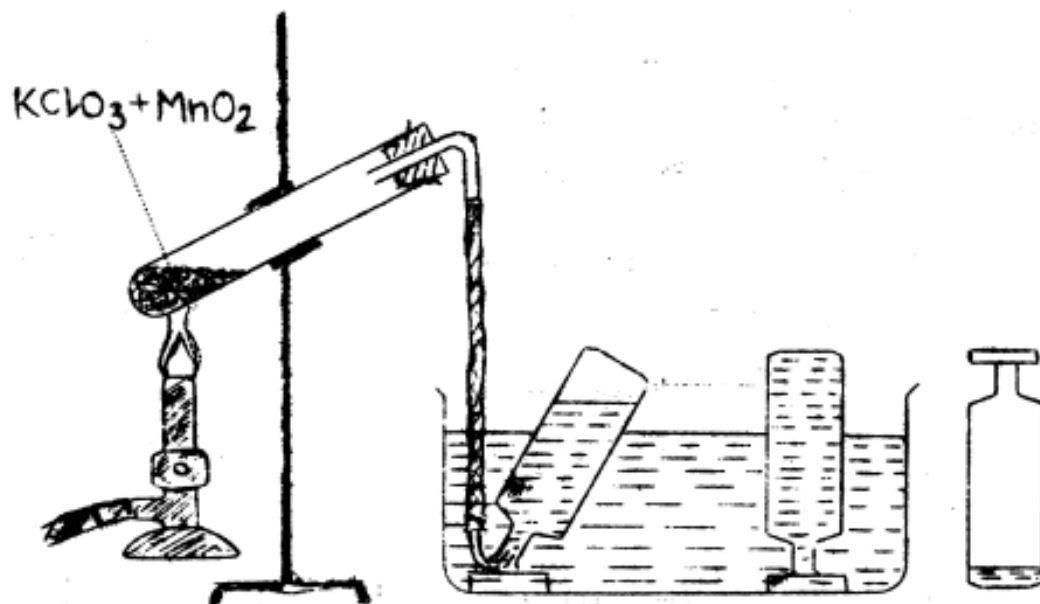
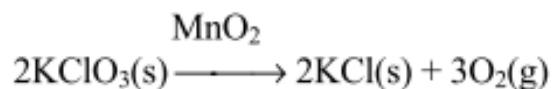
maseni udio kisika
u ljudskom tijelu

Po rasprostranjenosti je treći kemijski element u svemiru iza vodika i helija, a prvi u Zemljinoj kori

- dobivanje

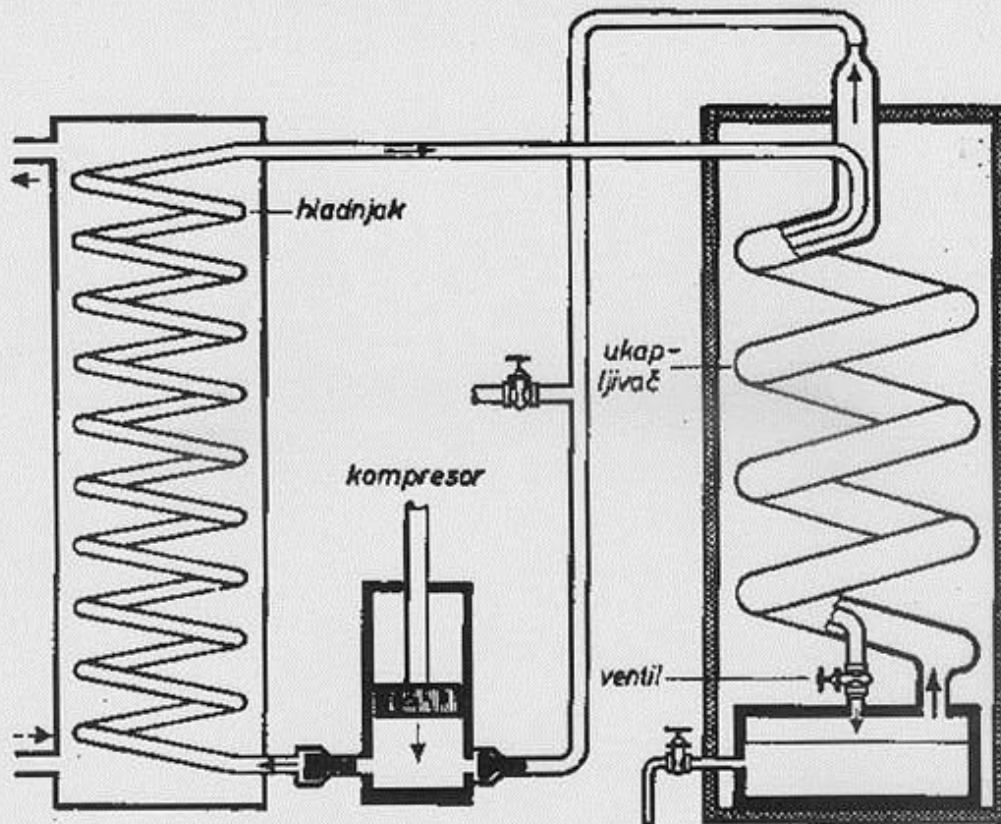
- laboratorijsko iz: KClO_3 , HgO ili BaO_2

- industrijsko: elektrolizom ili ukapljivanjem zraka (Lindeovim ili sličnim postupkom)



slika 5.

Lindeov postupak ukapljivanja temelji se na **Joule - Thomsonovom** prigušnom efektu. Ako idealni plin prigušujemo od nekog višeg tlaka p na tlak $0 p$, njegova se temperatura ne mijenja. Realni plinovi se tako vladaju samo pri nižim tlakovima, dok se pri višim tlakovima njihova temperatura više ili manje mijenja.



prethodno komprimirani zrak se pusti da ekspandira na normalan tlak kroz prigušni ventil,

tako ohlađen zrak vraća se u kompresor i usput hladi zrak koji će se tek ekspandirati

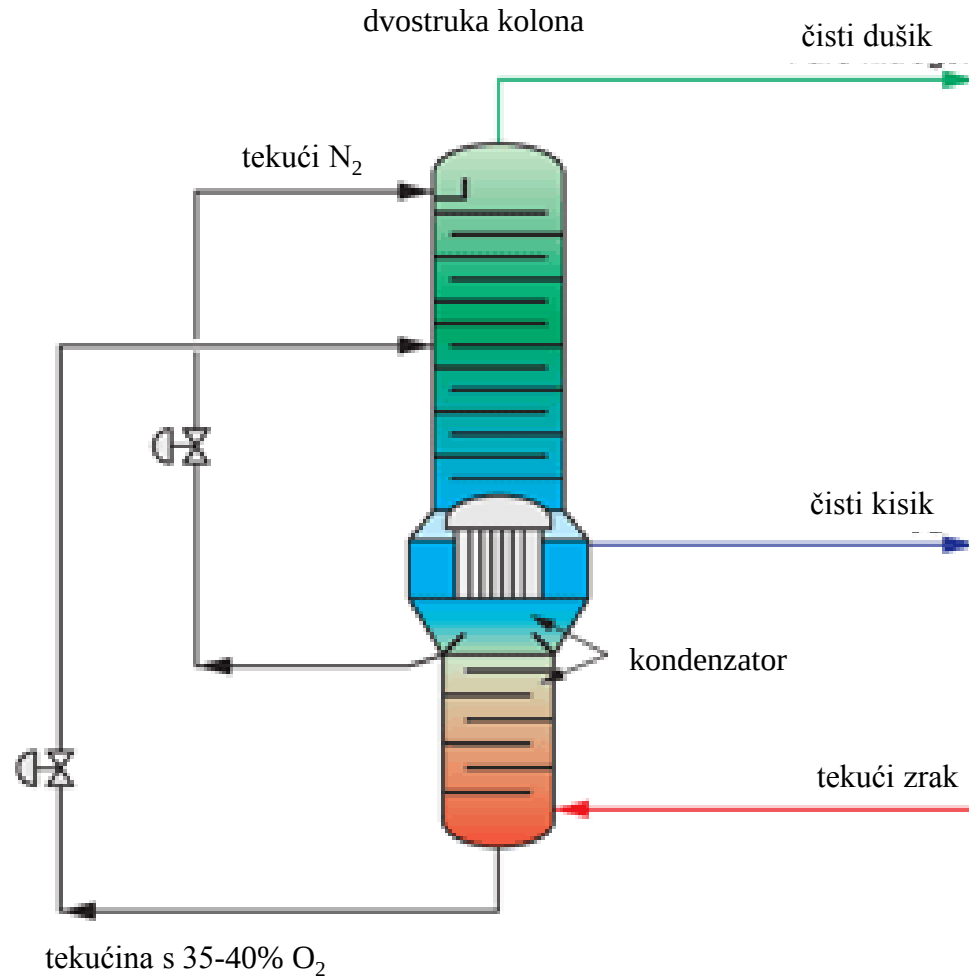
ponavljanjem postupka zrak se konačno toliko ohladi da prijeđe u tekuće stanje

Sl. 17.4. Shema uređaja za ukapljivanje zraka po Lindeu

kisik i dušik se odvajaju iz tekućeg zraka frakcijskom destilacijom

$T_v = -183^{\circ}\text{C}$ za O_2

$T_v = -196^{\circ}\text{C}$ za N_2



- dušik je hlapljiviji pa su pare tekućeg zraka bogatije dušikom
- tekući kisik slijeva se niz tavane kolone, a plinoviti dušik penje se prema vrhu kolone

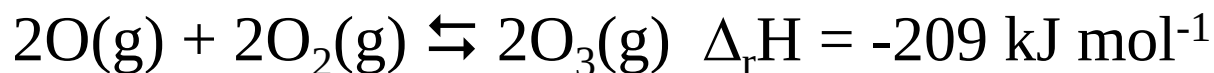
- kisik je pri sobnoj temperaturi plin bez boje i mirisa
- osim dvoatomne imamo i troatomnu molekulu kisika koju zovemo ozon (gr. onaj koji miriši):



- na sobnoj T količina ozona je zanemariva jer je

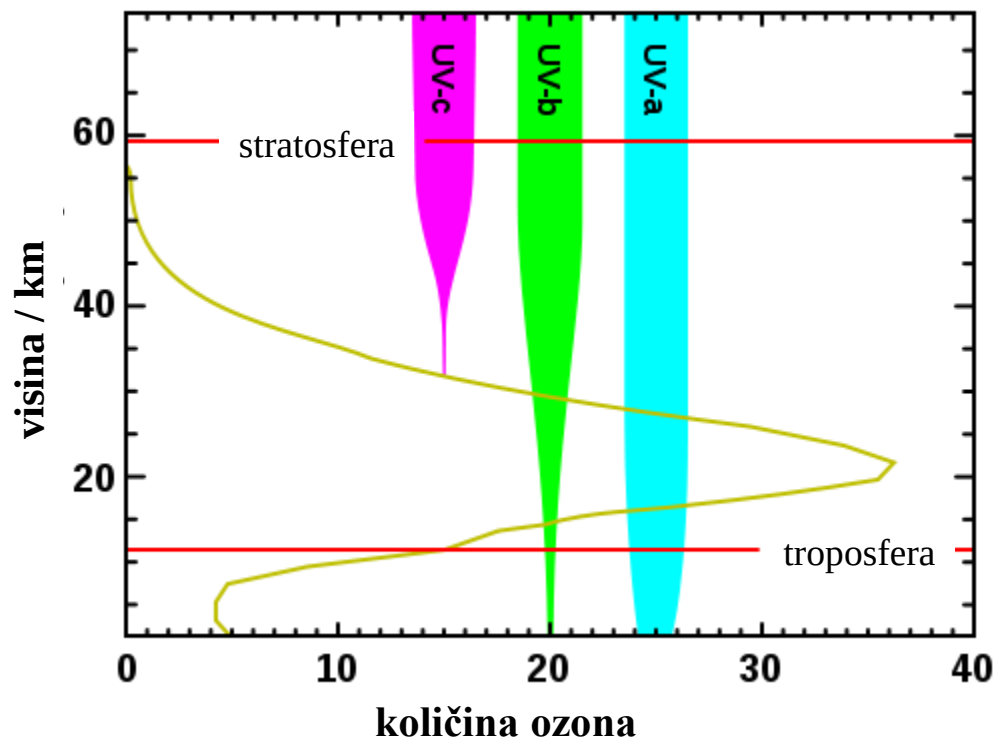
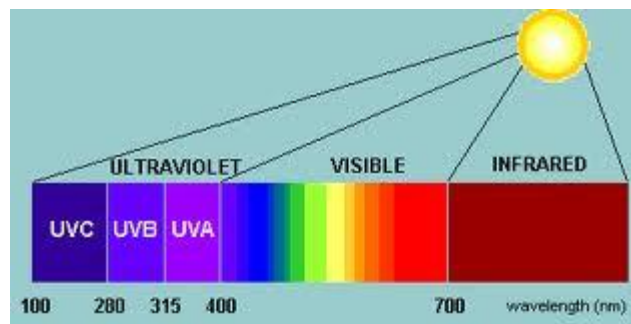
$$K_{\text{c}} = 10^{-54} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- visoka temperatura ne pogoduje reakciji dobivanja ozona
- zapravo reakcija nastajanja ozona je egzotermna reakcija



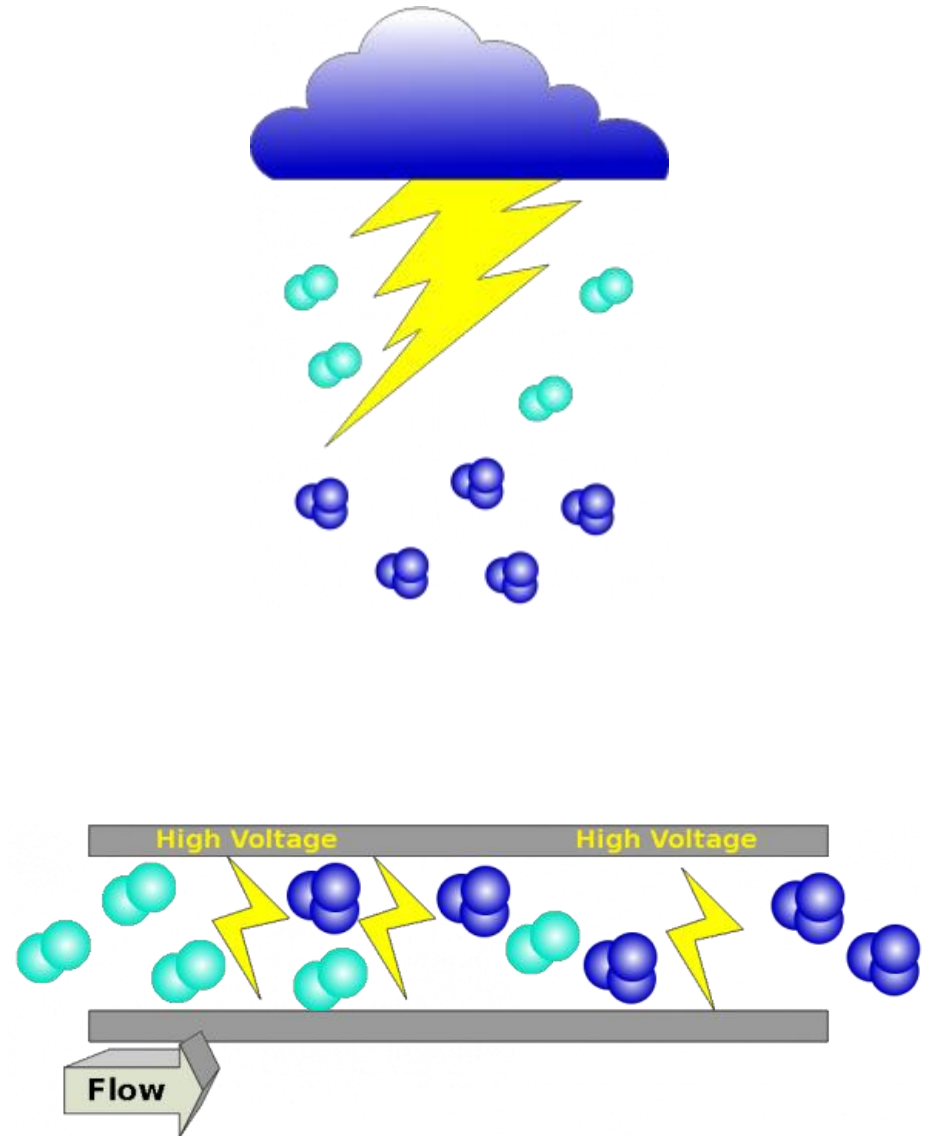
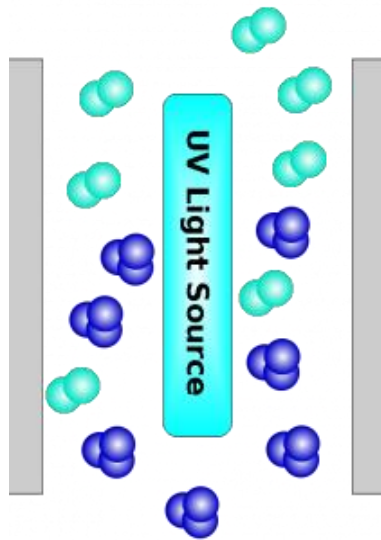
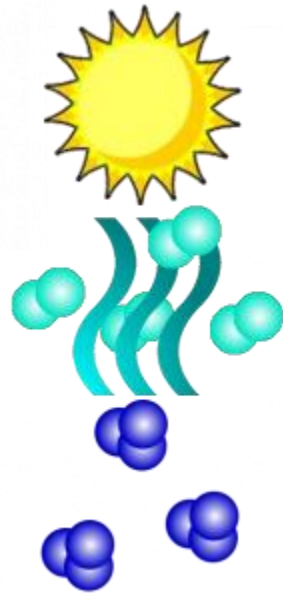
- a reakcija rastavljanja molekule kisika je endotermna

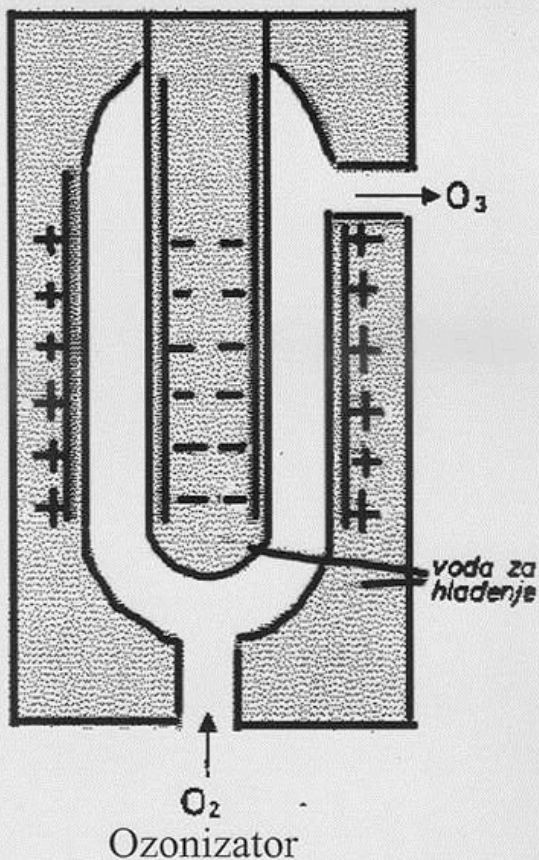




	valna duljina / nm	energija / eV
vidljiva	iznad 400	3.10 - 4.13
UVA	400-315	3.10 - 3.94
UVB	315-280	3.94 - 4.43
UVC	280-100	4.43 - 12.4
x-zrake	ispod 10	iznad 124

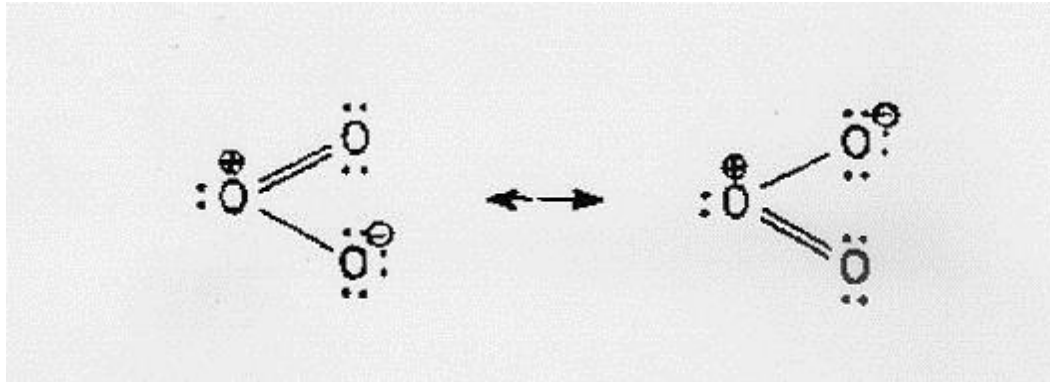
16. rujna Međunarodni dan ozona





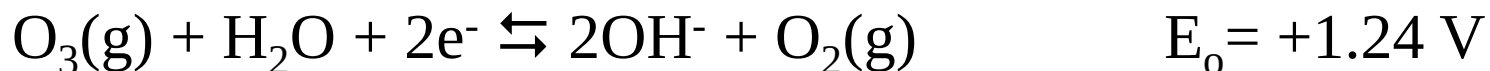
- sastoji se od dviju metalnih obloga pod visokim izmjenicnim naponom između kojih cijevima struji kisik
- električnom energijom razdvajamo molekule kisika
- hlađenjem omogućujemo da ti atomi kisika s " molekulama kisika daju ozon

- Spektralni niz pokazuje da molekula ozona nije linearna



U vodi mu je topljivost oko 50 puta veća nego kisikova, vjerojatno zato jer je molekula ozona dipolna, a molekula kisika to nije.

- ozon i kisik su jaka oksidacijska sredstva



- prema navedenim redoks-potencijalima proizlazi da je ozon poslije fluora najjače oksidacijsko sredstvo.

- zbog ekonomičnosti u industriji se najčešće upotrebljava kisik (zrak)

- ozon se koristi za dezinfekciju kako zraka tako i vode

- povećana koncentracija ozona u nižim slojevima atmosfere oksidira neizgorene ugljikovodike iz automobilskih motora u za čovjeka vrlo štetne organske spojeve (formaldehid, acetaldehid, akrolein, suzavac...)

- kisik pored svoje velike elektronegativnosti i dvoatomne molekule nije toliko kemijski aktivan kao klor što je posljedica složenosti procesa njegovog spajanja s drugim elementima i velike energije veze molekule kisika
- kisik u svojim spojevima može biti povezan na više načina
 - može izgubiti elektron pa se kao kation ionski povezuje (npr. **OPtF₆**) , vrlo rijetko
 - može nastati monoatomska ili monomolekulska anion s dva negativna naboja O²⁻ ili O₂²⁻ (npr. Na₂O)
 - atom kisika pravi dvije pretežno kovalentne veze (npr. H₂O)
 - kisik je elektrodonor zahvaljujući elektronskim parovima u s i p orbitalama (voda je ligand u mnogim kompleksnim spojevima)
 - energija veze molekule kisika je 494 kJ mol⁻¹, što je dvostruko više nego energija veze molekule Cl₂

Stupanj oksidacije -2

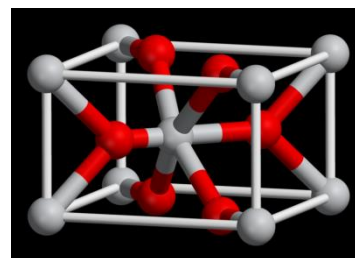
- spojevi kisika sa -2 su oksidi (CaO , SO_2 ...) i oksi-spojevi (Na_2SO_4 , H_3PO_4 ...), oni nemaju vezu između dva kisikova atoma

oksidi

- rade ih svi elementi osim helija, neona, argona i kriptona prave okside
- klasificira ju se ili na osnovu kiselobaznih ili na osnovu strukturnih osobina
 - kiseli
 - bazni
 - amfoterni
 - neutralni

- oksidi s trodimenzionalnom rešetkom
 binarni oksidi tipa M_xO_y
 kompleksni oksidi $X_aY_bO_n$
 važan je odnos r_M/r_O , npr.

r_M/r_O	0,225-0,414	0,414-0,732	> 0732
struktura	kvarca	rutila	fluorita



- oksidi sa slojevitom rešetkom
- oksidi s lančastom rešetkom
- oksidi s molekulskom strukturom

• ***kiseli oksidi*** zadovoljavaju bilo koji od tri uvjeta:

➤ u vodenim otopinama daju kiselu reakciju

➤ otapaju se u lužinama

➤ izravno neutraliziraju lužine



• ***bazični oksidi*** zadovoljavaju bilo koji od tri uvjeta:

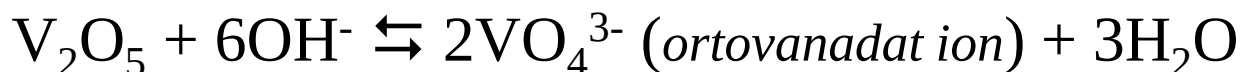
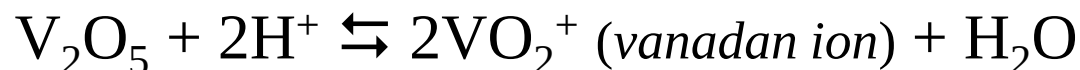
➤ u vodenim otopinama daju lužnatu reakciju

➤ izravno neutraliziraju kiseline

➤ otapaju se u kiselinama



- amfoterni oksidi se pod različitim okolnostima mogu otapati i u kiselinama i u bazama



- neutralni oksidi ne reagiraju s vodom ne otapaju se ni u kiselinama ni u lužinama i ne mogu neutralizirati ni kiseline ni lužine (CO , N_2O , NO)

za glavne elemente vrijedi

- kiseli karakter oksida raste u periodnom sustavu od lijeva na desno



baz. > baz. amf. kis. < kis. < kis. < kis.

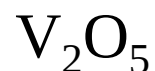
- bazni karakter oksida raste kroz bilo koju skupinu prema dnu periodnog sustava



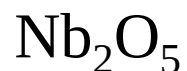
amf. baz. < baz. < baz. < baz. < baz.

za prijelazne elemente vrijedi:

- kiseli karakter oksida s maksimalnim stupnjem oksidacije raste kroz skupinu prema dnu

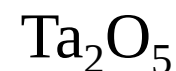


amfoteran



kiseli

<

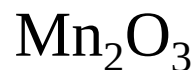


kiseli

- ako element (bilo glavni bilo prijelazni) gradi više oksida različitog stupnja oksidacije kiselost oksida opada s opadanjem stupnja oksidacije



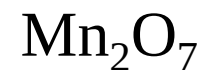
bazičan >



bazičan



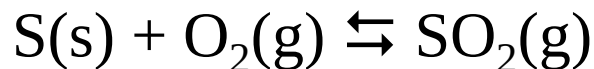
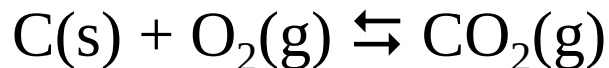
amfoteran



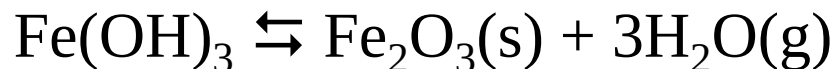
kiseli

oksidi nastaju:

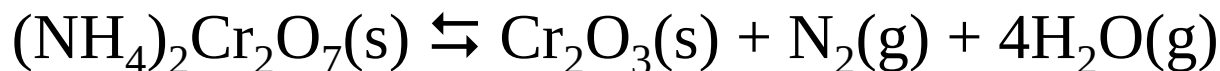
- direktnom sintezom



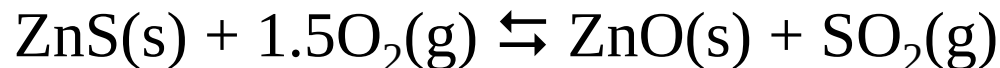
- dehidratacijom hidroksida uglavnom prijelaznih elemenata



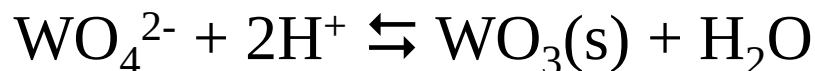
- zagrijavanjem nekih spojeva



- prženjem sulfida

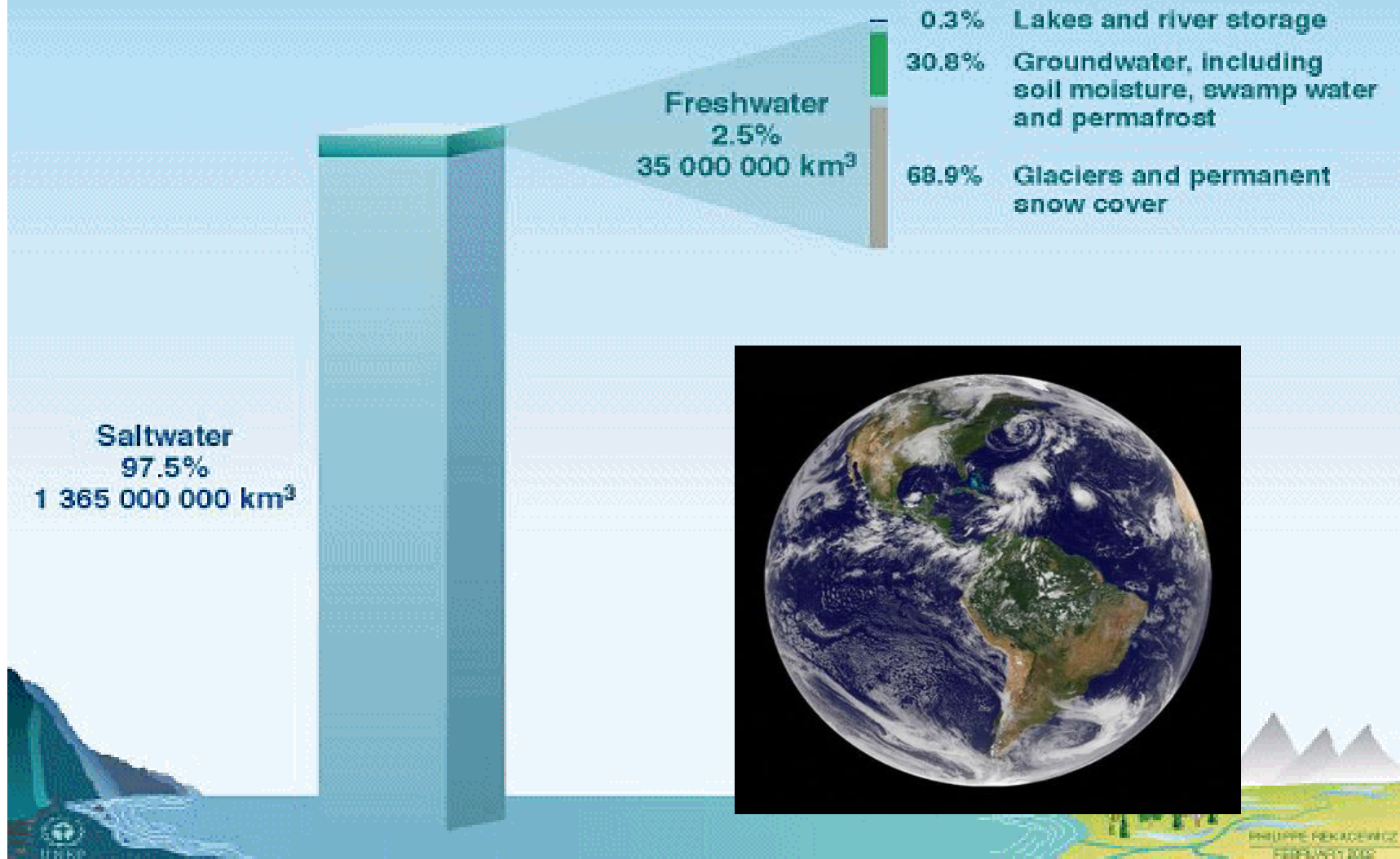


- vrlo jakim zakiseljavanjem otopina nekih soli



voda je najvažniji oksid

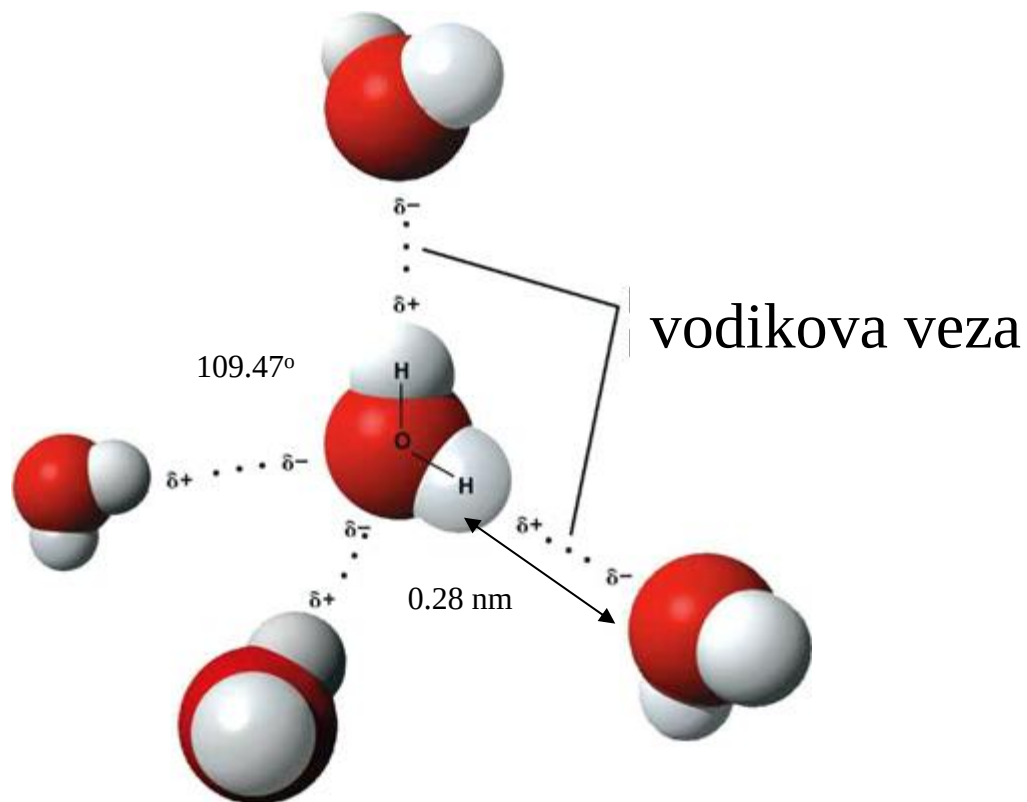
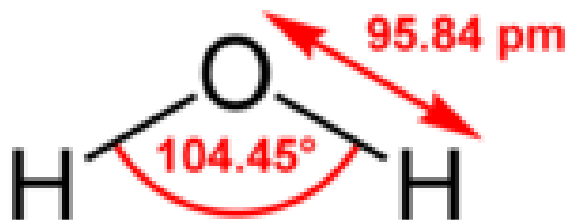
Total Global Saltwater and Freshwater Estimates

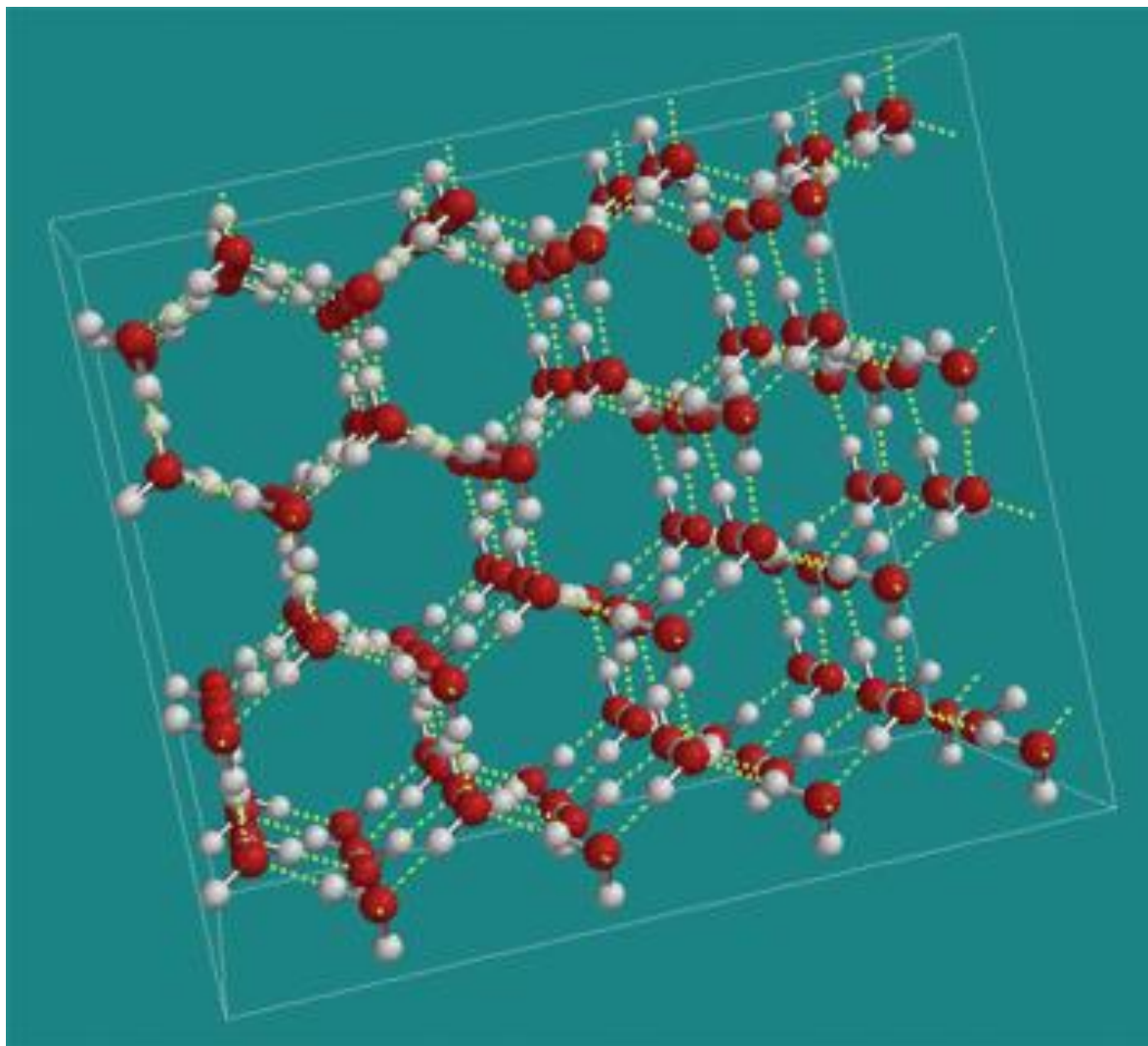


25 milijuna ljudi godišnje umire zbog nečiste vode

Voda je najvažniji oksid

zbog velike elektronegativnosti kisika molekula vode ima dipolni karakter, a zbog vodikove veze led prema vodi ima smanjenu gustoću





Kombinacija tetraedarski povezanih molekula vode u strukturu saća - heksagonski kanali uzrok su manjoj gustoći leda u odnosu na vodu

taljenjem leda ova struktura se ruši pa raste gustoća do 3.98°C , nakon toga gustoća vode opada radi kidanja vodikovih veza

voda ima veliku moć otapanja polarnih tvari - čista, a nikad čista



značajno je onečišćenje sa Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{2+} ionima),
~ vodu s ionima Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{2+} nazivamo tvrdom vodom

prolazna ili karbonatna tvrdoća vode, u vodi je prisutan HCO_3^-

stalna ili ne karbonatna tvrdoća vode, u vodi je prisutan neki drugi anion (npr Cl^- u morskoj vodi), ali ne HCO_3^- ,

stupnjevi tvrdoće su jedinice tvrdoće vode

1 njemačkom stupnju odgovara 10 mg **CaO** na dm³ vode

1 francuskom stupnju odgovara 10 mg **CaCO₃** na dm³ vode

Vrsta vode	Tvrdoća / °Nj
vrlo meka	0 – 5
meko	5 – 10
umjereno tvrda	10 – 15
tvrda	15 – 25

prirodna voda se za tehničke potrebe mora mekšati

a) prolaznu tvrdoću uklanjamo:

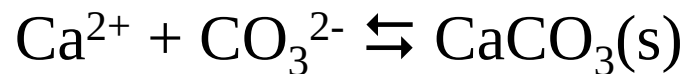
prokuhavanjem



dodatkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$

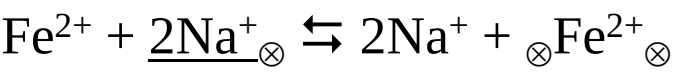
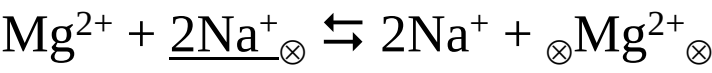
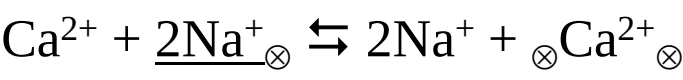


b) nekarbonatnu tvrdoću uklanjamo uklanjanjem Ca^{2+} iona iz otopine dodatkom sode (Na_2CO_3)

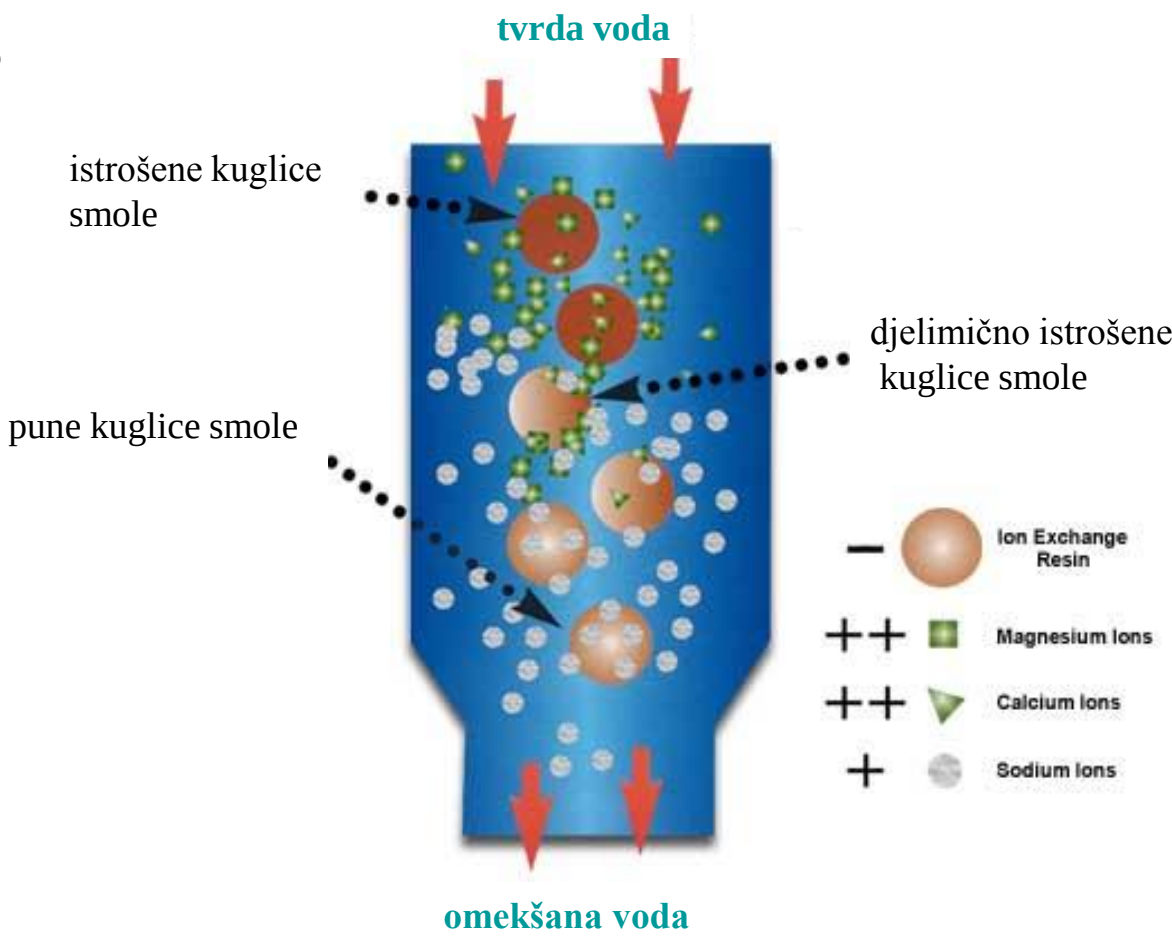


obje tvrdoće danas uklanjamo ionskim i smolnim izmjenjivačima

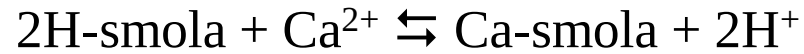
tvrda voda koja sadrži Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{2+} dovodi se u doticaj s ionskim izmjenjivačem čiji je pokretni ion Na^+ te dolazi do izmjene iona



gdje $\otimes$ označava negativne krajeve ionskog izmjenjivača,
a regeneriraju se provođenjem koncentrirane otopine NaCl



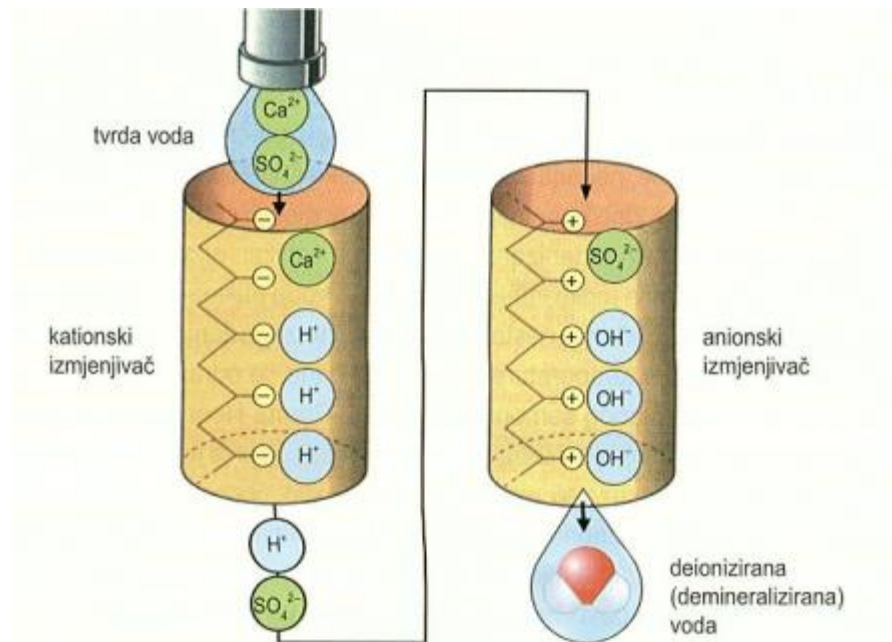
- kod smolnih izmjenjivača imamo kationske i anionske izmjenjivače
- voda prolazi prvo kroz kationske omekšivače gdje se vežu metalni ioni a oslobađaju H^+



kisela voda onda prolazi kroz anionski gdje se vezuju anioni a oslobađaju OH^- ioni koji neutraliziraju H^+ ione



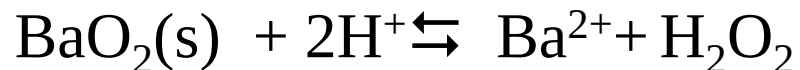
- takva voda se zove deionizirana voda.
- regeneracija smolnih izmjenjivača se vrši kiselinom, odnosno lužinom.



Stupanj oksidacije -1

O_2^{2-} peroksidna skupina

vodik peroksid u laboratoriju možemo dobiti djelovanjem kiseline na BaO_2

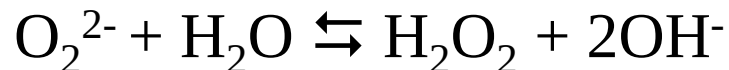


industrijski se dobiva hidriranjem antrakinona i daljnjom oksidacijom uz katalizator

H_2O_2 je u vodenim otopinama slaba kiselina koja disocira u dva stupnja

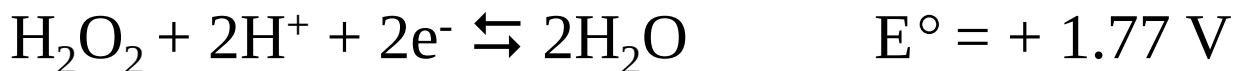


Peroksid ion je jaka konjugirana baza,

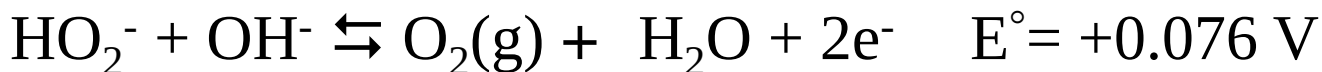


peroksid je oksidacijsko i redukcijsko sredstvo

kiseli medij



lužnati medij

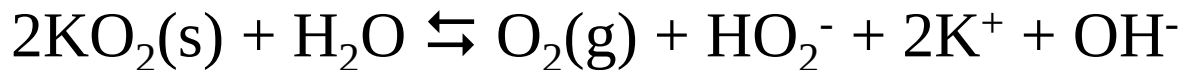


jače je oksidacijsko sredstvo u kiselom, a jače redukcijsko u lužnatom, oksidacijske osobine su mu izraženije

u kiselom može oksidirati npr. I^- u I_2 , a reducirati npr. MnO_4^- u Mn^{2+} , u lužnatom može oksidirati npr kromit ion u kromat ion, a reducirati hipoklorit ion u klorid ion

Stupanj oksidacije -1/2

- teži elementi 1. (IA) skupine u reakciji s kisikom stvaraj u superokside
- O_2^- ima neparni broj valentnih elektrona (13)
- superoksidi su nestabilni, obojeni i paramagnetični spojevi
- postoje samo u čvrstom stanju i ionski su spojevi
- u reakciji s vodom superoksid se disproportionira na vodik peroksid i kisik



Sumpor

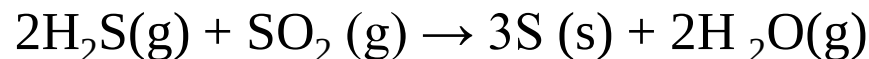
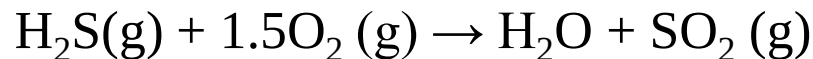
u zemljinoj kori $w(\text{S}) = 0.05\%$

lako se dobiva jer postoji kao slobodan element

- postoje sulfidni (FeS_2 - pirit, ZnS - sfalerit, CuFeS_2 - halkopirit) i
- sulfatni minerali ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - sadra ili gips)

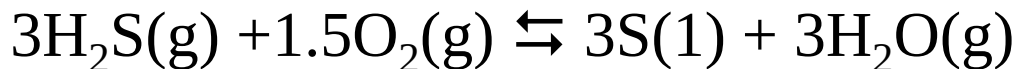
bjelančevine jaja, kose, dlaka, noktiju, perja, rogova i kopita bogate su sumporom

Vulkanski plinovi sadrže sumporovodik koji vruć u dodiru s kisikom iz zraka daje sumpor

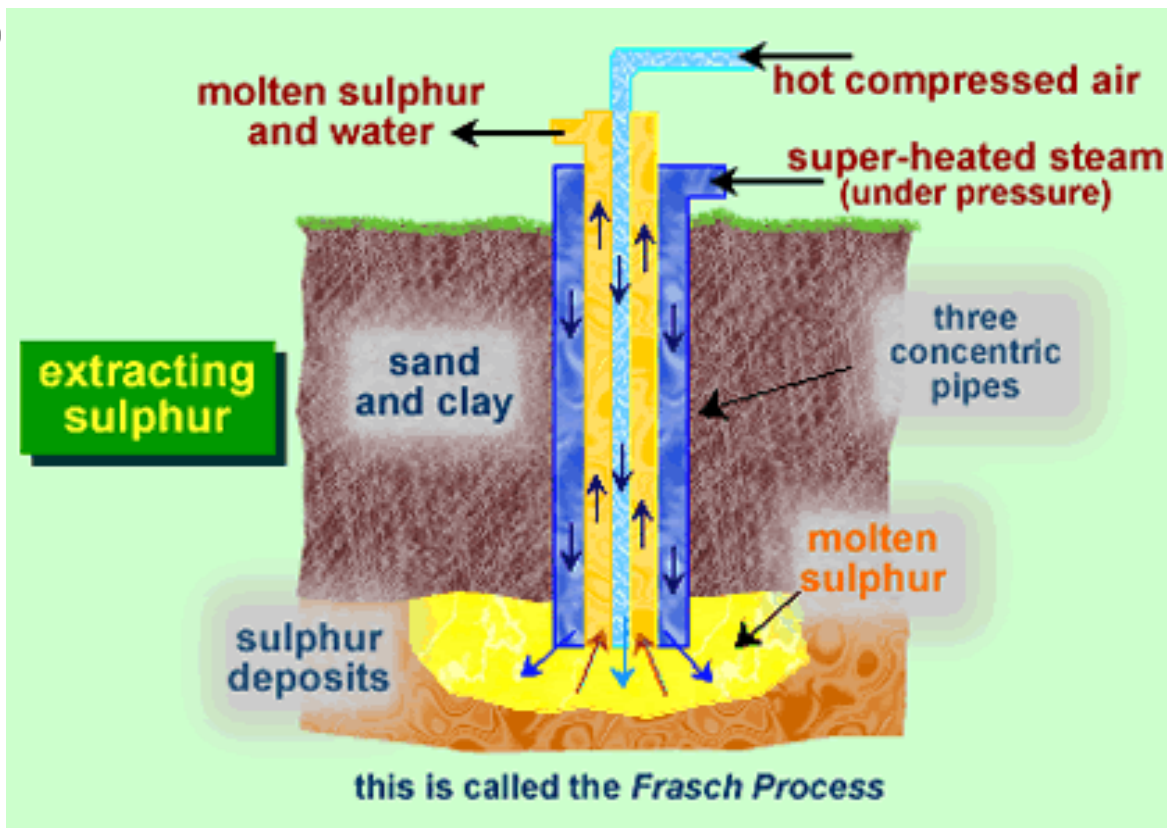


Dobivanje sumpora

Clausov postupak-oksidacijom H_2S dobivenog rasplinjavanjem ugljena



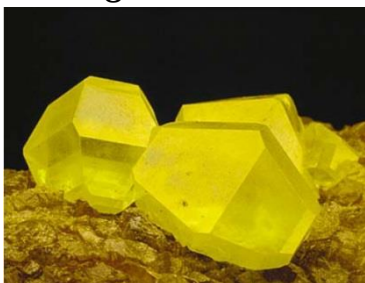
Fraschov postupak - kruti sumpor se iz svog ležišta u zemlji vadi u tekućem stanju (rastali se djelovanjem pregrijane vodene pare)



kristalični sumpor ima dvije strukture, točka pretvorbe je na 95.5°C

rompski sumpor - monoklinski sumpor

16 S_8 molekula $\rightarrow$ 6 S_8 molekula



amorfni sumpor (rastaljeni sumpor se ubaci u vodu i dobije se amorfni ili plasticni sumpor) sastoji se od dugog niza S atoma)

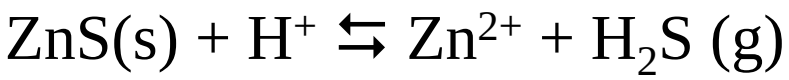
Stupanj oksidacije -2

•sulfidi i hidrogensulfidi su dva niza soli vodene otopine sumporovodika



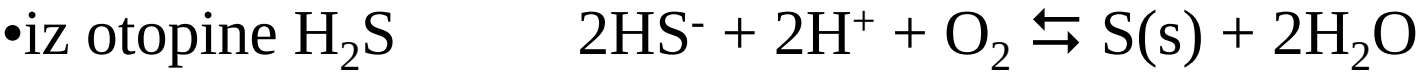
•vodena otopina sumporovodika je sumporovodična kiselina (sulfidna kiselina)

•dodatak H^+ iona pomiče ravnotežu u smjeru nastajanja H_2S



• H_2S pokazuje redukcijska svojstva

•blaži oksidansi oksidirju ga u elementarni sumpor, vodena otopina sumporovodika se dužim stajanjem zamuti



•jača oksidacijska sredstva oksidiraj u ga sve do +4 ili +6, npr. H_2S obezboji kiselu otopinu permanganata

•četiri puta je otrovniji od CO, jednako je otrovan kao cijanovodik

• ***podjela sulfida prema njihovoj topljivosti***

○ sulfidi lako topljivi u vodi - alkalijski i zemnoalkalijski sulfidi, radi hidrolize S^{2-} iona njihova otopina je lužnata

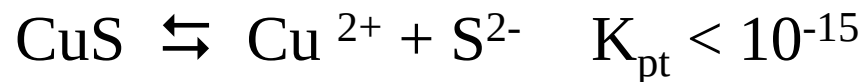


sulfidi lako topljivi u kiselinu (npr. ZnS i FeS)



radi ***ravnoteže*** $S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S(g)$ dovoljni su H^+ ioni da gornju reakciju pomiču u desno uklanjajući S^{2-} kao $H_2S(g)$

○sulfidi topljivi u oksidirajućim kiselinama



to su sulfidi koji imaju tako mali produkt topljivosti tako da ni najveća koncentracija H^+ ne može pomicati ravnotežu otapanja u desno zato se S^{2-} uklanja njegovom oksidacijom u analitičke svrhe najčešće dušičnom kiselinom



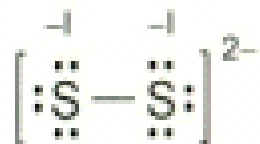
HgS je od svih sulfida najmanje topljiv

otapamo ga lako ako u suspenziju HgS uvodimo klor ili brom, dok je uz oksidaciju dušićnom kiselinom potrebno vezivati i Hg^{2+} ione (radi nastajanja $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$) i to kompleksiranjem s kloridima (zlatotopka)



Stupanj oksidacije -1 i ostali negativni stupnjevi oksidacije

U piritu (FeS_2) se nalazi disulfidni ion

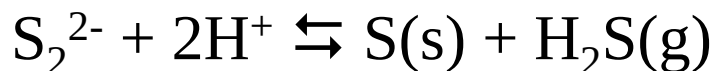


Disulfidi ili *persulfidi* su spojevi analogni peroksidima

dobivaju se ako otopini sulfida dodamo sumpor

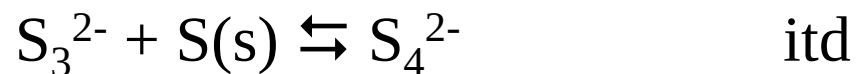
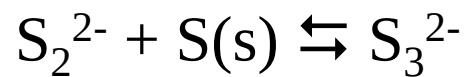
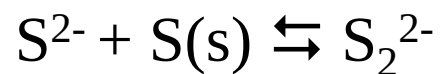


dodatkom kiseline ta se ravnoteža pomiće u lijevo i dolazi do disproporcioniranja disulfida



djeluju oksidacijski i redukcijski

Polisulfidi nastaju kuhanjem otopine sulfida s velikim viškom sumpora



Stupanj oksidacije +1

poznati su halogenidi tipa S_2X_2

sumporov(I) klorid - žuto-narančasta tekućina dobije se prevođenjem klora preko rastaljenog sumpora, a koristi se za vulkanizaciju

u vodi se disproportionira na S i SO_2

Stupanj oksidacije +2

od dihalogenida poznat je jedino *sumporov(II) klorid*, SCl_2 , žuta tekućina

sumporov(II) oksid SO , i *hiposulfitna kiselina* (sulfoksilatna kiselina) H_2SO_2 ili $H_2S_2O_3$, su vrlo nestabilni spojevi

Stupanj oksidacije +3

postojanje sumporova(III) oksida, S_2O_3 , i hipodisumporaste (hipodisulfitne) kiseline, $H_2S_2O_4$, nije potvrđeno

hipodisulfiti su postojani jedino u čvrstom stanju i to

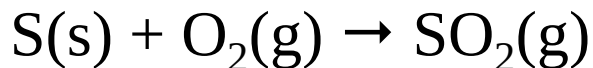
bez prisutnosti vode, dobiju se redukcijom sulfita cinkom ili katodnom redukcijom, jako su redukcijsko sredstvo u lužnatom mediju

Stupanj oksidacije +4

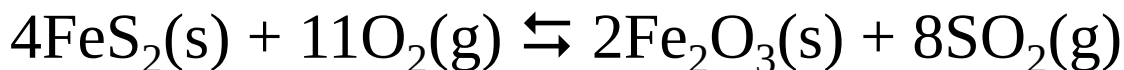
sumporov(IV) fluorid, SF_4

sumporov(IV) klorid, SCl_4

sumporov(IV) oksid (sumporov dioksid), SO_2 , nastaje izgaranjem sumpora s kisikom iz zraka



i prženjem sulfida



u *laboratoriju djelovanjem* kiselina na Na_2SO_3 ili otapanjem bakra u vrućoj sumpornoj kiselini

- otrovan je za *niže* organizme pa ga koristimo za steriliziranje suhog voća i dimljenje vinskih bačava
- s vodom lako reagira, 1 L vode otapa 45 L SO₂ pri 15°C
- vodena otopina ima kiselu reakciju, u njoj ne postoje molekule sumporaste kiseline H₂SO₃, spektralnom analizom vodene otopine SO₂ utvrđeno je postojanje SO₂, H₃O⁺, HSO₃⁻, SO₃²⁻ i S₂O₅²⁻
- koncentriranjem otopine ravnoteža:



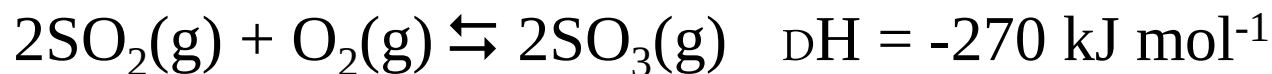
- SO₂ i sulfiti imaju posebno u lužnatom mediju izraženija redukcijska svojstva, zato otopine sulfita nisu postojane jer ih oksidira kisik iz zraka



- Na₂SO₃ i NaHSO₃ služi kao redukcijsko sredstvo za bijeljenje u tekstilnoj industriji, te za konzerviranje hrane

Stupanj oksidacije +6

- najvažniji stupanj oksidacije sumpora
- *sumpor(VI) fluorid*, SF_6
- *sumpor(VI) oksid*, SO_3 , dobije se oksidacijom SO_2 kisikom:



- ne može nastati izgaranjem sumpora jer povišena temperatura pomiče reakciju u lijevo
- u laboratoriju se dobije:

zagrijavanjem dimeće sumporne kiseline



zagrijavanjem kalijeva hidrogensulfata

destilacijom $FeSO_4$ ili $Fe_2(SO_4)_3$

sumporna (sulfatna) kiselina, H_2SO_4 , jedan je od najvažnijih proizvoda kemijske industrije,

općenito se smatra da nastaje otapanjem SO_3 u vodi

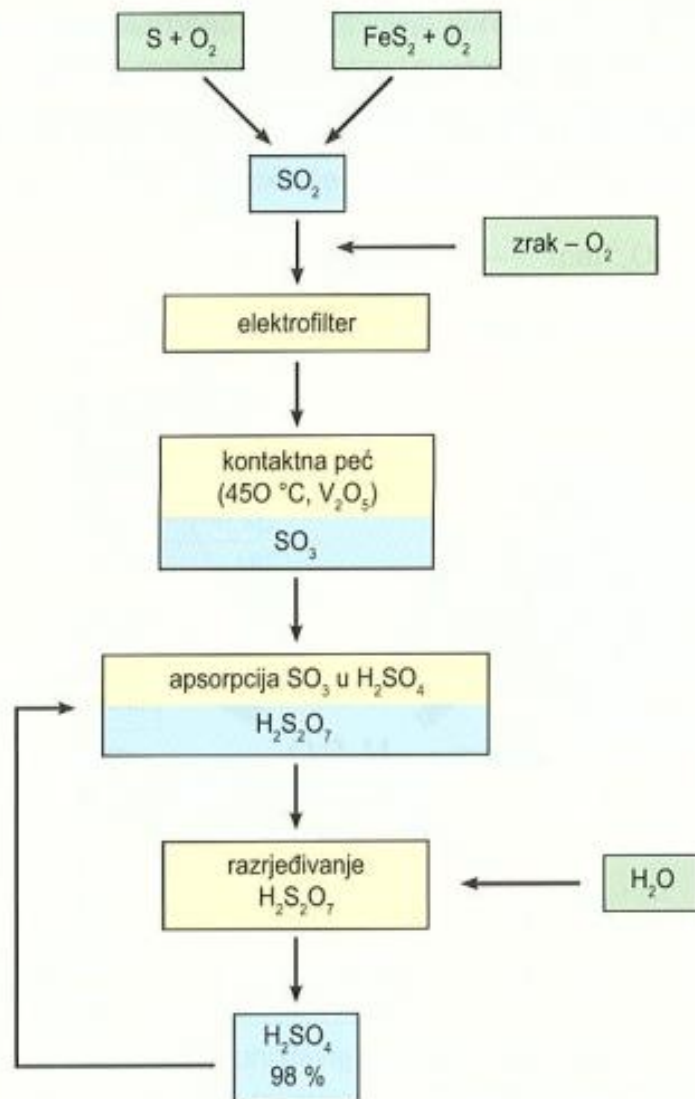


reakcija s plinovitim SO_3 je spora, a s čvrstim eksplozivna

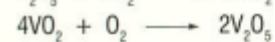
dobiva se **kontaktnim postupkom** (dobivanje postupkom olovnih komora je napušten):

- zapali se sumpor na zraku
- SO_2 se oksidira u SO_3 uz pomoć katalizatora (V_2O_5) uz hlađenje izmjenjivačima topline
- $SO_3(g)$ se uvodi u 98%-tnu H_2SO_4 i u njoj apsorbira i nastaje dimeća sumporna kiselina (oleum)





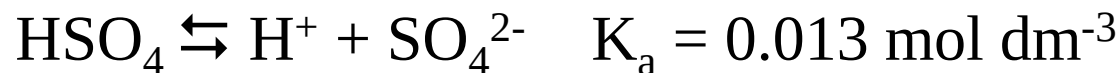
Katalizator vanadijev(V) oksid (V_2O_5) djeluje kao prenosilac kisika.



Upotreba sumporne kiseline temelji se na njenom djelovanju kao

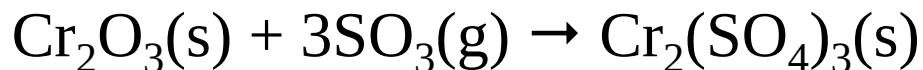
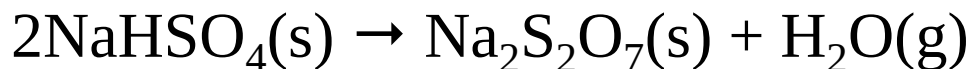
- kiseline
- oksidacijskog sredstva
- dehidratijskog sredstva

kiselinsko djelovanje - u vodenim otopinama H_2SO_4 je jaka kiselina i prvi stupanj disocijacije praktički je potpun



pravi dva niza soli hidrogen sulfata i sulfata, otopine hidrogen sulfata su kisele, a alkalijских sulfata lagano bazične

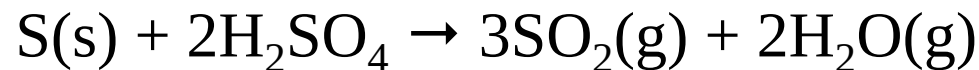
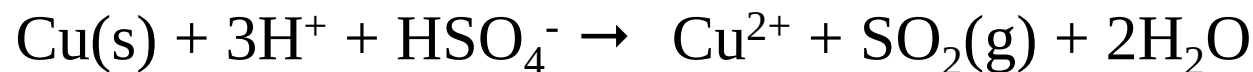
NaHSO_4 i KHSO_4 se koriste za rasčinjavanje netopljivih oksida u analitičkoj kemiji jer zagrijavanjem prelaze u disulfate pa sulfate uz oslobađanje SO_3 koji reagira s netopljivim oksidom i prevodi ga u topljivi sulfat



sulfati su većinom hidratizirani, $M^{II}SO_4 \times 7H_2O$ ($M^{II} = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}$) ili $CuSO_4 \times 5-3-1 \times H_2O$

dvostruki sulfati su alauni ($M^I M^{III} (SO_4)_2 \times 12H_2O$) i šeniti ($M_2^I M^{II} (SO_4)_2 \times 6H_2O$)

oksidacijsko djelovanje - na sobnoj temperaturi H_2SO_4 je srednje jako oksidacijsko sredstvo, oksidacijsko djelovanje se povećava upotrebom vruće koncentrirane kiseline

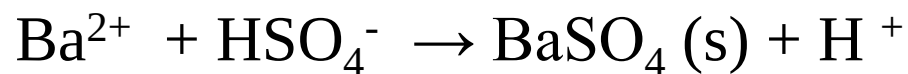


dehidratacijsko djelovanje - H_2SO_4 pokazuje veliku sklonost da veže vodu i pritom se oslobađa velika količina topline koja potiče od hidratacije H^+ iona i hidratacije sulfatnog iona (zato se ne smije dodavati voda u kiselinu)

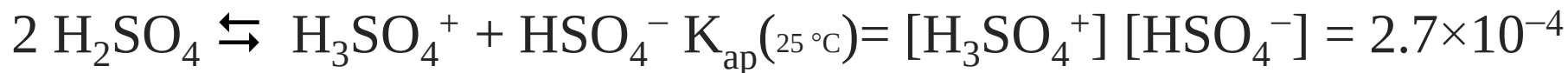
koristi se za sušenje u kemijskoj industriji, naročito plinova

koristi se kod raznih organskih sinteza (npr. esterifikacija)

Sulfati se u otopini dokazuju barijevim kloridom jer barijevi ioni sa sulfatnim ionima daju teškotopljivi talog BaSO_4



Bezvodna (anhidrid) H_2SO_4 je vrlo polarna tekućina s dielektričnom konstantom oko 100. Posjeduje električnu vodljivost, uzrokovanu autoprotomacijom (autoprotoliza)

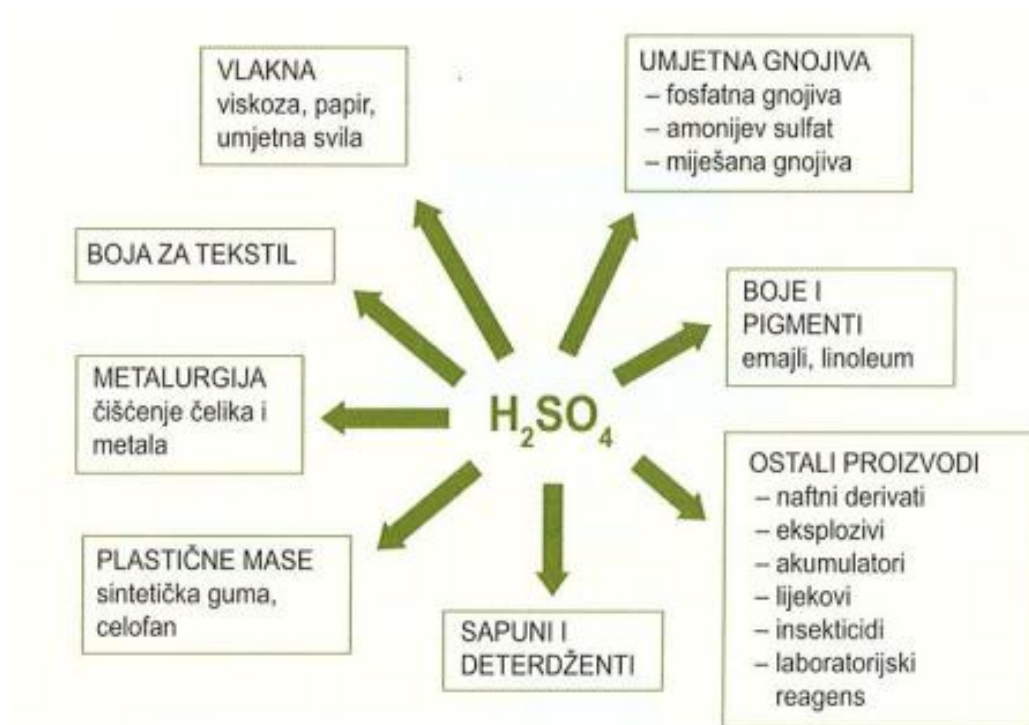


Unatoč velikoj viskoznosti otopine, dobra vodljivost H_3SO_4^+ i HSO_4^- iona posljedica je među molekulske izmjene protona (analogno Grotthuss mehanizmu kod vode). Ujedno je sumporna kiselina izvrsno otapalo za mnoge reakcije.

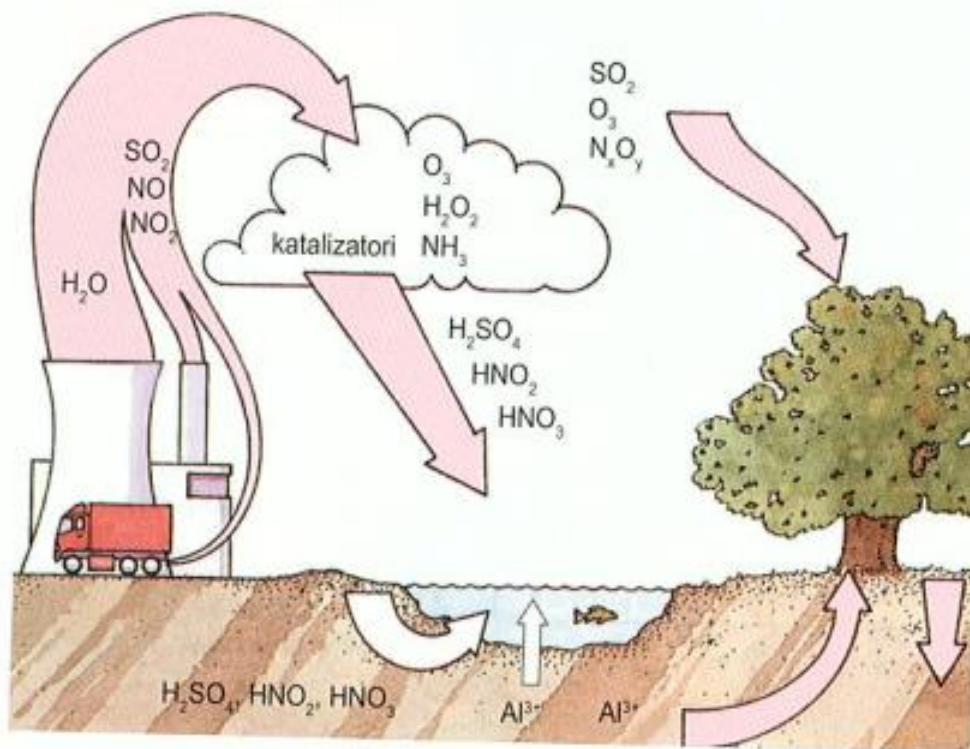
100% H_2SO_4 u ravnoteži sadrži slijedeće čestice (millimolova po kilogramu solventa):

HSO_4^- (15.0), H_3SO_4^+ (11.3), H_3O^+ (8.0), $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (4.4), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (3.6), H_2O (0.1).

Upotreba



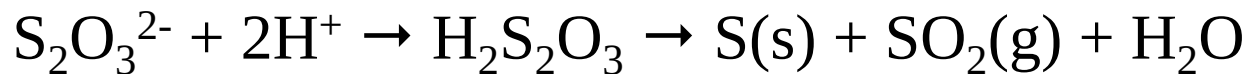
Kisele kiše



tiokiseline su oksido-spojevi u kojima je jedan ili više atoma kisika zamjenjeno atomima sumpora

tiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jedan atom sumpora je +6, a drugi -2

dodatkom kiseline nastaje nestabilna tiosulfatna kiselina koja se raspada na S i SO_2



tiosulfat djeluje kao srednje jako redukcijsko sredstvo pri čemu nastaje tetracionat-ion



koristi se u analitičkoj kemiji u jodometriji



jača sredstva ga oksidiraju u sulfat u lužnatom, odnosno hidrogensulfat u kiselom mediju

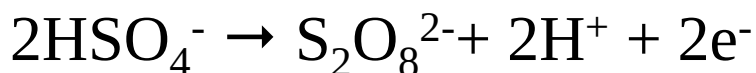
tetracionat-ion, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ i **politionati**, $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$, tio-soli kiselina As, Sb i Sn

▪ ***halogenski derivati sumporne kiseline*** -

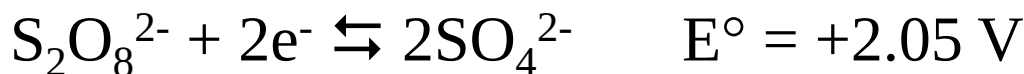


▪ ***peroksosulfatne kiseline***

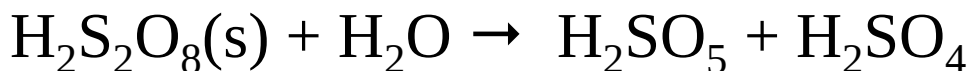
peroksodisumporna (peroksodisulfatna) kiselina, kristalična tvar, dobije se na anodi prilikom elektrolize koncentrirane sumporne kiseline



• peroksodisulfati su vrlo jaka oksidacijska sredstva



• peroksosumporna (peroksosulfatna) kiselina, kristalična tvar, dobije se hidrolizom peroksodisumporne kiseline



također je jako oksidacijsko sredstvo