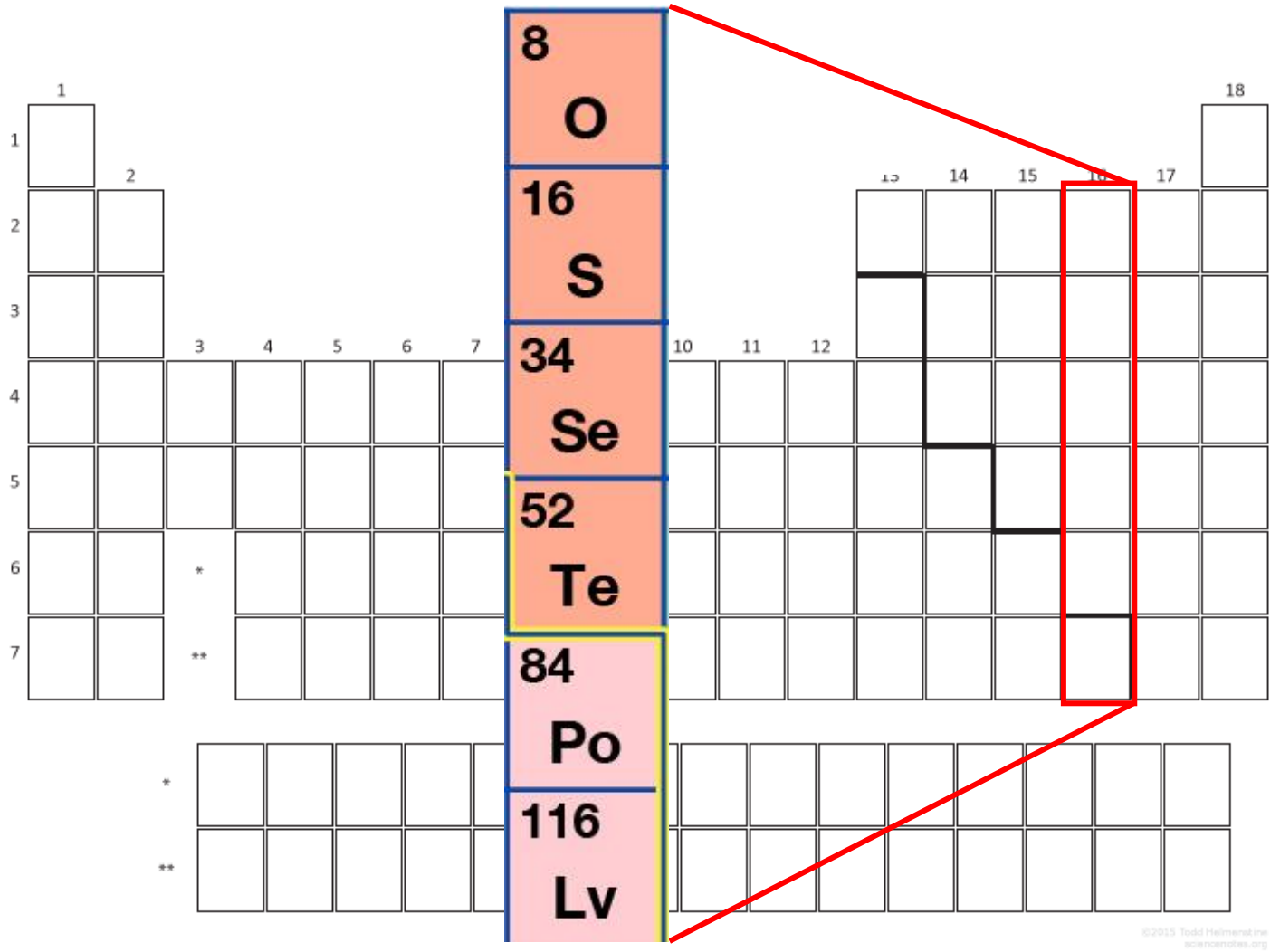
3. HALKOGENI

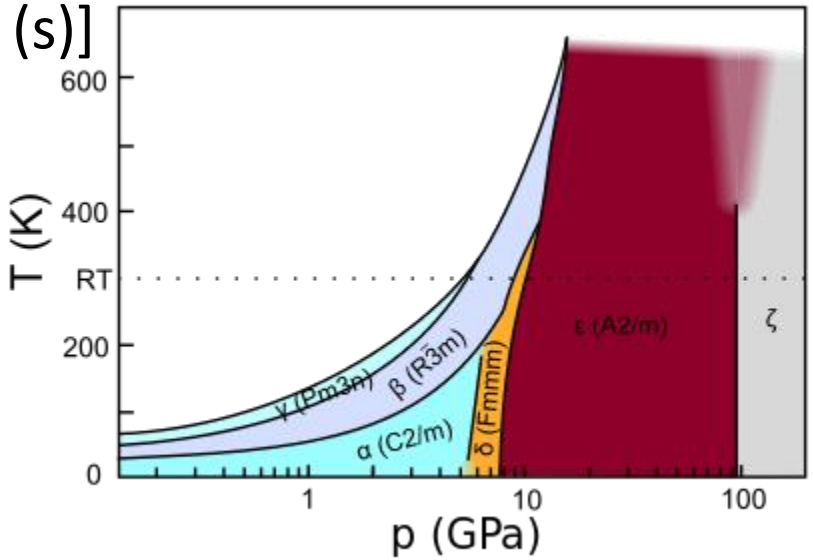


	O	S	Se	Te	Po
	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
r_{ion}, pm	126	170	184	207	-
r_{kov}, pm	74	103	118	142	-
Elektronegativnost (χ_P)	3,4	2,6	2,6	2,1	2,0
E_{ion}/kJmol^{-1}	1320	1005	947	875	816
Elementarna tvar	O_2 (i O_3)	S_8 (i ostali S_n)	Se_8, ostali Se_n i Se(amorfni)	Te(metalni) i Te(amorfni)	Po(metal)*

* Jedini poznati slučaj primitivne kubične rešetke u elementarnih kovinâ

KISIK

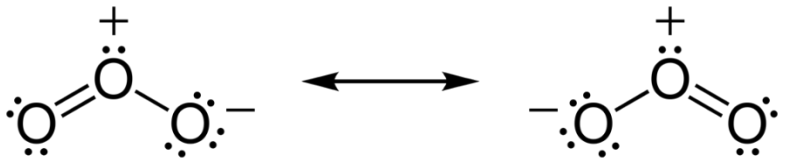
- otkriven 1774. → Joseph Priestley, Carl Scheele (zagrijavanjem oksida olova ili žive)
- Ime, A. Lavoisier → grč. *ὀξύς* (oštar, kiseo) + *γενής* (tvoritelj, začetnik) → onaj koji stvara kiselinu
- Atmosfera: 21%
- U plinovitom stanju bezbojan, u tekućem blijedoplav, u čvrstom plav, ružičast, narančast, crven, crn, metalnog sjaja – ovisno o polimorfnoj modifikaciji (pri različitim *p*, *T*) i povezivanju atomâ u njima (nisu svi O_2!)
- Paramagnetičan [(g), (l) i neki (s)]



ALOTROPSKE MODIFIKACIJE KISIKA

Ozon, O_3, dijamagnetičan

Topljiviji u vodi od (običnog) kisika.

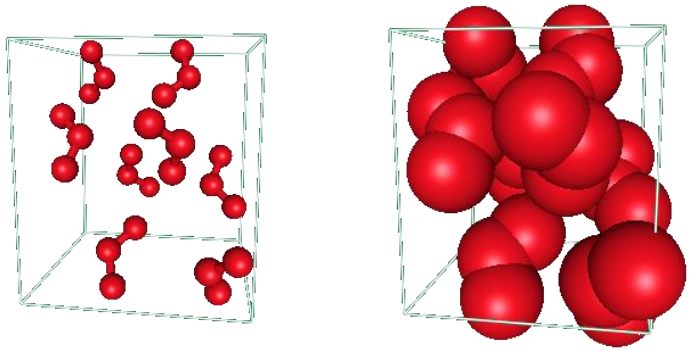


$0{,}5O_2(g) \rightarrow O(g)$ $\quad \Delta_r H = +247\ \text{kJ mol}^{-1}$

$O(g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g)$ $\quad \Delta_r H = -105\ \text{kJ mol}^{-1}$

$1{,}5O_2(g) \rightarrow O_3(g)$ $\quad \Delta_r H = +142\ \text{kJ mol}^{-1}$

	Kisik (O_2)	Ozon (O_3)
Talište / °C	–218,75	–192,5
Vrelište / °C	–182,96	–110,5
Gustoća (20 °C) / g dm^{-3}	1,331	1,998
red veze O-O	2	1,5
duljina veze O-O /pm	120,7	127,8



Ozon, O_3(s) (2001.)

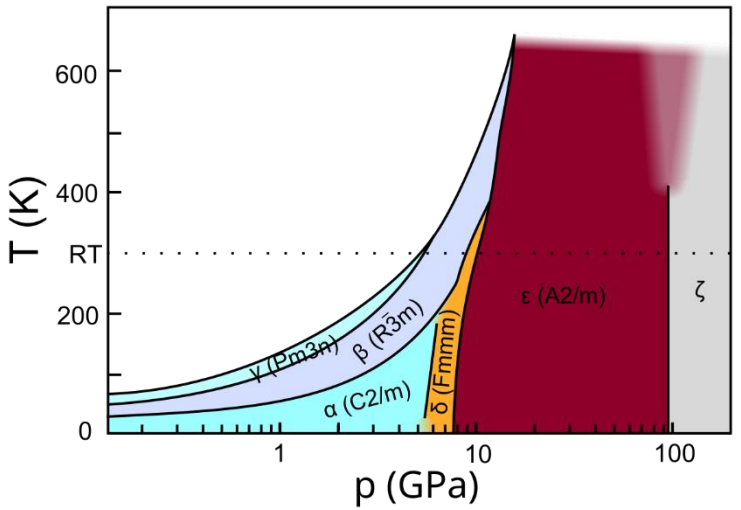
Nevažni podatak 1:

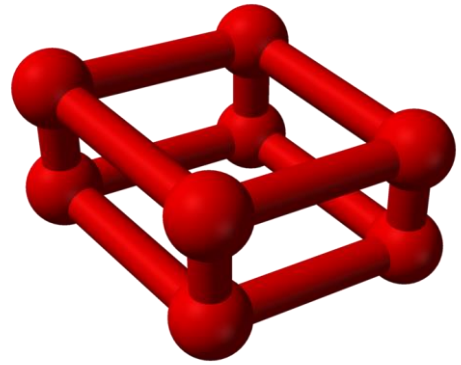
Postoji 6 poznatih kristalnih modifikacija kisika stabilnih pri zazličitim uvjetima tlaka i temperature.

Tri faze (α-γ) koje se javljaju pri atmosferskom tlaku (na različitim temperaturama) su plave krutine i sastoje se od dvoatomnih molekula. Kada se kisik pri sobnoj temperaturi stlači na oko 9 GPa nastaje narančasti δ-kisik (također od dvoatomnih molekula, ali s malom međumolekulskom udaljenošću).

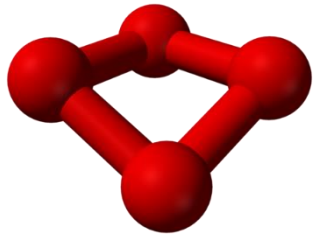
Daljnjim stlačivanjem na oko 10 GPa dolazi do faznog prijelaza kojeg prati veliki pad molarnog volumena i nastaje tamnocrveni ε-kisik koji je nova alotropska modifikacija (oktakisik, O_8).

Pri ekstramnim tlakovima (ca 100 GPa) kisik prelazi u ζ-kisik, metalnu modifikaciju (supravodljivu ispod 0,6 K)



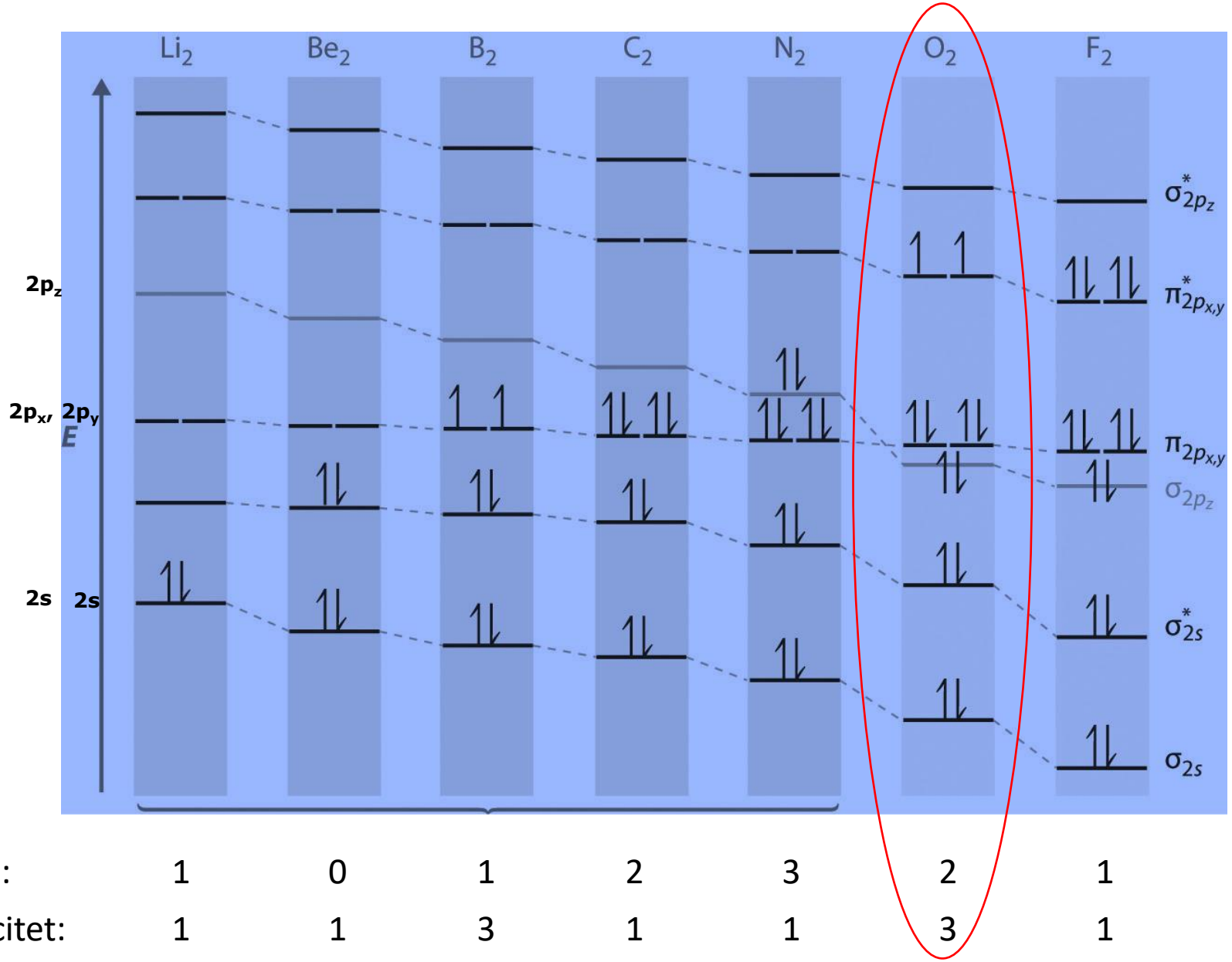


molekule O_8 u ε-kisiku (određena struktura 2006., 10 GPa, sobna temp.)



teorijski model metastabilne molekule O_4

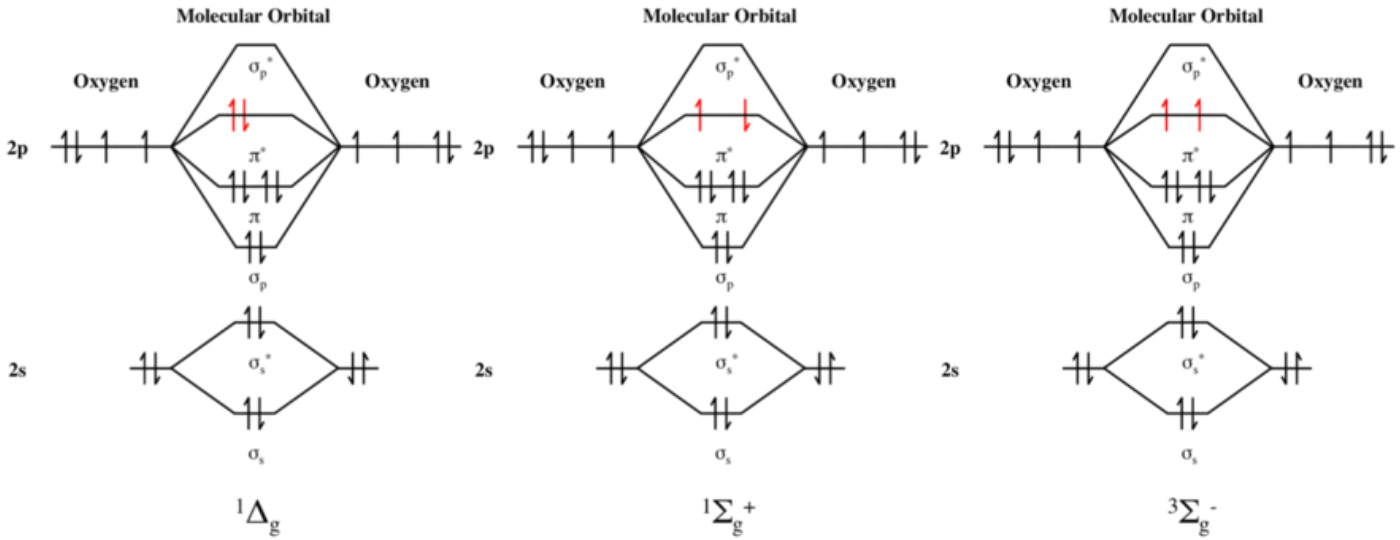
Veza u molekuli O_2



red veze:	1	0	1	2	3	2	1
multiplicitet:	1	1	3	1	1	3	1

Singletni kisik

Red veze = 2, Multiplicitet = 1



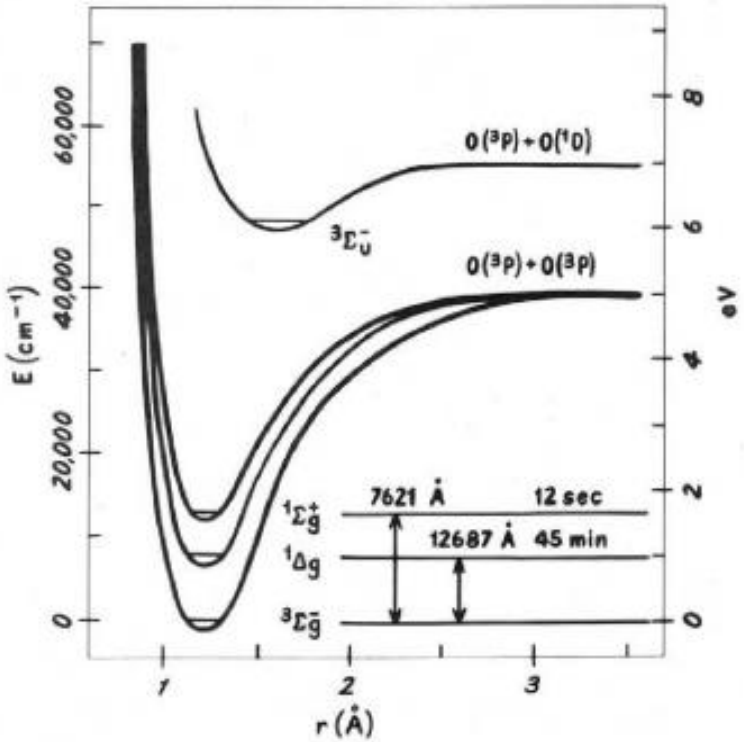


Figure 3. Potential energy diagram for some low lying states of O_2 (after Herzberg (*13*) and Khan and Kasha (*3*)).

SUMPOR

- poznat od davnina – godina otkrića nepoznata

- u 12. st. Kinezi su otkrili puščani prah (smjesa KNO_3, C, S)
- ime: praindoeuropski "*swelplos*" (lat. *sulpur,* njem. *Schwefel*, češ. *sira*, rus. *cepa*)
- Prefiks ‘tio-’ (tia-) – grčki *θεῖον*
- Dobivanje: elementarni sumpor (u blizini vulkana i termalnih izvora; sulfidne rude (galenit, sfalerit, pirit, halkopirit, arsenopirit, molibdenit...)

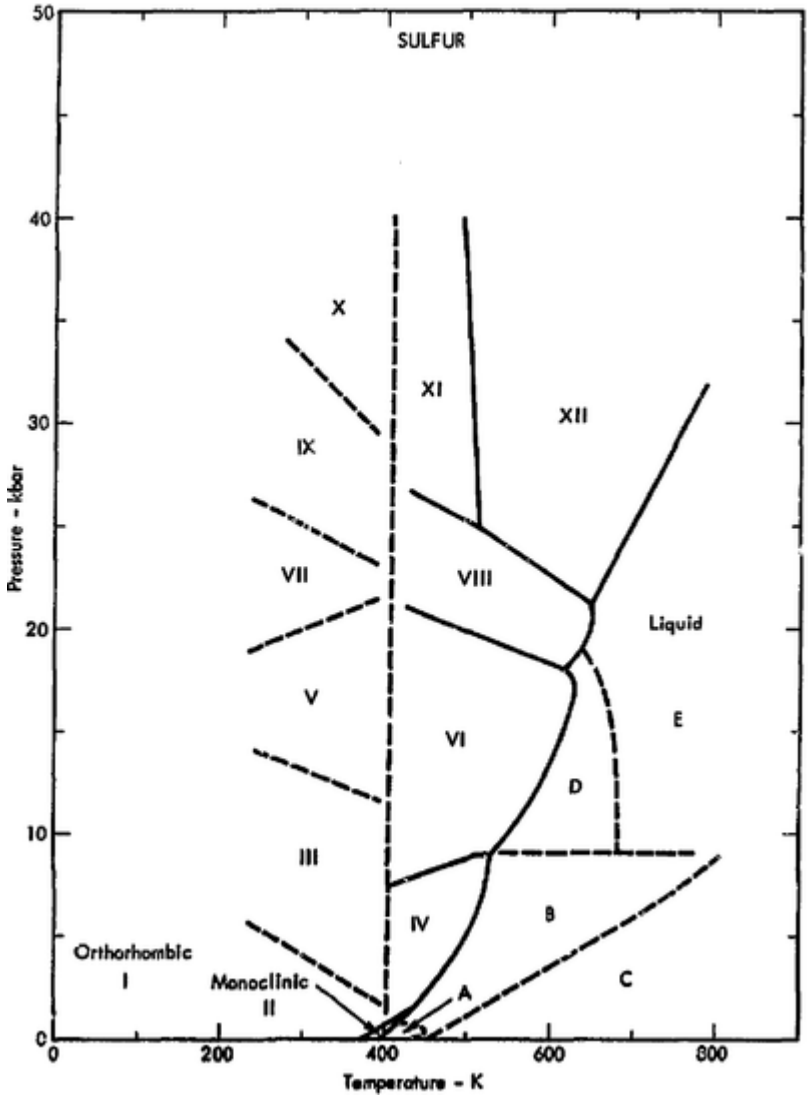
- Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku žuta krutina – *cyclo*-oktasumpor (S_8)
- E_{dis}(S-S) = 265 kJ/mol.


Nativni sumpor


Solfatara di Pozzuoli


Io(na)

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE SUMPORA



fazni diagram (1975. – uključuje forme poznate do 1970.)

S_2	disumpor
S_3	trisumpor
S_4	tetrasumpor
cyclo-S_5	*cyclo*-pentasumpor
cyclo-S_6	**ρ-sumpor**
adukt *cyclo*-S_6/*cyclo*-S_{10}	
cyclo-S_7	**α-, β-, γ-, δ- *cyclo*-heptasumpor**
cyclo-S_8	**α-sumpor**
cyclo-S_8	**β-sumpor**
cyclo-S_8	**γ-sumpor**
***cyclo*-S_n** ***n* = 9–15, 18, 20**	*cyclo*-(nona; deka; undeka; dodeka; trideka; tetradeka; pentadeka; oktadeka; eicosa)sumpor
catena-S_x	**vlaknasti (ψ-) sumpor**
catena-S_x	**laminarni sumpor**
	amorfni sumpor
	'netopljivi sumpor'
	ϕ-sumpor
	ω-sumpor
	λ-sumpor
	μ-sumpour
	π-sumpor
Visokotlačne forme	S-II, S-III, S-IV, S-V...

SELENIJ

-1817. J. Jacob Berzelius; od grč. riječi *σελήνη* → *mjesec*

- siva krutina metalnog sjaja → metaloid /crvena krutina → nemetal

TELURIJ

-1783. Franz Joseph Muller von Reichstein (u Transilvaniji); od lat. riječi *tellus* → zemlja

- siva krutina metalnog sjaja → metaloid

$$Cu_2Te + Na_2CO_3 + 2O_2 \rightarrow 2CuO + Na_2TeO_3 + CO_2$$

$$TeO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2TeO_3 + H_2O \rightarrow Te + 2NaOH + O_2$$

Nativni telurij na kristalu silvanita ($(Ag,Au)Te_2$)

POLONIJ

- 1898 g. Maria Salomea (Marie) Curie-Skłodowska → Poljska

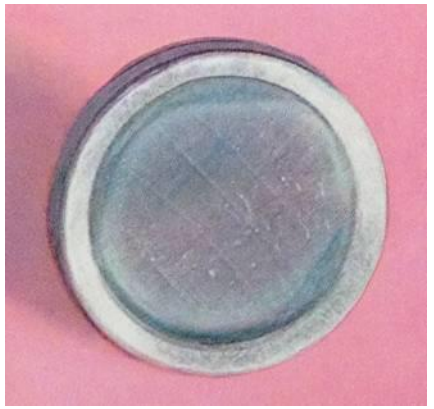
Radioaktivan ($t_{½}$(^{208}Po) = 2898 g) sivkasti (polu)metal

- kemija polonija slična kemiji telurija i bizmuta

- otapa se u razrijeđenim kiselinama, otopine polonija obojene ljubičasto (ioni Po^{2+}) → žuto obojene (ioni Po^{4+} → oksidacija ioniziranim otapalom – α-čestice)

Spojevi polonija: najstabilniji polonidi Ca, Ba, Hg, Pb...

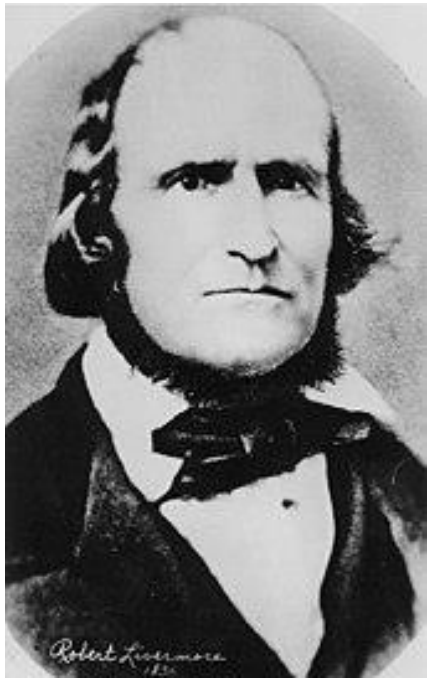
oksidi PoO_2 i PoO_3; halogenidi PoX_2, PoX_4 i PoX_6



LIVERMORIJ

2000.-2006. g u suradnji timova s Lawrence **Livermore** National Laboratory (Cf. SAD) i Объединённыего институт ядерных исследований (Dubna, R.F.)

Najstabilniji izotop ^{293}Lv ($t_{½}$ = 80 ns)



Robert (Don Roberto) Thomas Livermore (1799.–1858.)

Tipična oksidacijska stanja halokogena

	Elementi
-II	**O, S, Se, Te**, Po
+II	(O), S, Se, Te, **Po**
+IV	**S, Se, Te, Po**
+VI	**S, Se, Te**, Po

Kisik → Oksidi

Ionski ($M + O_2 \rightarrow$ pri povišenoj temperaturi):

Ako se radi o metalu M u različitim oksidacijskim stanjima:

kiseli → MO_3; amfoterni → M_2O_5, M_2O_3; bazični → MO

Kovalentni → plinovi ili hlapljive tekućine (nemetal+ kisik)

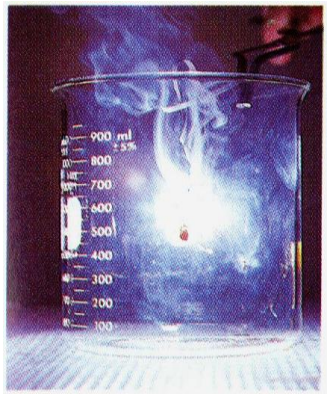
Reakcije s kisikom – Oksidi metala

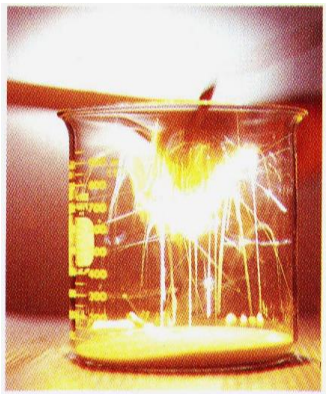
$$4Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2Li_2O(s)$$
$$2Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(s)$$

K(s), Rb(s), Cs(s) + O_2 → *superoksidi*

$$Cs(s) + O_2(g) \rightarrow CsO_2(s)$$

Ostali metali s kisikom stvaraju ‘normalne’ okside (MgO, Al_2O_3, CaO, CuO, ZnO, PbO itd.) osim Ba koji stvara peroksid (BaO_2)





Nemetalni oksidi

Nemetal + kisik

$2\ C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO(g)$

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

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

$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g)$ [na temperaturi električnog luka]

Kovalentni spoj + kisik

$H_2S(g)$, $CS_2(l)$, $C_2H_2(g)$, $C_2H_5OH(l)$

[u idealnom slučaju produkti izgaranja su nemetalni oksidi]

Prženje sulfidnih ruda

$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$

$CH_4(g) \rightarrow H_2O(g) + C(s) + CO(g) + CO_2(g)$ [zrak]

‘*Viši*’ i ‘*niži*’ oksidi

Ukoliko metal ili nemetal može činiti oksida u više oksidacijskih stanja, povećanje (parcijalnog) tlaka kisika i(li) reakcijske temperature obično vodi do oksida u višem oksidacijskom stanju (‘*višeg*’ oksida)

$FeO – Fe + O_2$ (niski tlak kisika, $t < 600$ °C)

$Fe_3O_4 – Fe$ + zrak, $t = 500$ °C [$FeO \cdot Fe_2O_3$; $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$]

$Fe_2O_3 – Fe$ + zrak, $t > 500$ °C

$$Hg(l) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ HgO(s)$$

‘Niži’ oksidi + kisik – ‘viši’ oksidi

$2\ Cu_2O(s) + O_2(g) \rightarrow 4\ CuO(s)$

$2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$

$P_4O_6 \rightarrow P_4O_{10}$

$SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow$

Ionski oksidi → bazične vodene otopine (disocijacija i hidroliza oksidnog iona)

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow \{2Na^+(aq) + O^{2-}(aq) + H_2O(l)\} \rightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq)$$

[ukoliko se pažljivo izlažu vodi(l ili g), ponekad se mogu dobiti i hidroksidi(s)]

- U pravilu vrijedi za okside 1. i 2. skupine – ostali oksidi (i hidroksidi) netopljivi u vodi

Kovalentni oksidi → anhidridi kiselina (nukleofilna adicija vode na centralni atom)

$$SeO_3 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4$$

$$TeO_3 + H_2O \rightarrow H_2TeO_4$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$$

$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2\ HOCl$$

$$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\ HClO_4$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Kiseline nekih nemetalnih oksida (NO, CO i sl.) ne postoje.

Amfoterni oksidi – Al_2O_3, BeO

$$Al_2O_3(s) + 6\ H^+(aq) \rightarrow 2\ Al^{3+}(aq) + 3\ H_2O$$

$$Al_2O_3(s) + 2\ OH^-(aq) + 3\ H_2O \rightarrow 2\ \mathbf{[Al(OH)_4]^-}(aq)$$

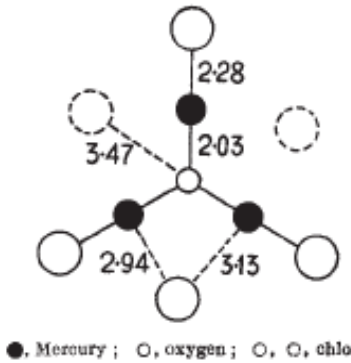
[tetrahidroksidoaluminat (...aluminatni ion)]

$$ZnO(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2O$$

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

[tetrahidroksidocinkat (...cinkatni ion)]

Kisik kao centalni atom – komplesni i bazični oksidi



●, Mercury ; O, oxygen ; ○, O, chlorine

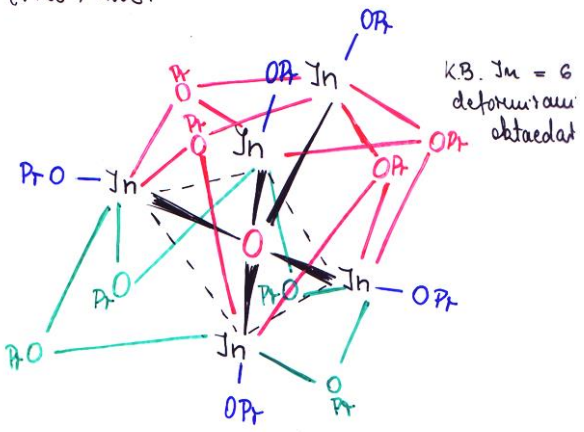
D. Grdenić, S. Ščavničar, *Nature* (1953) **172**, 584–585

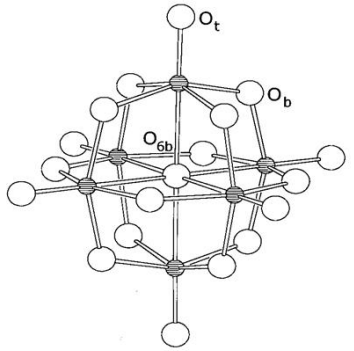
$Be_4O(OCOCH_3)_6$

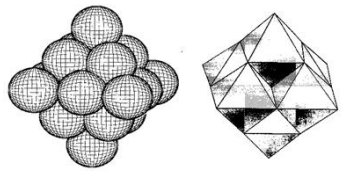
A. Tulinsky, C. R. Worthington, E. Pignataro, Acta Crystallogr., 12 (1959) 623.

$[In(OR^i)_5(\mu_2\text{-}OR^i)_4(\mu_3\text{-}OR^i)_4\mu_4\text{-}O]$

D. C. Bradley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) 1258.







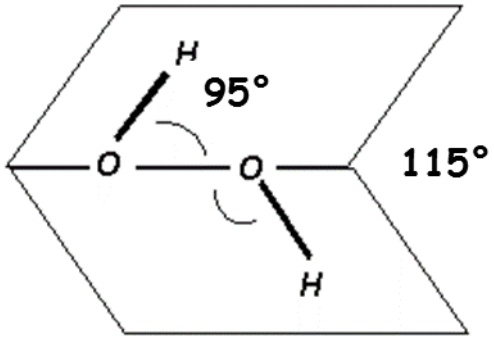
Kisik → Peroksidi, superoksidi i ozonidi

vrsta	ime	*d*(O–O)/Å	Red veze O–O
O_2^+	dioksigenilni kation	1,12	2,5
O_2	dikisik	1,21	2
O_2^-	superoksid (dioksid(-1), dioksidan-2-idil)	1,28	1,5
O_2^{2-}	peroksid	1,49	1

Vodikov peroksid

Bezbojna tekućina [t_v = 150,2 °C; t_t = –0,41 °C], jak oksidans i reducens, disproporcionira u prisutstvu kiselina, baza, iona prijelaznih metala, netopljivih oksida...)

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g),\ \Delta_r H = -84{,}8\ \text{kJ/mol};\ \Delta_r S = 70{,}5\ \text{J/(mol·K)}:$$



pK_a = 11,75; hidrogenperoksidi i peroksidi jake baze u vodenoj otopini [$NaHO_2$, Na_2O_2]

Dobivanje:

1.

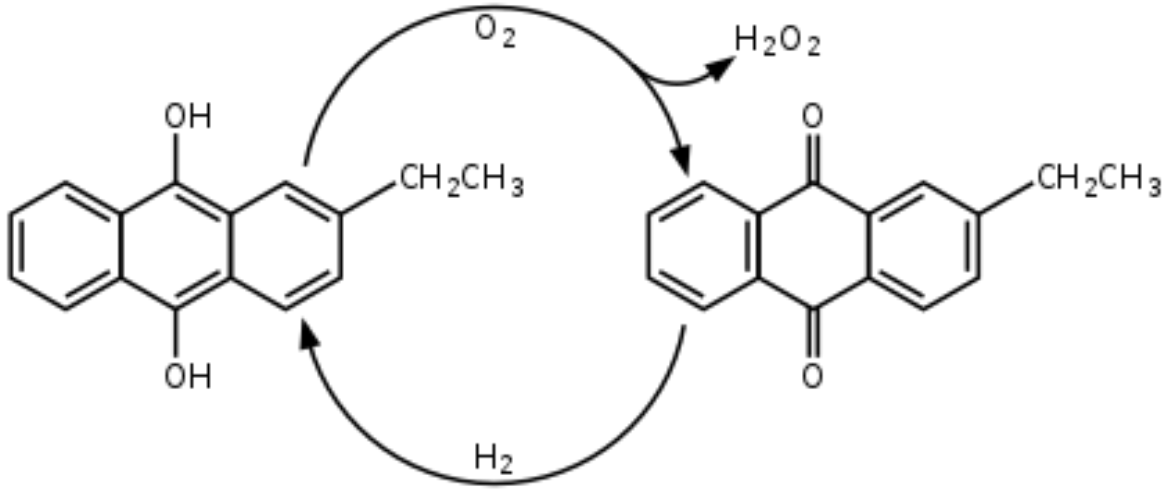
$$BaO_2(s) + 2\ H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow H_2O_2(aq) + BaSO_4(s)$$

2.

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\ H_2O \rightarrow H_2O_2(aq) + 2\ HSO_4^-(aq)$$

peroksidisulfat, $S_2O_8^{2-}$ $[O_3SOOSO_3]^{2-}$, pripravljen elektrokemijski

3. Antrakinonski postupak (BASF, 1936.)



superoksidi

Alkalijski superoksidi – stabilne žuto-narančaste krutine, raspadaju se na vlažnom

Lužnate otopine:

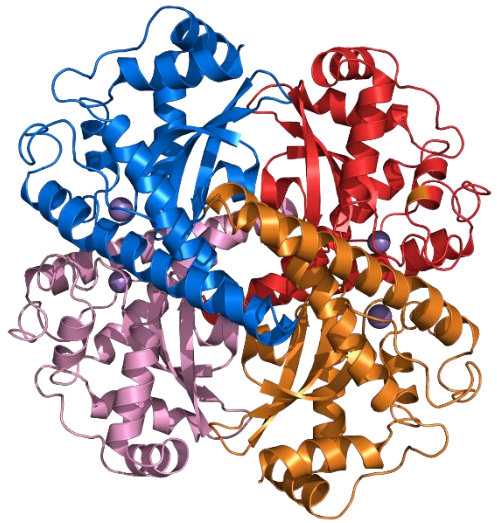
$$O^-_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2 + OH^-$$

(pK_a hidroperoksidilnog radikala (HO_2) iznosi oko 4.8)

koje se brzo raspadaju

$$4O^-_2 + 2H_2O \rightarrow 3O_2 + 4OH^-$$

Nusprodukt aerobnog metabolizma – uklanjanje (SOD + katalaza)

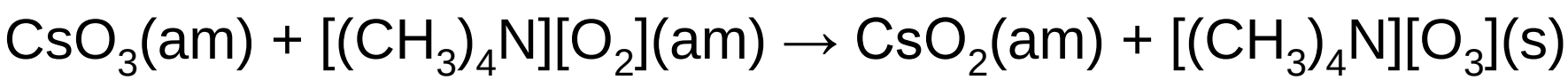


SuperOksid-Dismutaza

ozonidi

Nastaju izgaranjem K, Rb i Cs u ozonu i reakcijom metalnih hidroksida s ozonom
relativno stabilne (u inertnoj atmosferi i pri niskim temperaturama) tamnocrvene krutine sklone detonaciji

Tetrametilamonijev ozonid stabilan do ca 75 °C



Polisulfidi i Zintlovi kationi

Katenacija: H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4.....H_2S_8

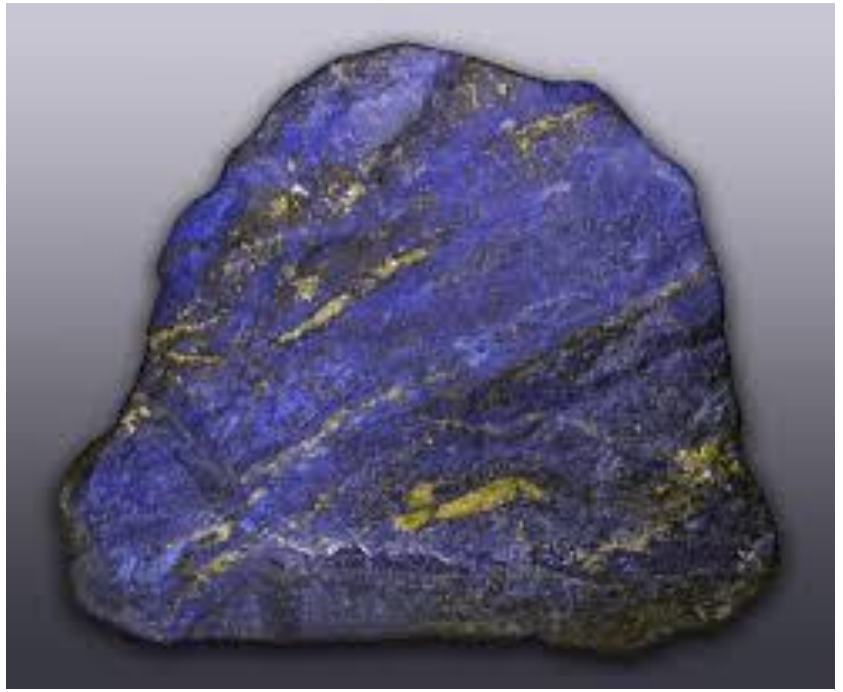
H_2S_x → SULFANI

Kationi halkogenih elemenata: S_8^{2+}, Se_8^{2+}, Te_6^{4+}

$$S_8 + 3\ AsF_5 \rightarrow S_8^{2+}(AsF_6^-)_2 + AsF_3$$

$$S_8 + H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow S_4^{2+}\ \text{ion}$$

Poznat i S_{16}^{2+}



Plava boja lazurita, hauita i (vjerojatno) celestina: S_3^-

Spojevi halkogenâ s vodikom → H_2X

	Vrelište	< (H-X-H)	pK_a
H_2O	100 °C	104,9°	14
H_2S	–60 °C	92°	6,9
H_2Se	–42 °C	91°	3,89
H_2Te	–2,3 °C	89,3°	2,6

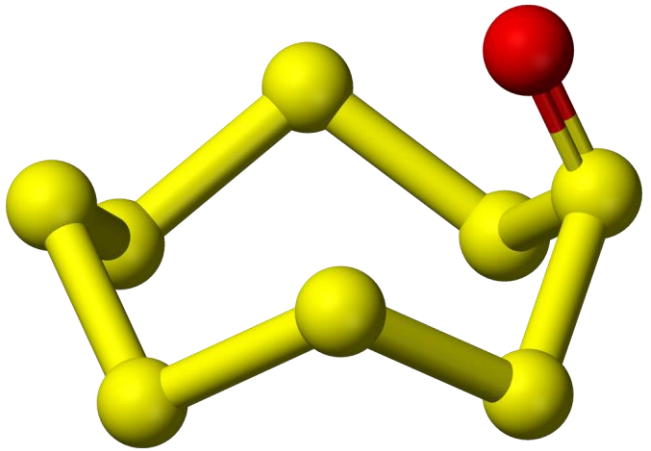
Oksidi halkogenih elemenata

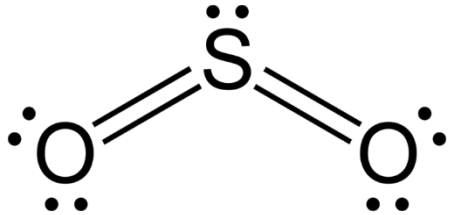
Oksidacijski broj	Formula	Svojstva
0/+II	S_2O	plin
+II	(SO, S_2O_2) PoO	plin, nestabilan crna krutina
+IV	SO_2 SeO_2 TeO_2 PoO_2	plin bezbojna krutina bezbojna/žuta krutina žuta/crvena krutina
+VI	SO_3 SeO_3 TeO_3 (PoO_3)	bezbojna tekućina bezbojna krutina siva/crvena krutina u tragovima

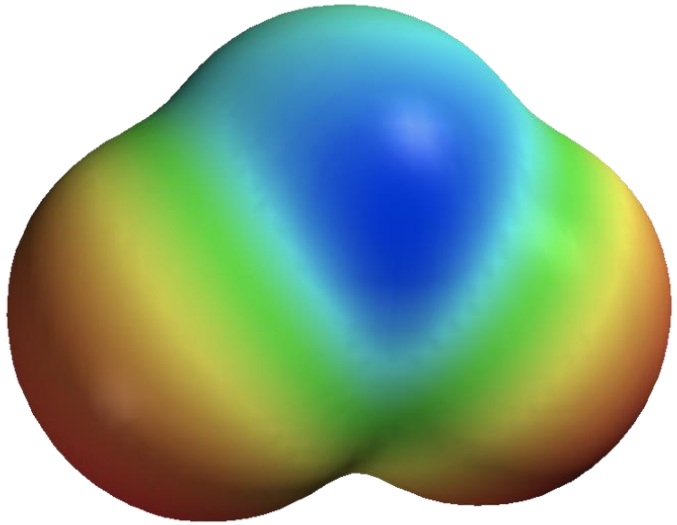
+ Ciklički oksidi sumpora

S_nO (n = 5–10)

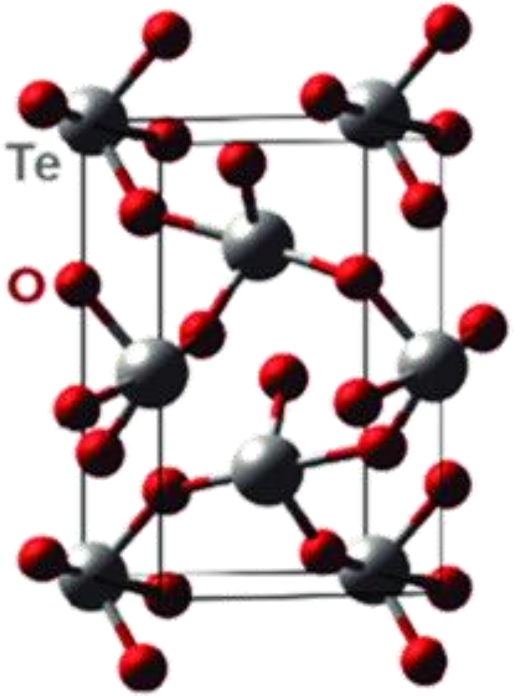
S_nO_2 (n = 7)

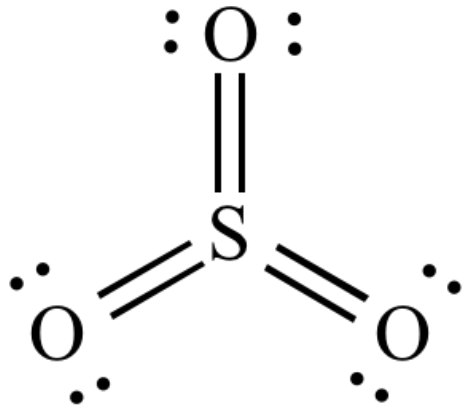


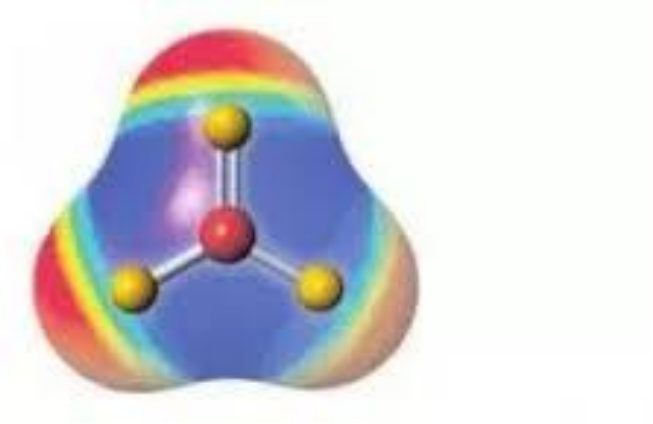




SO_2 → Lewisova kiselina, Lewisova baza, oksidans, **reducens**



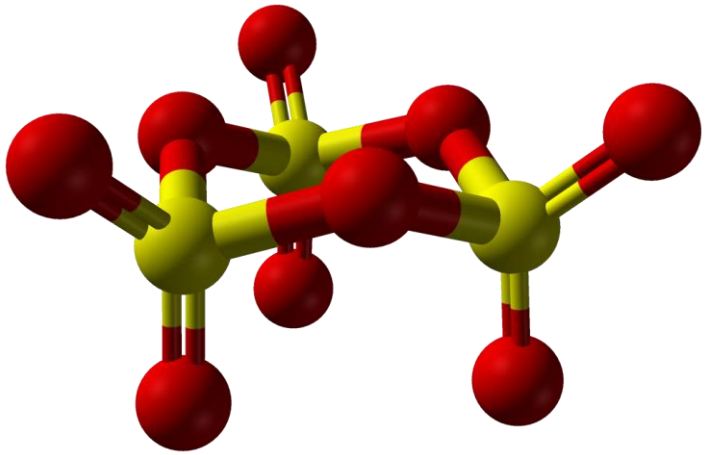




SO_3 → jako jaka Lewisova kiselina – *'π-šupljina'* na atomu sumpora

Nevažni podatak 2:

U nedostatku drugih Lewisovih baza, molekula atom sumpora u molekuli SO_3 će vezati atome kisika susjednih molekula. Tako u tekućini (i u plinu) monomerne molekule SO_3 postoje u ravnoteži s cikličkim trimerom (S_3O_6), dok će u čvrstom stanju biti u obliku trimera, ili u obliku polimera ovisno o temperaturi pri kojoj se skrutnuo – iznad 27 °C nastaje polimerni α-SO_3, ispod 17 °C γ-SO_3, koji se sastoji od trimernih molekula. Između te dvije temperature nastaju oba oblika kao i, također polimerni, β-SO_3.



Nastajanje pojedinih oblika međutim ne ovisi samo o temperaturi nego i o prisutstvu vlage – u potpuno bezvodnim uvjetima nastaje isključivo γ-SO_3.

Razlog tome jest da polimerni oblici sadrže terminalne hidroksidne skupine (HO-SO_2-$(SO_2)_n$-SO_2-OH), tako da ih se zapravo može smatrati i kondenzacijskim polimerom sumporne kiseline.

Oksokiseline sumpora

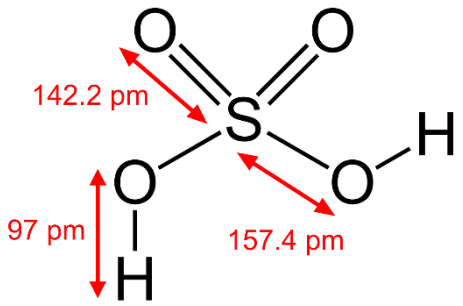
oksokiselina → spoj koji sadržava kisik i barem jedan drugi element te barem jedan atom vodika vezan na atom kisika, a gubitkom pozitivnog vodikovog iona (hidrona) daje konjugiranu joj bazu

Kod pisanja formula prvo se navode atomo vodika *odgovorni* za kiselinsko svojstvo (tj. oni koji disociraju), potom središnji atom a na kraju atomi (ili skupine) koji ga okružuju i to tako da se prvo navode ionski a potom neutralni ligandi (unutar svakog razreda navode se abecednim redom) [npr. H_2AsHO_3], **ILI** se svi ligandi (neovisno o tome sadrže li kisele atome vodika) navode iza centralnog atoma (po goreopisanom redoslijedu) [npr. $AsHO(OH)_2$]

iznimno, redoslijed se može promineniti kada se rabe linijske (retčane) formule radi dodatne obavjesti o strukturi [npr. $C_6H_5AsHO(OH)_2$]

Imena kiselina spadaju u skupine **tradicijskih** i sustavnih – od sustavnih imena **preferirana su ona po pravilima koordinacijske (adicijske) nomenklature**.

H_2SO_4 – sumporna kiselina



'*Vitriolno ulje*' (u srednjem vijeku pripravljena prženjem zelenog *vitriola* = galice) – uljasta, viskozna, bezbojna tekućina, ρ = 1,83 g/cm^3, t_t = 10,3 °C, t_v = 337 °C (uz raspad).
Koncentrirana kiselina jako dehidratacijsko sredstvo

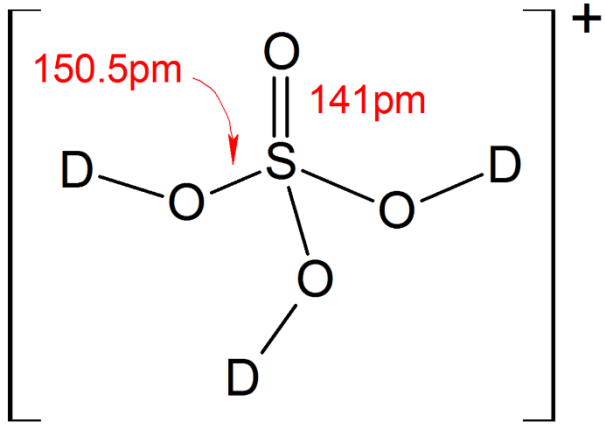
Jedna od najmasovnije proizvođenih kemikalija (oko 200 milijuna tona godišnje), najviše za proizvodnju fosforne kiseline (umjetna gnojiva)

U vodenoj otopini potpuno disocirana u prvom stupnju, drugi stupanj djelomično

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \quad K_{a1} = 2{,}4 \cdot 10^6 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$
$$HSO^-_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad K_{a2} = 1{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Čista sumporna kiselina puno bolji vodič od destilirane vode – autoprotoliza:

$$2\ H_2SO_4(l) \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad K \text{ (pri 25°C)} = \mathbf{2{,}7 \cdot 10^{-4}} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$



Dobivanje:

1. Kontaktni postupak

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) : \Delta H = -197\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Reakcija katalizirana vanadijevim(V) oksidom pri oko 450 °C i 1-2 atm

$$2SO_2 + 4V^{(5+)} + 2O^{2-} \rightarrow 2SO_3 + 4V^{(4+)}$$
$$4V^{(4+)} + O_2 \rightarrow 4V^{(5+)} + 2O^{2-}$$

Dobiveni sumporov trioksid otapa se u koncentriranoj sumpornoj kiselini:

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

I 'razrijedi' vodom

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

2. *Mokri* postupci

Sumporov trioksid reagura s vodom u plinovitoj fazi

$$H_2O(g) + SO_3(g) \rightarrow H_2SO_4(g)$$

i kiselina se ukaplji

3. Postupak olovnih komora (1746.-iza 1946.)

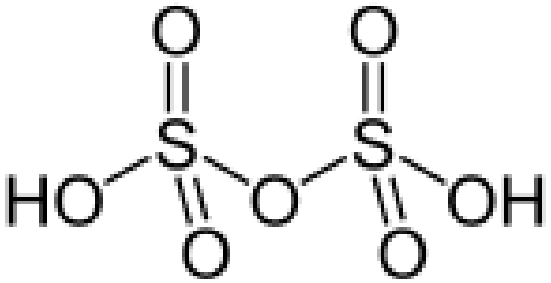
Sumporov dioksid oksidira se smjesom dušične i dušikaste kiseline (dobivene iz dušikova(IV) oksida i vode), ukonačnicise regenerira dušikov(IV) oksid.

$$2\ NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$
$$SO_2\ (aq) + HNO_3 \rightarrow NOHSO_4$$
$$NOHSO_4 + HNO_2 \rightarrow H_2SO_4 + NO_2 + NO$$
$$SO_2\ (aq) + 2\ HNO_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2\ NO$$
.
$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

Ukupna reakcija:

$$2\ SO_2 + 2\ H_2O + O_2 \rightarrow 2\ H_2SO_4$$

$H_2S_2O_7$ → disumporna (pirosumporna) kiselina
Međuprodukt proizvodnje sumporne kiseline (SO_3 + H_2SO_4)



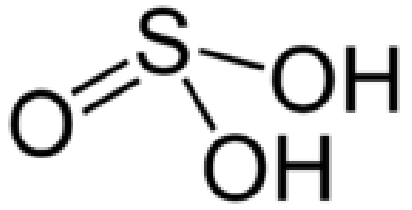
Bezbojna krutina (tali se pri 36 °C), ekstremno higroskopna

Jaka kiselina (disulfati i hidrogendisulfati)
Dobivanje pirosulfatnih soli – žarenjem hidrogensulfata (kondenzacija hidrogensulfata uz eliminaciju vode); daljnim grijanjem daju sulfate otpuštajući SO_3.

Smjesa sumporne i pirosumporne kiseline – *oleum* (sastav smjese izražava se ili masenim udjelom 'SO_3' ili 'H_2SO_4' (npr, '$w(H_2SO_4)$ = 102%')

H_2SO_3 → sumporasta kiselina (nepotvrđena u otopini, ali dokazana u plinovitom stanju)

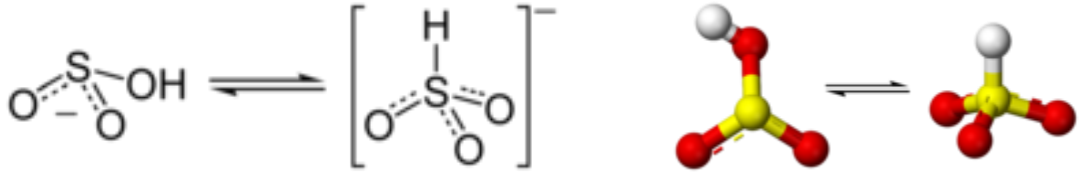
Otopina sumprovog(IV) oksida u vodi:



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad K_{a(25\,°C)} = 1{,}54 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}^2\ \text{dm}^{-6}$$

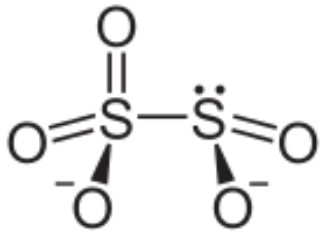
Soli: sulfiti, hidrogensulfiti (bisulfiti) i metabisulfiti

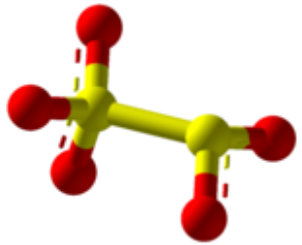
hidrogensulfit prisutan kao tautomerna smjesa dva oblika (dominantan hidroksidodioksidosulfat(1–))



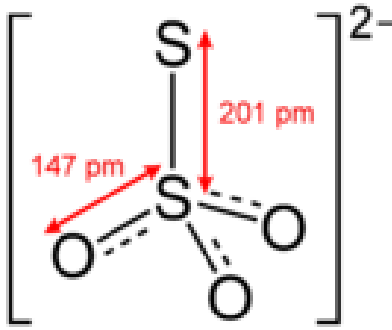
uparavanjem otopina hidrogensulfita kristaliziraju metabisulfiti (pentaoksidodisulfat(*S*—*S*)(2–)) koji često lako na vlažnom zraku ili u vodenoj otopini otpuštaju sumporov(IV) oksid – vinobran, E223

$$2HSO_3^- \rightleftharpoons H_2O + S_2O_5^{2-}$$



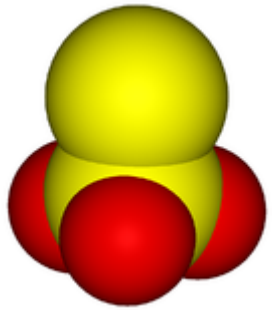


$H_2S_2O_3$ → tiosumporna kiselina (nepostojana u vodenoj otopini; – raspadom nastaje S, SO_2, H_2S, sulfani,sumporna kiselina...); soli – tiosulfati
umjereno jak reducens



$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}(aq) \qquad E^\circ = 0{,}08\ V$$

Titrans u jodometriji



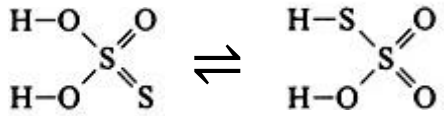
Priprava (čiste) kiseline u moguća u nevodenom mediju:

$$H_2S + SO_3 + n Et_2O \rightarrow H_2S_2O_3 \cdot n Et_2O \text{ (u dietil-eteru pri } -78\ ^\circ C)$$
$$Na_2S_2O_3 + 2\ HCl + 2Et_2O \rightarrow 2\ NaCl + H_2S_2O_3 \cdot 2Et_2O \ (\textit{idem})$$

ali se raspada se već ispod −5 °C)

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2S + SO_3$$

Dva moguća tautomerna oblika:

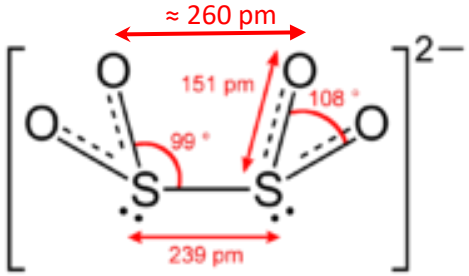


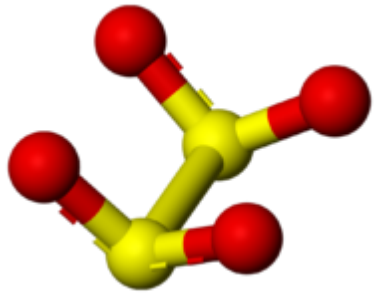
Kvantnokemijski proračuni ukazuju na to da je stabilniji desni oblik (*S*-kiselina)

$H_2S_2O_4$ → ditionasta kiselina (poznate samo soli – ditioniti)

$$2\ SO_3^{2-} + Zn \rightarrow S_2O_4^{2-} + Zn^{2+} + H_2O$$

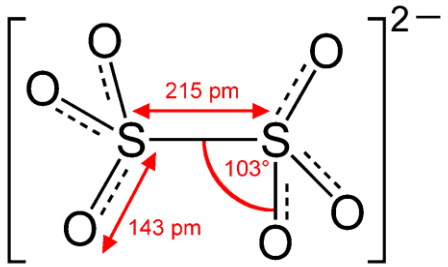
Ravnine skupina SO_2 približno paralelne i pod kutem oko 100° prema, neobično dugačkoj, vezi S-S – '*palačinkasta* veza' (pancake bond): $S_2O_4^{2-}$ = dimer dvaju radika-aniona $SO_2^{\cdot-}$; jedan elektronski par delokaliziran preko dvije planarne 'molekule' (6-centrična dvoelektronska veza)

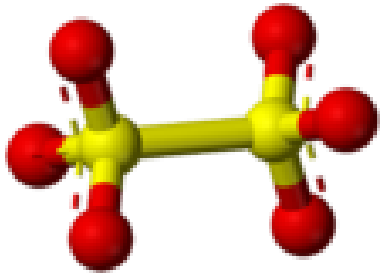




$H_2S_2O_6$ → ditionska kiselina (poznate samo soli – ditionati = metabisulfati)

$$MnO_2 + 2SO_3^{2-} + 4H^+ \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2H_2O + Mn^{2+}$$

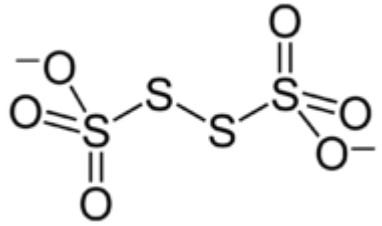


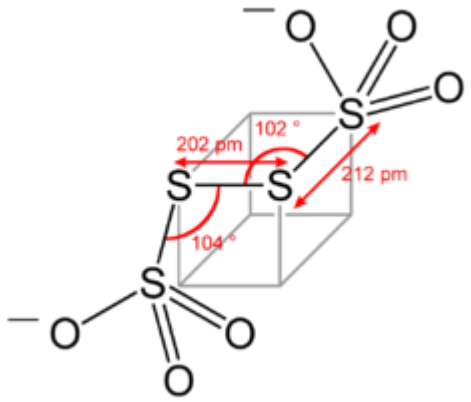


$H_2S_nO_6$ → (*n*+2)-tionske kiseline (i (*n*+2)-tionati); *n* = 0–6, 8, 10, 12

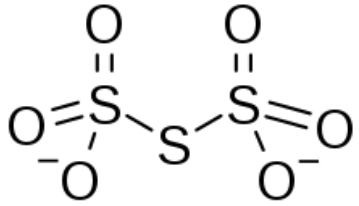
Tetrationat – produkt oksidativne dimerizacije tiosulfata

$$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$$

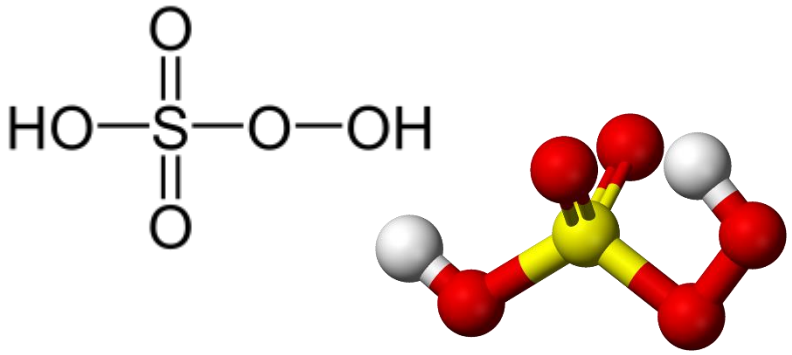


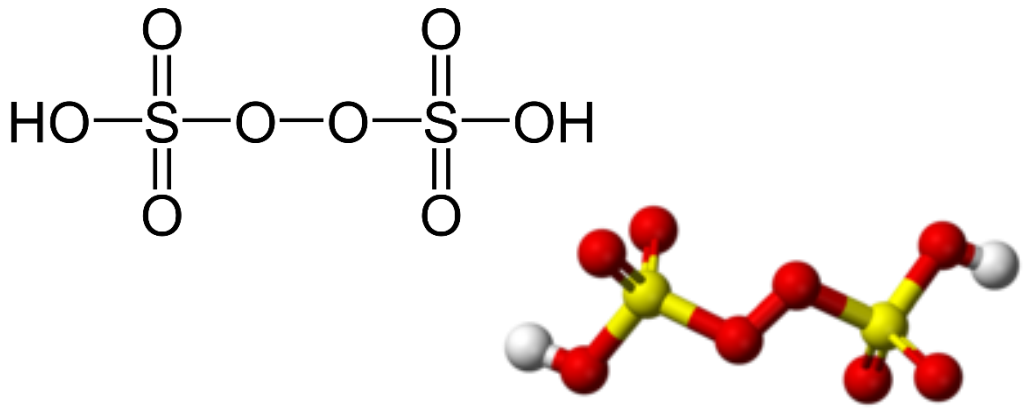


Tritionat – međuprodukt staničnog disanja nekih bekterija



H_2SO_5 i $H_2S_2O_8$ – peroksisumporna i peroksidisumporna





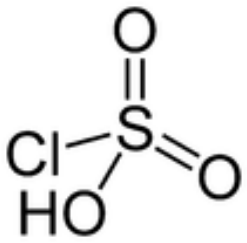
$HSO_5^- + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O \quad E° = 1{,}81\ V$

Godišnja proizvodnja peroksodisulfata oko 500 kt – proizvodnja polimerâ (inicijacija reakcije), pročišćavanje vode, jetkanje...

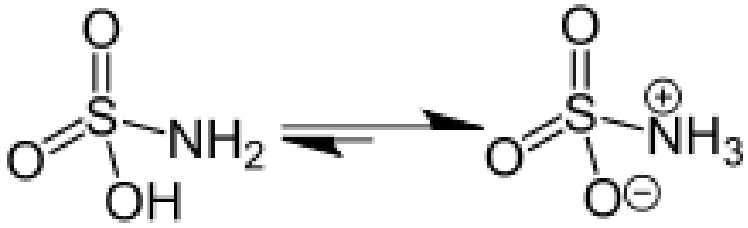
$H_2S_2O_8 \rightarrow 2e^- + 2HSO_4^- \ (E_0 = +2.1V)$

$[O_3SO–OSO_3]^{2-} \rightleftharpoons 2\ [SO_4]^{\bullet -}$

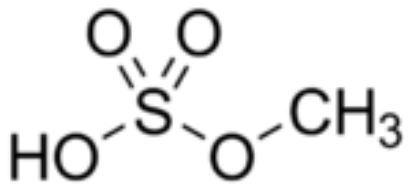
Ostali derivati sumporne kiseline



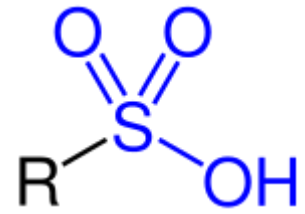
Klorsulfonska/klorosumporna kiselina



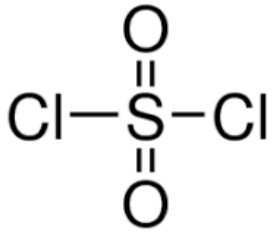
Sulfamska kiselina



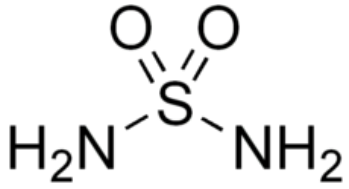
Metil-sulfat
(metil-bisulfat,
metil-hidrogensulfat)



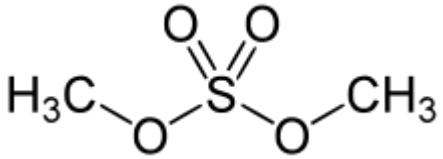
Sulfonske kiseline



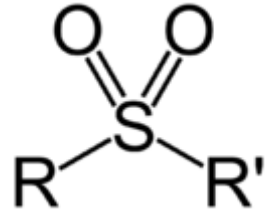
Sulfuril-klorid



Sulfamid



Dimetil-sulfat



Sulfoni

Kiselinski halogenidi

Amidi

Esteri

Sulfoni
(usp. ‘ketoni’)

Oksokiseline selenija i telurija

$H_2SeO_3 \rightarrow SeO_2 + H_2O$ selenasta

$3\ H_2SeO_3 + ClO_3^- \rightarrow 3\ HSeO_4^- + Cl^- + 3\ H^+$ selenska

$H_2TeO_3 \rightarrow$ soli

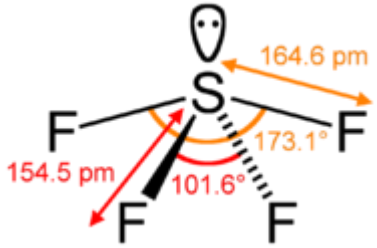
$TeO_3 + H_2O \rightarrow H_6TeO_6$

$3\ TeO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 5\ H_2O + 8H^+ \rightarrow 3\ H_6TeO_6 + 2\ Cr^{3+}$

Halogenidi halkogenih elemenata

Oksidacijski broj	Formula	Svojstva
+½	Te_2X (X = Br, I)	siva krutina
+I	S_2X_2 (X =F, Cl) S_2Br_2	plin, reaktivan tekućina, reaktivna
+II	SCl_2	plin, reaktivan
+IV	SF_4 SeF_4 SeX_4 (X = Cl, Br)* TeX_4 (X = Cl, Br, I)*	plin tekućina krutine (žut, crven) krutine (žut, narančast, crn)
+V	S_2F_{10}	reaktivan
+VI	SF_6, SeF_6 TeF_6	bezbojni plinovi tekućina

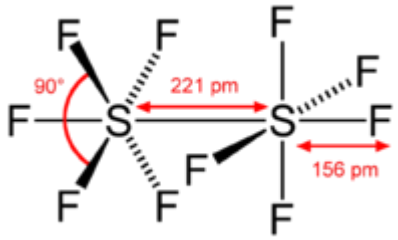
* Tetrameri u (s), ionski parovi u (l), monomeri u (g)



$SF_4 + 2\ H_2O \rightarrow SO_2 + 4\ HF$

momentalno hidrolizira; fluorirajući reagens

$SFCl_5 + H_2 \rightarrow S_2F_{10} + 2\ HCl$ (ekstremno otrovan)



$S_2F_{10} \rightarrow 2\ SF_5\cdot$ (pri povišenoj temperaturi)

SF_6 -inertan

Oksohalogenidi sumpora

Tionilov fluorid, klorid i bromid: SOF_2, $SOCl_2$, $SOBr_2$

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

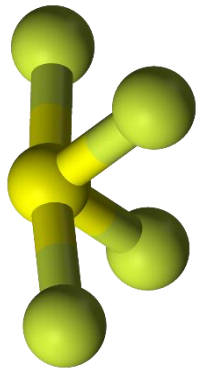
$$SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2\ HCl$$

$SOCl_2$ klorirajući reagens i dehidratacijsko sredstvo

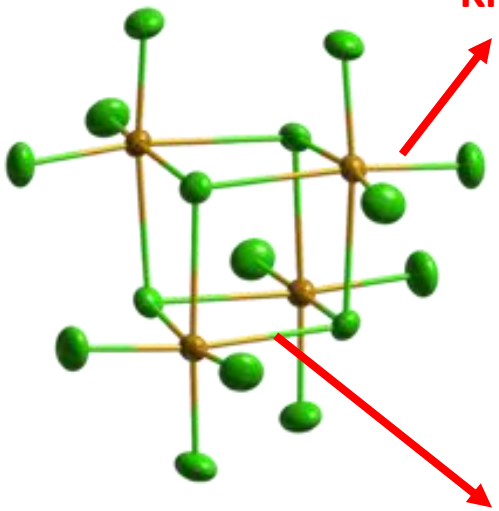
$$Fe(OH)_3 + 3\ SOCl_2 \rightarrow FeCl_3 + 3\ SO_2 + 3\ HCl$$

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + 6\ SOCl_2 \rightarrow CrCl_3 + 6\ SO_2 + 12\ HCl$$

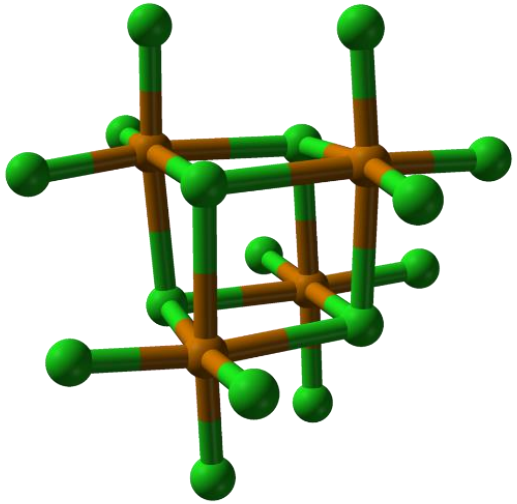
Polimerizacija halkogenih tetrahalogenida



SCl_4



$(SeCl_4)_4$
{ili $(SeCl_3)_4Cl_4$}



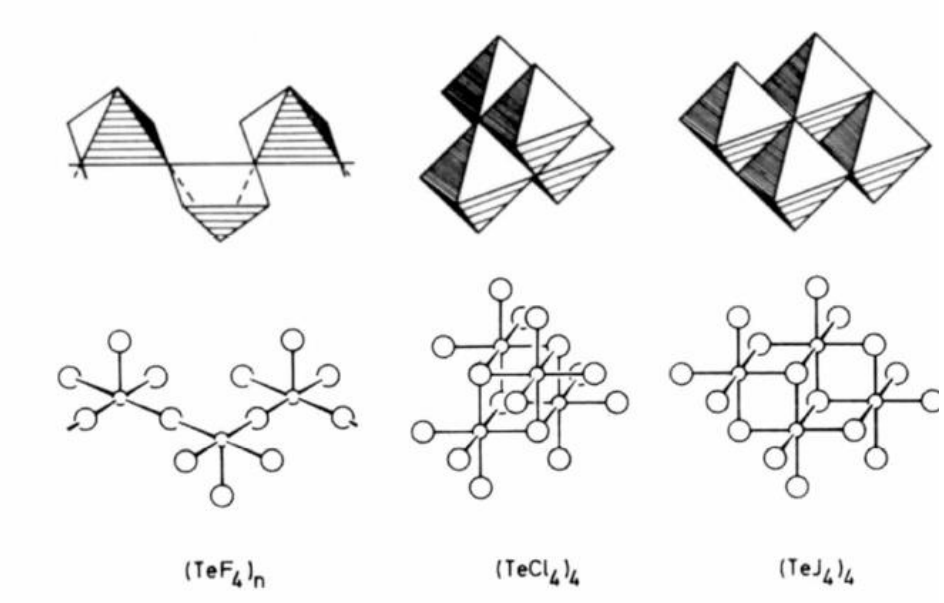
$(TeCl_4)_4(s)$

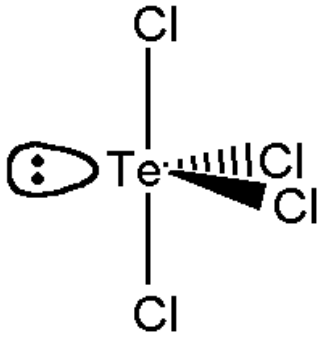
Porast radijusa halkogenog atoma → porast koordinacijskog broja

Porast polarizabilnosti halkogenog atoma → porast pozitivnog naboja u nastavku veze halogen-halkogen (σ-šupljina)

Polimerizacija: tetrahalogenidi telurija → tetrameri

$(TeCl_4)_4$ = $(TeBr_4)_4$ i $(TeI_4)_4$ → strukturno različiti

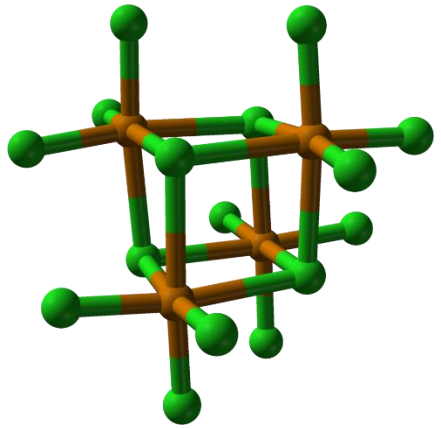




$TeCl_4(g)$

$(TeCl_3^+)_2Te_2Cl_{10}^{2-}$

$TeCl_4(l)$



$(TeCl_4)_4(s)$

Kompleksni ioni:

$TeCl_4 + 2HCl \rightarrow [TeCl_6]^{2-} + 2H^+$