

# Anorganická chemie

3. část

# Oxosloučeniny halogenů

## Acidobazické chování oxokyselin

Čím slabší je O-H bond tím silnější je kyselina. O-H bond je oslabována v důsledku rostoucí elektronegativity centrálního atomu.

Zvýšení počtu atomu kyslíku zvyšuje oxidační číslo centrálního atomu. Vyšší oxidační číslo na centrálním atomu reprezentuje pozitivní náboj na atomu.

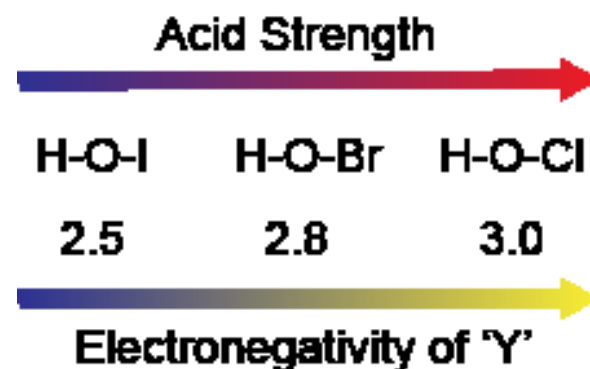
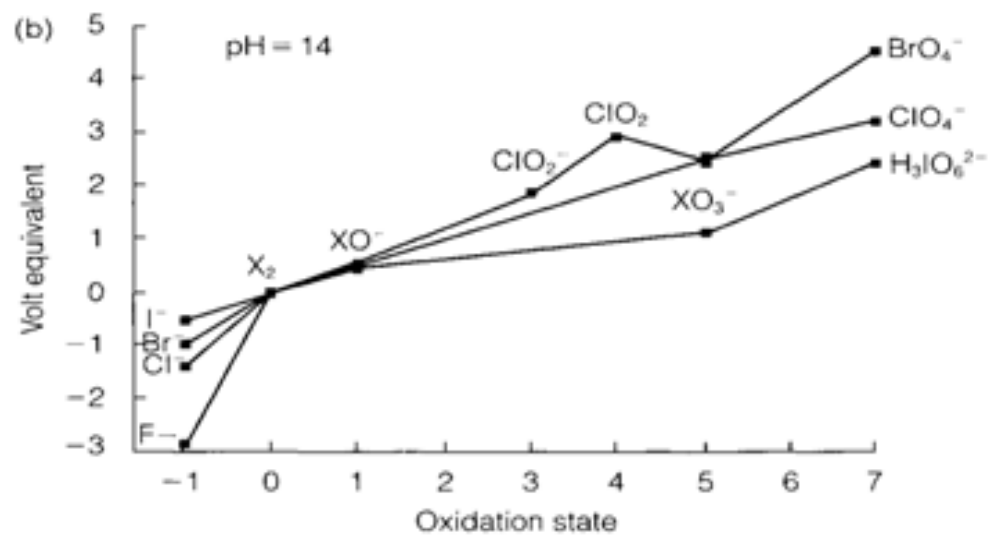
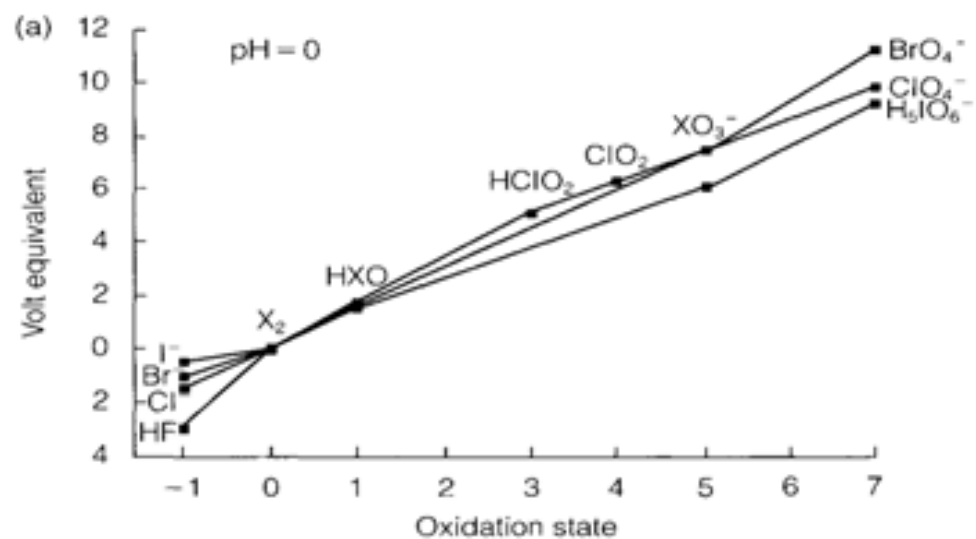


TABLE 22.4 The Oxyacids of the Halogens

Oxidation State of Halogen	Formula of Acid			Acid Name
	Cl	Br	I	
+1	HClO	HBrO	HIO	Hypohalous acid
+3	HClO <sub>2</sub>	—	—	Halous acid
+5	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>	Halic acid
+7	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	Perhalic acid

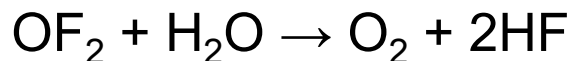
TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants ( $K_a$ ) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

Acid	EN of Y	$K_a$
HClO	3.0	$3.0 \times 10^{-8}$
HBrO	2.8	$2.5 \times 10^{-9}$
HIO	2.5	$2.3 \times 10^{-11}$



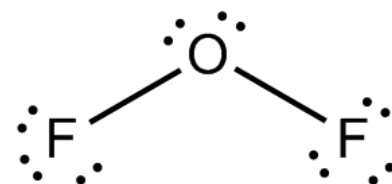
# Oxosloučeniny fluoru

**OF<sub>2</sub>**, difluorid kyslíku je bezbarvý plyn, v kapalně formě se jedná o tmavě žlutou kapalinu. S vodou téměř nereaguje, ale reakce s vodní párou probíhá explozivně za vývoje značného množství tepla:

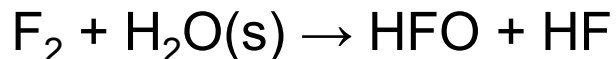


*Příprava:*

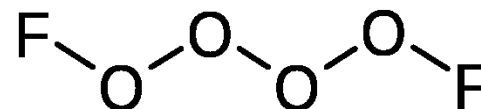
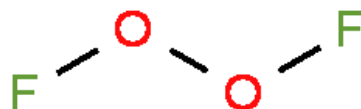
- 1) tavnou elektrolýzou hydrofluoridu draselného KHF<sub>2</sub>
- 2) reakcí fluoru se zředěným roztokem hydroxidu sodného:



**HFO** - jediná známá kyslíkatá kyselina fluoru. Připravuje se reakcí fluoru s ledem:

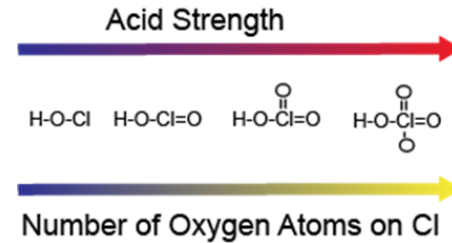
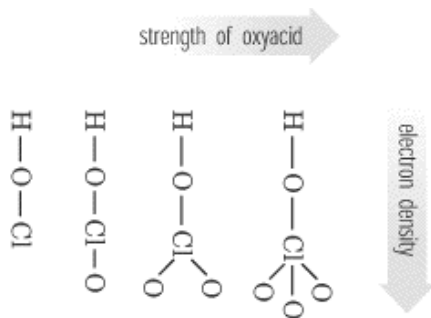


Další fluoridy kyslíku: O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>F

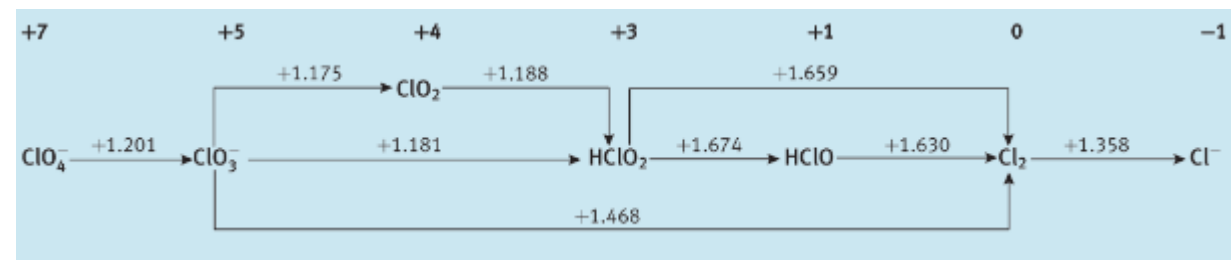
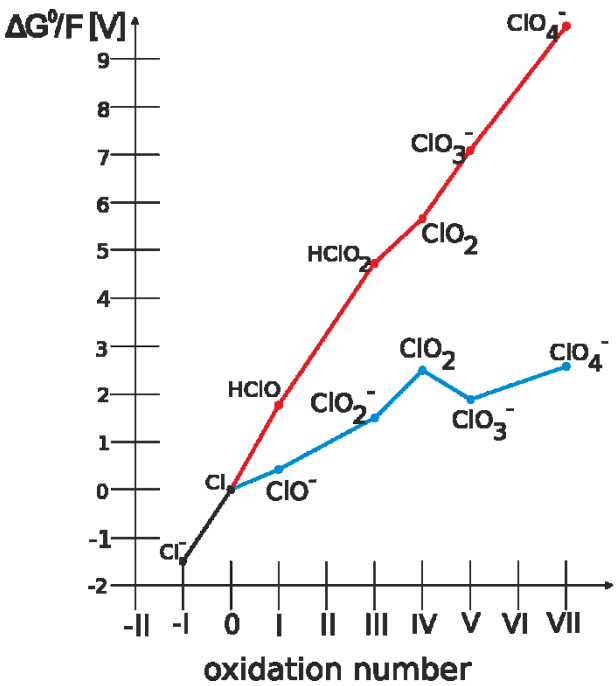


# Oxosloučeniny chloru

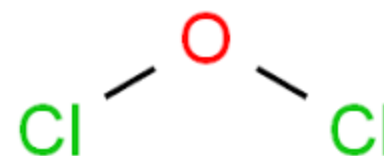
$\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  - vysoce reaktivní, nestálé, silné oxidační účinky.



Acid	Formula	Chlorine oxidation state	pK <sub>a</sub>
<u>Hypochlorous acid</u>	HClO	+1	+7.5
<u>Chlorous acid</u>	HClO <sub>2</sub>	+3	+2.0
<u>Chloric acid</u>	HClO <sub>3</sub>	+5	-1.0
<u>Perchloric acid</u>	HClO <sub>4</sub>	+7	-10

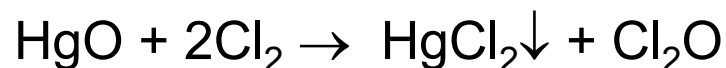


**Cl<sub>2</sub>O** - zelenožlutý plyn, lomená molekula, anhydrid k

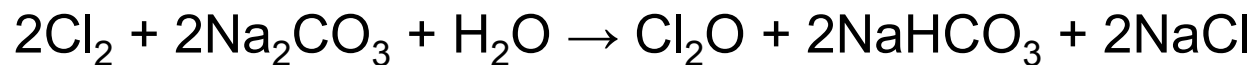


*Příprava:*

1) disproportionace suchého chloru vlivem HgO



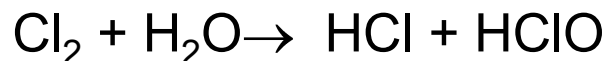
2) reakce chloru s uhličitanem sodným:



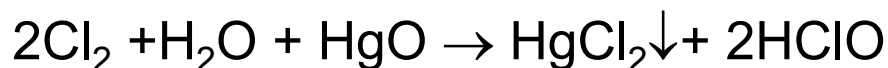
**HClO** - nestálá látka, silné ox.účinky, slabá kyselina, existuje pouze ve vodných roztocích

*Příprava:*

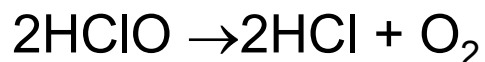
disproporcionace chloru v H<sub>2</sub>O



rovnováhu lze posunout vpravo odstraňováním Cl<sup>-</sup> pomocí HgO:



zahříváním HClO rozklad:



**M<sup>+</sup>ClO** (chlornany)

nestálé, silné ox.účinky, zahříváním disproportionují na Cl<sup>-</sup> a ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
technicky významné je **chlorové vápno** (smíšený chlorid a chlornan vápenatý)

*Příprava:*

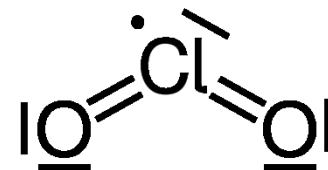


*Použití:*

bělící, dezinfekční, oxidační a chlorační činidla

**ClO<sub>2</sub>** - zelenožlutý, explozivní plyn, smíšeným anhydridem HClO<sub>2</sub> a HClO<sub>3</sub>

reakce s hydroxidy:



*Použití*

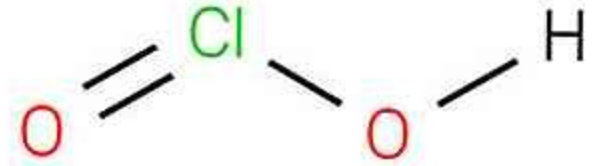
bělení buničiny, dezinfekce vody



**HClO<sub>2</sub>** - nestálá látka, stejně jako HClO existuje jen ve vodných roztocích

**M<sup>I</sup>ClO<sub>2</sub>** (chloritany)

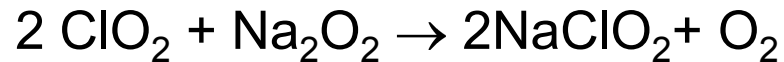
- silná ox. činidla, stálejší než HClO<sub>2</sub>



*Příprava:*

1) zaváděním ClO<sub>2</sub> do roztoků hydroxidů

2) redukce ClO<sub>2</sub> pomocí peroxidu



*Použití:*

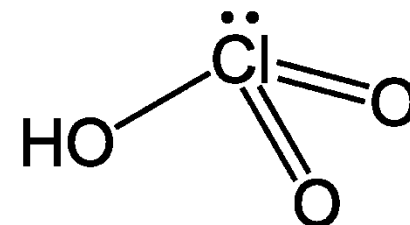
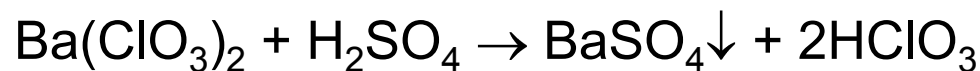
stejně jako u M<sup>I</sup>ClO

**HClO<sub>3</sub>** - silná kyselina, silné ox. účinky, nestálá, existuje stejně jako HClO a HClO<sub>2</sub>, pouze ve vodných roztocích cca do 40 % koncentrace

- snadný rozklad:



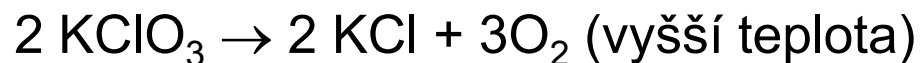
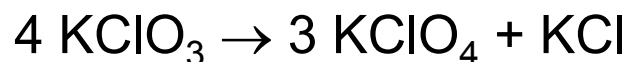
*Příprava:*



**M<sup>+</sup>ClO<sub>3</sub>** (chlorečnany)

- důležité soli, dobře rozpustné ve vodě, relativně stálé, silné ox. účinky (s redukujícími látkami až explozivní charakter)

- rozklad zahřátím:



*Příprava:*

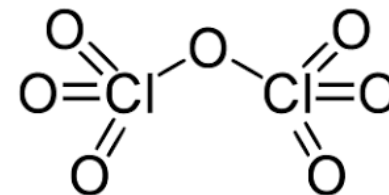
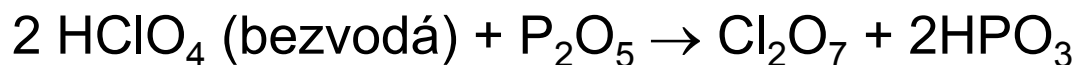
-zaváděním Cl<sub>2</sub> do alk. hydroxidů za tepla



*Použití:*

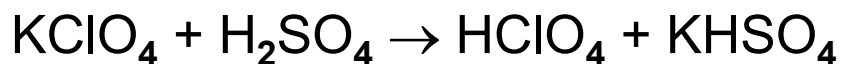
oxidační činidla, bezpečnostní trhaviny, raketová paliva, výroba zápalek,  
herbicidey k ničení plevelu a trávy

**Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** - bezbarvá olejovitá kapalina, explosivně se rozkládá zahřátím nebo úderem, ve styku s redukujícími látkami se explozivně redukuje.

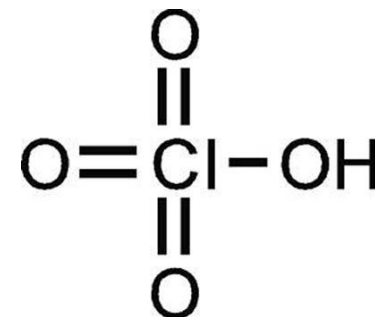


**HClO<sub>4</sub>** - bezbarvá dýmavá viskózní kapalina, jediná oxokyselina chloru, kterou lze připravit bezvodou, s vodou se mísí v každém poměru, její monohydrát je krystalická látka, jednou z nejsilnějších kyselin

*Příprava:*



*Použití:* silné ox.čínidlo, k důkazu K<sup>+</sup>



## **M'ClO<sub>4</sub>** (chloristany)

- nejstálější kyslíkaté sloučeniny chloru, iontové sloučeniny s tetraedrickými anionty ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, málo komplexotvorné.

### *Příprava:*

1) Neutralizace HClO<sub>4</sub> např.:



2)  $4 \text{KClO}_3 \rightarrow 3 \text{KClO}_4 + \text{KCl}$  tepelný rozklad při cca 500 °C

3) Anodickou oxidací ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> na Pt elektrodě

### *Použití:*

oxidační činidla, součást střeliva a pyrotechniky, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> se používá jako okysličovadlo v raketových motorech na tuhá paliva, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se v laboratorní praxi používá k sušení plynů.

# OXOSLOUČENINY BROMU

Oxidy:  $\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{BrO}_2$ ,  $\text{BrO}_3$

- krajně nestálé látky, schopné existence jen hluboko pod  $0\text{ }^\circ\text{C}$

Kyseliny:  $\text{HBrO}$  a  $\text{HBrO}_3$

## **HBrO a $\text{M}^{\text{I}}\text{BrO}$**

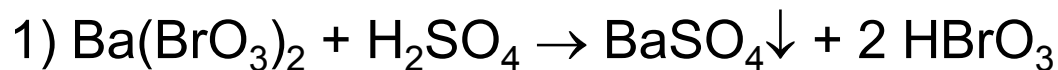
- obdobné vlastnosti jako  $\text{HClO}$  a  $\text{M}^{\text{I}}\text{ClO}$

- bromnany mají větší sklon k disproportionaci na  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Br}^-$

## **HBrO<sub>3</sub>**

- analogické vlastnosti jako  $\text{HClO}_3$

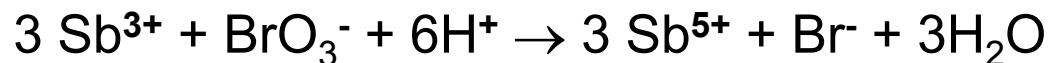
*Příprava:*



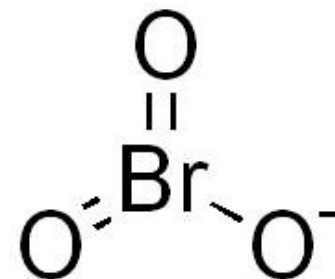
## M<sup>I</sup>BrO<sub>3</sub>

- analogické vlastnosti jako M<sup>I</sup>ClO<sub>3</sub>
- bromičnany se teplem nerozkládají na BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ale přímo na Br<sup>-</sup> a O<sub>2</sub>

- oxidační činidla používaná v odměrné analýze např.:



- analyticky důležitá reakce:



Bromičnan draselný se používá spolu s **bromidy** k laboratorní přípravě vodného roztoku bromu:



Bromičnan draselný se v potravinářství používá k vylepšování mouky (intenzivnější kynutí chleba) jako aditivum pod označením **E 924** (v ČR je zakázaný).

## *Příprava*

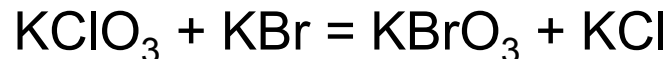
reakcí bromu s horkým roztokem hydroxidu draselného. Reakce je vratná, takže změnou reakčních podmínek (okyselením) lze z bromidu draselného a bromičnanu draselného získat zpátky brom



rozklad bromnanu draselného na bromičnan draselný a bromid draselný



nebo redoxní reakcí chlourečnanu draselného s bromidem draselným





# OXOSLOUČENINY JODU

- na rozdíl od oxosloučenin chloru a bromu za lab. teploty většinou krystalické látky včetně oxidů a kyselin

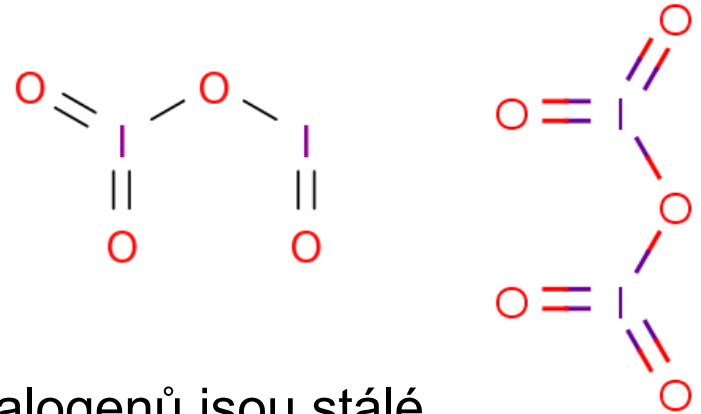
- z oxidů existují:

$I_2O_4$  - IOIO<sub>3</sub> jodičnan jodylu

$I_4O_9$  - I(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> jodičnan joditý

$I_2O_5$  - bílá kryst. látka

na rozdíl od analogických oxidů ostatních halogenů jsou stálé.



oxid jodičný  $I_2O_5$  je extrémně silné oxidační činidlo a používá se jako součást filtrů ochranných masek proti oxidu uhelnatému.

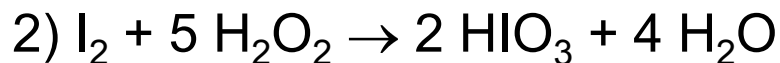
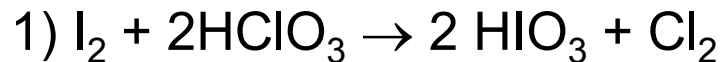
## HIO a M'IO

- analogické vlastnosti jako HClO a M'ClO, zcela nestálé látky

## Kyselina jodičná $\text{HIO}_3$

- bílá kryst. látka, stálá, silná kyselina, dobře rozpustná ve vodě, v koncentrovaných roztocích částečná tendence k polymeraci

*Příprava:*



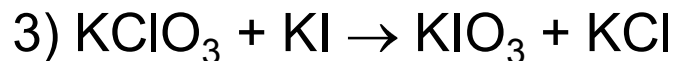
## Jodičnany $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3$

- kromě  $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3$  existují i  $\text{M}^{\text{I}}\text{H}(\text{IO}_3)_2$  a  $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$

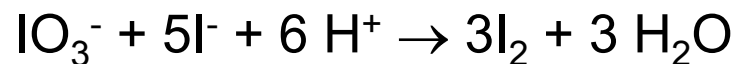
*Příprava:*

1) zavádění  $\text{I}_2$  do roztoku alkalického hydroxidu

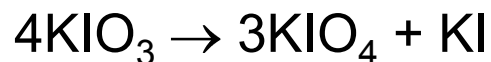
2) neutralizace  $\text{HIO}_3$



- jodičnany se v kys. prostředí chovají jako oxidační činidla:



- tepelný rozklad jodičnanů:

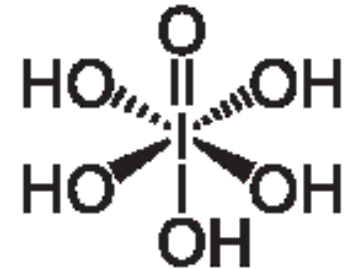
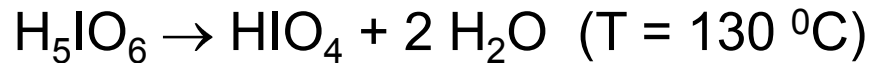


- jodičnany alkalických kovů jsou rozpustné v  $\text{H}_2\text{O}$
- jodičnany kovů alk. zemin a přechodných kovů jsou nerozpustné v  $\text{H}_2\text{O}$

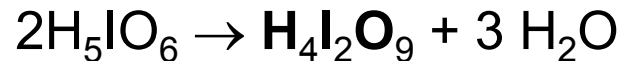
Použití jako oxidační činidla.

## Kyselina jodistá $\text{H}_5\text{IO}_6$ , $(\text{HIO}_4)_n$

- středně silné kyseliny, bílé, krystalické, stálé látky, silné oxidační účinky

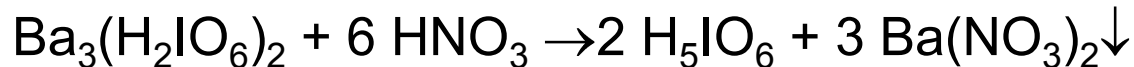


- sklon k vytváření složitějších kondenzačních struktur např.:



Kyselina metajodistá  $\text{HIO}_4$  existuje pouze ve formě polymeru  $(\text{HIO}_4)_n$ , který je nestabilní.

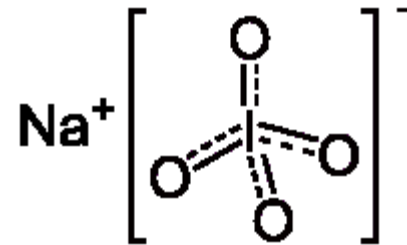
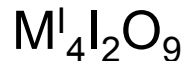
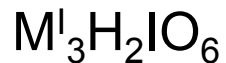
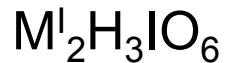
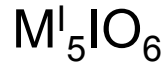
### ***Příprava:***



Používá se jako oxidační činidlo, oxidačně štěpí vicinální dioly za vzniku karbonylových sloučenin.

# Jodistany

- existují různé typy, nejběžnější:

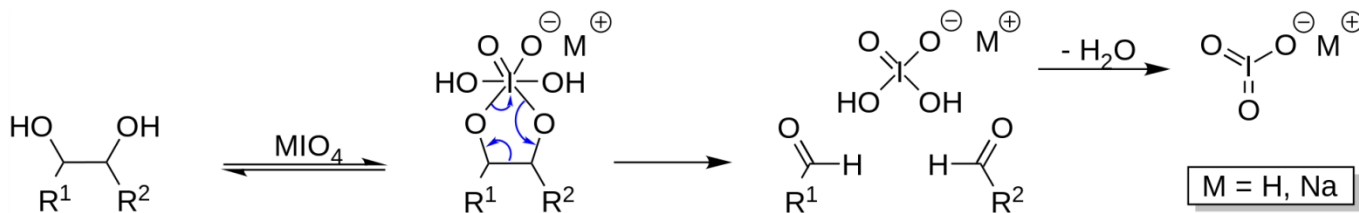


- bezbarvé látky ox. schopností

- málo rozpustné ve vodě, včetně většiny jodistanů alkalických kovů (kromě  $LiIO_4$  a  $NaIO_4$ )

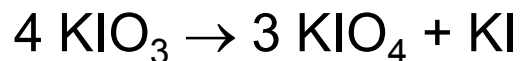
Jodistany v alkalickém prostředí existují pravděpodobně ve formě dimerního aniontu  $(O_4I-O-IO_4)^{4-}$

$NaIO_4$  se používá v organické chemii k rozštěpení diolů za vzniku dvou aldehydů

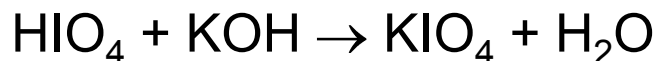


## ***Příprava jodistanů:***

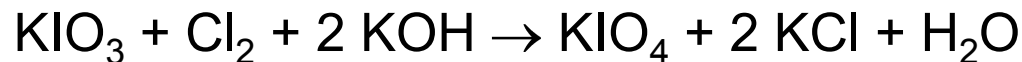
1) Tepelným rozkladem jodičnanů (analogie přípravy  $M^I\text{ClO}_4$ )



2) Neutralizací kyseliny jodisté



3) Oxidací jodičnanů v alkalickém prostředí



# Chalkogeny

# O, S, Se, Te, Po

El. konfigurace  
 $ns^2 np^4$

směrem od nejlehčích k  
nejtěžším chalkogenům:

- roste at. poloměr,
- klesá IE,
- klesá elektronegativita,
- roste kovový charakter,
- rostou body tání (s výjimkou Po)

**Po** = radioaktivní

• **O**

Kapalný  $O_2$



• **S**



• **Se**



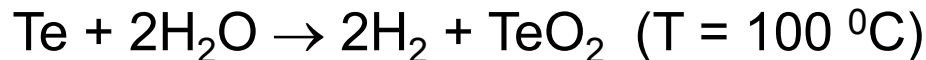
• **Te**



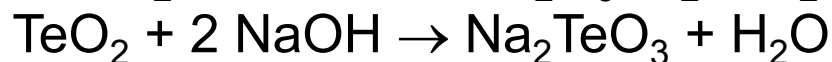
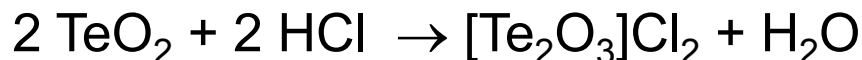


- prvky se chovají především jako nekovy, u **Se** a **Te** částečný polokovový charakter, u **Po** výrazně kovový charakter (malý spec. el. odpor, vysoká el. vodivost, atd.):

**Te** již výrazný elektropozitivní charakter, např. reakce s H<sub>2</sub>O:



TeO<sub>2</sub> - příklad *amfoterního* oxidu:

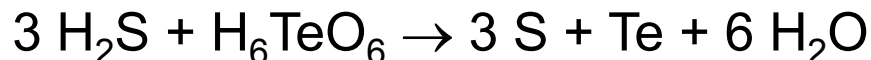


**Po** má ještě výraznější elektropozitivní charakter.

Nejdůležitější oxidační čísla: +VI, +IV a -II

Ox. číslo VI: důležité pro kyselinotvorné oxidy typu MO<sub>3</sub>, kyseliny H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> a H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>

- stálost ox.čísla klesá podél skupiny, proto H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> a H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> se chovají jako ox. činidla:

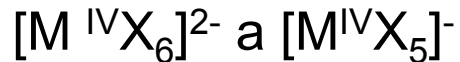


H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> - silné kyseliny, koordinace 4 atomů kyslíku kolem centrálního chalkogenu, H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> - slabá kyselina, stálý koordinační oktaedr (6 OH-skupin kolem velkého atomu Te), obtížná disociace H<sup>+</sup>

Ox. číslo IV: ve čtyřmocenství se projevuje S jako reduk. Činidlo, - Se jako mírné oxidační činidlo (vzhledem k elementárnímu stavu) nebo mírné redukční činidlo (vzhledem k selenovým sloučeninám),

Z jodidů znám pouze  $\text{TeI}_4$  (lehčí chalkogeny by způsobily oxidaci  $\text{I}^-$  na  $\text{I}_2$ )

- halogenidy čtyřmocných těžkých chalkogenů se chovají jako Lewisovy kyseliny, snadný vznik komplexních halogenidů typu:



= potvrzení stálosti čtyřmocenství (k tvorbě komplexu dochází zahříváním tetrahalogenidů s halogenidy alk. kovů)

Ox.číslo -II: charakteristické pro kyslík (základní ox.číslo), u ostatních chalkogenů význam menší

- základní typy sloučenin: hydridy a chalkogenidy



Vazebné poměry v chalkogenidech závisejí na elektronegativitě příslušného kovu a chalkogenu.

- u silně elektropozitivních kovů (alk. kovy, kovy alk. zemin) se silně elektronegativní chalkogeny (O, S) se tvoří krystalové struktury s iontovým charakterem
- s klesajícím rozdílem elektronegativit ubývá iontový charakter ve prospěch kovalentního charakteru (chemie chalkogenů = především chemie kovalentních sloučenin)

U chalkogenů dochází k *řetězení atomů*:

- hlavně u **síry** ve sloučeninách s vodíkem, halogeny (např. v chlorsulfanech  $S_nCl_2$ ,  $n =$  až 100), v kyslíkatých kyselinách, u samotné síry v kapalném stavu řetězce až  $10^6$  atomů síry
- daleko méně se projevuje řetězení u ostatních chalkogenů
  - **kyslík** tvoří ozon, peroxosloučeniny s funkční skupinou -O-O-, nejdelší řetězec nalezen u  $O_4F_2$
  - **selen** tvoří  $Se_2Cl_2$

# Kyslík

= plynný chemický prvek, tvořící druhou hlavní složku zemské atmosféry. Je biogenním prvkem a jeho přítomnost je nezbytná pro existenci většiny živých organismů na této planetě

Na Zemi je kyslík velmi rozšířeným prvkem. V atmosféře tvoří plynný kyslík 21 objemových procent.

Voda oceánů, které pokrývají 2/3 zemského povrchu, je hmotnostně z 90 % složena z kyslíku.

- V zemské kůře je kyslík majoritním prvkem, je přítomen téměř ve všech horninách, ve formě oxoaniontů (hlinitokřemičitany, křemičitany, sírany, uhličitany atd.) a oxidů ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atd.). Jeho obsah je odhadován na 46 až 50 hmotnostních procent.

V hlubších vrstvách zemského tělesa zastoupení kyslíku klesá a předpokládá se, že v zemském jádře je přítomen pouze ve stopách.

Ve vesmíru je zastoupení kyslíku podstatně nižší. Na 1 000 atomů vodíku zde připadá pouze jeden atom kyslíku. Na Zemi je kyslík velmi rozšířeným prvkem.

Pouze fluor vykazuje větší elektronegativitu než kyslík a tvoří s ním několik fluoridů, v nichž se kyslík vyskytuje v mocenství  $O^{+I}$  i  $O^{+II}$ . Všechny fluoridy kyslíku jsou značně nestálé, přesto však existuje reálná možnost jejich využití jako raketového paliva.

Ve svých sloučeninách se kyslík vyskytuje převážně v mocenství  $O^{-II}$ , výjimečně pak jako  $O^{-I}$  a  $O^{+I}$  a také  $O_2^{-}$  v superoxidech (KO<sub>2</sub> superoxid draselný) a  $O_3^{-}$  v ozonidech.

Záporně dvojmocný kyslík je přítomen ve velmi široké škále sloučenin, především **oxidů**.

Kyslík je přítomen ve většině anorganických kyselin a jejich solí. Z těch nejdůležitějších je možno jmenovat **uhličitany**  $(CO_3)^{-II}$ , **křemičitany**  $(SiO_3)^{-II}$ , **sírany**  $(SO_4)^{-II}$ , **dusičnany**  $(NO_3)^{-I}$  a **fosforečnany**  $(PO_4)^{-III}$ .

Alkalické sloučeniny **hydroxidy** se vyznačují přítomností skupiny OH<sup>-</sup>. Mezi nejznámější patří hydroxid sodný NaOH, draselný KOH a vápenatý Ca(OH)<sub>2</sub> (hašené vápno).

Kyslík vytváří dvojnou vazbu :

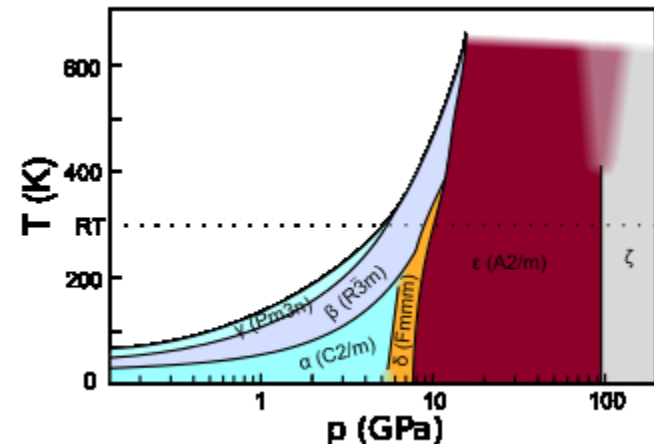
a) pp-pp např. v ketonech, karboxylových kyselinách, v oxidech CO, CO<sub>2</sub>, aniontech NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apod.

b) pp-dp s prvky 3. a vyšších period např.: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

- ostatní chalkogeny dvojně vazby netvoří
- kyslík má max. koordinační číslo 4
- ostatní chalkogeny mají max. koordinační číslo = 6

Kyslík vytváří řadu alotropických modifikací:

- volné kyslíkové radikály
- dikyslík
- trikyslík (neboli ozon)
- pevný kyslík



# Kyslík

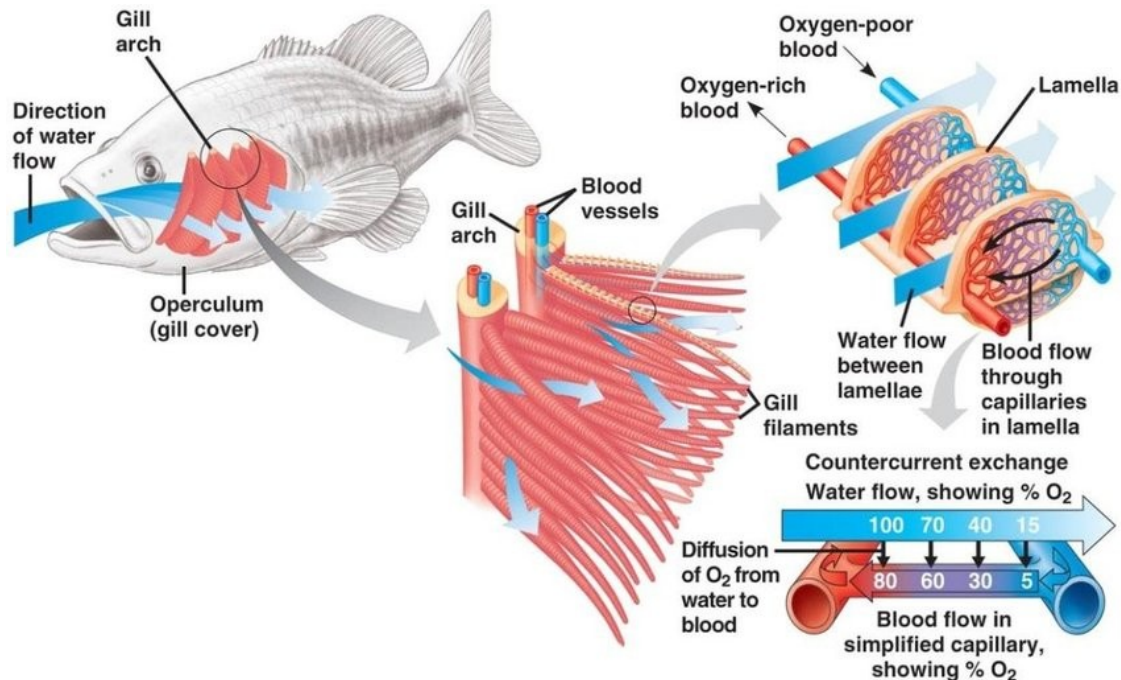
V atmosféře převážně jako dikyslík ( $O_2$ , 21 % objem. t.j. 23 % hmot.);

$O_2$  - biatomická molekula, plyn s dvojnou vazbou (s a p)

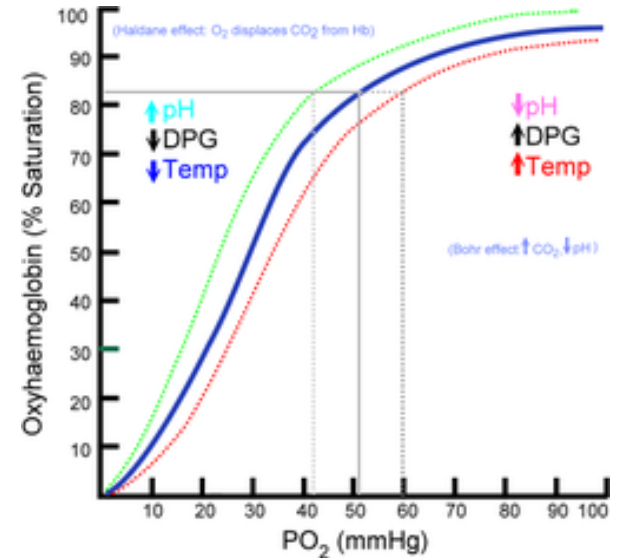
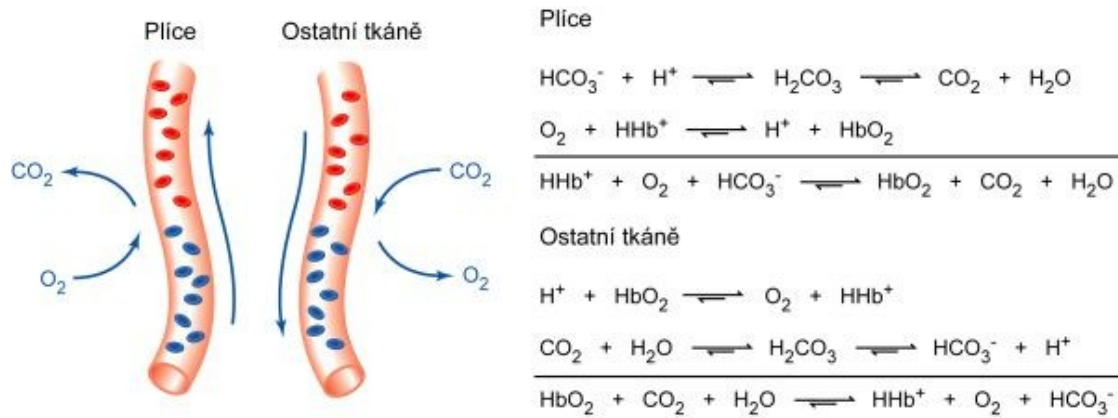
## Dikyslík $O_2$

- bezbarvý plyn, bez zápachu, b.t. =  $-218,4^{\circ}C$ , b.v. =  $-183^{\circ}C$ ;

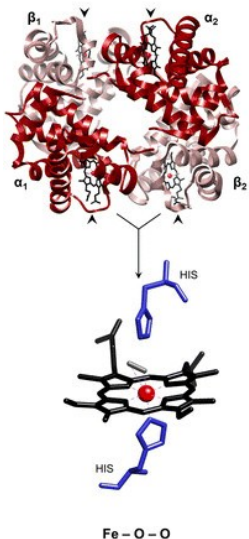
ve vodě mírně rozpustný (cca  $10^{-4}$  mol/l), umožňuje přísun kyslíku pro vodní živočichy



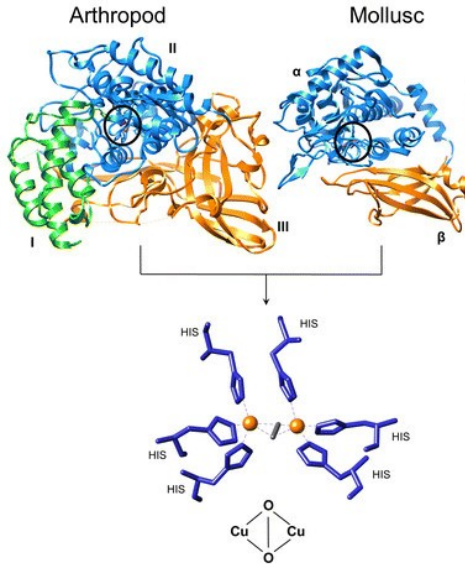
U obratlovců,  $O_2$  difunduje z plic do krve. Hemoglobin v červených krvinkách váže  $O_2$ , barva krve se mění z tmavě na světle červenou ( $CO_2$  se z hemoglobinu uvolňuje v důsledku Bohrova efektu).



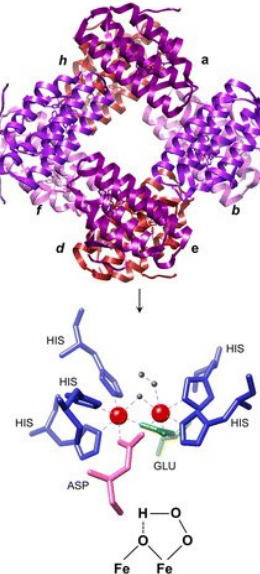
**Hemoglobin**



**Hemocyanins**



**Hemerythrin**



hemocyanin  
(měkkýši, členovci),  
hemerythrin  
(pavouci, korýši)



## Laboratorní příprava:

- obvykle se užívá dikyslík z tlakových lahví

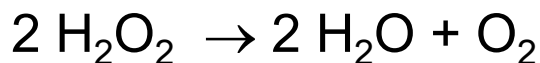
### 1. tepelným rozkladem:



(nad 600 °C je rovnováha posunuta vpravo, pod 550 °C vlevo)



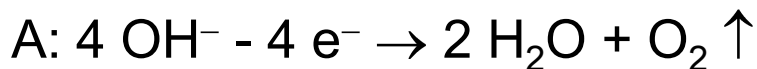
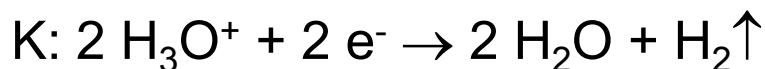
### 2. katalytickým rozkladem:



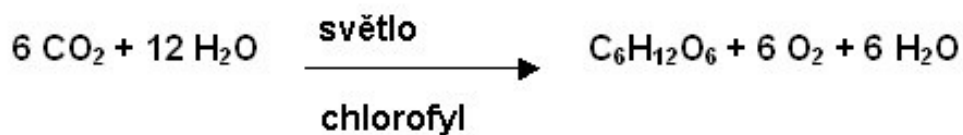
### 3. oxidací $\text{H}_2\text{O}_2$ :



### 4. elektrolýzou vody:

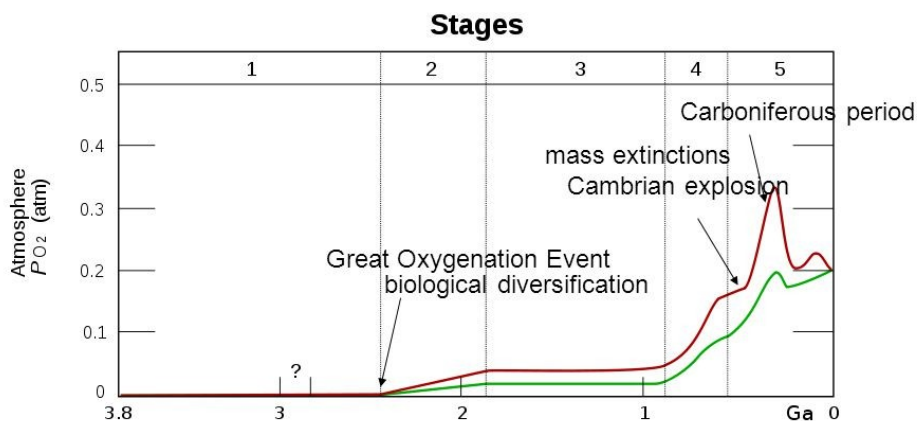


# Hlavním zdrojem dikyslíku na Zemi je fotosyntéza

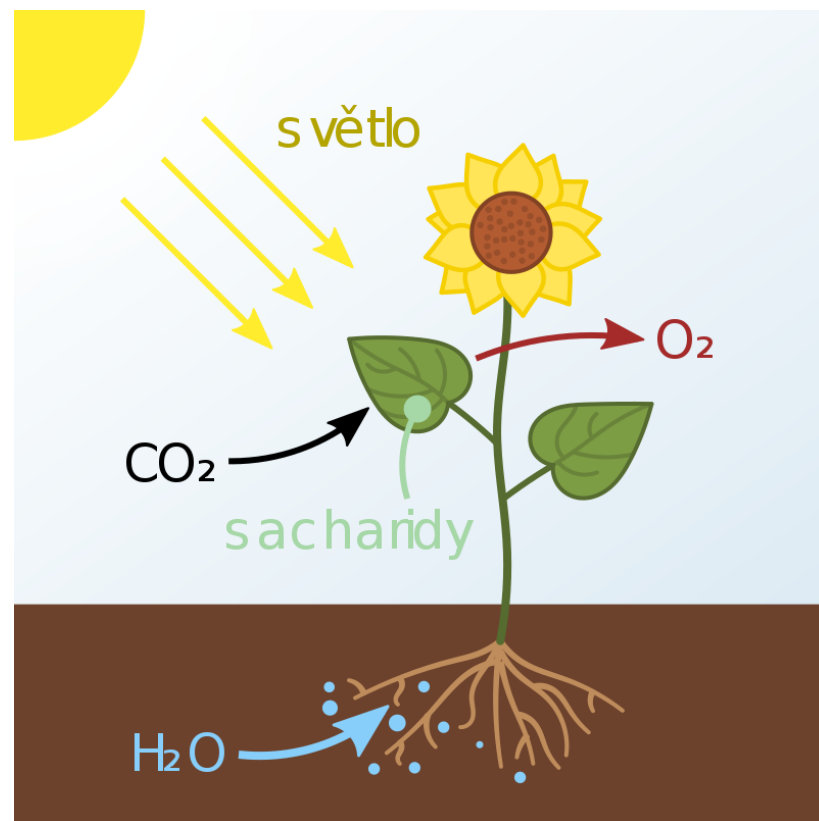


$$\Delta H = 2816 \text{ kJ/mol}$$

## O<sub>2</sub> build-up in the Earth's atmosphere

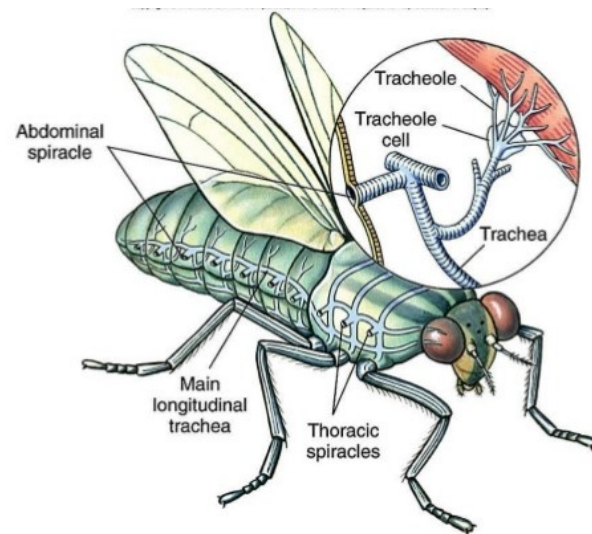
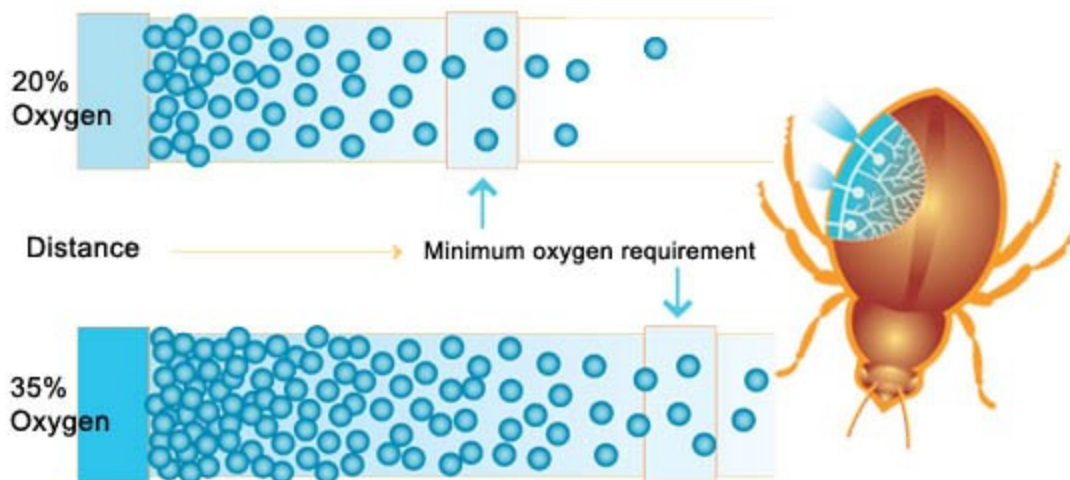


- Red and green lines represent the range of the estimates while time is measured in billions of years ago (Ga).
- Stage 1 (3.85–2.45 Ga): Practically no O<sub>2</sub> in the atmosphere.
- Stage 2 (2.45–1.85 Ga): O<sub>2</sub> produced, but absorbed in oceans & seabed rock.
- Stage 3 (1.85–0.85 Ga): O<sub>2</sub> starts to gas out of the oceans, but is absorbed by land surfaces and formation of ozone layer.
- Stages 4 & 5 (0.85–0.54 Ga) & (0.54 Ga–present): O<sub>2</sub> sinks filled, the gas accumulates

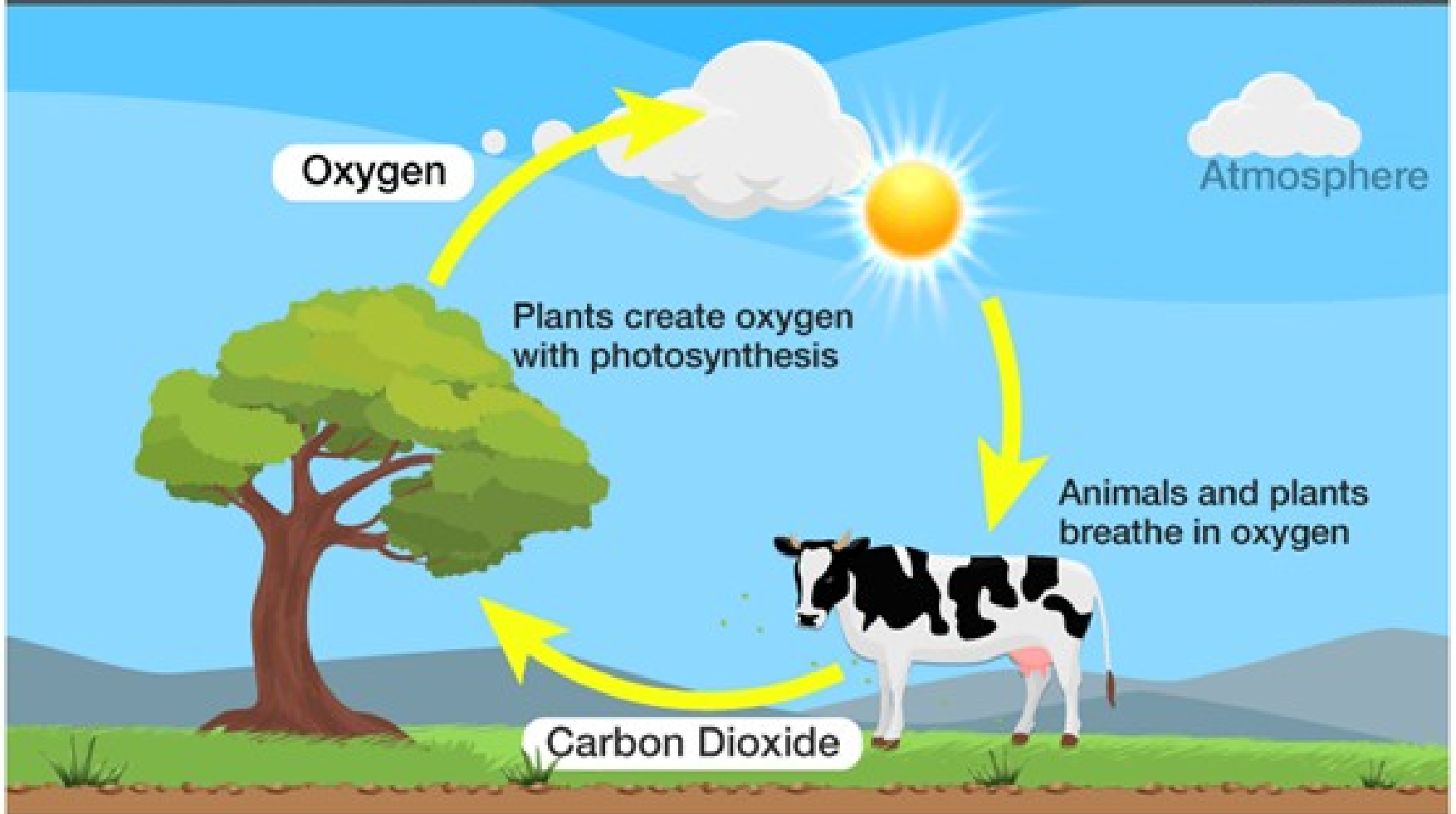


# Život v období karbonu

35 % O<sub>2</sub> v atmosféře

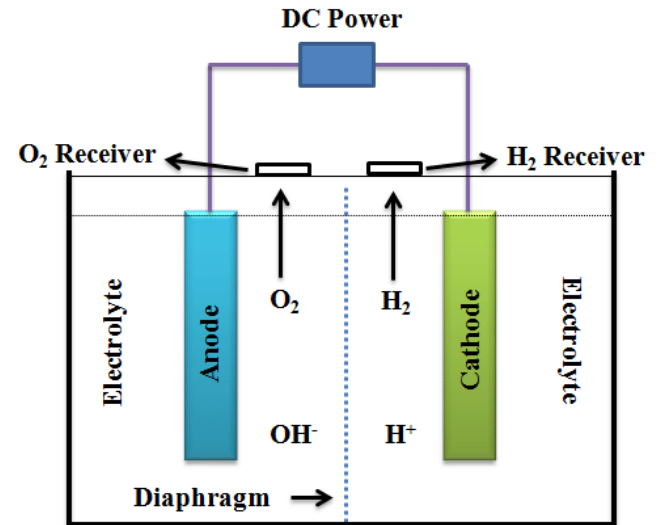
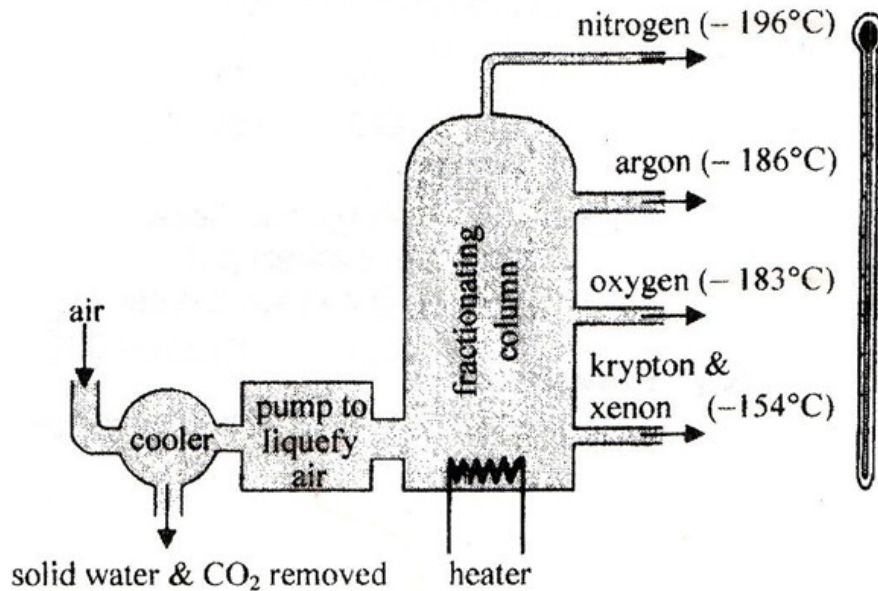


# THE OXYGEN CYCLE



## Výroba:

- zkapalněním a frakční destilací vzduchu,
- elektrolýzou vody



-technický kyslík se skladuje v ocelových lahvích označených [modrým pruhem](#), pod tlakem 15 - 20 MPa

Ventily tlakových lahví s O<sub>2</sub> nesmí být mazány ani jinak znečištěny org. látkami, hrozí nebezpečí výbuchu!

## Využití atmosférického kyslíku

= neviditelná složka vzduchu nutnou pro **spalování** prakticky každého fosilního paliva (technologická oxidace fosilních paliv)

- výroba elektrické energie – spalování fosilních paliv v tepelných elektrárnách (často v kombinaci s výrobou technologického tepla)
- výroba technologického tepla – spalování fosilních paliv v teplárnách (často v kombinaci s výrobou elektrické energie)
- pohon motorů a turbín – ve všech druzích spalovacích motorů a turbín
- vytápění domácností v domovních kotelnách, kamnech či v krbech
- příprava pokrmů (např. plynové sporáky)
- nouzové osvětlování (např. svíčky, petrolejové lampy)

## Použití kyslíku

V medicíně se čistý kyslík používá při operacích a traumatických stavech pro podporu pacientova dýchání a lepšímu okysličení organismu.

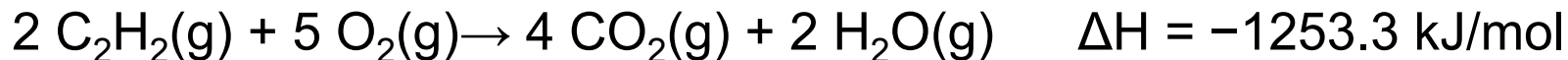
Směsi kyslíku s inertními plyny slouží potápěčům k potlačení dekompresní nemoci. Je součástí i všech ostatních dýchacích plynů, které se používají pro potápění do velkých hloubek.

Také vysokohorští horolezci a letci se v nutných případech uchylují k dýchání čistého kyslíku. To proto, že zvýšením koncentrace kyslíku se zvýší jeho parciální tlak a ulehčí se tak dýchání v řídké atmosféře a předejde vysokohorské nemoci.

I piloti stíhacích letadel jsou vybaveni směsmi stlačených plynů, jejichž základní složkou je kyslík.

## Použití kyslíku

Při hoření směsi kyslíku s acetylenem lze dosáhnout teploty cca 3150 – 3200 °C. Proto se kyslíko-acetylenový plamen využívá k **řezání oceli a tavení kovů** s vysokým bodem tání, například platinových kovů.



Při **výrobě oceli** je nutné především odstranit z matrice železa přebytečný uhlík (ve formě karbidu železa). Tento přebytečný uhlík se odstraňuje spálením obvykle v tzv. konvertoru, a to vháněním vzduchu v Bessemerově a Thomasově konvertoru nebo vháněním čistého kyslíku do roztaveného železa v kyslíkovém konvertoru), kde za vysoké teploty taveniny dochází k oxidaci přítomného uhlíku na plynné oxidy, které odcházejí jako spaliny.

Kapalný kyslík většinou slouží jako **okysličovadlo raketových motorů** při letech kosmických lodí.

Kyslík se používá jako jedna ze složek pro náplň některých typů **palivových článků**.

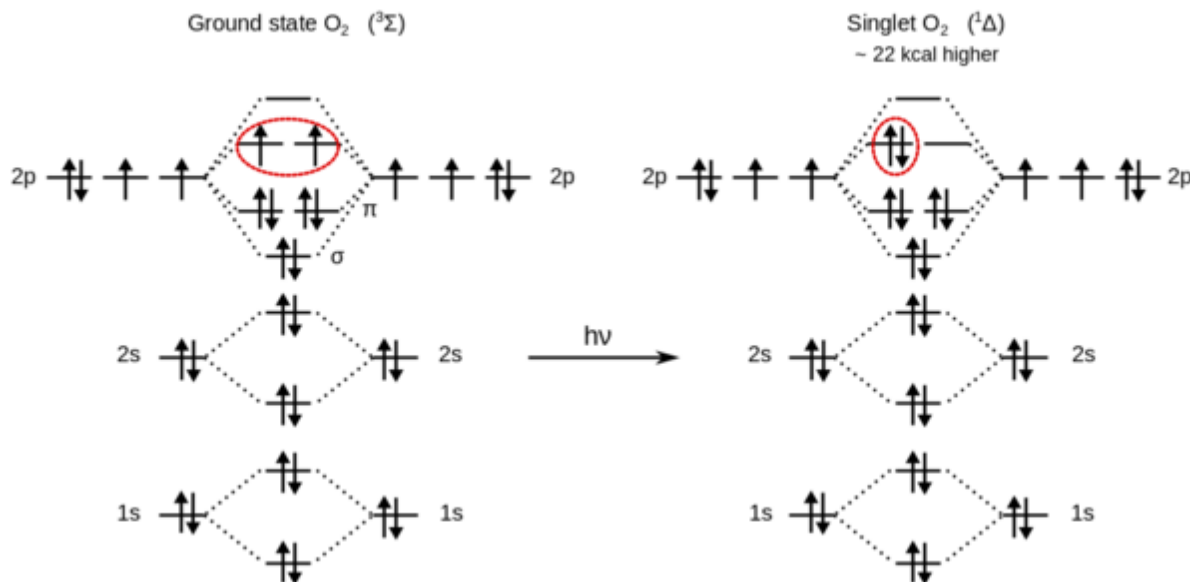


# Singletový kyslík

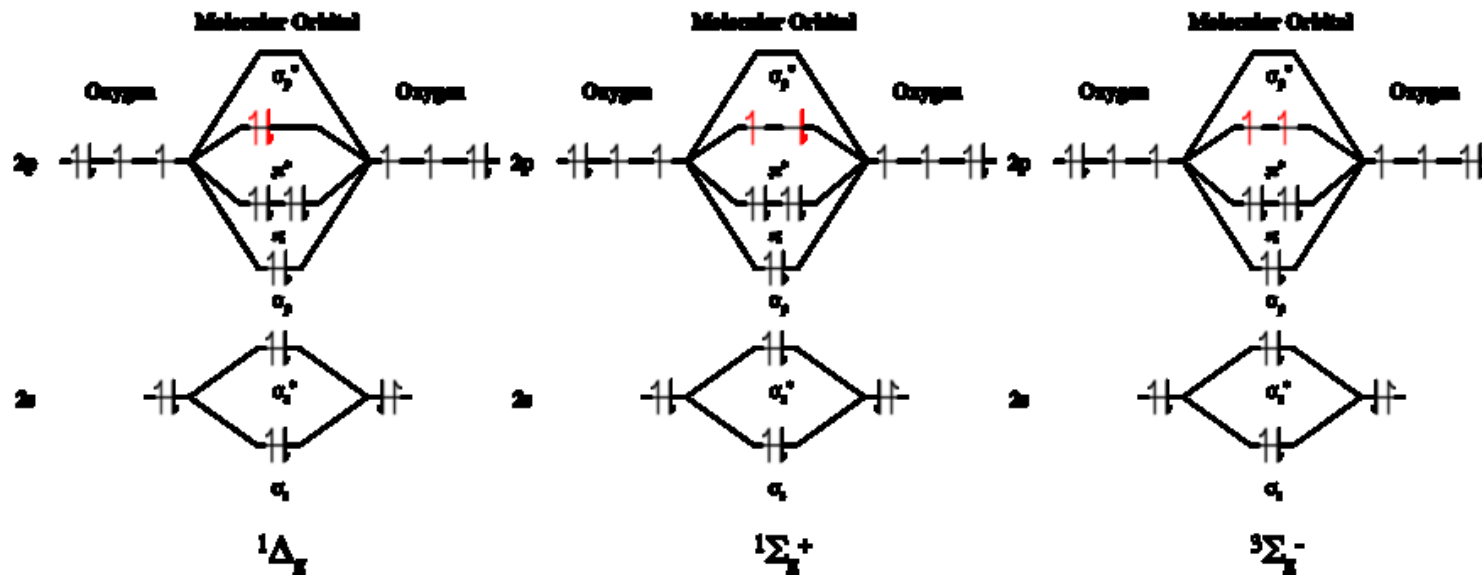
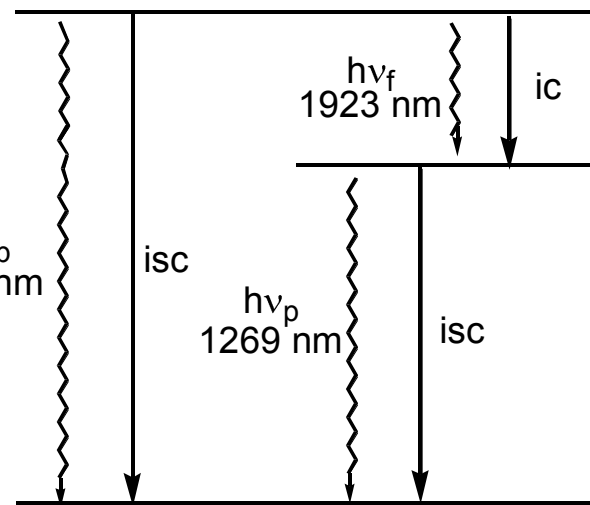
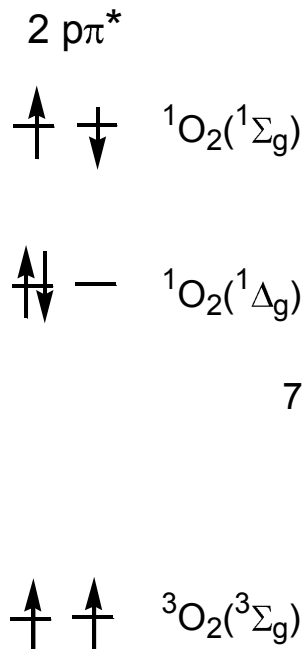
Vzniká při některých fotochemických reakcích, kdy látka absorbující světlo převede tripletový kyslík na reaktivní kyslík singletový.

**Tripletový kyslík ( $^3\text{O}_2$ )** –  
běžná, základní forma kyslíku  
(Multiplicita = 3)

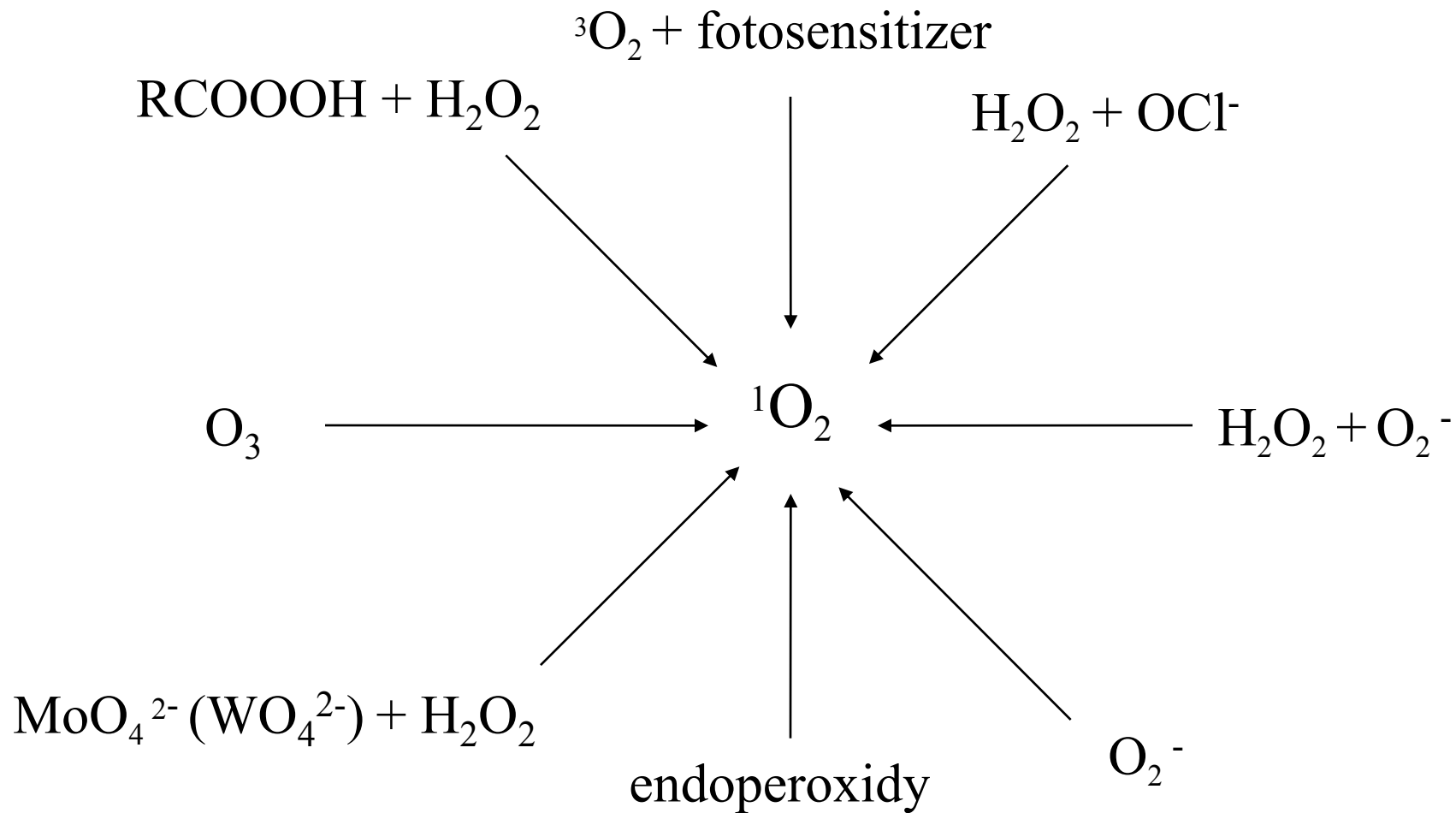
**Singletový kyslík ( $^1\text{O}_2$ )** –  
krátce-žijící, excitovaná forma  
kyslíku, silné oxidační účinky  
(Multiplicita = 1)



# Přechody mezi základními a excitovanými stavy O<sub>2</sub>



# (Foto)generace singletového kyslíku

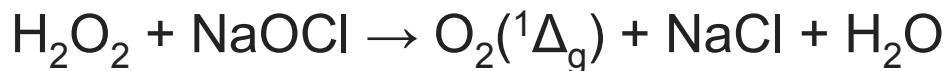


**Singletový kyslík** může být připraven též chemickými metodami:

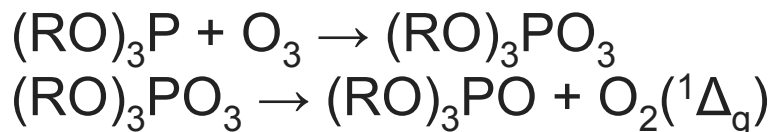
1) rozklad triethylsilyl hydrotrioxidu generovaného *in situ* z triethylsilanu a ozonu



2) Reakcí peroxidu vodíku s chloranem sodným ve vodě:



3) Rozkladem P<sup>III</sup> ozonidu generovaného *in situ*:



Metodu lze použít i v nevodném prostředí.

Životnost singletového kyslíku závisí na médiu:

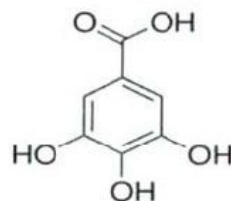
v organických rozpouštědlech mikrosekundy,

v rozpouštědlech bez C-H vazeb sekundy.

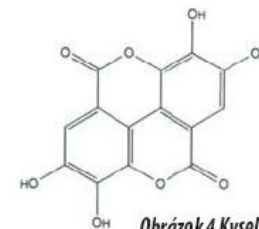
**Singletový kyslík** může být produkován molekulách chlorofylu během fotosyntézy.  $\beta$ -Karoteny působí jako „zhášeče“ singletového kyslíku, neboť ho převádějí na stabilnější tripletovou formu.

Při fyziologických biochemických reakcích (např. v dýchacím řetězci) vzniká malé množství singletového kyslíku. U savců je singletový kyslík jednou z forem reaktivního kyslíku oxidující LDL cholesterol. Polyfenolické antioxidanty mohou sloužit k eliminaci těchto reaktivních částic.

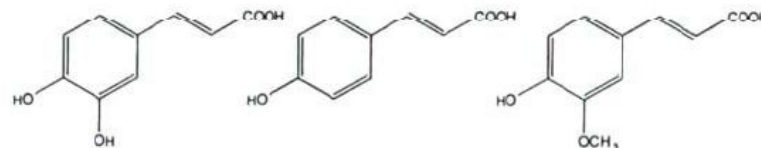
Singletový kyslík se využívá v tzv. fotodynamické terapii.



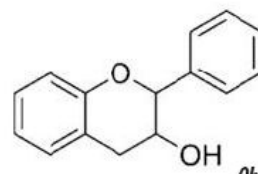
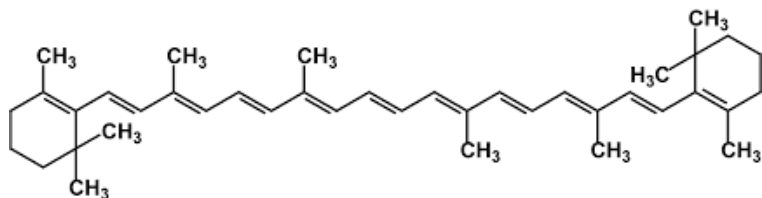
Obrázok 3 Kyselina galová



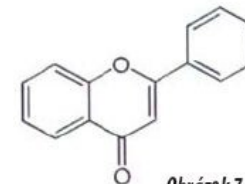
Obrázok 4 Kyselina elagová



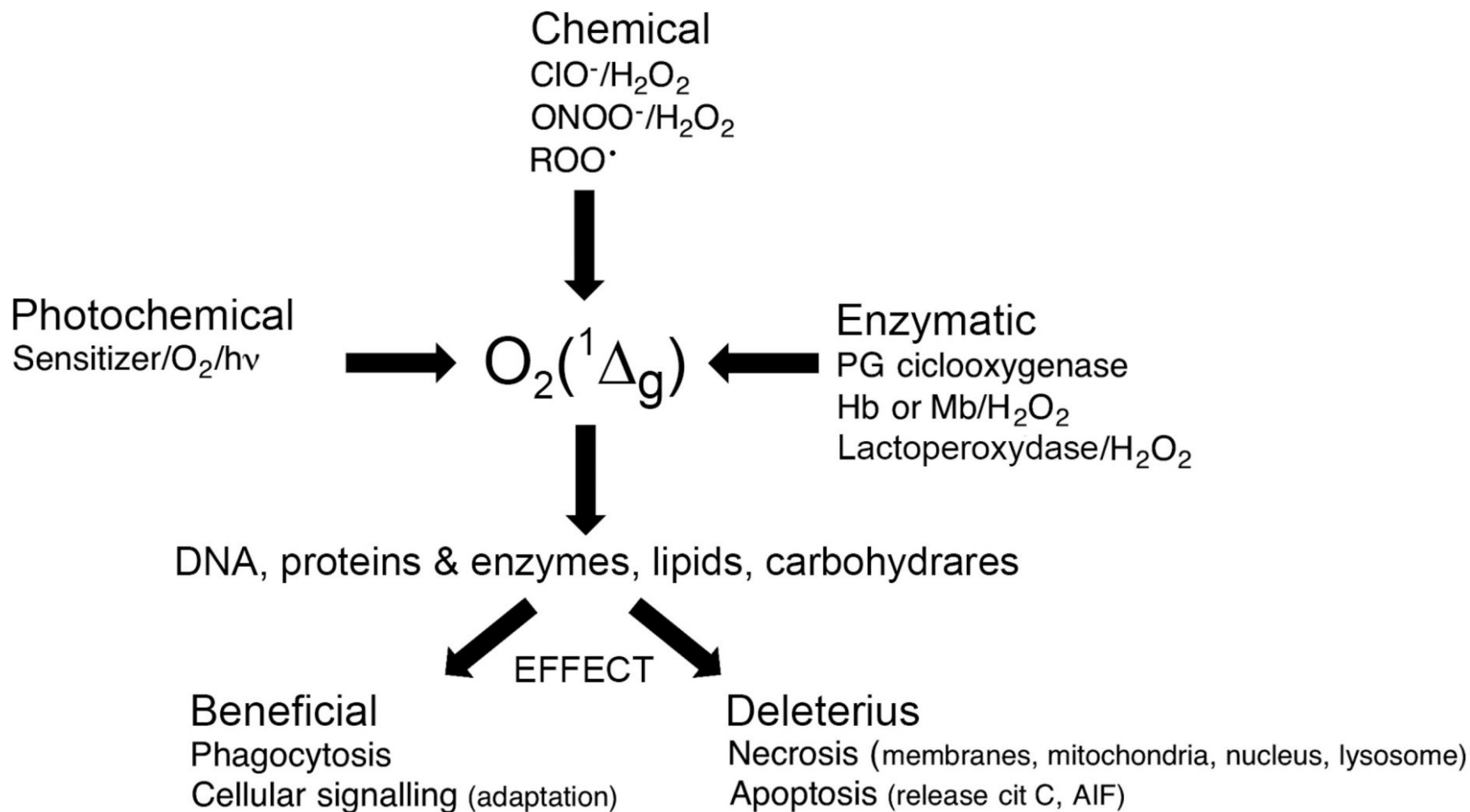
Obrázok 5 Kyseliny kávová, kumárová a ferulová



Obrázok 6 Flavan-3-ol



Obrázok 7 Flavón

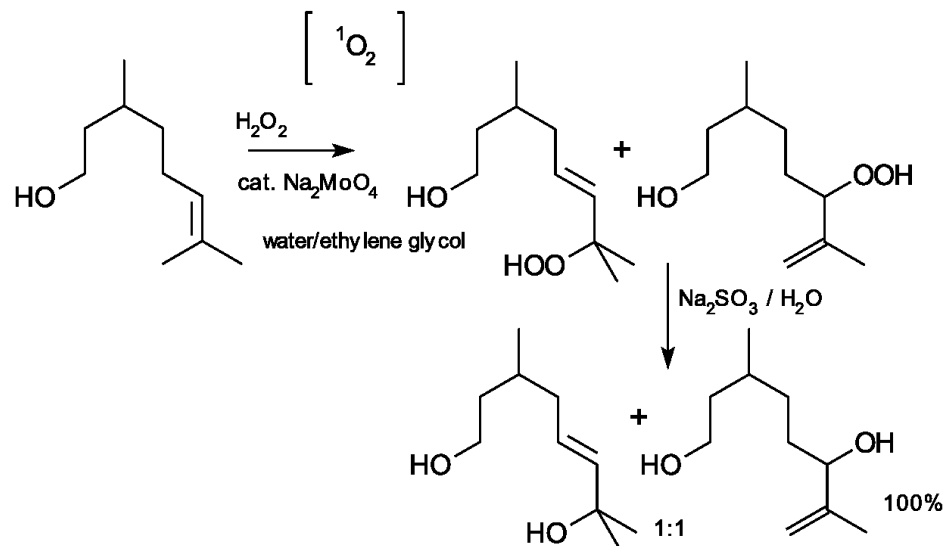


Singletový kyslík umožňuje některé chemické reakce, které neběží s tripletovým O<sub>2</sub>:

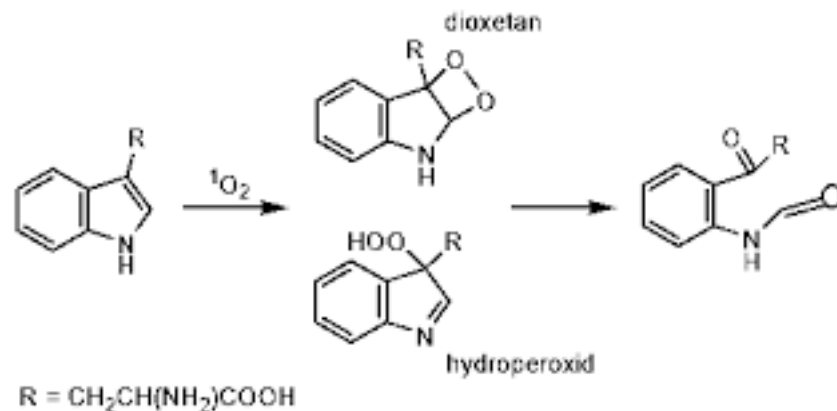
1) Diels–Alderova [4+2]- a [2+2]-cykloadiční reakce .

2) Oxidace thioetherů na sulfoxidy

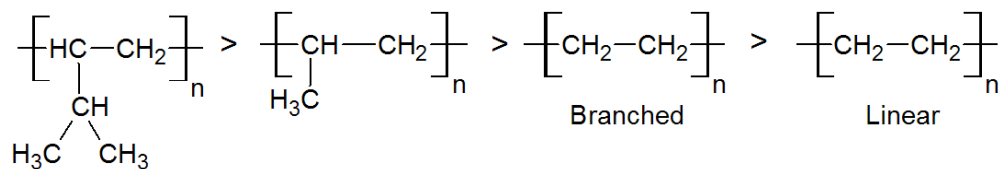
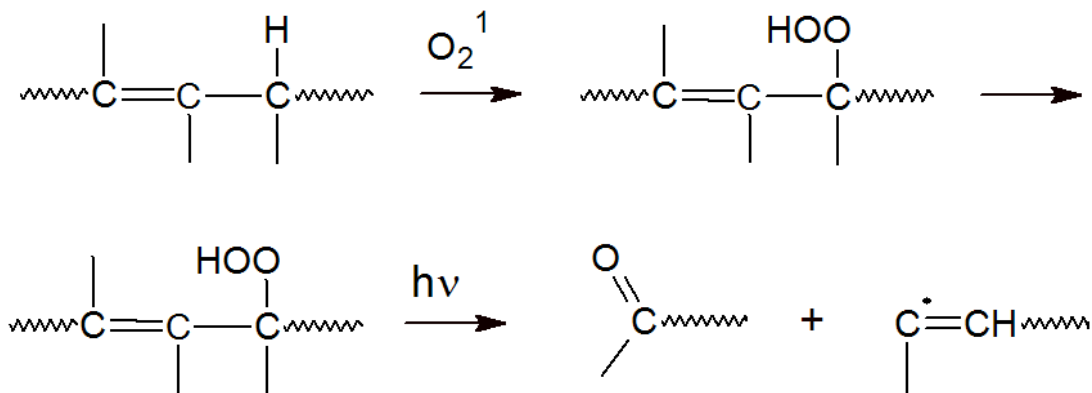
3) Reakce s alkenovými a allylovými skupinami za vzniku allyl hydroperoxidů R–O–OH (R = alkyl), který může být následně redukován na odpovídající allyl alkohol.



4) tvorba 1,2-dioxetanes : cyklické dieny jako 1,3-cyklohexadien tvoří [4+2] cykloadukty.



Singletový kyslík se také podílí na fotodegradaci polymerů



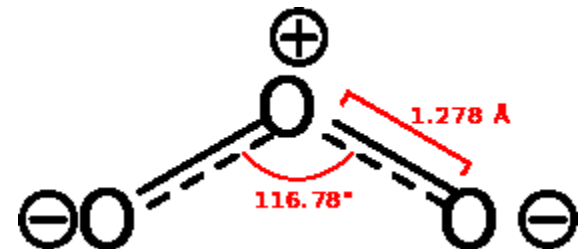
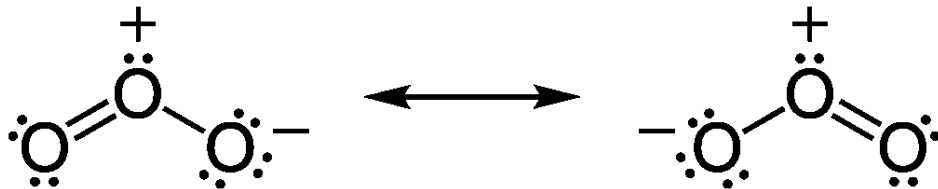
Stopy singletového kyslíku se vyskytují v horních vrstvách atmosféry a také ve fotochemickém smogu.



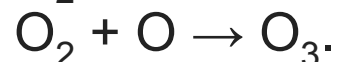
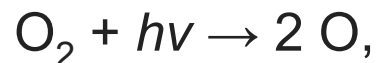
# Ozon (trikyslík O<sub>3</sub>)

= vysoce reaktivní plyn modré barvy a charakteristického zápachu s mimořádně silnými oxidačními účinky. Při teplotě -112 °C kondenzuje na kapalný tmavě modrý ozon a při -193 °C se tvoří červenofialový pevný ozon.

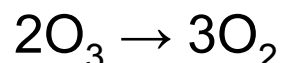
Lomená molekula - úhel 116°, má značný dipólový moment. Přítomnost dipólového momentu přispívá k zesílení van der Waalsových mezimolekulových přitažlivých sil a spolu s vyšší hmotností molekuly ke snížení těkavosti ozonu ve srovnání s kyslíkem. Rozpustnost ozonu ve vodě je cca 10× větší než O<sub>2</sub>.



**Ozon** vzniká působením elektrických výbojů nebo krátkovlnného UV záření (například UV-C) na molekuly obyčejného kyslíku, přičemž tato reakce probíhá ve dvou stupních. V prvním dodaná energie rozštěpí dvouatomovou molekulu dikyslíku na dva atomy, tedy na dva vysoce reaktivní jednoatomové radikály, které se okamžitě spojí s další molekulou dikyslíku za vzniku ozonu:



Ozon je silné oxidační činidlo. Je nestabilní a reakcí



se rozkládá na obyčejný kyslík. Průběh reakce se zrychluje se stoupající teplotou a stoupajícím tlakem. Přeměnu ozonu na kyslík urychlují také některé chemické sloučeniny a radikály, například atomy fluoru a chloru.

### Příprava:

1) rozkladem  $\text{KMnO}_4$  kys.sírovou:



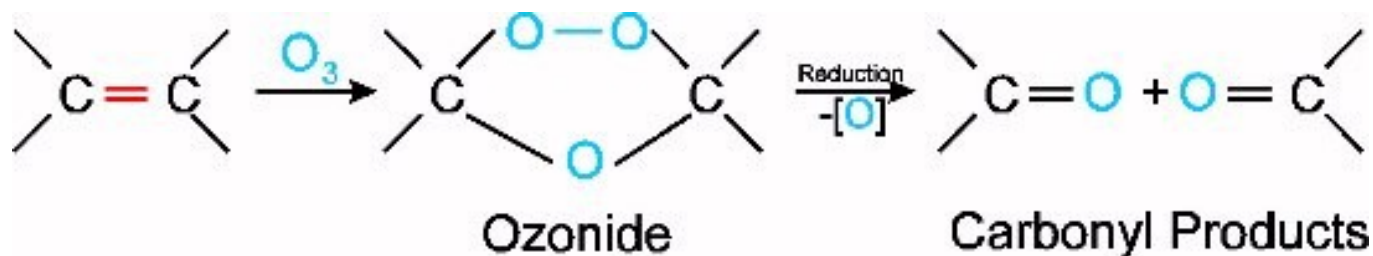
⇒ směs  $\text{O}_2$  a  $\text{O}_3$

2) působením el. výboje na  $\text{O}_2$  v ozonizátorech

Elektrickým výbojem v atmosféře čistého kyslíku vzniká směs kyslíku s ozonem, kde podíl  $O_3$  dosahuje obvykle 10 %. Čistý ozon lze pak připravit frakční destilací této plynné směsi.

## Použití

V chemických laboratořích slouží jako oxidační činidlo, zejména v organické syntéze a při přípravě některých peroxidických sloučenin.



V průmyslu se používá především k bělení textilních látek) nebo celulózy při výrobě papíru.

Baktericidní účinky ozonu se někdy využívají k **dezinfekci pitné vody** místo plynného chloru, chlornanů, chloraminu nebo oxidu chloričitého, resp. jako první fáze před použitím uvedených látek (tzv. *preozonizace*). Výhodou je, že i při malých dávkách inaktivuje parazitické prvky a že oxiduje organické látky, aniž by docházelo k tvorbě karcinogenních halogenovaných molekul.

V potravinářském průmyslu k **dezinfekci** provozoven a k **povrchové konzervaci** potravinářských výrobků, v zemědělství k **povrchovému ošetření** zeleniny a ovoce (zejména zabránění růstu plísní a kvasinek).

V medicíně se využívá například pro **léčbu** akné, atopických ekzémů a dalších kožních defektů. V medicíně slouží ke **sterilizaci nástrojů**.

Ve vysokých koncentracích je ozon jedovatý a protože v lidském těle způsobuje tvorbu volných radikálů, je pro člověka a některé živočichy karcinogenní. U řady druhů bakterií byla pozorována při nízkých koncentracích i mutagenicita (ve vyšších koncentracích ozon mikroorganismy zabíjí).

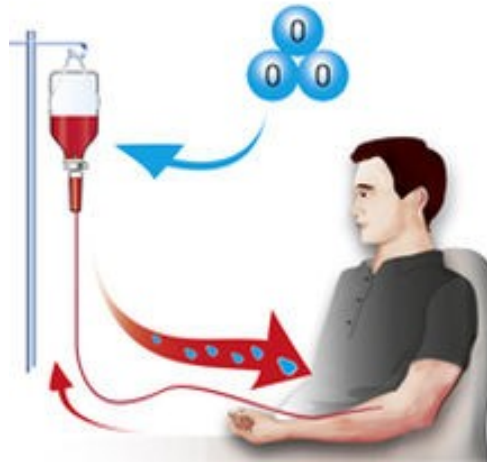
Ozon jako silné oxidační činidlo může reagovat s celou škálou biologicky významných látek a způsobuje vznik peroxidů polynenasycených mastných kyselin a aminokyselin enzymů a koenzymů atd. Proto působí negativně na buněčné membrány.

Ozon poškozuje **rostlinné pletiva**. Příznakem jsou žluté chlorotické skvrny, nebo drobné červené skvrnky, bronzovité zbarvení horní vrstvy, zatímco žilky zůstávají zelené.



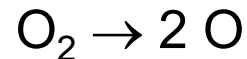
Kromě toho je ozon (spolu s dalšími reaktivními speciemi kyslíku) v těle teplokrevných živočichů produkován v bílých krvinkách a uvolňován do krve a tkání, čímž pomáhá při likvidaci choroboplodných zárodků.

Poněkud diskutabilní jsou účinky „ozonové terapie“.

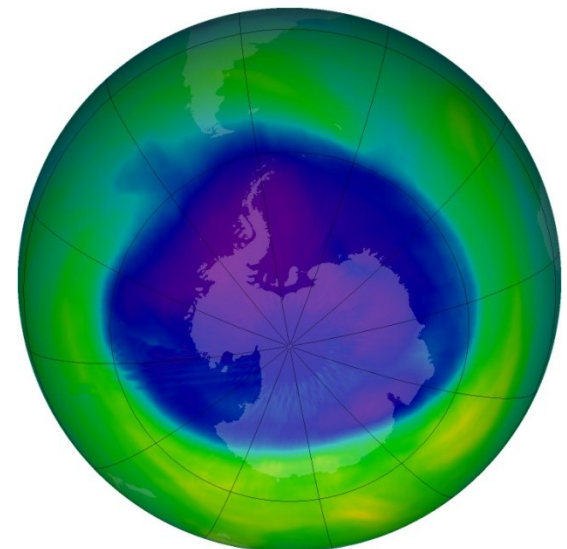
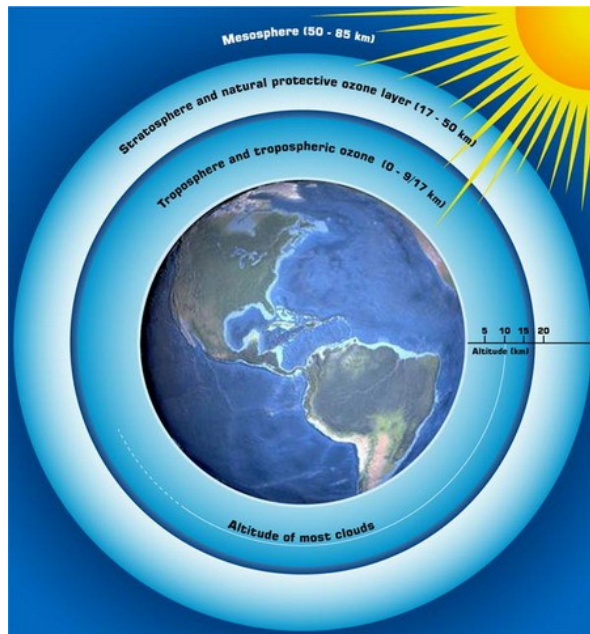
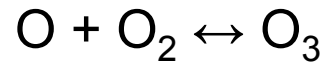


# Ozonová vrstva atmosféry Země

V nadmořské výšce okolo 25 km (stratosféra) je vrstva ozonu ( $O_3$ ), velmi důležitá pro život na Zemi, absorbuje krátkovlnné UV záření ( $\lambda < 380$  nm), které poškozuje většinu živých organismů; v nadmořských výškách nad 25 km vzrůstá ve velmi řídké atmosféře podíl at. kyslíku O jako důsledek fotoiniciované disociace dikyslíku:

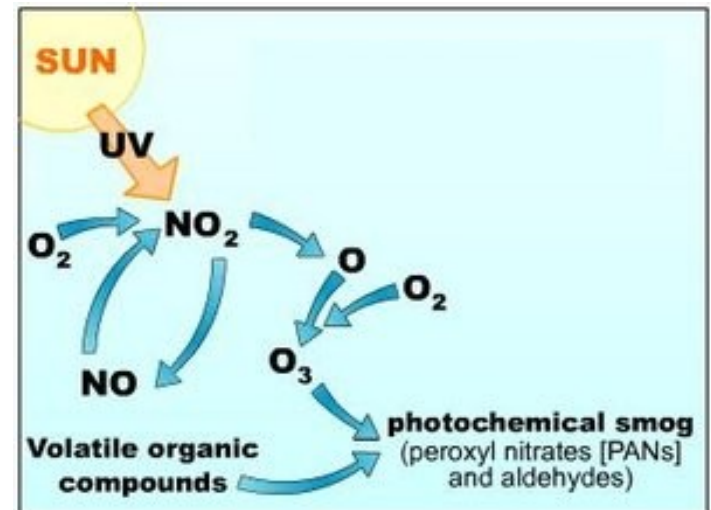


vznikající atomární kyslík následnou reakcí s dikyslíkem tvoří ozon:



# Troposférický ozon

je minoritní složkou nízké atmosféry, zejména fotochemického smogu. Vzniká složitými chemickými reakcemi oxidů dusíku s těkavými organickými sloučeninami za horkých letních dnů a bezvětří, a to především v městských a průmyslových oblastech. Zvýšený vznik přízemního ozonu pozorujeme především za slunečných horkých letních dnů v lokalitách s vysokou koncentrací výfukových plynů - oxidů dusíku a těkavých organických látek v ovzduší (= fotochemický smog).

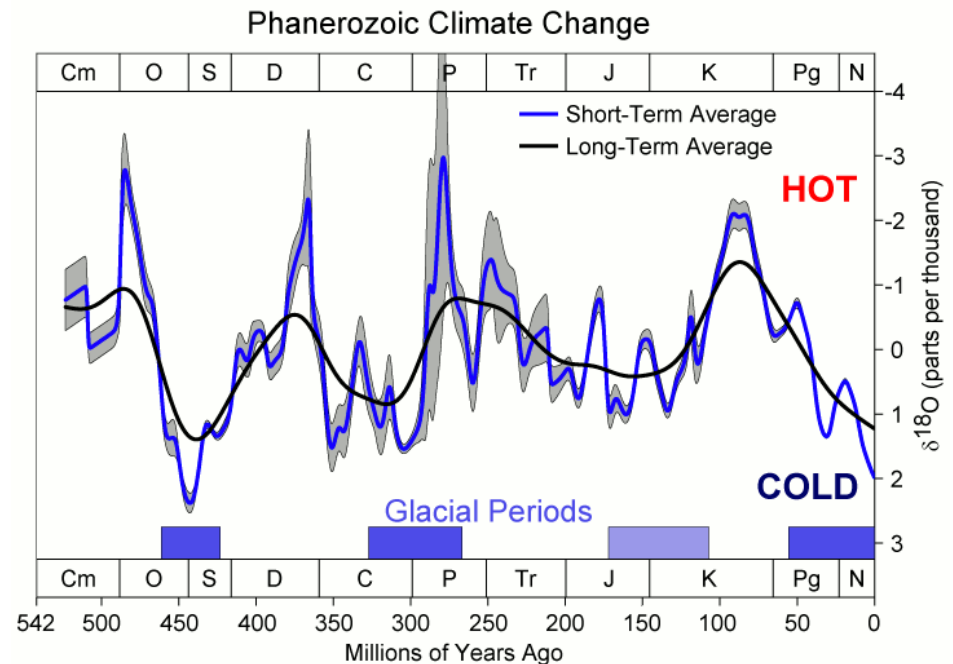
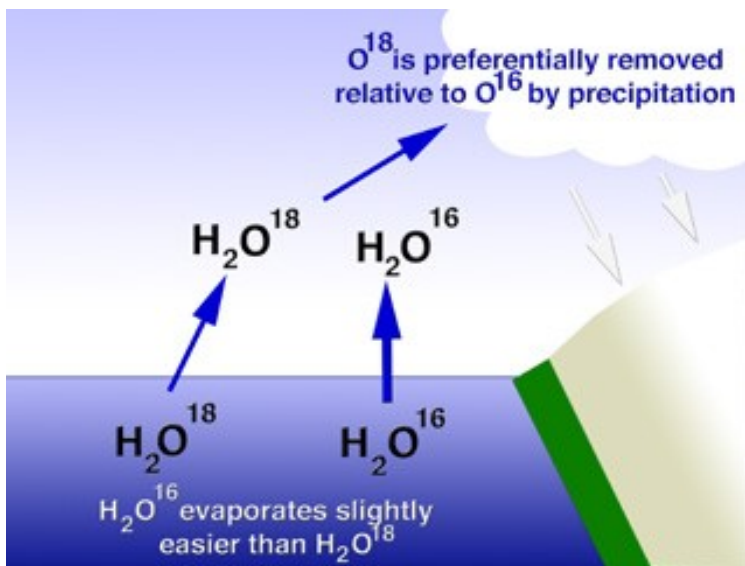


FORMATION OF PHOTOCHEMICAL SMOG



# Poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Molekuly vody obsahující  $^{16}\text{O}$  se odpařují o něco rychleji než molekuly vody obsahující  $^{18}\text{O}$ , a tento jev je výraznější při nižších teplotách. Během období nízkých teplot má odpařená voda tendenci obsahovat vyšší podíl  $^{16}\text{O}$  a neodpařená voda zas vyšší podíl  $^{18}\text{O}$ . Vodní organismy pak zabudovávají více  $^{18}\text{O}$  do svého skeletu resp. lastur, než by tomu bylo v teplejších obdobích. Podobně lze poměr  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sledovat také v ledovcích.



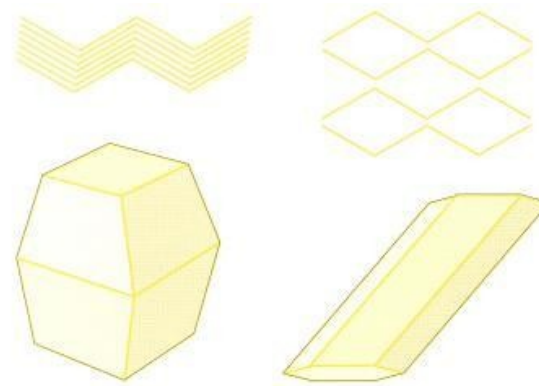
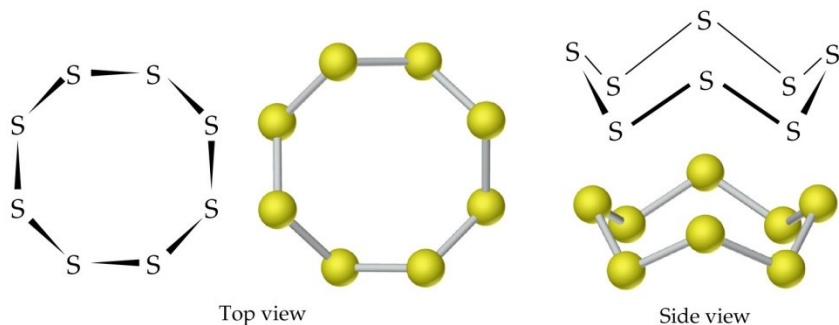
# Síra

nekovový chemický prvek žluté barvy (b.t.=119<sup>0</sup>C, b.v.= 445<sup>0</sup>C):

Pevná síra se vyskytuje v několika alotropických modifikacích:

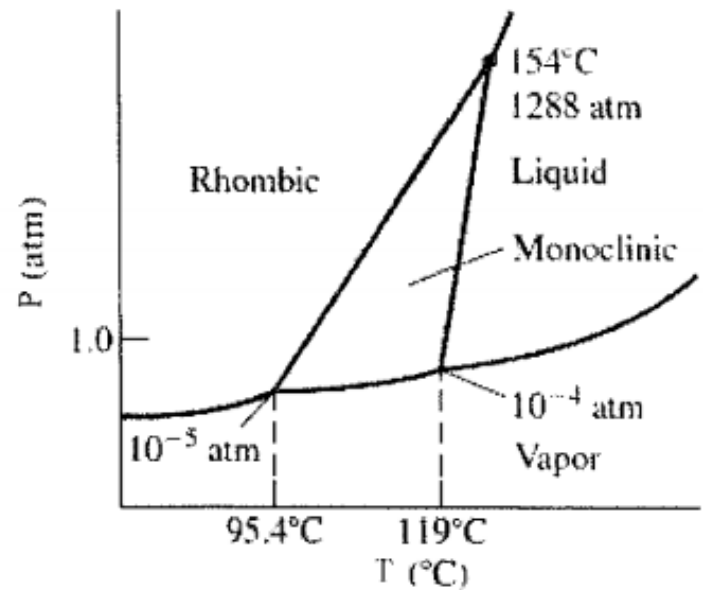
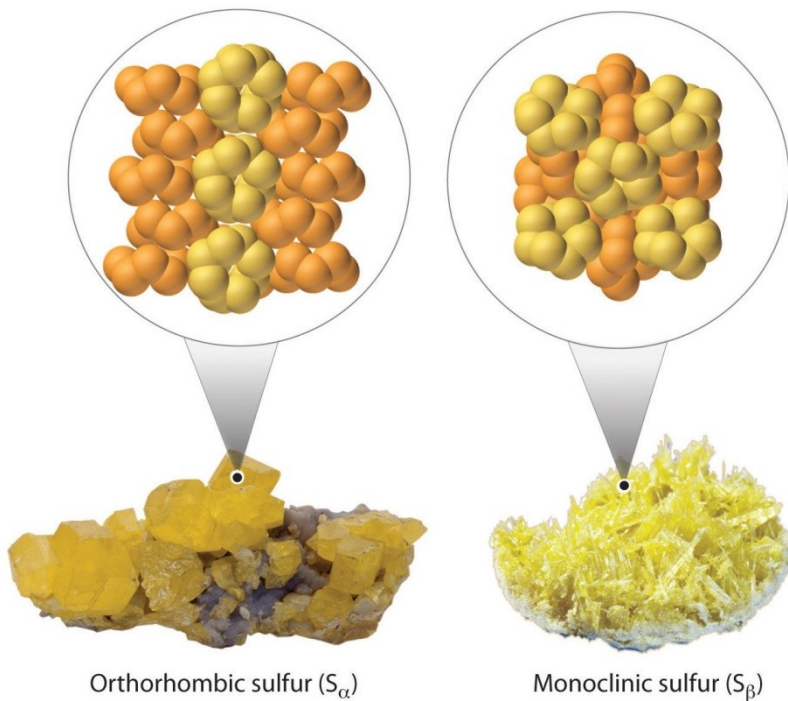
- *Kosočtverečná* ( $\alpha$ ) je stálá modifikace, na kterou postupně přecházejí ostatní modifikace, žlutá látka nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná v sirouhlíku, v etanolu nebo etheru. Je dobrý elektrický a tepelný izolant, molekula je monocyklická, oktaatomická ( $S_8$ ).
- Při teplotě 95,3 C přechází na modifikaci *jednoklonnou* ( $\beta$ ), připraví se krystalizací kapalně síry při teplotě 100 C a rychlým ochlazením na teplotu přibližně 20 C. , její molekuly jsou cyklické oktaatomické – uspořádání je těsnější než u  $\beta$ -modifikace a pomalu přechází na formu  $\alpha$ .

Obě modifikace z cyklických molekul  $S_8$  (cyklo-oktasíra)



a A rhombic crystal. b A monoclinic crystal of sulphur.

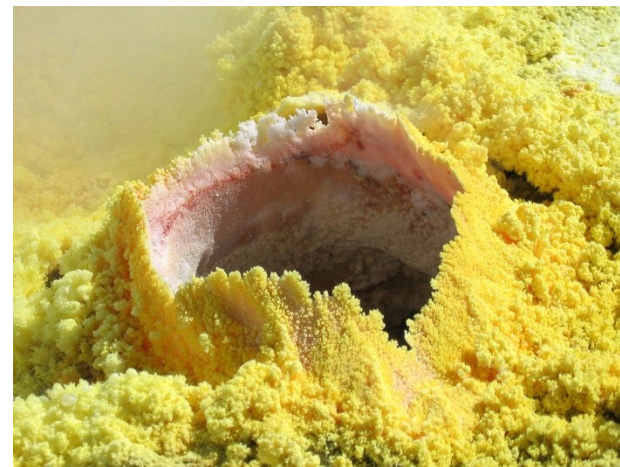
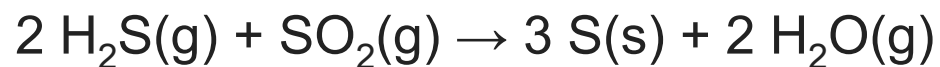
Figure 16.4 The packing of  $S_8$  molecules



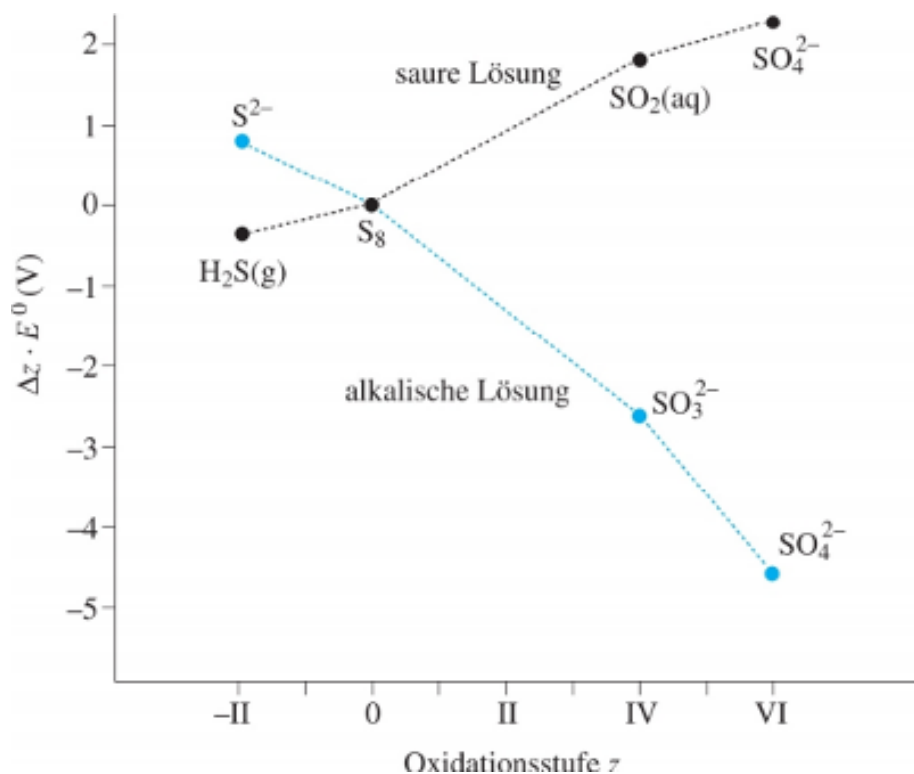
Síra taje při teplotě  $114^{\circ}\text{C}$  za vzniku žluté průhledné kapaliny, kapalně síry. Při zvýšení teploty nad  $160^{\circ}\text{C}$  kapalina hnědne, stává se viskóznější a při teplotě  $444,5^{\circ}\text{C}$  vře a uvolňuje oranžové páry, které jsou tvořeny z osmi- a šestiatomových molekul, které se s rostoucí teplotou rozpadají na čtyř- a dvouatomové a při teplotě  $860^{\circ}\text{C}$  existují v parách z větší části dvouatomové molekuly, samostatné atomy se vyskytují až při teplotě  $2000^{\circ}\text{C}$ . Rychlým ochlazením par síry vzniká amorfni *sírný květ*.

Síra má celkem 4 stabilní izotopy:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  a  $^{36}\text{S}$  a dalších 20 izotopů je nestabilních.

**Elementární síra** je především vulkanického původu:



*sirný květ*



# Výroba síry

## A) z přírodní síry

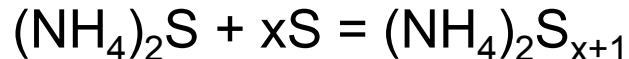
- z vytěžené horniny se nejčastěji vytavuje přehřátou vodní parou (Frashův způsob) ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0.4 \text{ MPa}$ ) a vtvavená síra se v podobě sirné vodní emulze nechá vychladnout  $\rightarrow$  vyloučí se

## B) ze sloučenin síry

1) z  $\text{H}_2\text{S}$  (v karbonizačních, rafinerských plynech apod.) -  $\text{H}_2\text{S}$  se z plynů odstraňuje a zpracovává oxidací na síru, k směsi plynů se většinou přidává vzduch:



Síru pak lze extrahovat toluenem,  $\text{CS}_2$  nebo roztokem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ :



reakce je vratná, za studena probíhá zleva doprava, za tepla naopak  $\Rightarrow$  lze uvolnit. extrahovanou síru zahřátím roztoku polysulfidu.

2) z pyritu tepelným rozkladem při redukčním tavení s koksem ve vysoké peci



## Síra:

k výrobě  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , sirných barviv, zápalek, léčiv, použití i jako pesticid a přípravek proti houbám.

Síra je **biogenní prvek**: aminokyseliny methionin a cystein, penicilin, (*E*)-2-buten-1-thiol a 3-methyl-1-butaethiol (pachové žlázy skunka), thietany a dithiolany (pachové žlázy tchoře), aj.

### ***Sírné bakterie***

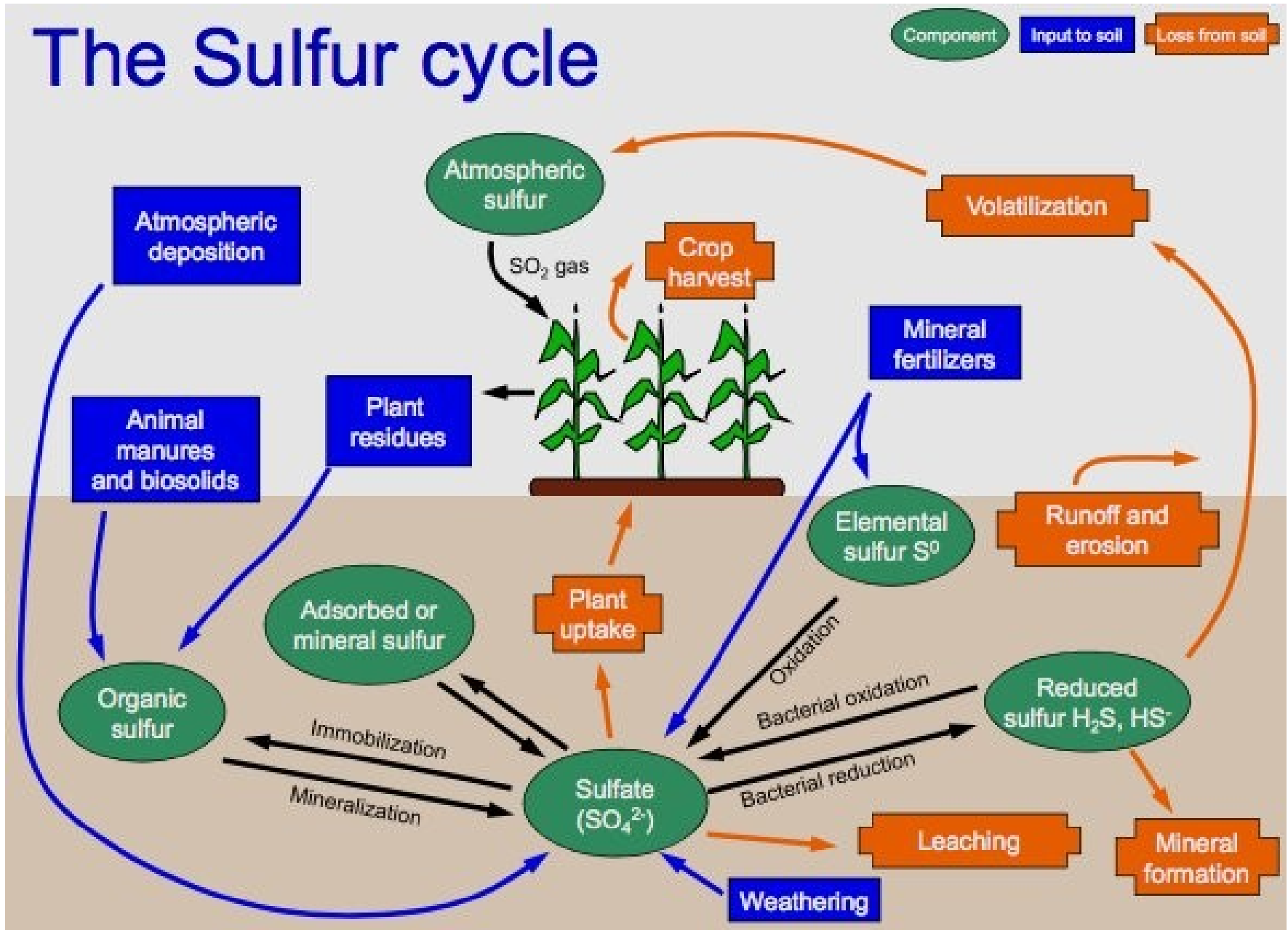
jsou heterogenní skupinou bakterií, v jejichž energetickém metabolismu hraje důležitou roli síra či její anorganické sloučeniny.

*Síru oxidující bakterie* oxidují elementární síru či její anorganické sloučeniny, a to za účelem získání energie. Oxidací síry a sirovodíku na sírany vznikají meziprodukty - thiosírany, tetrathionáty a siřičitany. Do procesu oxidace je zahrnuta tvorba ATP (oxidativní fosforylací).

*Síru redukující bakterie* jsou druhy, které používají sirné sloučeniny (např. sírany) jako elektronové akceptory – podobně jako například živočichové dýchají kyslík.

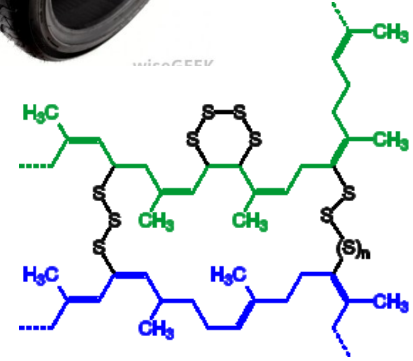


# The Sulfur cycle

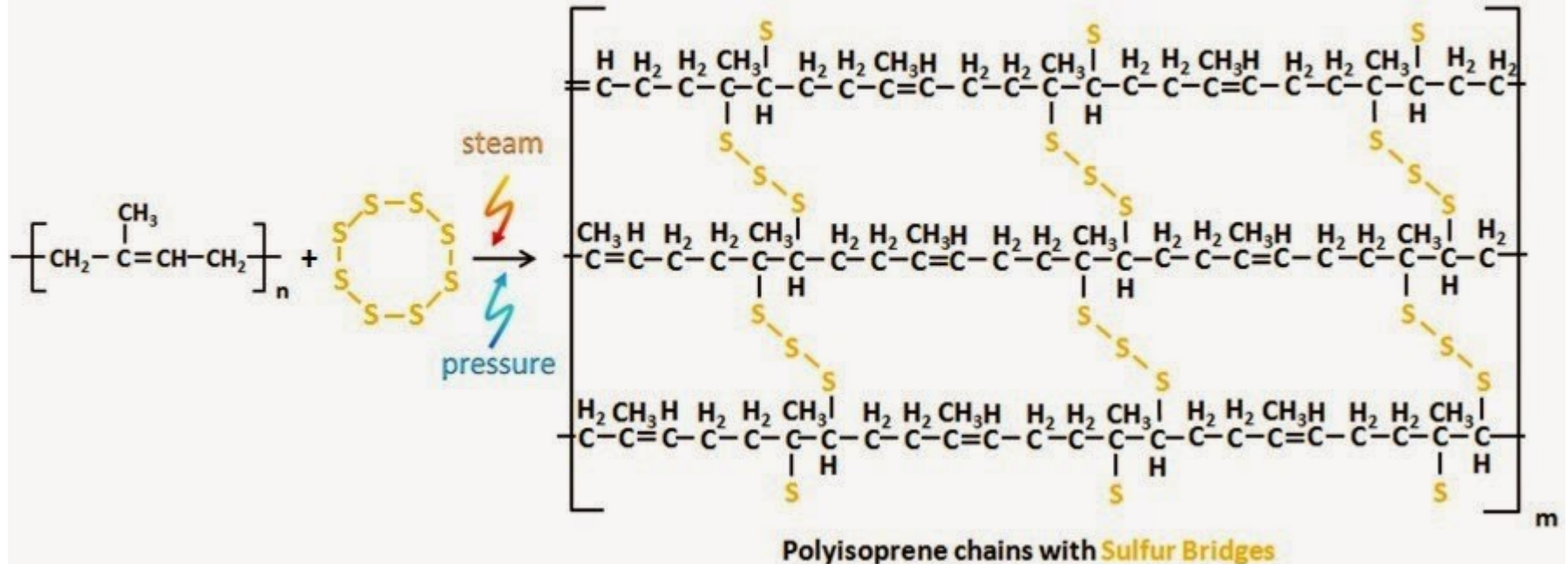


# Vulkanizace kaučuku

Hnětením kaučuku se sírou za tepla vznikají při vulkanizaci polysulfidové můstky. Výrobek tak díky vulkanizaci získává větší pružnost.



## Vulcanization of Natural rubber (Polyisoprene)





# Selen

V přírodě poměrně vzácný, provází síru, elementární tvoří několik modifikací:

a) černý amorfní, sklovitý

b) šedý (kovový, šesterečný), polymerní struktura spirálovitých řetězců atomů selenu, nerozpustný v  $\text{CS}_2$ , vede el. proud, stálá modifikace

c) červený (jednoklonný), nestálá modifikace (cyklooktaatomové molekuly  $\text{Se}_8$ )



Je prakticky nerozpustný ve vodě, poměrně dobře se rozpouští v sirouhlíku.

Elementární selen je za normálních podmínek stálý, poměrně snadno se slučuje s kyslíkem a halogeny. Ve sloučeninách se selen vyskytuje v mocenství  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$  a  $\text{Se}^{6+}$ .

Selen má 5 stabilních izotopů:  $^{74}\text{Se}$ ,  $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{80}\text{Se}$ .  
Radionuklid  $^{82}\text{Se}$  má poločas rozpadu  $9.2 \cdot 10^{19}$  let.

.

Minerály selenu jsou poměrně vzácné. Selen se vyskytuje ve formě selenidu jako příměs v sulfidických rudách zejm. mědi, niklu a olova.

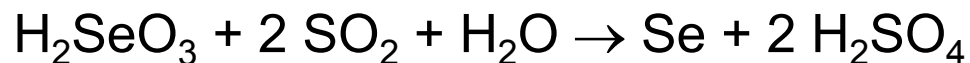
Selen je obsažen v mořské vodě.

Anthropogeními zdroji selenu jsou spalování uhlí a těžba a zpracování sulfidických rud.

## **Výroba**

- kaly z mokrých elektrostatických filtrů z výroby  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (obsahují nízkou koncentraci Se)
- kaly po elektrolytické rafinaci mědi.
- polétavý prach z pražení sulfidů.

Selen se zoxiduje na  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  tavením s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , po okyselení se vyredukuje elementární Se pomocí  $\text{SO}_2$ :



Technologický význam selenu spočívá v současné době ve výrobě **fotočlánků**.

Fotoelektrické články na bázi selenu jako zdroje elektrické energie především v kosmickém výzkumu pro napájení přístrojů na oběžné dráze pomocí solárních panelů.

Fotočlánky s obsahem selenu se však používají i pro měření intenzity dopadajícího světla jako expozimetry, například ve fotoaparátech a kamerách. Také většina kopírovacích a reprodukčních přístrojů je osazena selenovými fotočlánky.

**Selenosulfidy**  $\text{SeS}_2$  a  $\text{SeS}$  jsou účinnou látkou šamponů proti lupům.

**Dialkylselenidy** se používají jako inhibitory oxidace ropných maziv.

**Selenany vápníku, barya a zinku** se používají ke zlepšení čistících vlastností motorových olejů.

**Seleničitan sodný** se využívá k dekontaminaci vody znečištěné rozpustnými sloučeninami rtuti.

Selen je **esenciální stopový prvek**, který má pro lidský organismus, i přes svou toxicitu, značný význam.

Ve formě **selenoproteinů** působí jako antioxidant chránící před účinky volných radikálů a zvyšuje činnost imunitního systému, současně se podílí na tvorbě enzymu glutathioinperoxidáza, který je nutný k metabolismu tuků.

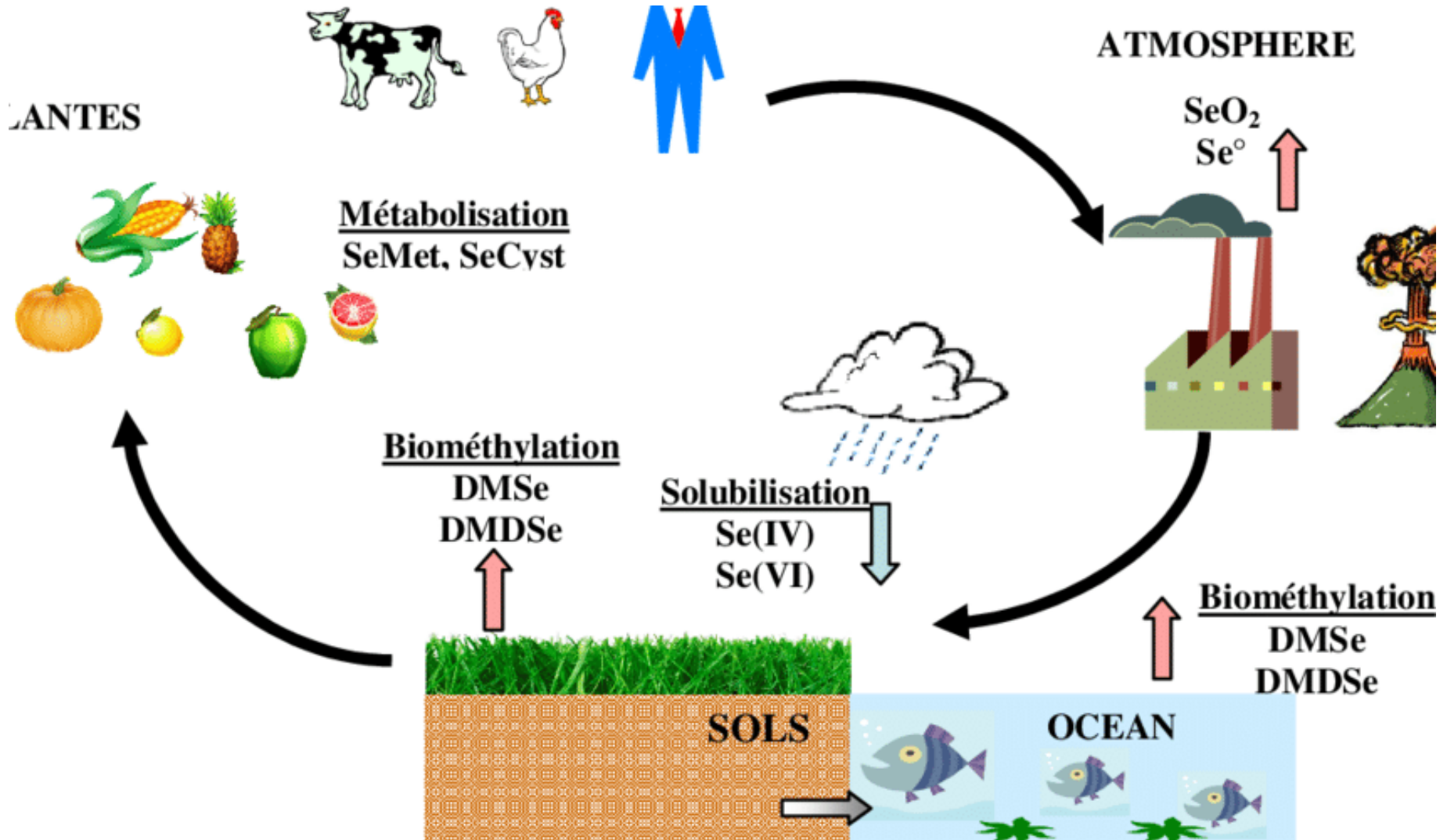
Bylo zjištěno, že pravidelný snížený **příjem selenu v potravě** nepříznivě ovlivňuje především kardiovaskulární systém a zvyšuje riziko infarktu myokardu a cévních onemocnění.

Výskyt selenu **v potravinách** je velmi nerovnoměrný a je ovlivněn jeho obsahem v půdě. Nejvíce selenu je obsaženo v některých druzích ořechů, ve vnitřnostech, rybách a mase mořských plodů. Mezi potraviny s velmi vysokým obsahem selenu patří mořské řasy.

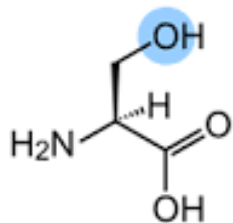
Využitelnost selenu ve formě **selenomethioninu** z rostlinných potravin a **selenocysteinu** ze živočišných potravin je téměř 100%, využitelnost anorganicky vázaného selenu je pouze okolo 15%.

Působením bakterií může Se podléhat **biomethylaci** (vznik DMSe, DMDSe).

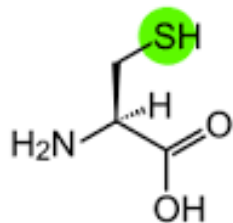
# Biogeochemický cyklus selenu



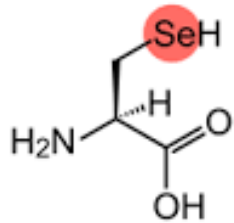
**Selenocystein** je neesenciální proteinogenní aminokyselina podobná cysteinu, ale na rozdíl od něj má místo atomu síry atom selenu. Je to hlavní zdroj organického selenu.



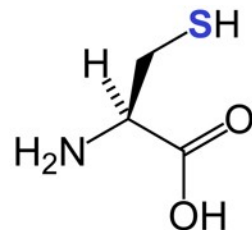
Serine (Ser)



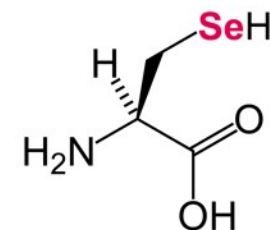
Cysteine (Cys)



Selenocysteine (Sec)

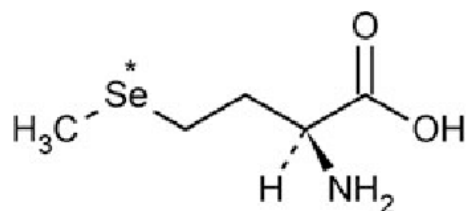
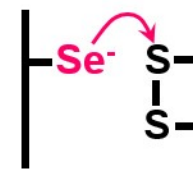
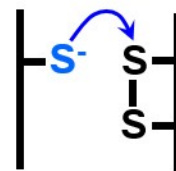


**Cysteine**  
TGT, TGC-codons  
pKa = 8.3

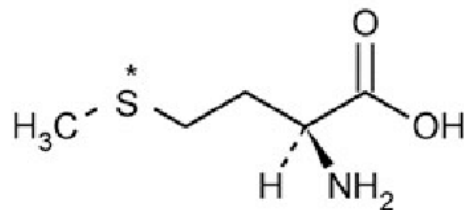


**Selenocysteine**  
TGA-codon  
pKa = 5.2

More efficient nucleophilic attack



L-(+)-Selenomethionine



Methionine

## Selenomethionin

Selenocystein se vyskytuje např. v selenoproteinech formiátdehydrogenázách.

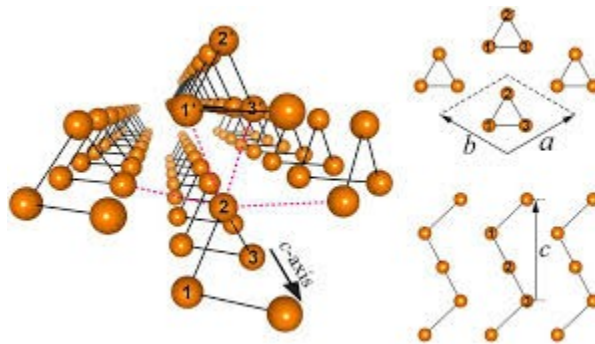
# Tellur

za normálních podmínek stálý stříbřitě lesklý a poměrně křehký polokov, který lze snadno rozetřít; amorfní tellur je hnědá práškovitá látka.

Tellur má polymerní strukturu tvořenou zig-zag řetězci atomů Te.

V plynném stavu tvoří dvouatomové molekuly  $\text{Te}_2$ , páry telluru mají zlatou barvu. Snadno se slučuje s kyslíkem a halogeny. Roztavený tellur silně koroduje i nejkvalitnější vysoce legované ocele. Při zahřátí na teplotu 450 C na vzduchu shoří modrozeleným plamenem za vzniku bílého oxidu telluričitého  $\text{TeO}_2$ .

Ve sloučeninách se tellur vyskytuje v mocenstvích  $\text{Te}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  a  $\text{Te}^{6+}$ .





Tellur obvykle doprovází síru a selen v jejich rudách. Má značnou afinitu ke zlatu a v mnoha zlatých ložiscích se vyskytuje jako příměs.

Z minerálů jsou známy například tellurid zlata *calaverit*  $\text{AuTe}_2$ , tellurid stříbra *hessit*  $\text{Ag}_2\text{Te}$  nebo tellurid olova *altait*  $\text{PbTe}$ .

Obsah telluru v zemské kůře je extrémně nízký, je způsoben především tvorbou těkavého hydridu, který v době formování planety unikl do vesmíru.

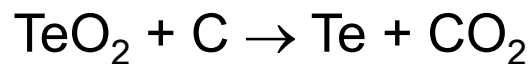
Působením bakterií může Te podléhat **biomethylaci**.

## Výroba

zdrojem telluru jsou anodové kaly z rafinace mědi, nebo zbytky po rafinaci zlata.

Kaly se taví s NaOH, po vyloužení vodou se z roztoku vzniklého  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  okyselením vyloučí  $\text{TeO}_2$

Kovový tellur se získá redukcí  $\text{TeO}_2$  uhlíkem:



V **metalurgii** slouží tellur ve formě mikrolegur ke zlepšování mechanických a chemických vlastností slitin. Nízké koncentrace telluru zvyšují tvrdost a pevnost slitin olova i jejich odolnost vůči působení kyseliny sírové. Přídavky telluru do slitin mědi a nerezových ocelí způsobují jejich snazší mechanickou opracovatelnost.

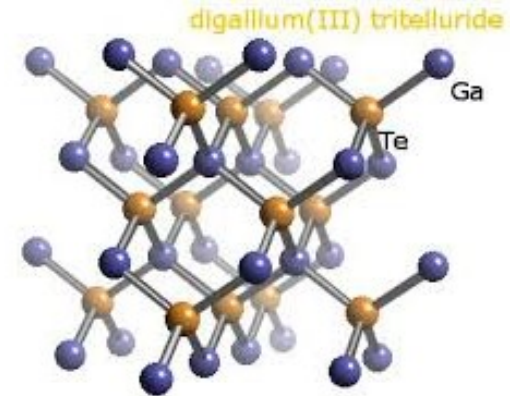
Tellurid gallia nalézá využití v **polovodičovém průmyslu**.

Pro výrobu některých **termoelektrických zařízení** se používá tellurid bismutu.

Ve sklářském průmyslu je v některých speciálních případech tellurem barveno sklo.

Jako velmi perspektivní se jeví použití sloučenin telluru při výrobě fotočlánků. **Fotočlánky** na bázi telluridu kadmia patří v současné době k nejlevnějším.

Na bázi telluridů jsou i záznamové vrstvy v **přepisovatelných optických discích**.

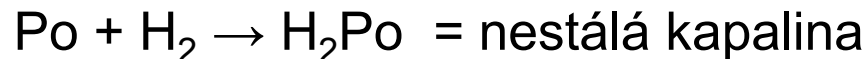


# Polonium

= nestabilní radioaktivní prvek, je členem uran-radiové, neptuniové i thoriové rozpadové řady a v přírodě se proto vyskytuje v přítomnosti uranových rud. V praxi je nejvíce žívaným izotopem polonia  $^{210}\text{Po}$ , který je silným alfa zářičem s poločasem rozpadu 138,4 dnů. Je známo několik desítek různých izotopů polonia, praktický význam však má pouze  $^{210}\text{Po}$  a dále  $^{208}\text{Po}$  s poločasem rozpadu 2,9 let a  $^{209}\text{Po}$  s poločasem 125 roků.

Je to stříbřitě bílý kov. Jsou známy dvě alotropické krystalické modifikace, kubické  $\alpha$ -Po přechází v rozmezí teplot 18-54 C na trigonální  $\beta$ -Po, které za normálního tlaku při teplotě 55 C sublimuje.

Za laboratorní teploty se ochotně slučuje s vodíkem na polonovodík:



Při teplotě nad 330 C se přímo slučuje se rtutí a olovem na polonid rtuťnatý  $\text{HgPo}$  a polonid olovnatý  $\text{PbPo}$ . S řadou dalších kovů tvoří polonidy až při teplotě nad 1000 C.

Jsou známy halogenidy polonia ( $\text{PoX}_2$ ,  $\text{PoX}_4$  a  $\text{PoX}_6$ ), komplexy ( $\text{PoX}_5^-$  a  $\text{PoX}_6^{2-}$ ) a oxidy polonia ( $\text{PoO}_2$  a  $\text{PoO}_3$ ).

Zjištěno v jáchymovském smolinci. Uměle se připravuje ozařováním bismutu  $^{209}\text{Bi}$  neutrony v jaderných reaktorech

Praktické využití nalézají izotopy polonia jako alfa zářiče v medicíně, při odstraňování statického náboje v textilním průmyslu a při výrobě filmů.

Používalo se také jako neutronový iniciátor pro první generaci jaderných bomb. V roce 1970 zahřívalo během lunárních nocí komponenty vozidla Lunochod 1.

### **Otrava Alexandra Litviněnka**

Dle oznámení londýnské policie byl poloniem  $^{210}\text{Po}$  otráven bývalý tajný agent FSB Alexandr Litviněnko, který zemřel v roce 2006 v Londýně.

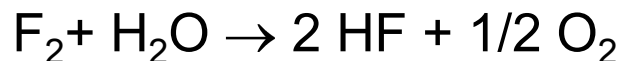
# Chalkogenvodíky

**H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te**

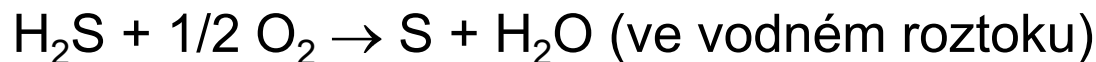
- lomené molekuly, s výjimkou H<sub>2</sub>O plyny, snadno zkapalnitelné, jedovaté, nepříjemně páchnoucí

Oxidoredukční i tepelná stálost klesá od H<sub>2</sub>O k H<sub>2</sub>Te:

- z H<sub>2</sub>O lze uvolnit O<sub>2</sub> pouze nejsilnějšími ox. činidly:



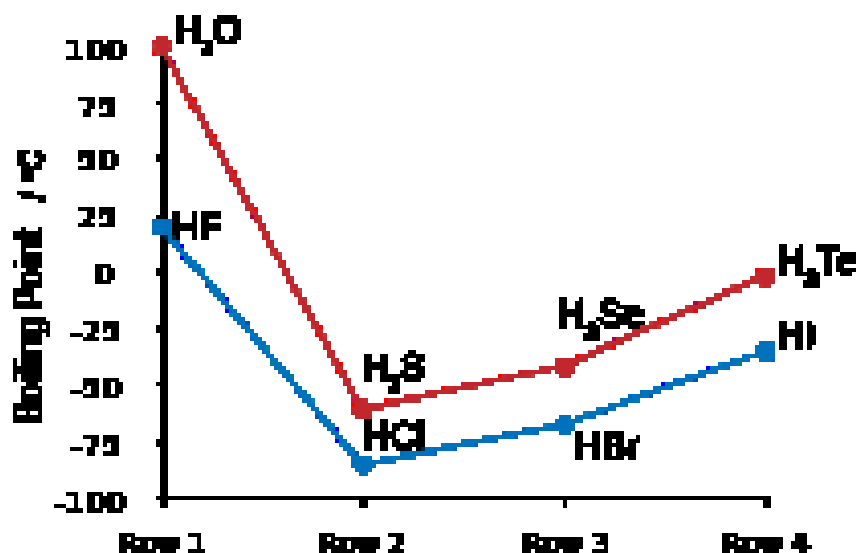
- ostatní chalkogenvodíky se chovají jako reduk. činidla:



## H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se a H<sub>2</sub>Te

- dobře se rozpouštějí ve vodě, tvoří slabé až středně silné dvojsytné kyseliny
- disociace odstupňována, roste s velikostí atomu chalkogenu (H<sub>2</sub>S → H<sub>2</sub>Te)
- body tání a varu rostou od H<sub>2</sub>S k H<sub>2</sub>Te
- u vody b.v. a b.t. značně zvýšeny tvorbou vodíkových vazeb

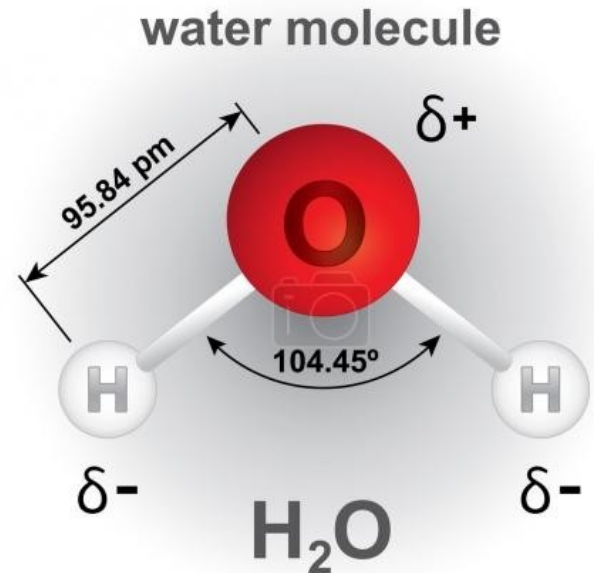
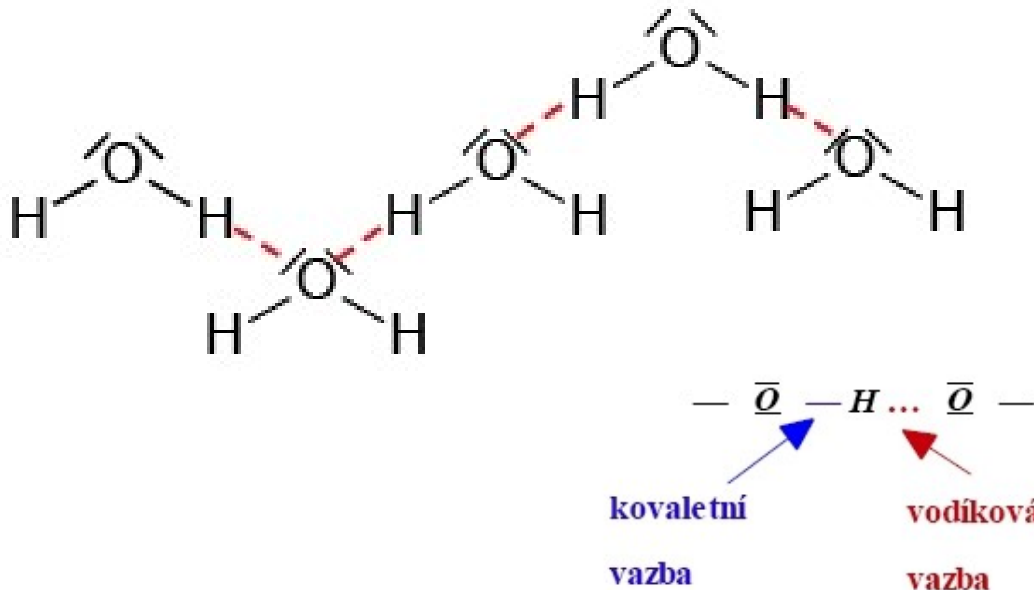
	b.v.:	b.t.:
H <sub>2</sub> O	100°C	0°C
H <sub>2</sub> S	-60°C	-86°C
H <sub>2</sub> Se	-42°C	-60°C
H <sub>2</sub> Te	-2°C	-51°C



# Voda H<sub>2</sub>O

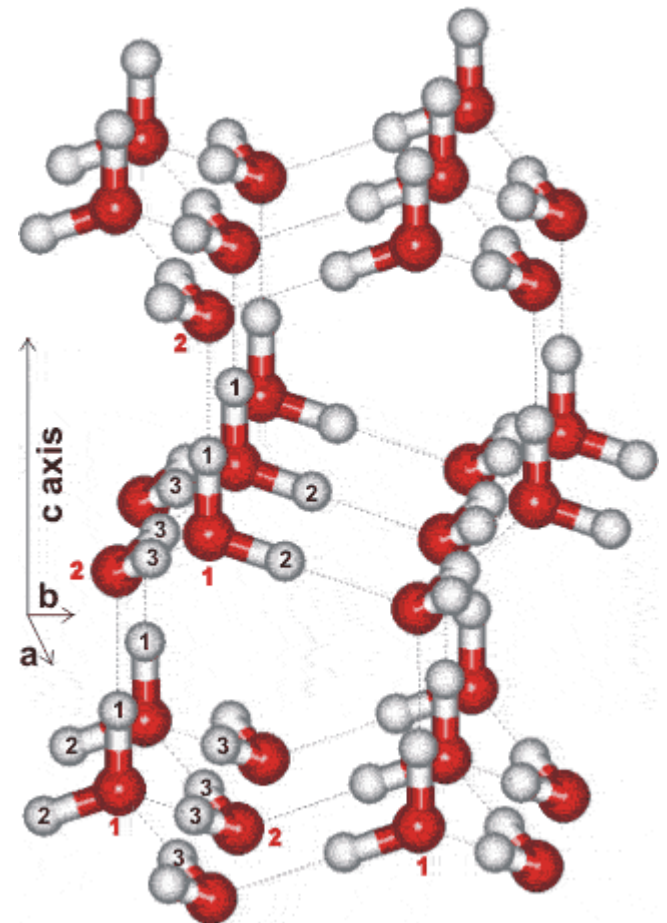
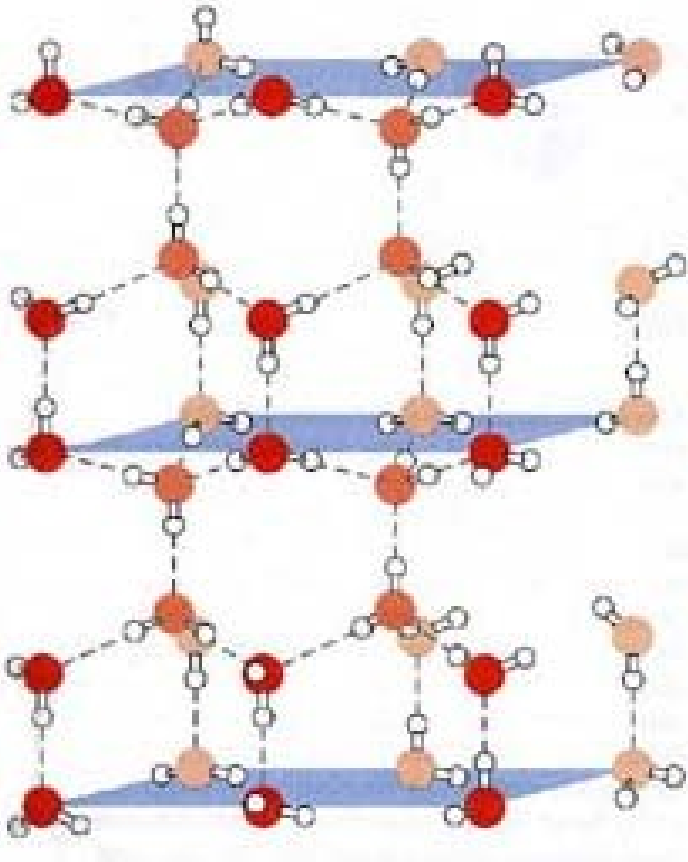
= jedna z nejdůležitějších látek pro existenci života na Zemi. Za normální teploty a tlaku je to bezbarvá, čirá kapalina bez zápachu, v silnější vrstvě namodralá.

- lomená molekula, vazebný úhel 105°, nejběžnější polární rozpouštědlo
- vzhledem k existenci vodíkových vazeb nezvyklé vlastnosti: zvýšený bod tání a bod varu.



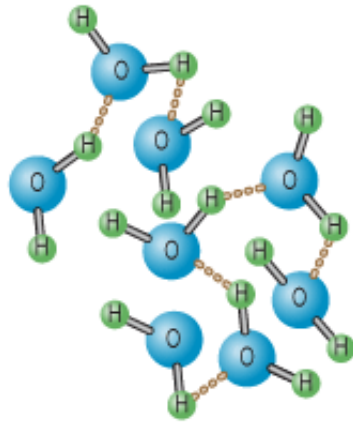
# Struktura ledu

“otevřená struktura ledu” → led má nižší hustotu než voda

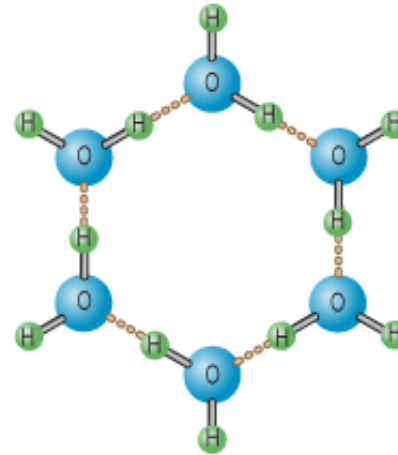




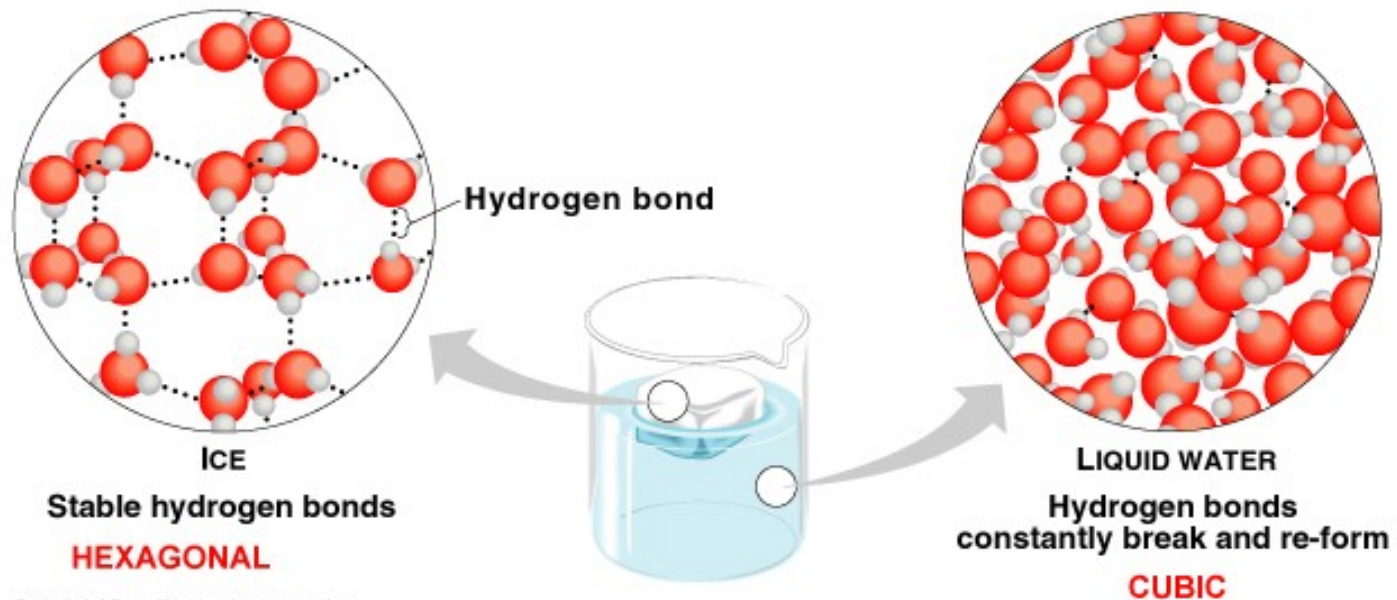
# Led



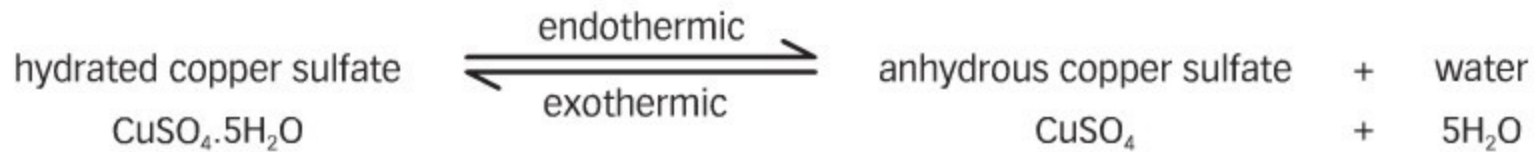
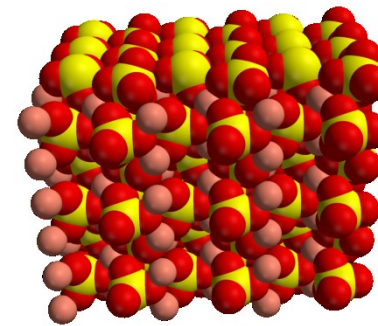
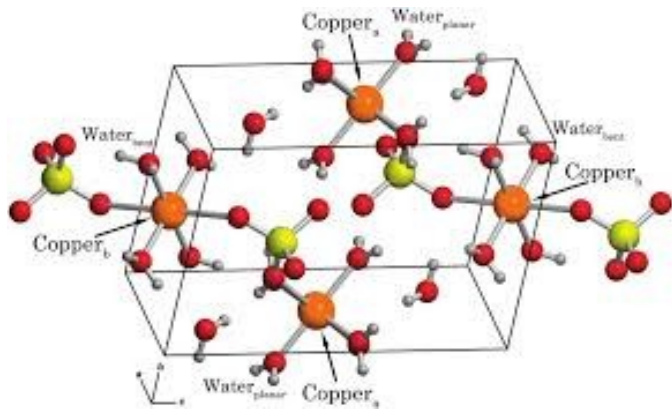
Structure of molecules in water



Structure of molecules in ice



# Hydráty, aquakomplexy



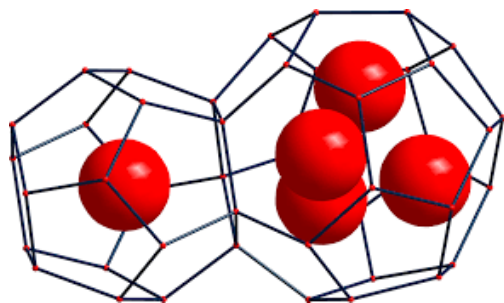
blue crystals



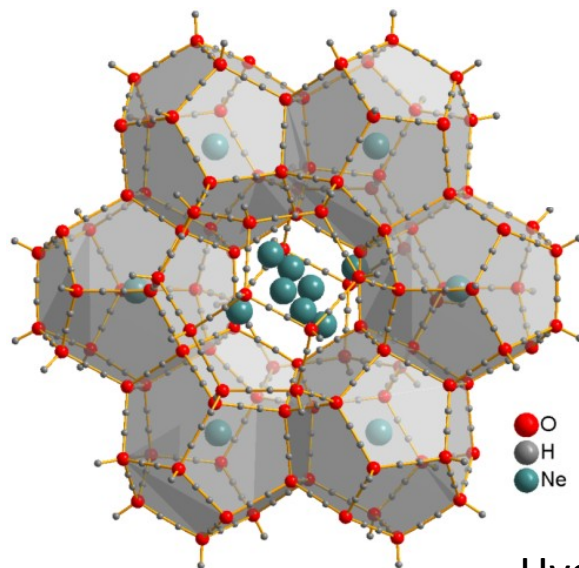
white powder

# Hydrátové klathráty

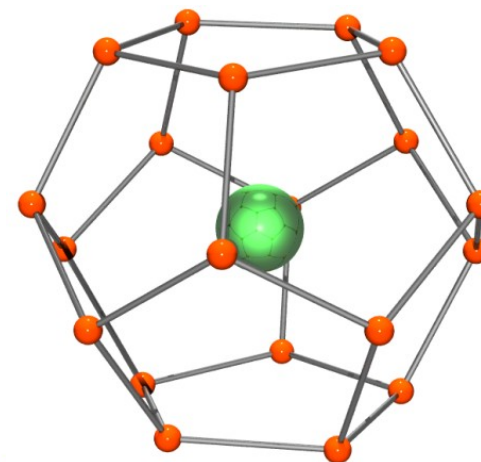
Některé nízkomolekulární plyny, včetně  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ , Ar, Kr, Xe, některé vyšší uhlovodíky a freony, tvoří hydráty za vhodných teplot a tlaků.



Hydrát helia



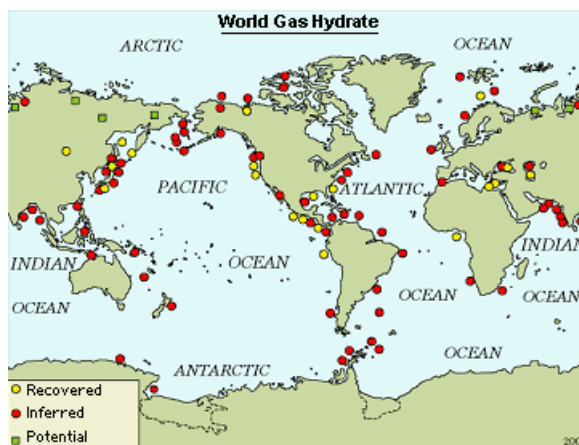
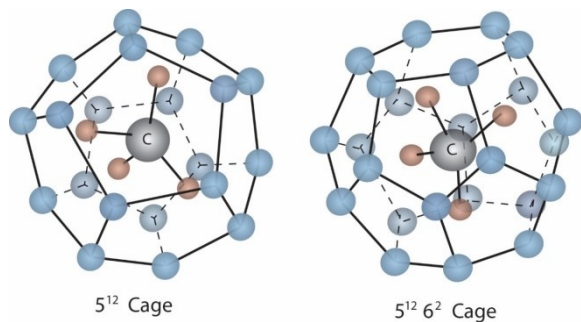
Hydrát neonu



Hydrát xenonu

# Hydráty methanu

**Metan hydrát** ( $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ ) je tuhá bílá látka skládající se z krystalické vody, která obsahuje metan. Metan hydrát byl objeven pod sedimenty na dně moří. Předpokládá se, že metan hydrát vzniká uvolňováním metanu ze zemského jádra, který stoupá zlomy v zemské kůře a v místech, kde se smísí s chladnou vodou moře je uzavřen do krystalů. V poslední době se některé země pokoušejí tuto látku těžit za účelem zisku spalitelného plynu.

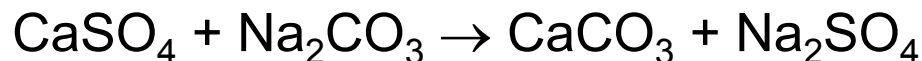
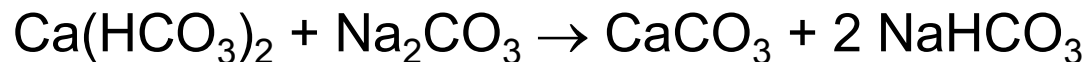


Vody přírodní - "měkké" či "tvrdé" podle koncentrace rozpuštěných látek

- Tvrdost přechodná - způsobena  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , dá se odstranit varem:



- Tvrdost trvalá - způsobena omezeně rozpustným  $\text{CaSO}_4$ . K potlačení důsledků tvrdosti vody slouží změkčovadla (např. soda či fosforečnan):



Způsoby čištění vody: nejběžnější je *destilace* - odstranění anorg. solí (málo těkavé), org. sloučeniny zčásti přecházejí do destilované vody, z níž se odstraňují:

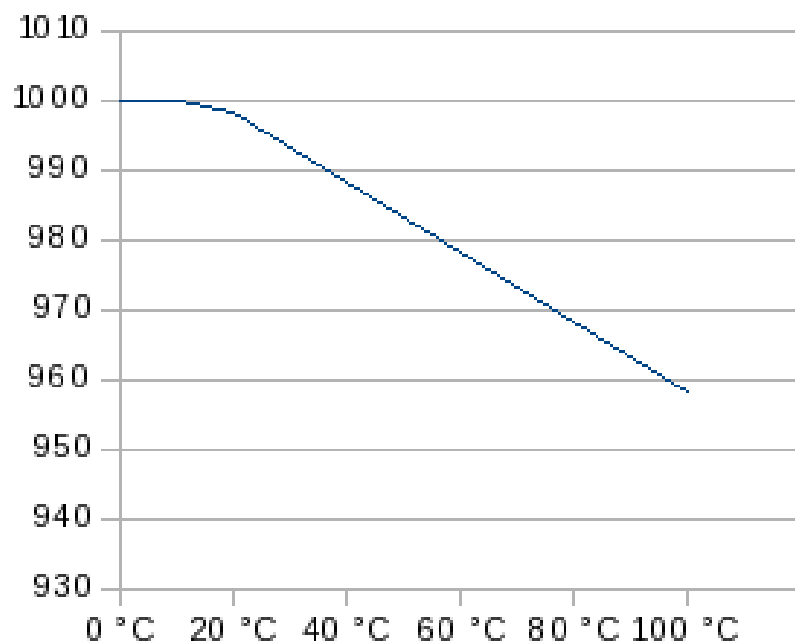
a) přidavkem aktivního uhlí; poté nutno znovu destilovat k odstranění iontů kovů uvolněných do vody z aktivního uhlí

b) přidavkem ox. činidla (např.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a ozařováním do úplného rozložení přidaného ox. činidla, poté opět destilace. Dříve hojně používaný přídavek  $\text{KMnO}_4$  zvyšuje koncentrace manganu v destilované vodě a proto se již příliš neužívá.

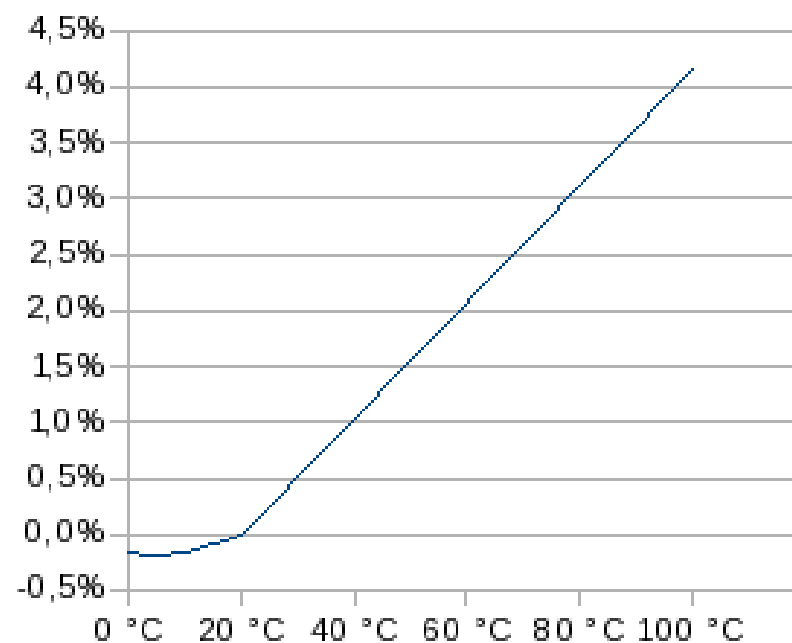
# Fyzikální vlastnosti vody

teplota	0 °C	4 °C	10 °C	20 °C	100 °C
hustota [kg/m <sup>3</sup> ]	999,84	999,97	999,7	998,2	958,38
objem	998 l	998 l	998 l	1 000 l	1 042 l
zmena objemu	-0,2%	-0,2%	-0,2%	0,0%	4,2%

## Hustota vody



## Zmena objemu

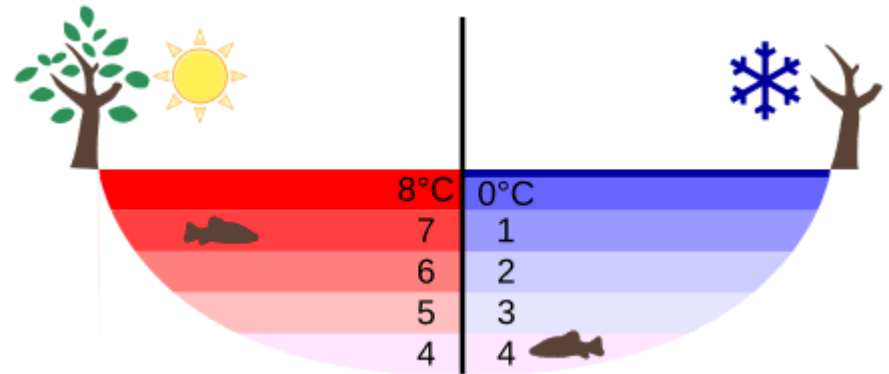




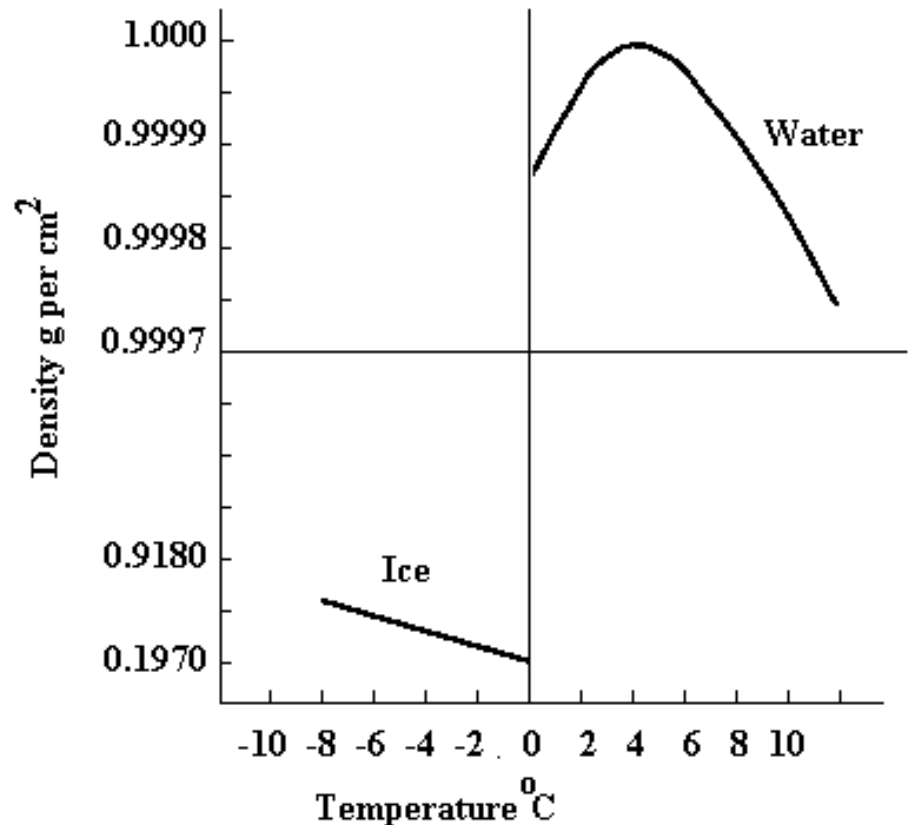
# Anomálie vody

Zahříváme-li vodu z 0 C na 4 C, zmenšuje se její objem a její hustota roste. Ve 4 C voda dosahuje max. hustoty 1000 kg na kubický metr. Teprve od teploty 4 C výše se objem vody zvětšuje a hustota se zmenšuje. Tato odlišná závislost teploty a hustoty vody v porovnání s ostatními kapalinami je anomálie vody.

$$\rho = 1000 \left\{ 1 - \left[ \frac{T + 288.9414}{508929 (T + 68.129630)} \right] (T - 3.9863)^2 \right\}$$

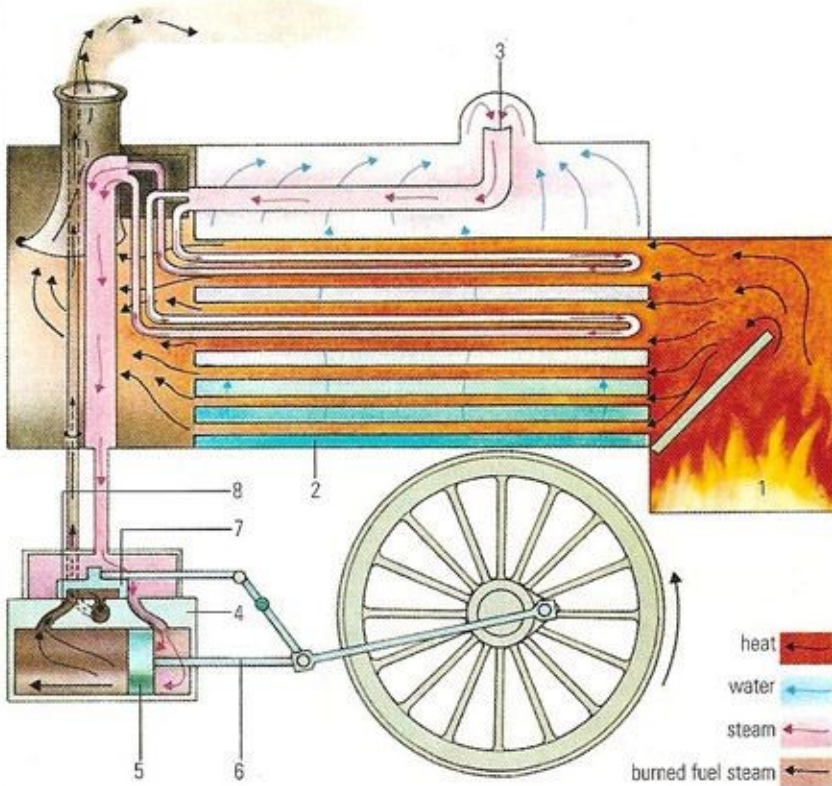


11.2.2 Density of ice and water depends on temperature



# Parní stroj

je pístový tepelný stroj, spalovací motor s vnějším spalováním, přeměňující tepelnou energii vodní páry na energii mechanickou, nejčastěji na rotační pohyb. Účinnost parního stroje je poměrně malá.

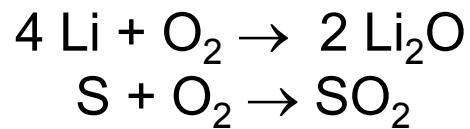




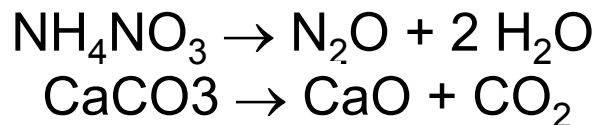
# Oxidy

Oxidy tvoří všechny prvky s výjimkou lehkých vzácných plynů

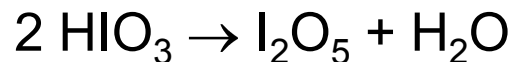
1) Reakcí prvků s kyslíkem



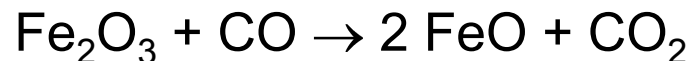
2) Termickým rozkladem



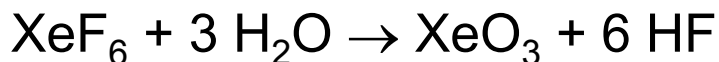
3) Dehydratací



4) Redukcí vyššího oxidu



5) Hydrolýzou



# Oxidy

**Iontové oxidy** – pevné, malá těkavost, silná bazicita

Např.  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$

**Kovalentní oxidy** – plynné, kapalné, pevné, acidobazicky indiferentní až kyselé

*Izolované molekuly:*  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{OsO}_4$

*Polymerní lineární:*  $\text{HgO}$ ,  $\text{SnO}_2$

*Polymerní řetězovitá:*  $\text{CrO}_3$

*Polymerní vrstevnatá:*  $\text{SnO}$ ,  $\alpha\text{-PbO}$

*Polymerní prostorová:*  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

# Acidobazické chování oxidů

s atomovým číslem vzrůstá ve skupinách zásadotvorný/zásaditý charakter oxidů, hydroxidů, oxokyselin a klesá v periodách.

basicity increases ↓	Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		F <sub>2</sub> O
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	K <sub>2</sub> O	CaO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SeO <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> O
	Rb <sub>2</sub> O	SrO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Cs <sub>2</sub> O	BaO	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

← acidity increases →

	1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1								
2	Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
3	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O	
4	K <sub>2</sub> O	CaO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	SeO <sub>3</sub> SeO <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> O	
5	Rb <sub>2</sub> O	SrO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub> SnO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	TeO <sub>3</sub> TeO <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
6	Cs <sub>2</sub> O	BaO	Tl <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PoO <sub>2</sub> PoO		
7	Fr <sub>2</sub> O	RaO						

■ Strongly basic

■ Weakly basic

■ Amphoteric

■ Strongly acidic

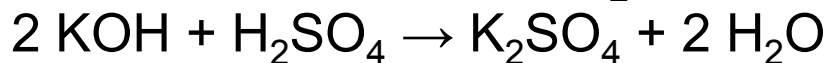
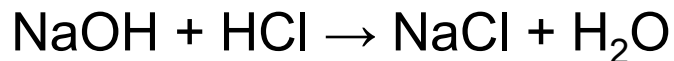
■ Moderately acidic

■ Weakly acidic

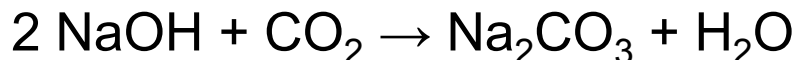
# Hydroxidy

Skupina či látka	Možnosti výroby
Alkalické kovy	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Reakcí s vodou (vzniká vodík, velice exotermní reakce, větší kousky mohou explodovat!)</li><li>2) Reakce oxidu s vodou (rovněž exotermní, probíhá i se vzdušnou vlhkostí)</li></ol>
Amoniak	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Reakce s vodou</li><li>2) Reakce amonné soli s hydroxidem alkalických kovů (zejména s hydroxidem sodným)</li></ol>
Kovy alkalických zemin	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Reakce s vodou</li><li>2) Reakce oxidu s vodou (exotermní, příklad je zejména hašení vápna)</li><li>3) Reakce sloučeniny daného kovu s hydroxidem alkalických zemin (zejména s hydroxidem sodným)</li></ol>
Přechodné kovy a kovy	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Reakce oxidu kovu s vodou</li><li>2) Reakce kovu s vodou za přístupu kyslíku (vzniká oxid, dále probíhá reakce, viz bod 1.)</li><li>3) Reakce sloučeniny kovu s hydroxidem sodným</li></ol>

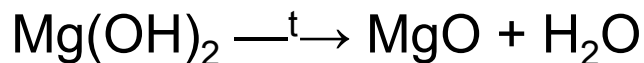
Reakce s kyselinami (neutralizace)



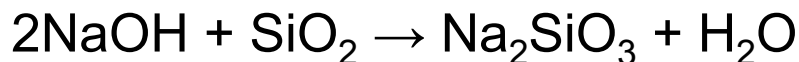
Reakce s oxidy nekovů a polokovů



Zahřívání na vysokou teplotu

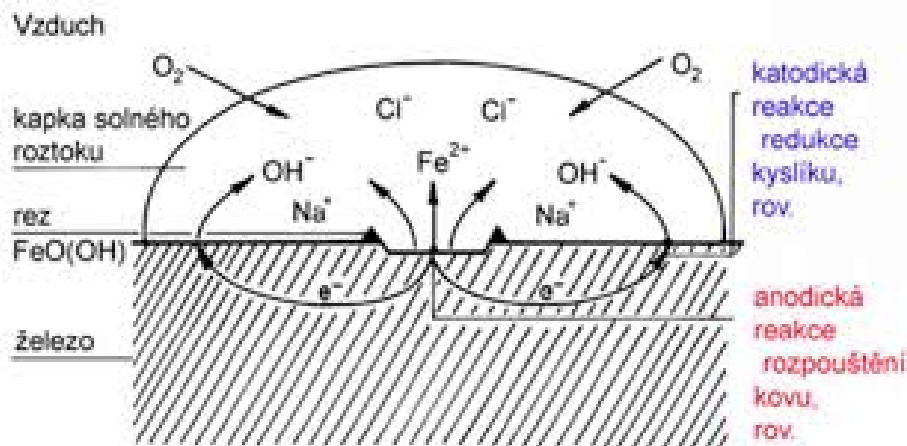


Čisté hydroxidy alkalických kovů jsou tedy schopné reagovat i se sklem. Reakce probíhá docela pomalu, rychleji probíhá s roztaveným hydroxidem. Proto se hydroxidy musí skladovat v plastových lahvích.

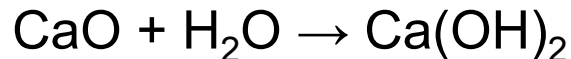


Většina hydroxidů je ve vodě nerozpustná, výjimkou jsou hydroxidy alkalických kovů, hydroxid amonný, barnatý, strontnatý a thallný. Rozpouštění hydroxidů ve vodě je **exotermní děj**, tedy se uvolňuje teplo, avšak molekula zůstane nezměněná, čehož se využívá při čištění odpadů hydroxidem sodným. Většina hydroxidů je hygroskopická.

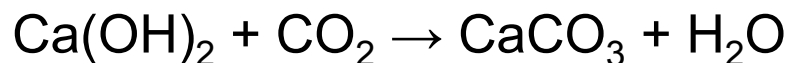
Existuje několik nerostů, které jsou hydroxidy. Jejich vzorce jsou však zapisovány jako hydratované oxidy. Příkladem je zejména *limonit* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  či  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), či *bauxit* ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  či  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). V běžném životě se můžeme setkat s hydroxidy jakožto s železnou rží.



Hydroxid vápenatý, též známý jako hašené vápno, průmyslově se vyrábí reakcí páleného vápna, tedy oxidu vápenatého, s vodou, dle rovnice:



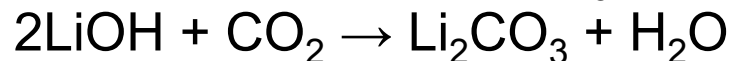
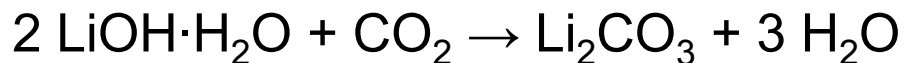
Jakožto vápno se využívá ve stavebnictví. Při tuhnutí reaguje se vzdušným oxidem uhličitým, dle rovnice:



**Hydroxid sodný** je chemická látka, která se používá na pročištění ucpaného odpadního potrubí. Hojně se využívá v organické i anorganické chemii.

**Hydroxid hořečnatý** se používá jako antacid, tedy při neutralizaci překyseleného žaludku.

**Hydroxid lithný** se používá k odstraňování oxidu uhličitého ze vzduchu nebo jiných plynů (např. na kosmických lodích).



Využívá se také jako médium pro přenos tepla, jako elektrolyt v bateriích a jako katalyzátor pro polymeraci, při výrobě keramických materiálů a sloučenin lithia, zejména stearátu lithného (součást plastických maziv díky jeho odolnosti vůči vodě a vysokým i nízkým teplotám).

Hydroxid lithný izotopicky obohacený o  ${}^7\text{Li}$  se používá pro alkalizaci chladicího média v tlakových vodou chlazených jaderných reaktorech (zvyšuje odolnost proti korozi).

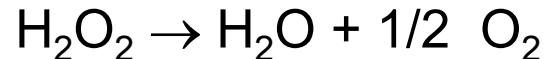
# Peroxid vodíku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- světle modrá, sirupovitá, vysoce polární kapalina, neomezeně mísitelná s vodou

- rozpustný též v polárních org. rozpouštědlech (např. Et<sub>2</sub>O)

- jako rozpouštědlo je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nevhodný, snadno se rozkládá:

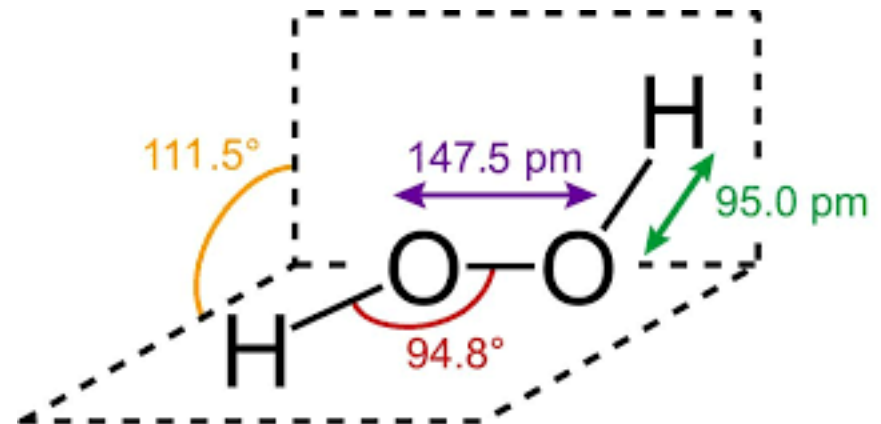
a) za katal. účinku stop těžkých kovů na H<sub>2</sub>O a O<sub>2</sub>:



b) za přítom. iontů přechod. kovů probíhá Fentonova reakce:



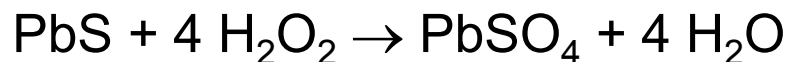
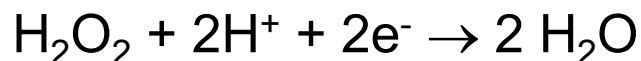
c) UV světlem se homolyticky rozkládá:



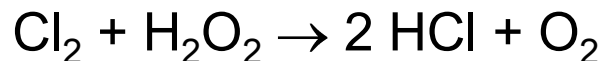
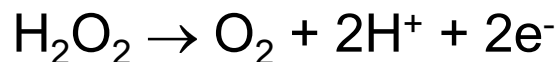


H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> může působit jako mírné oxidační nebo redukční činidlo:

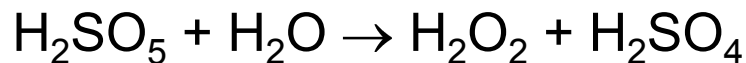
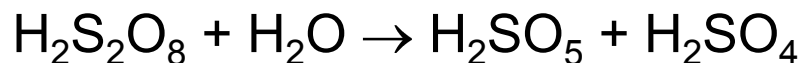
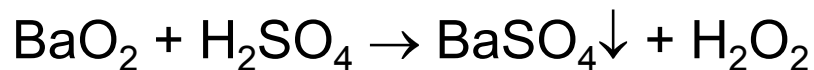
a) oxidační činidlo (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se redukuje na H<sub>2</sub>O):



b) reduk.činidlo (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se oxiduje na O<sub>2</sub>):



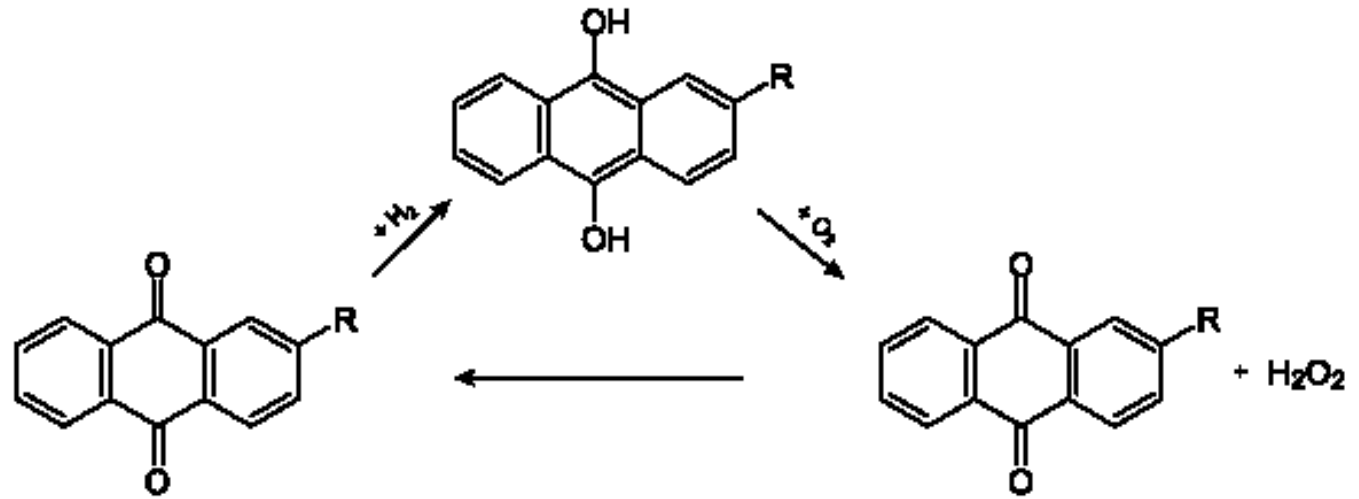
Příprava H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



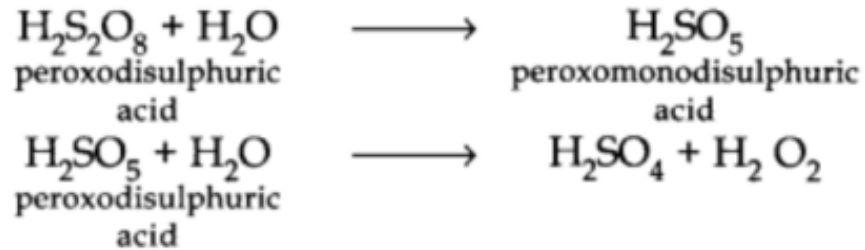
z reakčních produktů se oddělí destilací za vakua

# Výroba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Oxidace 9,10-dihydroxyanthracenu



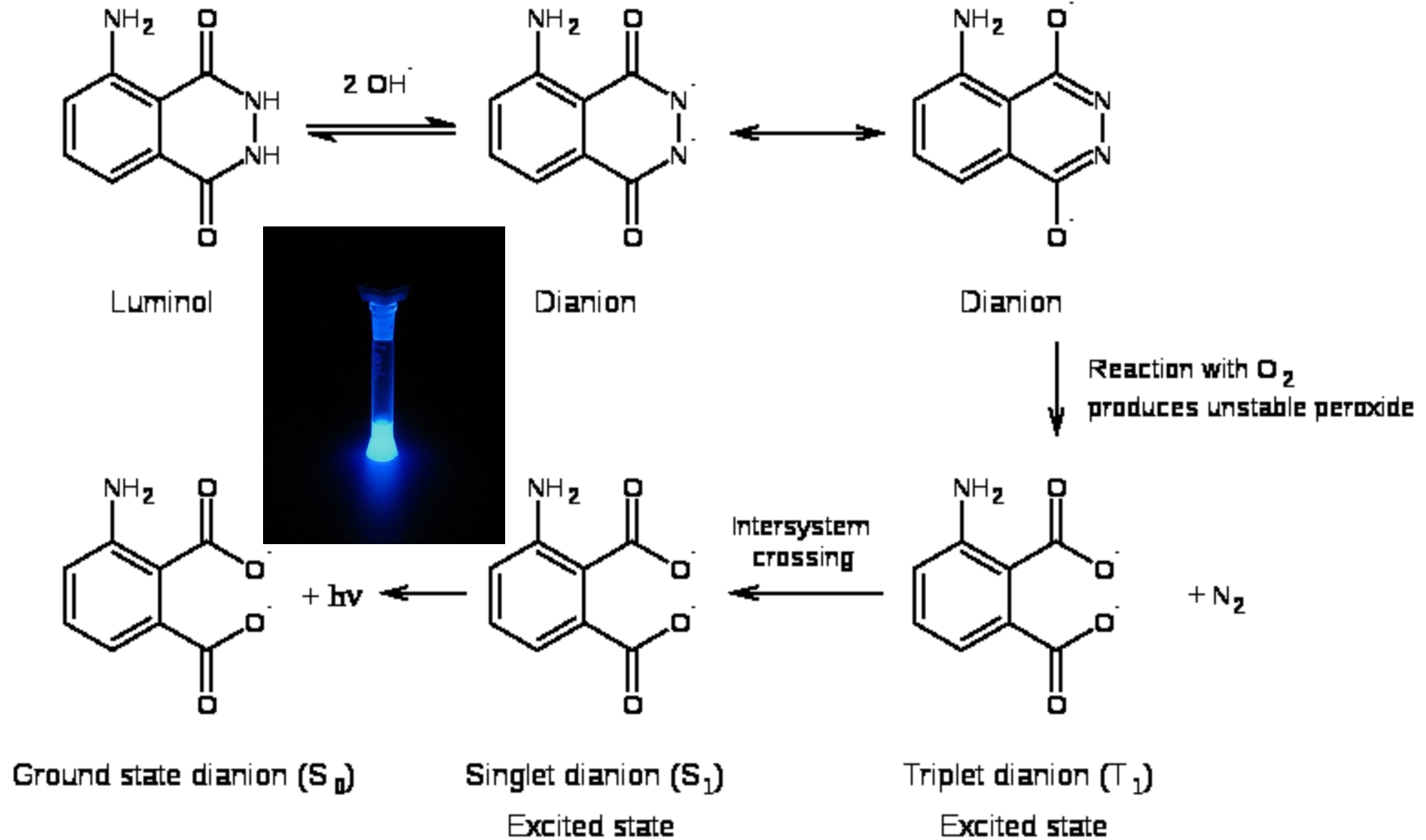
Hydrolýza kys.  
peroxodisírové



Použití H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

- k bělení vlny, hedvábí, peří, vlasů, desinfekční prostředek, ox.činidlo, chemoluminiscenční detekce (těžkých kovů, stop krve, apod.)

# Využití H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v chemiluminiscenčních reakcích



# Peroxidy $O_2^{2-}$

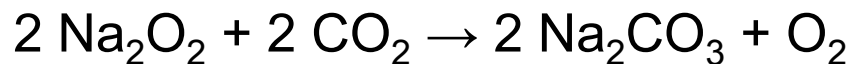
vznikají při hoření alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin ve vzduchu nebo kyslíku. Peroxidový iont obsahuje o dva elektrony více než molekula kyslíku. Tyto dva elektrony, doplňují dva  $\pi^*$  antivazebné orbitály což vede k oslabení vazeb peroxidového iontu a větší délku vazby O-O . Peroxidový iont je diamagnetický.

Peroxidy Ca, Sr, Ba jsou iontové, peroxidy Mg, lanthanoidů a  $UO_2$  (uranylu) mají přechodný charakter, peroxidy např. Zn, Cd a Hg jsou v zásadě kovalentní.

Peroxidy jsou silnými oxidačními činidly a obvykle jsou poměrně nestabilní. Iontové peroxidy reagují s vodou a zředěnými kyselinami za tvorby peroxidu vodíku. Organické sloučeniny jsou oxidovány na uhličitany, a to i za normálních teplot. Peroxid sodný silně oxiduje kovy, např. železo.

**Peroxid barnatý**  $BaO_2$  se používá v pyrotechnice a značkovací munici, dříve se používal při výrobě peroxidu vodíku.

**Peroxid sodný**  $Na_2O_2$  je pevná, hygroskopická látka, nachází uplatnění jako velmi energetické oxidační činidlo a používá k pohlcování oxidu uhličitého a jako regenerátor kyslíku (např. v ponorkách)



# Superoxidy (hyperoxydy) $O_2^-$

S jedním nepárovým elektronem je superoxidový ion **volným radikálem**, který má paramagnetické vlastnosti jako kyslík  $O_2$

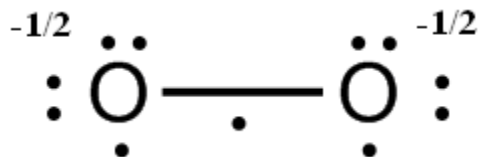
Soli  $CsO_2$ ,  $RbO_2$ ,  $KO_2$ , a  $NaO_2$  jsou připravovány řízenou reakcí  $O_2$  s daným alkalickým kovem. Alkalické soli  $O_2^-$  jsou oranžovo-žluté a málo stálé, proto se musí uchovávat v suchu. Při rozpouštění ve vodě  $O_2^-$  probíhá reakce velmi bouřlivě za vzniku peroxidu, hydroxidových anionů a vzdušného kyslíku:



Soli se při zahřátí rozpadají na vzdušný kyslík a peroxid daného kovu:



Tato reakce se používá raketoplánech a ponorkách. Tento způsob generování kyslíku se používá také v dýchacích přístrojích pro hasiče.



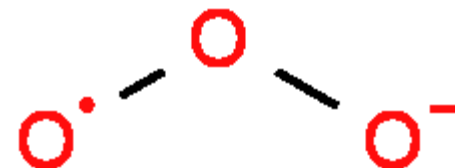
**TABLE 14.2** Bond and Magnetic Properties of Diatomic Oxygen Species

Species	Number of $\pi^*_{2p}$ Electrons	Number of Unpaired Electrons	Bond Order	Bond Length (pm)	Magnetic Properties
$O_2$	2	2	2	121	Paramagnetic
$O_2^-$	3	1	1.5	133	Paramagnetic
$O_2^{2-}$	4	0	1	149	Diamagnetic

## Ozonidy $O_3^-$

jsou binární (dvouprvkové) sloučeniny kyslíku s elektropozitivními prvky. Ve své struktuře obsahují ozonidový anion  $O_3^-$ . Struktura ozonidového aniontu je shodná se strukturou ozonu, ale navíc obsahují jeden elektron, který je umístěn do delokalizovaného protivazebného orbitalu.

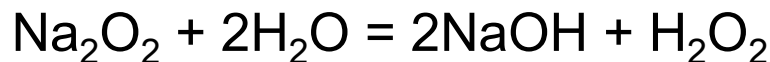
Ozonidy vznikají reakcí K, Rb a Cs s ozonem, nebo reakcí alkalických hydroxidů s ozonem. Ozonidy Li a Na jsou extrémně nestabilní. Iontové ozonidy byly zkoumány souvislosti s chemickými vlastnostmi kyslíku.



## Peroxidy:

látky obsahující peroxidickou skupinu  $O_2^{2-}$  (-O-O-), tvoří je alk. kovy a kovy alk. zemin.

- peroxidy ve vodě hydrolyzují:



Příprava:

1) Neutralizací  $H_2O_2$  hydroxidy

2) Přímou reakcí:  $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$  (nažloutlý prášek)

## Peroxosloučeniny:

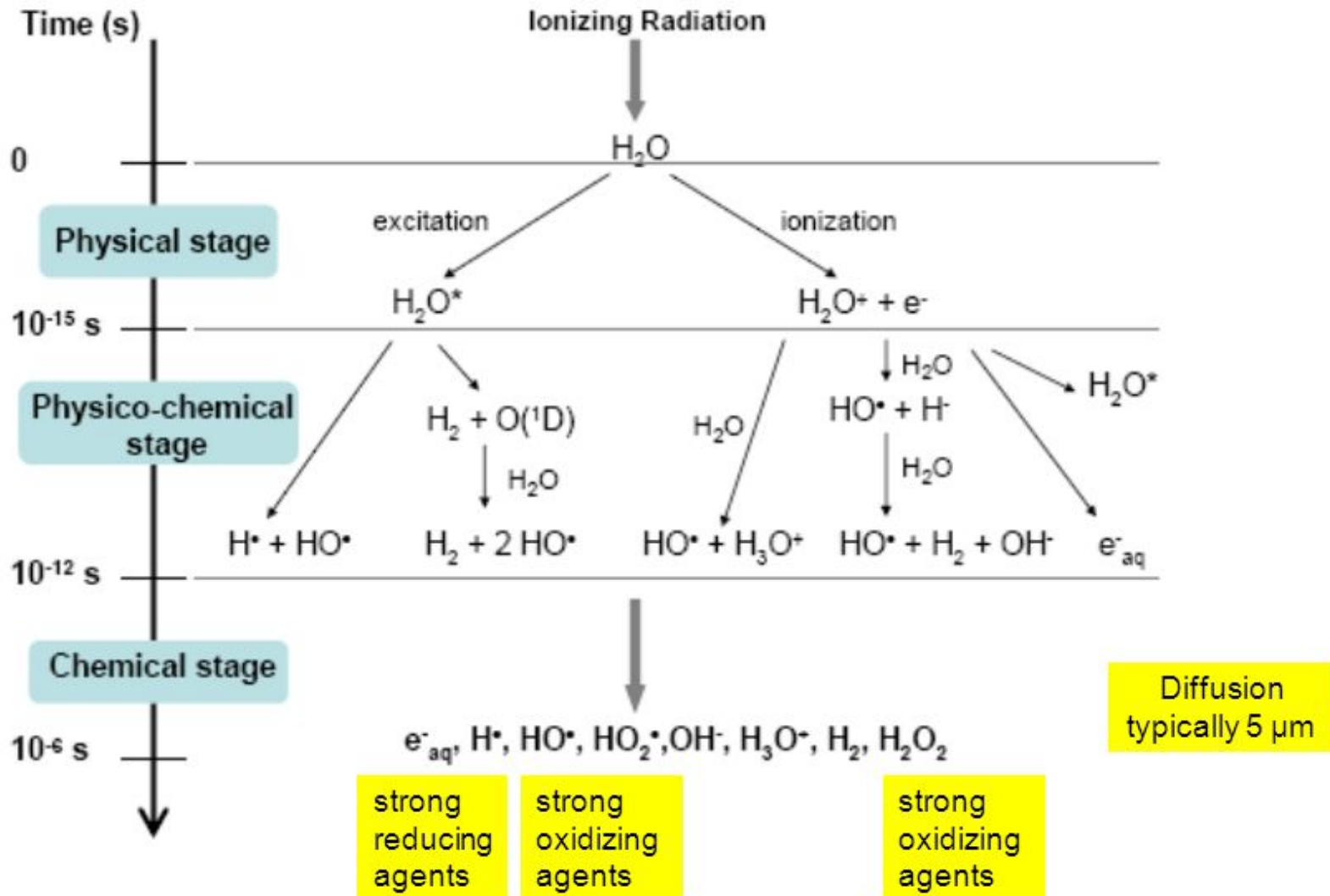
- obecně látky, včetně organických, které mají ve své struktuře motiv -O-O- (atomy kyslíku v ox. stupni -I)

## Superoxidy (hyperoxidy):

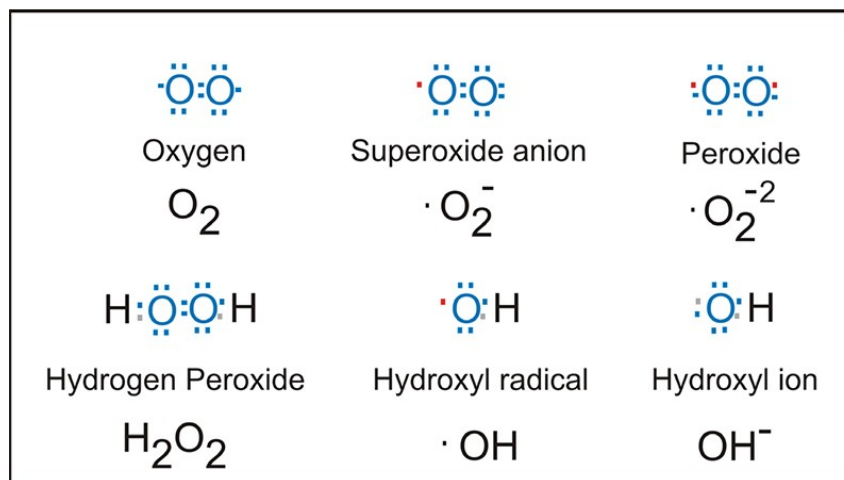
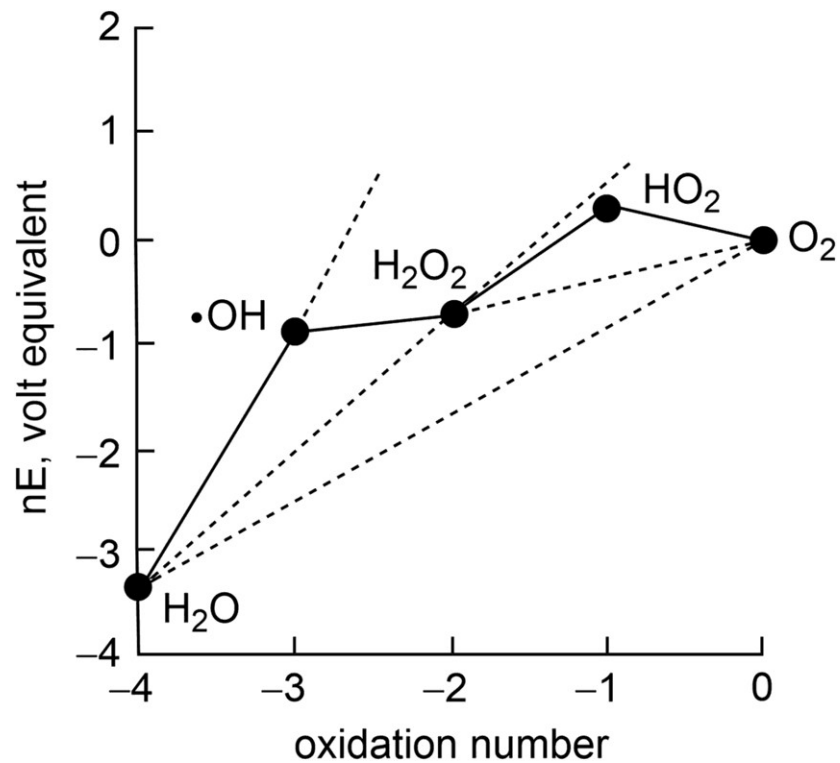
- sloučeniny s aniontem  $O_2^-$ , účinná ox. činidla (používaný je  $KO_2$ )

- připravují se působením  $O_2$  na těžké alk. kovy (K, Rb, Cs)

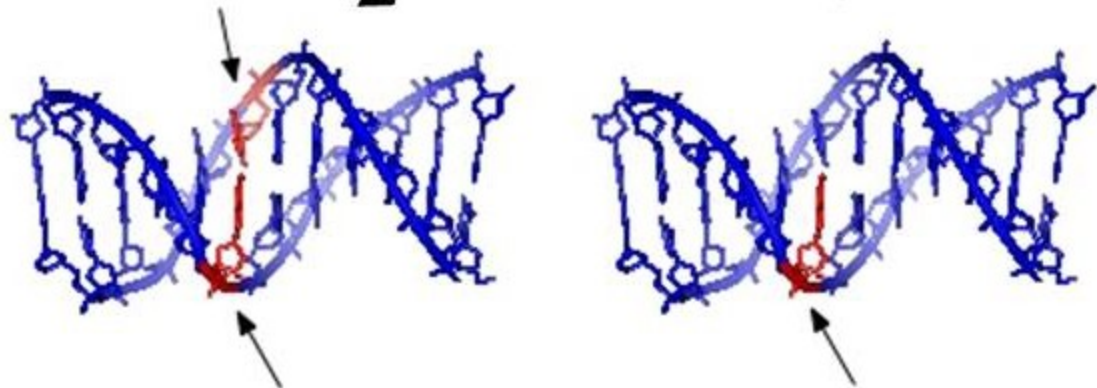
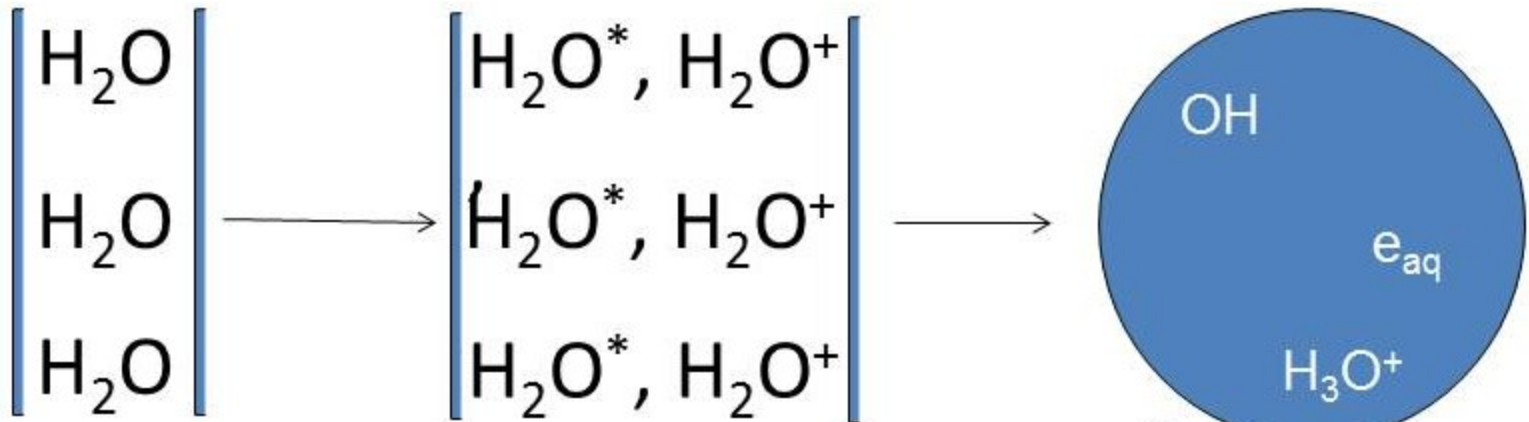
# OH radikály



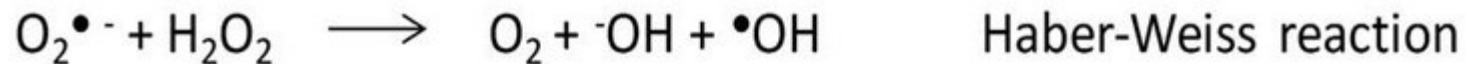




# OH radikály



# Fentonova reakce



# Reaktivní formy kyslíku (ROS, *Reactive Oxygen Species*)

jsou součástí mnoha patologických, ale i fyziologických a biochemických pochodů.

Volné kyslíkové radikály	Látky, které nejsou volnými radikály
Superoxid ( $\bullet\text{O}_2^-$ )	Peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
Hydroxylový radikál ( $\text{HO}\bullet$ )	Kyselina chlorná ( $\text{HClO}$ )
Peroxyl ( $\text{ROO}\bullet$ )	Ozon ( $\text{O}_3$ )
Hydroperoxyl ( $\bullet\text{HO}_2$ )	Singletový kyslík ( $^1\text{O}_2$ )

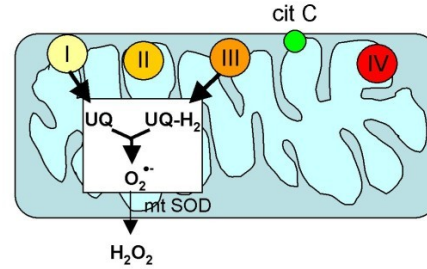
Nejčastěji jsou reaktivními formami tzv. volné radikály (chemická entita která má ve vnější sféře svého elektronového obalu alespoň jeden nespárovaný elektron). To způsobuje její relativně **vysokou reaktivitu**, ale zároveň je schopna **samostatné existence**.

Reaktivní formy mohou reagovat s mastnými kyselinami, lipidy, aminokyselinami, proteiny, mono a polynukleotidy (NK), s řadou nízkomolekulárních metabolitů, s koenzymy atd. Tyto reakce narušují struktury daných sloučenin, čímž způsobují patologie.

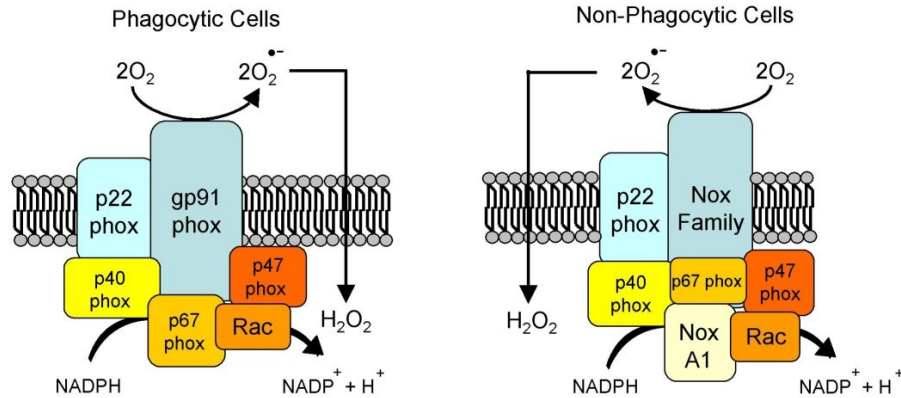
### a) Mitochondria

Stimuli inducing increased mitochondrial generation of ROS:

- serum deprivation
- integrin signalling
- apoptosis
- TNF $\alpha$
- hypoxia
- ceramide
- p53
- oncogenic Ras



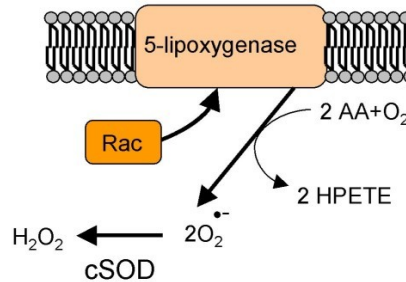
### b) NADPH oxidase



Stimuli for activation of NADPH oxidase and 5-lipoxygenase

- integrin signalling
- growth factors
- cytokines/hormones
- immunological stimuli
- hypoxia
- oncogenic Ras

### c) 5-lipoxygenase



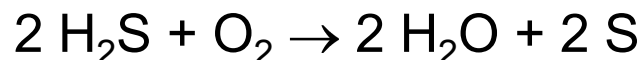
# Sulfan a polysulfany

**Sulfan (sirovodík) H<sub>2</sub>S** (sopečné plyny, minerál. prameny),

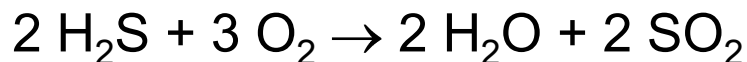
- bezbarvý, **vysoce jedovatý** plyn, páchnoucí po zkažených vejcích, ve vodě rozpustný - tzv. sirovodíková voda

- kyselá reakce

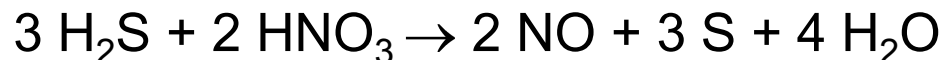
- ve vodném roztoku se vzdušným kyslíkem pomalu oxiduje:



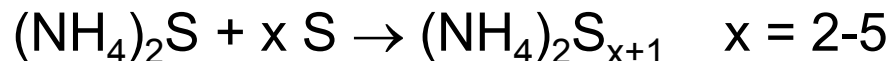
- zapálen na vzduchu hoří (směs sulfanu a vzduchu je výbušná):



- sulfan je redukčním činidlem, např.:

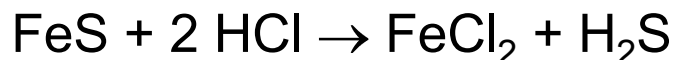


Reakcí S se sulfidy vznikají polysulfidy



Příprava:

- rozkladem sulfidu v Kippově přístroji, nejčastěji:



Použití:

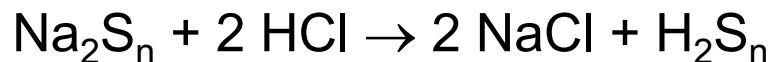
- k výrobě síry, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, srážení těžkých kovů

## Polysulfany:

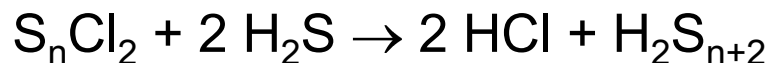
- vyšší hydridy síry typu  $\text{H}_2\text{S}_n$  ( $n=2-8$ )
- ostatní chalkogeny netvoří analogické sloučeniny.
- řetězovité molekuly  $\text{H-S-.....-S-H}$  (většinou žluté kapaliny)

## Příprava:

1) rozkladem polysulfidů kyselinami:



2) reakcí halogensulfanů s  $\text{H}_2\text{S}$ :



- nestálé látky:



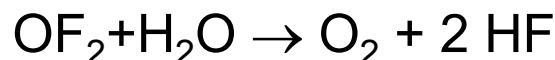
# Halogenidy chalkogenů

## A) Fluoridy kyslíku

- ze všech halogenů jen fluor elektronegativnější než kyslík, proto existují jen fluoridy kyslíku

**OF<sub>2</sub>** - difluorid kyslíku, jediná stálá slouč. za lab. teploty

- žlutý jedovatý plyn, silně ox. účinky, vodou se rozkládá:



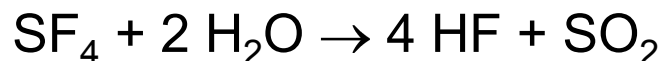
## B) Halogenidy S, Se, Te

- z fluoridů síry je důležitý:

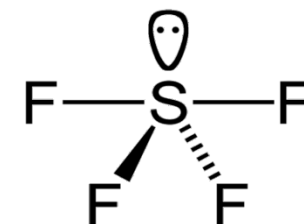
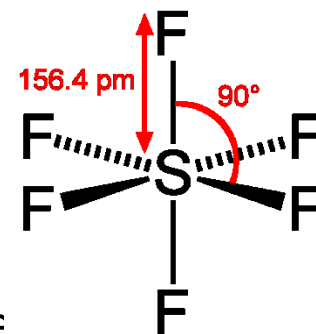
**SF<sub>6</sub>** - neobyčejně stálý, nepolární, inertní plyn (stabilní oktaed

Příprava:  $3\text{F}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SF}_6 + \text{O}_2$

**SF<sub>4</sub>** - jedovatý plyn, na rozdíl od SF<sub>6</sub> velmi reaktivní, fluorační činidlo, snadno hydrolyzuje:



Příprava:  $3 \text{SCl}_2 + 4 \text{NaF} \rightarrow 4 \text{NaCl} + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SF}_4$



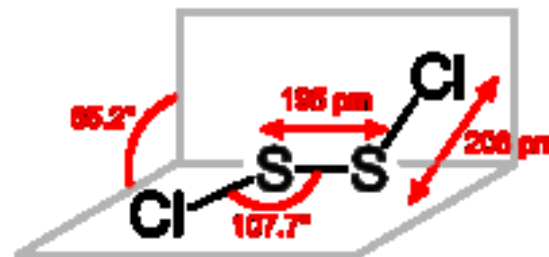
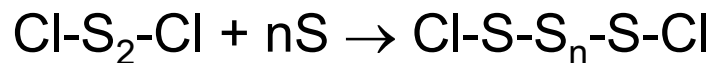


-z ostatních halogenidů síry důležitý



- vzniká chlorováním roztavené síry

- žlutá páchnoucí kapalina, snadno rozpouští síru za vzniku dichloropolysulfanů:



Halogenidy ostatních chalkogenů nevýznamné

# Sulfidy a polysulfidy

Sulfidy - soli monosulfanu

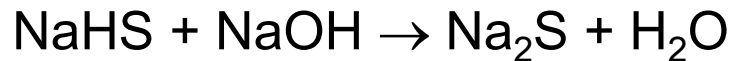
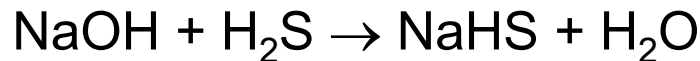
Polysulfidy - soli polysulfanu

## A) Iontové sulfidy a polysulfidy

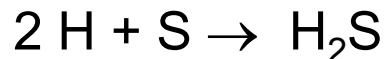
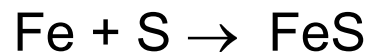
- soli s anionty  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  a  $S_n^{2-}$
- tvoří jen nejelektropoz. prvky (alk. kovy a kovy alk. zemin)
- jediné sulfidy, které jsou dobře rozpustné v  $H_2O$

Příprava sulfidů:

-neutralizací roztoků hydroxidů:



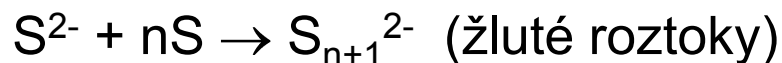
- syntézou z prvků       $Hg + S \rightarrow HgS$



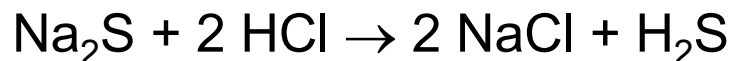
- reakce H<sub>2</sub>S s kovy  $2 \text{ Ag} + \text{ H}_2\text{ S} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ S} + \text{ H}_2$
- srážení H<sub>2</sub>S  $2 \text{ Ag}^+ + \text{ H}_2\text{ S} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ S} + 2 \text{ H}^+$
- redukce síranů  $\text{ BaSO}_4 + 4 \text{ C} \rightarrow \text{ BaS} + 4 \text{ CO}$

Příprava polysulfidů:

Varem sulfidů se sírou:



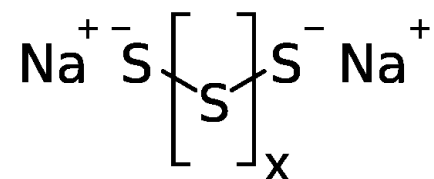
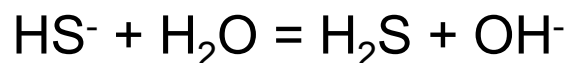
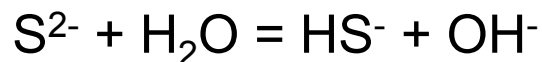
- okyselením *sulfidů* vzniká H<sub>2</sub>S:



- okyselením *polysulfidů* vzniká polysulfan nebo H<sub>2</sub>S a S:

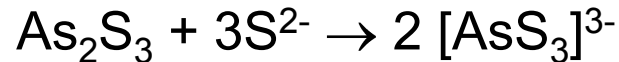


- ve vodných roztocích reagují iontové sulfidy alkalicky v důsledku hydrolýzy:



## B) Sulfidy přechodných a méně elektropozitivních kovů

- většinou nerozpustné v H<sub>2</sub>O, nehydrolyzují, netvoří hydrogensulfidy
- vznikají na základě srážecích reakcí (roztok rozpustné soli přísluš.kovu + roztok sulfidu nebo sulfan)
- většinou černé, některé charakteristicky barevné
- různě rozpustné v kyselinách
- některé (např. SnS<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) se rozpouštějí v roztocích iont. sulfidů za vzniku thio-solí:



**Srážecí reakce**, barevnost sulfidů a rozpustnost v iontových sulfidech je využíváno v analytické chemii k určování těžkých kovů.

Některé sulfidy lze získat přímou syntézou. Často mají nestechiometrické složení a chovají se jako slitiny či polokovy

## **Selenidy a telluridy**

- analogické sulfidům, větší sklon k nestechiometrickým sloučeninám

# Oxosloučeniny chalkogenů

## Oxosloučeniny síry:

- z oxidů praktický význam  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$

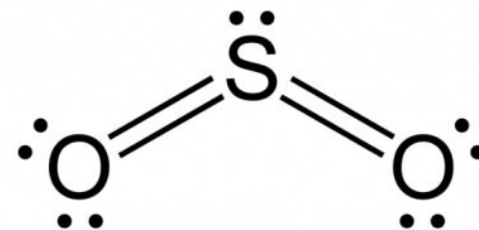
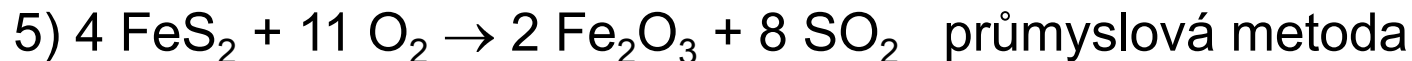
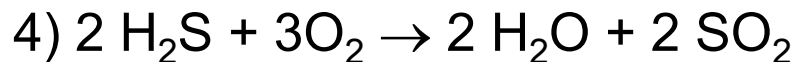
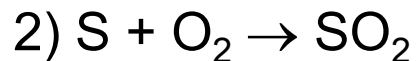
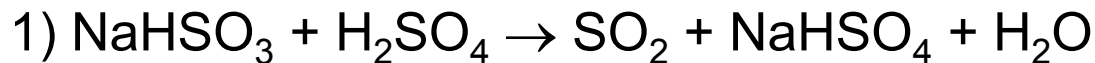
### $\text{SO}_2$

- bezbarvý, štiplavý, snadno zkapalnitelný plyn

- lomený tvar molekuly s násobnými vazbami

- silné redukční činidlo

Příprava:



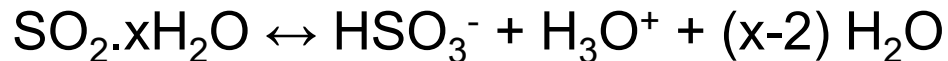
Použití:

k výrobě  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , siřičitanů apod., bělicí prostředek (reduk. účinky), náplň chladících zařízení (velké vypařovací teplo),

- kapalný jako ionizující nevodné rozpouštědlo

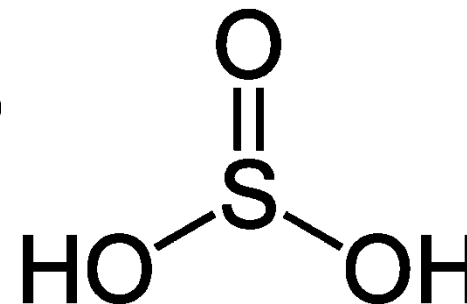
- dobře rozpustný v  $\text{H}_2\text{O}$ , anhydridem  $\text{H}_2\text{SO}_3$

- ve vodných roztocích rovnováha:



$\text{H}_2\text{SO}_3$  - není známa v bezvodém stavu, pouze roztoky

- slabá dvojsytná kyselina, 2 řady solí:

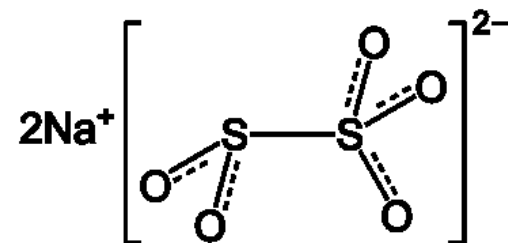


siřičitany  $\text{M}^I_2\text{SO}_3$  a hydrogensiřičitany  $\text{M}^I\text{HSO}_3$

- soli vznikají neutralizací vodných roztoků např. hydroxidy

- při velkém nadbytku  $\text{SO}_2$  mohou vznikat také

disiřičitany  $\text{M}^I_2\text{S}_2\text{O}_5$  (vazba S-S v struktuře)



- siřičitany díky hydrolyze reagují alkalicky:



- siřičitany silně elektropozitivních prvků rozpustné ve vodě, siřičitany přechodných kovů jsou nerozpustné.

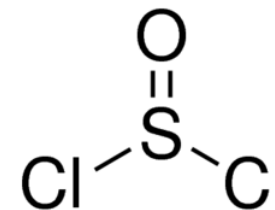
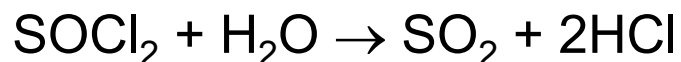
$\text{H}_2\text{SO}_3$ , siřičitany a disiřičitany jsou podobně jako  $\text{SO}_2$  redukční činidla

**$\text{SOCl}_2$**  (chlorid thionylu) - formálně dichlorid kys.siřičité

- vzniká chlorací  $\text{SO}_2$ :



- bezbarvá kapalina, rozkládá se vodou:

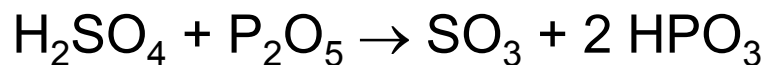


## SO<sub>3</sub>

- bezbarvá látka, za norm. tlaku přechází v husté bílé páry, přechovává se v ampulích (pod tlakem svých par je za lab. teploty krystalický)
- s H<sub>2</sub>O reaguje silně exotermicky (až explozivně) za vzniku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
- páry SO<sub>3</sub> se obtížně pohlcují v H<sub>2</sub>O (kondenzace vzdušné vlhkosti na částicích SO<sub>3</sub>), proto je lépe rozpouštět SO<sub>3</sub> v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Příprava:

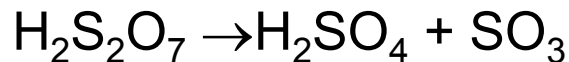
1) dehydratací H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



2) tepelným rozkladem hydrogensíranů či disíranů alk. kovů:

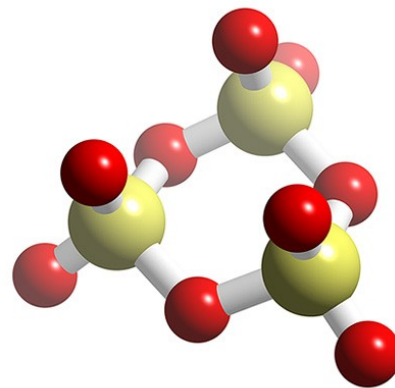
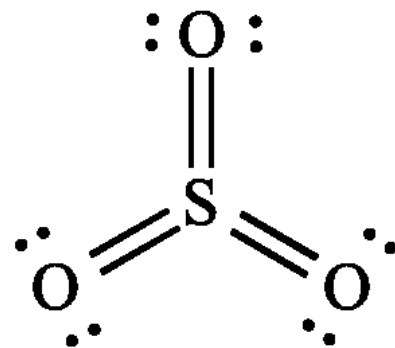


3) destilací dýmavé H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



### Použití:

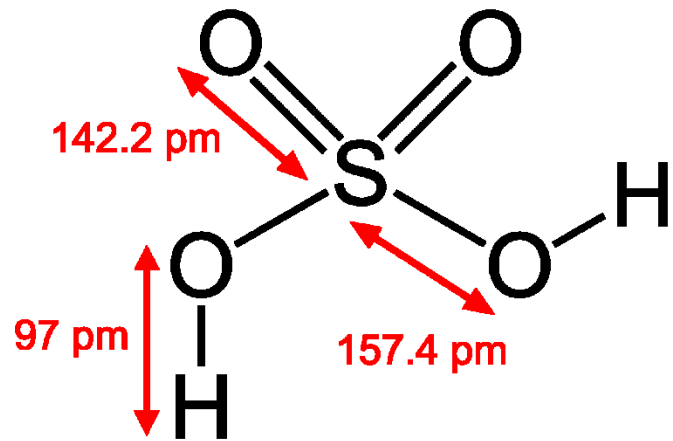
- k přípravě kys. chlorosírové a fluorosírové





## $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- nejdůležitější minerální kyselina
- bezbarvá, těžká, viskózní kapalina
- tuhne při  $10^\circ\text{C}$
- mísitelná s vodou v každém poměru
- (reakce silně exotermická)  
vzniklé hydráty kapalné za lab. teploty
- hygroskopická (používá se jako sušidlo)
- org. látky (papír, oděv atd.) při styku s kyselinou uhebnatění v důsledku dehydratace
- rozpouští  $\text{SO}_3$  za vzniku  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (krystal. za lab. teploty)
- koncentrovaná  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je ox. činidlo např.:  
$$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- tvoří s  $\text{H}_2\text{O}$  azeotropickou směs s obsahem 98.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b.v. =  $338^\circ\text{C}$ )
- silná, dvojsytná kyselina

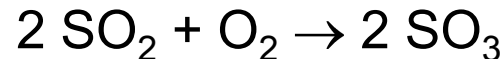


## Výroba H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

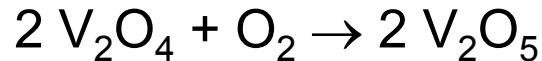
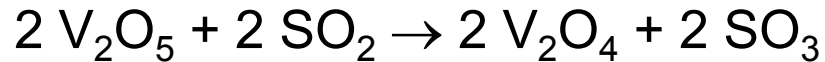
### 1) katalytickou oxidací SO<sub>2</sub>

A) tzv. kontaktním způsobem:

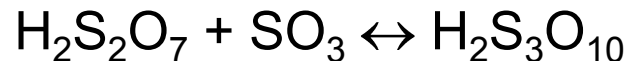
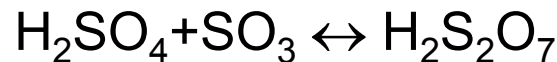
-heterogenní katalyzátor V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozptýlený na silikagelu, T= 500 °C, p= atmosférický



- reakční mechanismus:



- získaný SO<sub>3</sub> se zavádí při cca 60 °C do konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za vzniku oligosírových kyselin H<sub>2</sub>S<sub>n+1</sub>O<sub>3n+4</sub>:

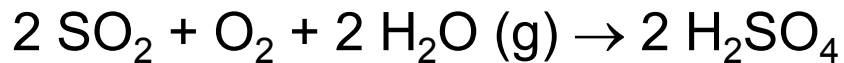


- zředěním vodou se získá čistá konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> např.:

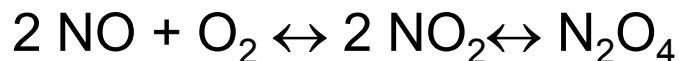


B) tzv. nitrózním způsobem

- homogenní katalýza, katalyzátory - oxidy dusíku NO a NO<sub>2</sub> (nitrózní plyny),  
T=100 °C, p = atmosferický.

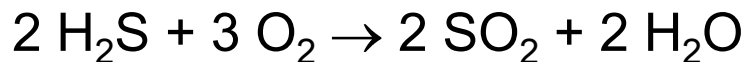


- reakční mechanismus:



2) Oxidací sulfanu

- spalování H<sub>2</sub>S vzdušným O<sub>2</sub> na SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, T= 1400°C:



s následnou katal. oxidací na V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalyzátoru (viz kontakt. způsob)

- ochlazením plynné směsi vzniká přímo konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Použití:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - základní chemikálií, mnohostranné použití, např. jako reakční činidlo, dehydratační činidlo, rozpouštědlo, katalyzátor, k výrobě průmysl. hnojiv, barviv, léčiv atd.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tvoří 2 řady solí,

- sírany M<sup>I</sup><sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a hydrogensírany M<sup>I</sup>HSO<sub>4</sub>
- tetraedrická struktura SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s dvěmi násobnými vazbami

### M<sup>I</sup><sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- sírany většiny kovů dobře ve vodě rozpustné, málo rozpustné jsou sírany M<sup>II</sup>SO<sub>4</sub> (M<sup>II</sup> = Ca, Sr, Ba, Pb)

U řady prvků je síran nejběžnější solí ⇒ často triviální názvy např.:

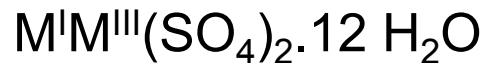
CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O - **modrá** skalice, ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O - bílá skalice, FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O - **zelená** skalice, CoSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O - kobaltnatá skalice, NiSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O - nikelnatá skalice.

Hydratované sírany přech. kovů mají většinou charakteristické zbarvení, které je způsobeno aqua-kationtovou koordinační sférou, vysušením hydrátů se zbarvení ztrácí (modrá skalice → bílý bezvodý CuSO<sub>4</sub>) nebo se mění (červená kobaltnatá skalice → modrý bezvodý CoSO<sub>4</sub>)

- charakteristická rovněž tvorba podvojných síranů typu **kamence** nebo **schönitu**

## **Kamence:**

- krystalické, dobře rozpustné, navzájem izomorfní, obecného složení



$M^I = Na, K, NH_4, Tl,$

$M^{III} = Al, Cr, Fe, Ti$  apod.

- název odvozen od kamence  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

## **Schönity:**

- opět krystalické, dobře rozpustné, navzájem izomorfní, obecného složení



$M^I = Na, K, NH_4, Tl,$

$M^{II} = Fe, Mg, Co$

## $M^+HSO_4^-$

- hydrogensířany jsou známy jen u silně elektropozitivních prvků
- dobře rozpustné ve vodě

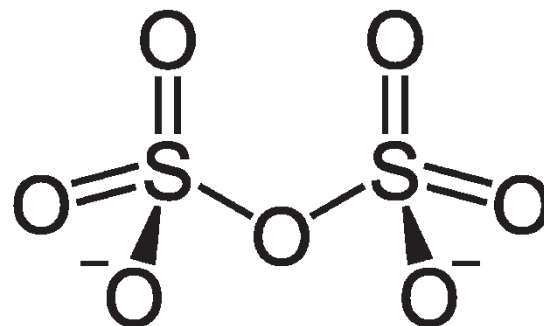
tepelnou dehydratací vznikají **disířany**:



- struktura disířanového aniontu:

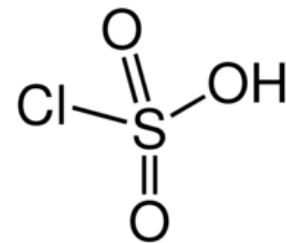
$[O_3S-O-SO_3]^{2-}$  - dva tetraedry spojené kyslíkovým vrcholem

- disířany se vodou rozkládají zpět na sířany či hydrogensířany
- zahříváním disířanů se uvolňuje  $SO_3$



## HSO<sub>3</sub>F a HSO<sub>3</sub>Cl

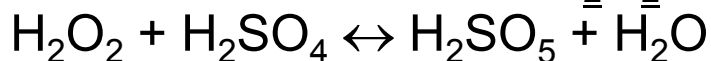
- kys. fluorosírová a chlorosírová
- připravují se reakcí halogenvodíku s SO<sub>3</sub>:  
$$HX + SO_3 \leftrightarrow HSO_3X \quad (X = F, Cl)$$
- používají se jako sulfonační činidla



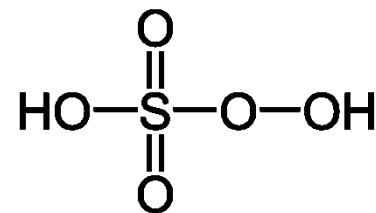
## H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> a H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

- kys. peroxosírová (tzv. Caroova kyselina) a peroxodisírová

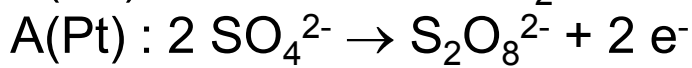
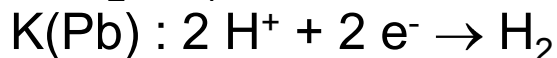
H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> je možno připravit reakcí H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



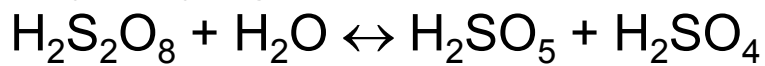
(vratná reakce, hydrolyzou vzniká zpět H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



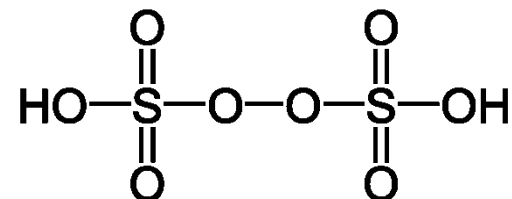
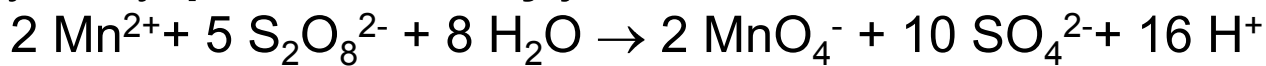
H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> je krystalická bezbarvá látka, připravuje se anodickou oxidací 40% roztoků H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

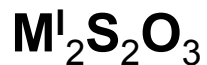


- ve vodě hydrolyzuje:

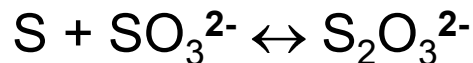


- soli kyseliny, **peroxodisírany** jsou ve vodě stálá, silná ox. činidla:

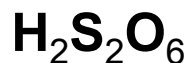
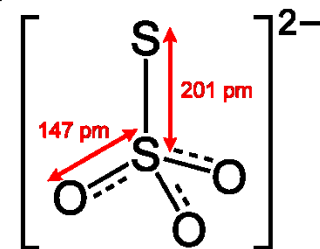
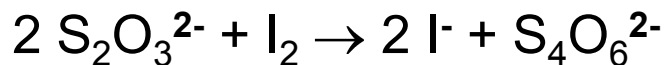




- thiosířany jsou soli velmi nestálé  $\mathbf{H_2S_2O_3}$ ,
- krystalické látky s anionty S-S (náhrada jedné vazby S-O v síranové struktuře)
- thiosířany alk.kovů bezbarvé, ve vodě rozpustné látky
- připravují se zahříváním práškové síry s roztokem siřičitanu za horka:

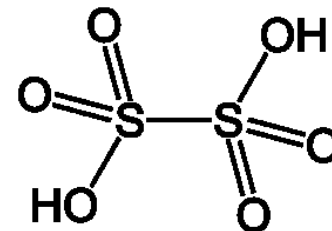
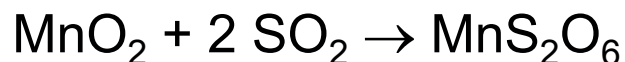


- v kyselém prostředí se thiosířany zpět rozkládají na síru a  $\mathbf{SO_3^{2-}}$
- thiosířany jsou často používaná redukční činidla ( $\mathbf{S^{+II}}$ ) např. při jodometrických titracích:

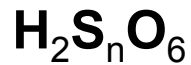


- kys. dithionová existuje pouze v roztoku a ve formě poměrně stabilních solí - **dithionanů**

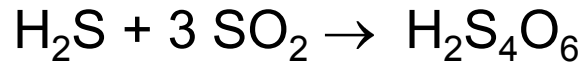
Dithionany se připravují reakcí vodné suspenze  $\mathbf{MnO_2}$  s  $\mathbf{SO_2}$ :





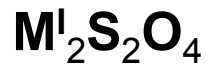
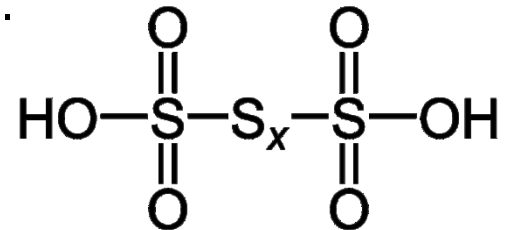
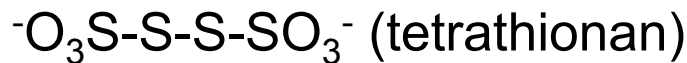


- polythionové kyseliny ( $n = 3 - 6$ )
- vznikají zaváděním  $H_2S$  a  $SO_2$  do studené  $H_2O$  (*Wackenroderův roztok*), např.:



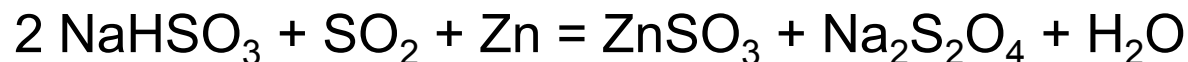
Stálejší než polythionové kyseliny jsou soli, **polythionany**

- molekuly sloučenin polythionových kys. a polythionanů mají symetricky spojeny dvě sulfoskupiny řetězem atomů síry, např.:



- dithioničitany soli hypotetické  $H_2S_2O_4$
- v struktuře opět vazba S-S

Příprava:

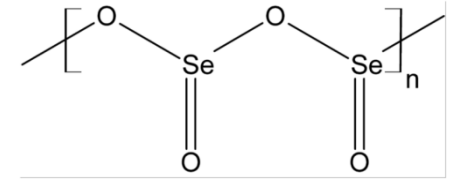


- výrazné redukční účinky

# Oxosloučeniny selenu

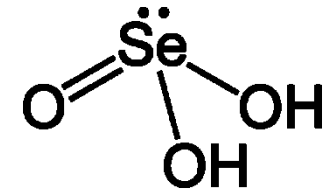
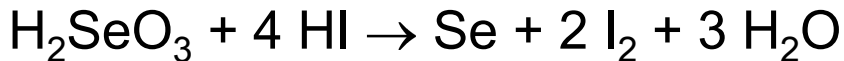
- mnoho analogických vlastností s oxosloučeninami síry

Odlišnosti:

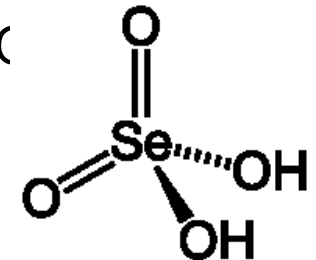
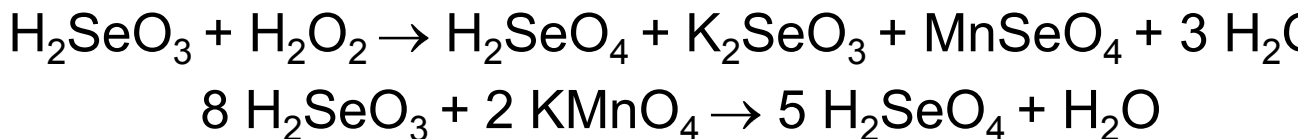


**SeO<sub>2</sub>** a **H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>** na rozdíl od analogických sloučenin síry jsou krystalické látky a nemají tolik redukční charakter

- proto je možné H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> redukovat mírnými redukčními činidly:



**H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>** vzniká oxidací H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>



**Seleničitan sodný:** aditivum do krmiva pro hospodářská zvířata

# Oxosloučeniny telluru

- mnoho analogických vlastností s oxosloučeninami síry a selenu

Odlišnosti:

## TeO<sub>2</sub>

- bezbarvá kryst.látka, na rozdíl od SO<sub>2</sub> a SeO<sub>2</sub> nerozpustná v H<sub>2</sub>O, rozpust. v roztocích zásad na **M<sup>I</sup><sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>** (telluričitany)

## H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>

- kys. hexahydrogentellurová  
- oktaedrické molekuly s 6 -OH skupinami  
- krystalická, ve vodě rozpustná, slabá kyselina  
- vyšší teplotou lze H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> dehydratovat na **TeO<sub>3</sub>**, který je na rozdíl od SO<sub>3</sub> a SeO<sub>3</sub> žlutou krystal. látkou nerozpustnou v H<sub>2</sub>O

