

Vodík

Vodík

- nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek, tvořící převážnou část hmoty ve vesmíru (přes 90 at. %). Plynný vodík se v našem prostředí vyskytuje ve formě dvouatomových molekul H_2 , je však známo, že v mezihvězdném prostoru je přítomen z převážné části jako atomární vodík H.
- v zemské kůře třetí nejrozšířenější prvek (po O a Si): 15 at. % , resp. 0.9 hmotnostních % ; většina vodíku v přírodě je vázána v molekulách vody.
- vodík vytváří sloučeniny téměř se všemi prvky periodické tabulky (s výjimkou vzácných plynů), zejména pak s uhlíkem, kyslíkem, sírou a dusíkem, které tvoří základní stavební jednotky života na Zemi.
- vodík je schopen tvořit zvláštní typ chemické vazby, nazývaný vodíková vazba nebo také vodíkový můstek, kde vázaný atom vodíku vykazuje afinitu i k dalším atomům, s nimiž není poután klasickou chemickou vazbou. Mimořádně silná je vodíková vazba s atomy kyslíku, což vysvětluje anomální fyzikální vlastnosti vody (vysoký bod varu a tání atd.).

První prvek periodického systému;

el. konfigurace: $1s^1$

nejednoznačné zařazení, nejčastěji zařazován do 1. nebo 7. hlavní podskupiny

$H\cdot$ = chybí 1 elektron do konfigurace nejbližšího vzácného plynu

H_2

H^+ = proton

H^-

- oxidační číslo: +I a -I,

- typická tvorba kovalentní vazby jako u prvků ze středu 2. periody

- **vysoká ionizační energie:** + 13.6 eV (1312 kJ / mol) srovnatelná s nejelektronegativnějšími prvky (důsledek nepatrného rozměru atomu) \Rightarrow kovalentní vazby

- **izotopy:** (lehký) vodík 1H ; deuterium (těžký vodík) 2H či D; tritium 3H či T (radioaktivní).

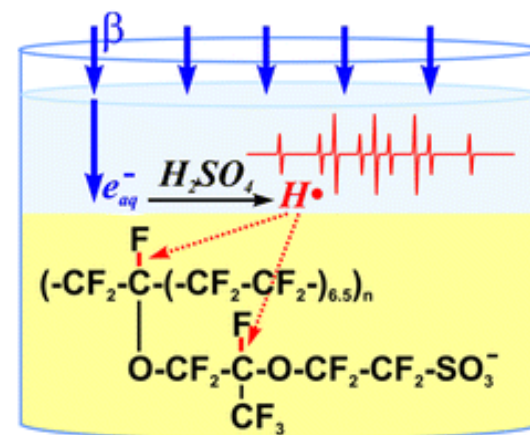
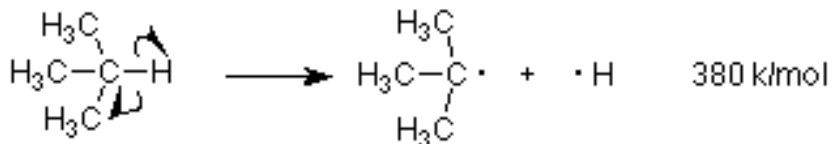
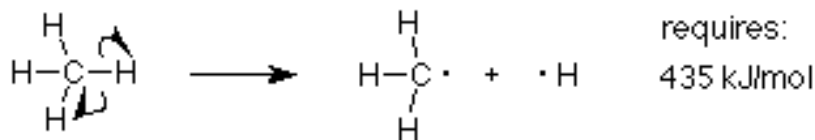
Atomární vodík ($1s^1$)

= vodíkový radikál. Chybí 1 elektron do konfigurace nejbližšího vzácného plynu, samostatně je přítomen v mezihvězdném prostoru .

H_2 - obtížně štěpitelný na atomy H ($\Delta H = +430.53$ KJ/mol)

- pouze vlivem elektrického výboje nebo krátkovlnným zářením
- rychlá rekombinační reakce za uvolnění velkého množství tepla

Odštěpuje se při radiálových reakcích uhlovodíků



Svařování atomárním vodíkem

= proces obloukového svařování, kdy elektrický oblouk hoří mezi dvěma wolframovými elektrodami v atmosféře vodíku. Proud vodíku prochází elektrickým obloukem, který disociuje molekuly H_2 na atomy díky absorpci velkého množství energie z oblouku:

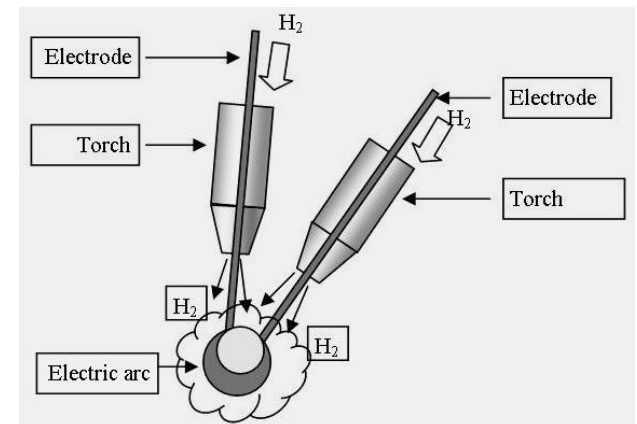


V okamžiku kdy atomy vodíku dopadnou na relativně chladný podklad (např. svarový kov), dojde k jejich rekombinaci :



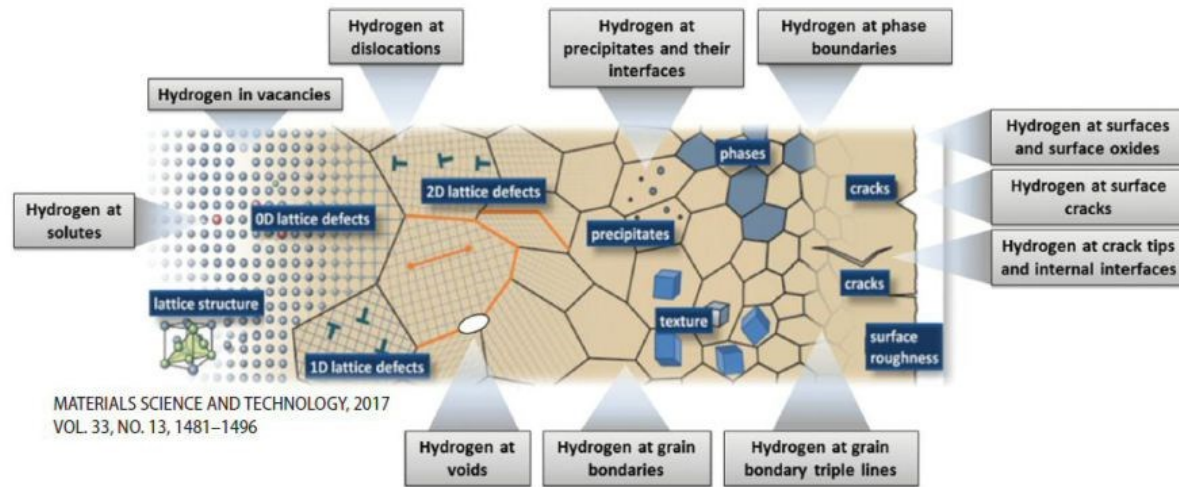
Teplota plamene dosahuje 3400 - 4000 °C. Dosahovaná teplota je postačující pro tavení wolframu a jiných těžkotavitelných prvků. Vodík také působí mj. jako ochranná atmosféra, která chrání roztavený kov před kontaminací nežádoucími prvky, zejména uhlíkem, dusíkem a kyslíkem.

Molekuly H_2 vyhoří také, ale za uvolnění nižšího objemu tepla.



Vodíkové křehnutí

= proces, kdy se kovy, zejména ocel, stávají křehkými následkem difuze vodíku do krystalové mřížky kovu, například při svařování (tzv. fish eye vada). Při svařování dojde k difuzi vodíku do svaru (ať nedostatečnou ochranou atmosférou svaru, nebo špatným technologickým postupem) a jeho uvěznění v mřížce kovu. Po čase dojde k rekombinaci vodíku a vodík se změní z 2 H na H₂, a tím zvětší svůj objem, takže vzniknou vnitřní napětí. Při zatížení svaru pak dojde k jeho prasknutí.



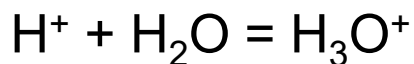
Vodík „ve stavu zrodu“ ("in statu nascendi")

= vysoce reaktivní, s velmi silnými redukčními vlastnostmi. Nejedná se o atomární vodík, zvýšená aktivita souvisí spíše s kinetickými efekty.

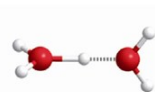
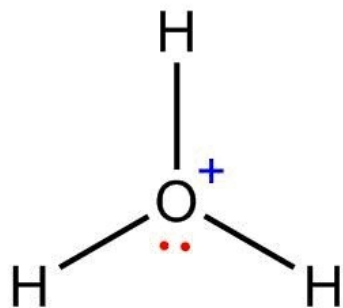
Vodíkový kation H^+ ($1s^0$)

Vzniká ztrátou valenčního elektronu (podobně vznikají kationty alkalických kovů)

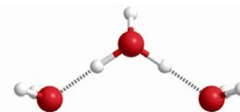
Vznik H^+ je přes vysokou ionizační energii možný, zejména v prostředí, které je schopno solvatovat protony a tím kompenzovat energii potřebnou k roztržení vazby a ionizaci - proto H^+ existuje ve vodě pouze jako hydratovaný .



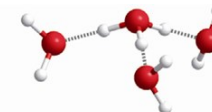
$$\Delta H = -1075 \text{ kJ/mol}$$



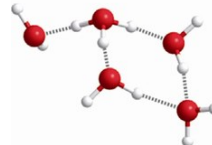
$H_3O^+(H_2O)$



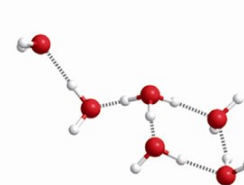
$H_3O^+(H_2O)_2$



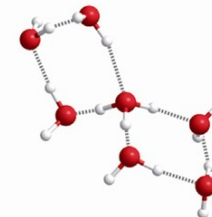
$H_3O^+(H_2O)_3$



$H_3O^+(H_2O)_4$



$H_3O^+(H_2O)_5$



$H_3O^+(H_2O)_6$

ΔG_{solv}	Benzene	Toluene	Methanol	DMSO	Water
ε	2.25	2.38	32.63	46.70	78.40
$\Delta G(H^+)$	-1344.1	-1344.1	-1344.1	-1344.1	-1344.1
$\Delta G_{\text{solv}}(H^+)$	-857.5	-883.2	-1014.9	-1094.0	-1004.0
$\Delta G_{\text{solv}}(e^-)$	-1.6	-5.5	-77.6	-129.0	-89.3

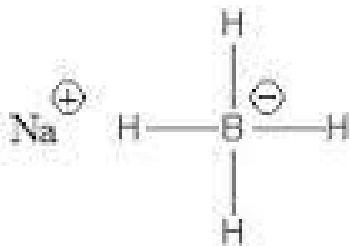
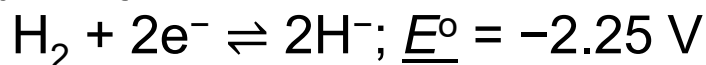
Hydridový anion H⁻ (1s²)

Existuje iontových hydridech, zaujímá konfiguraci nejbližšího vzácného plynu (He).

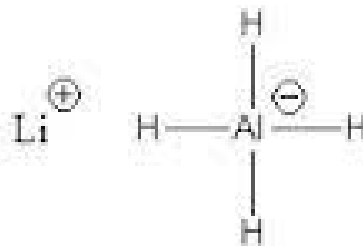
Vodík má poměrně nízkou elektronovou afinitu (72.77 kJ/mol) a jako silná Lewisova báze reaguje exotermicky s protonem



Nízká elektronová afinita a energie H–H vazby ($\Delta H_{\text{BE}} = 436 \text{ kJ/mol}$) ukazuje, že hydridový ion je silné reduční činidlo



Sodium Borohydride



Lithium Aluminum Hydride



Hydride Nucleophile

H₂

Vodík je bezbarvý, lehký plyn, obtížně zkapalnitelný, bez chuti a zápachu. Je hořlavý, hoří namodralým plamenem, ale hoření nepodporuje. Je 14,38× lehčí než vzduch a vede teplo sedmkrát lépe než vzduch.

Vodík je za normální teploty stabilní, za pokojové teploty se slučuje pouze s fluorem. Je značně reaktivnější při zahřátí, s kyslíkem a halogeny se slučuje velmi bouřlivě, i když pro spuštění této reakce je nutná inicializace (např. jiskra, která zapálí kyslíko-vodíkový plamen).

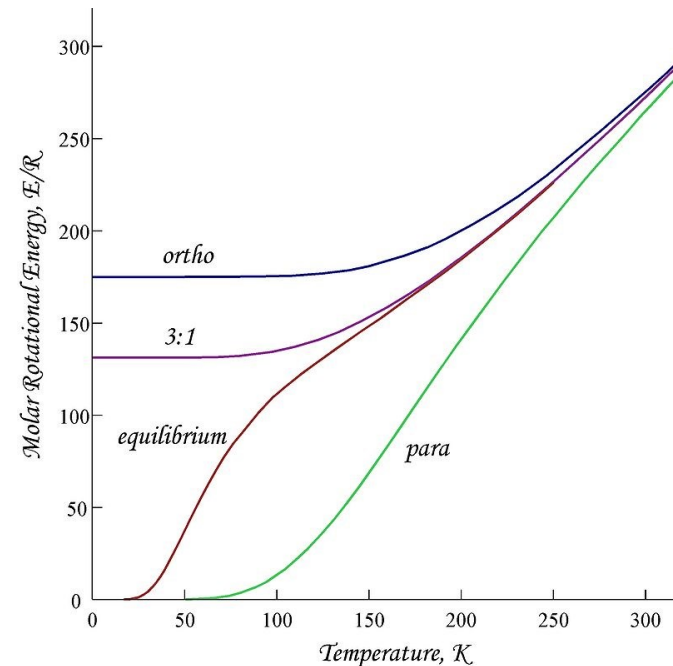
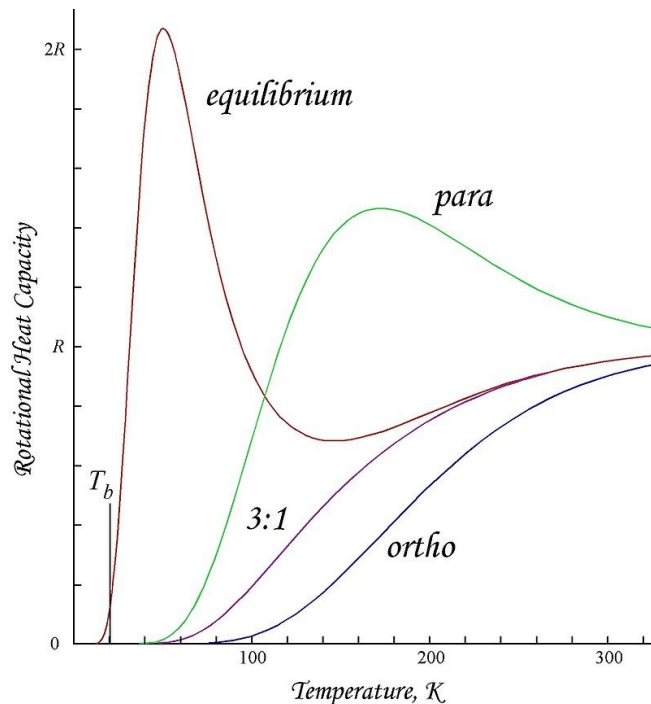
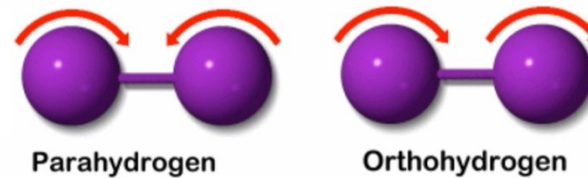
Vodík je velmi málo rozpustný ve vodě, ale některé kovy ho pohlcují (nejlépe palladium nebo platina), které poté fungují jako katalyzátory chemických reakcí. Je to způsobeno tím, že má vodík velmi malé molekuly, které jsou schopny procházet různými materiály.

Elementární vodík je na Zemi přítomen jen vzácně, nejvíce se vyskytuje v blízkosti sopek v sopečných plynech. V zemské atmosféře se vyskytuje jen ve vyšších vrstvách a díky své mimořádně nízké hmotnosti postupně z atmosféry vyprchává. Je jednou z podstatných složek zemního plynu, vyskytuje se i v ložiscích uhlí.

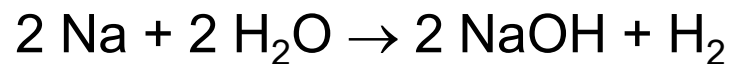
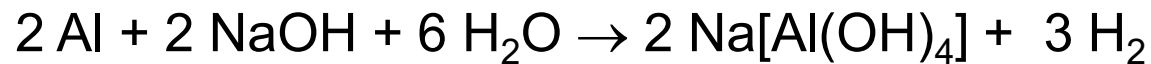
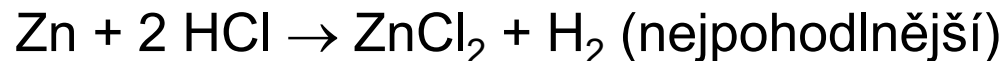
Spinové izomery vodíku

Molekulový vodík existuje ve 2 izomerních formách:

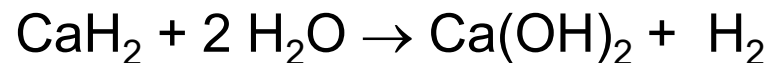
ortho-vodík $\uparrow\uparrow$ a *para*-vodík $\uparrow\downarrow$ (dle spinu jader), za laboratorní teploty cca 75% orthovodíku a 25% paravodíku.



Příprava

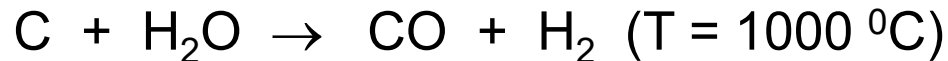


(vzhledem k bouřlivému průběhu je třeba užít Na amalgam místo kovového Na)



Výroba

1) Redukce vodní páry koksem za červeného žáru (Boschův proces):



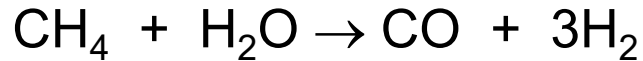
- vzniklý vodní plyn se nechá reagovat s vodní párou za katalýzy Fe_2O_3



- CO_2 se odstraňuje vypíráním vodou

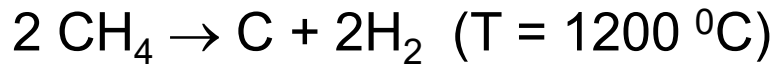
2) Výroba z ropných produktů:

a) parním reformováním

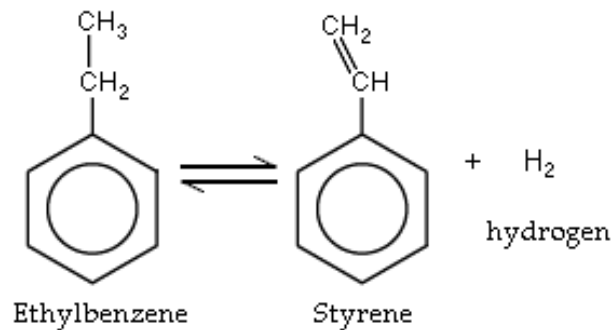


-katalýza Ni/Al₂O₃, T = 900 °C, p = 3 MPa

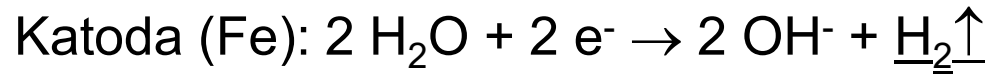
b) tepelným štěpením



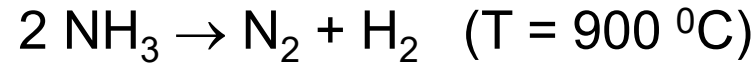
c) katalytickou (Pt) dehydrogenací - např. při konverzi ethylbenzenu na styren



3) vedlejší produkt při výrobě NaOH elektrolýzou vodného roztoku NaCl

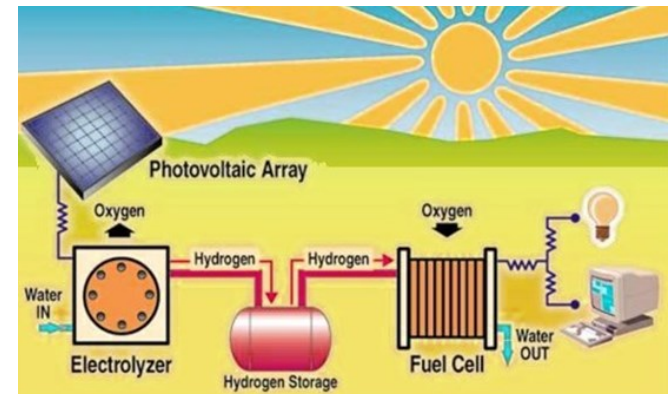
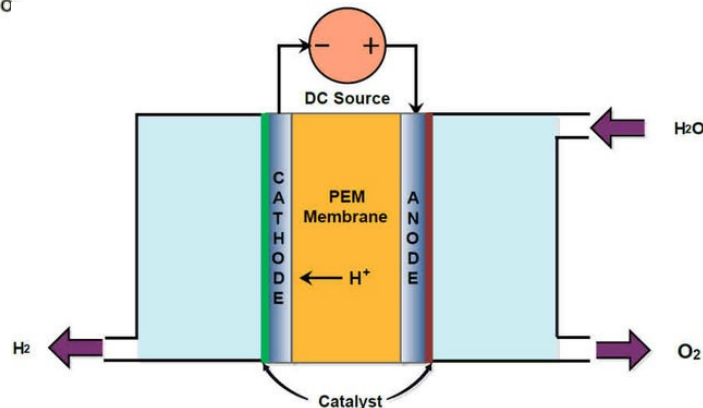
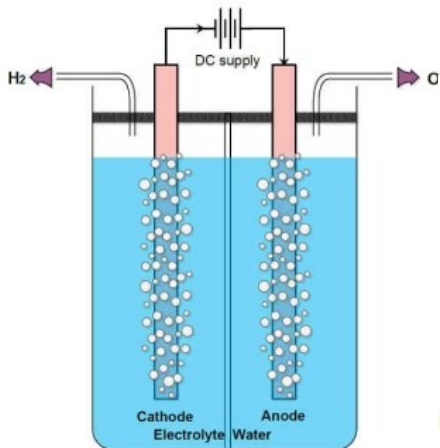


4) Tepelné štěpení NH₃



5) Elektrolýza vody

(pouze jako vedlejší produkt - drahé)



Biotechnologická příprava vodíku

Fotobiologické štěpení vody pomocí řas

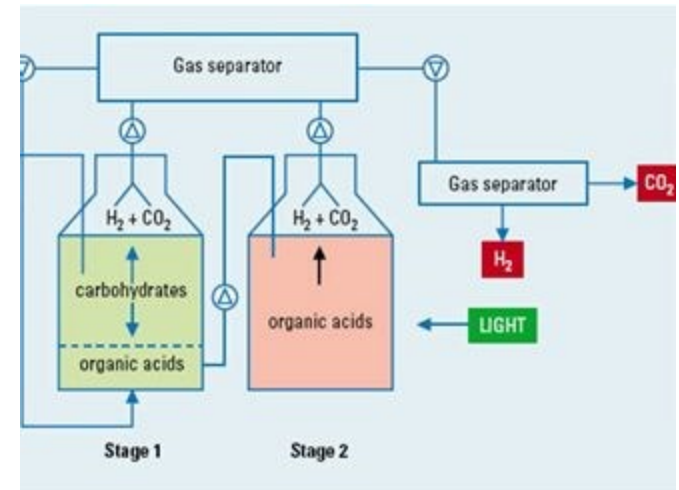
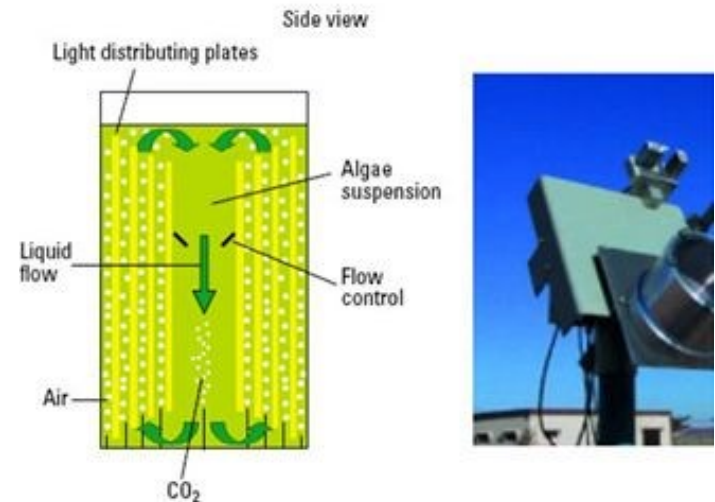
Fermentace resp. fotofermentace biomasy pomocí anaerobních bakterií

Enzymatický rozklad celulózy

Biokatalytická elektrolýza

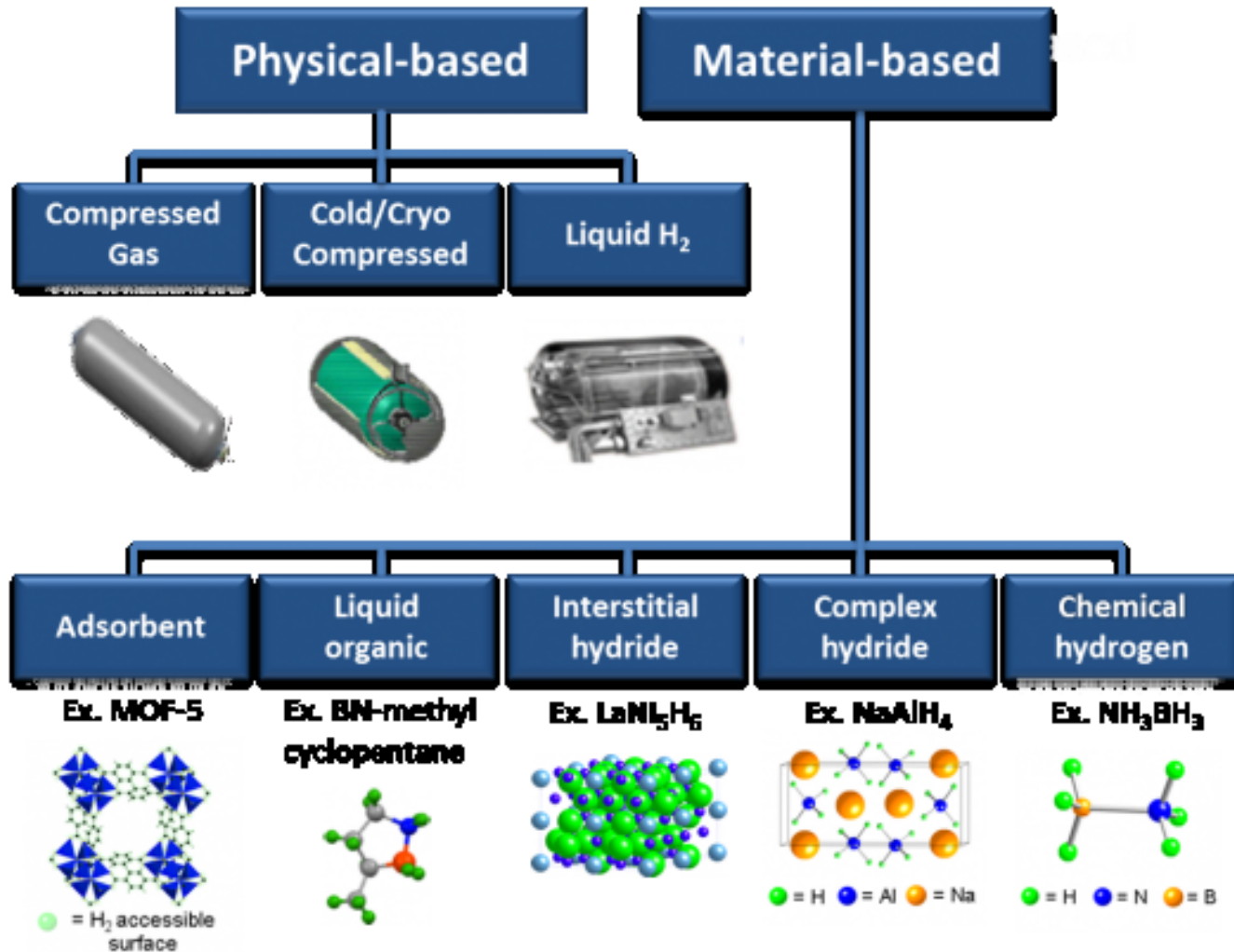
Další metody

fotokatalytický, termický nebo radiolytický rozklad vody, ferrosilikonová metoda, ...



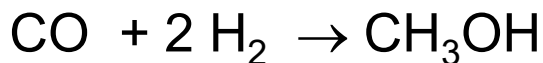
- komerčně se H₂ dodává v tlakových lahvích (15 MPa) označených **červeným** pruhem

How is hydrogen stored?

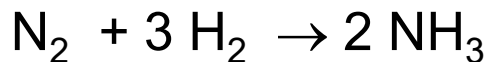


Průmyslové využití H₂

Syntéza methanolu:



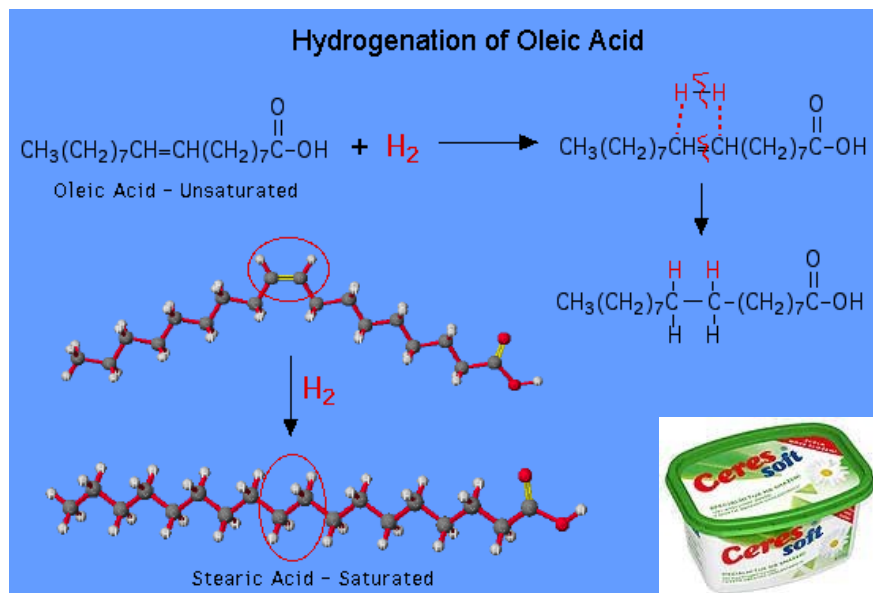
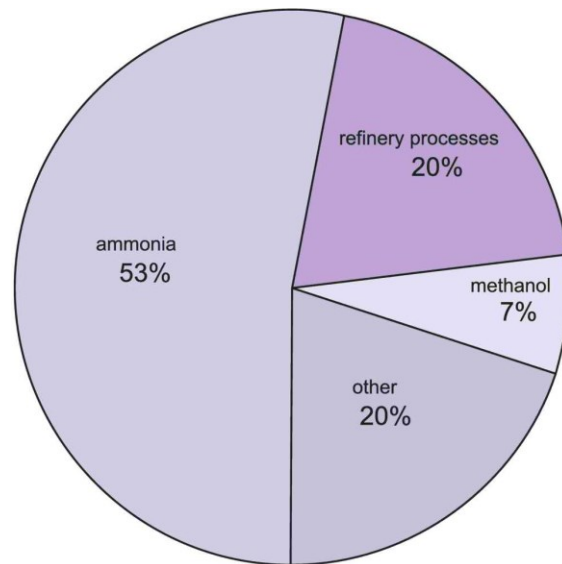
Syntéza amoniaku z prvků (Haber – Boschův proces)



Hydrogenace (např. ztužování tuků)

Hydrokrakování těžkých ropných frakcí

Svařování a řezání kovů



Vodík je plyn mnohem lehčí než vzduch, proto se dříve používal k **plnění vzducholodí**. Dne 6. května 1937 došlo ale k havárii: vzducholod' Hindenburg během několika vteřin shořela a zahynulo 36 lidí. Dnes se používá k plnění vzducholodí helium.



Vodík se používá k plnění meteorologických balonů, které vynášejí přístroje do vyšších vrstev atmosféry.



Kapalný vodík

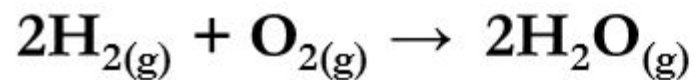
Aby byl vodík v přítomnosti tekuté formě (70.99 g/L při 20 K) za atmosférického tlaku musí být ochlazen na 20.28 K (−252.87 °C). Uchovává se v tlakových tepelně izolovaných nádobách.

Za pokojové teploty je plynný vodík tvořen hlavně v *ortho* formou, která ve zkapalněné formě podléhá pomalé exotermické přeměně na *para* isomer. Uvolňované teplo způsobuje var kapalného vodíku a tím i jeho ztráty. Z tohoto důvodu se před zkapalněním provádí přeměna *ortho* na *para* formu katalyzovaná např. Fe_2O_3 , aktivní uhlí, REE, sloučeniny uranu, niklu a chromu).

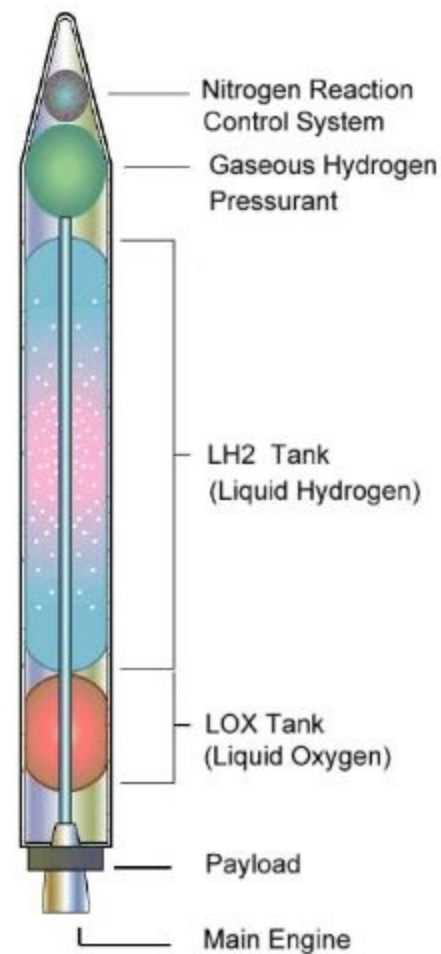
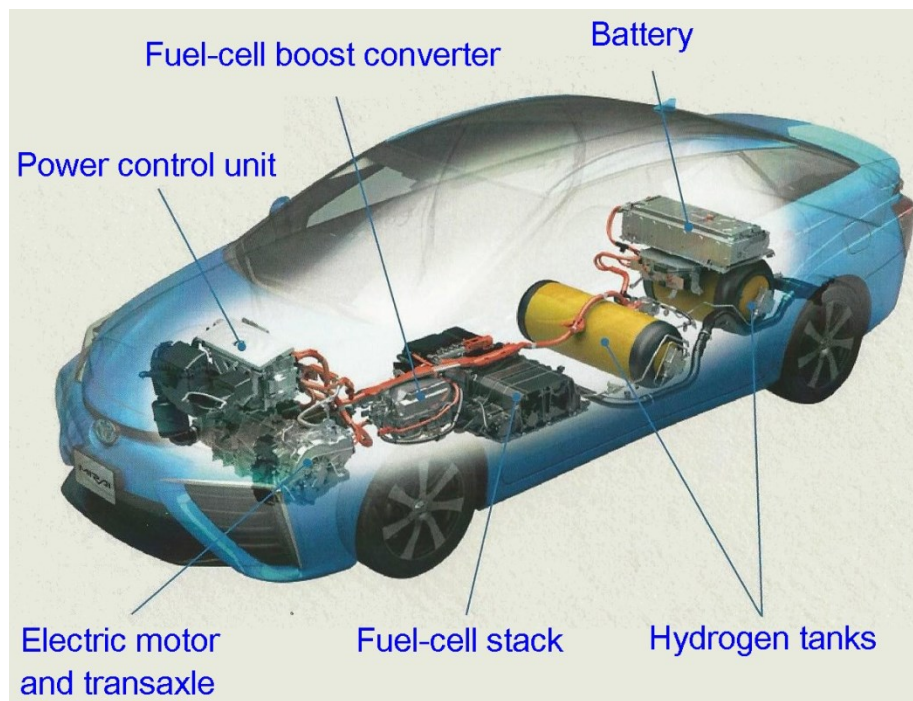
Kapalný vodík slouží jako **palivo do raketových motorů**. Při hoření vodíku se uvolňuje obrovské množství tepla, které slouží k pohonu.



Kapalný vodík



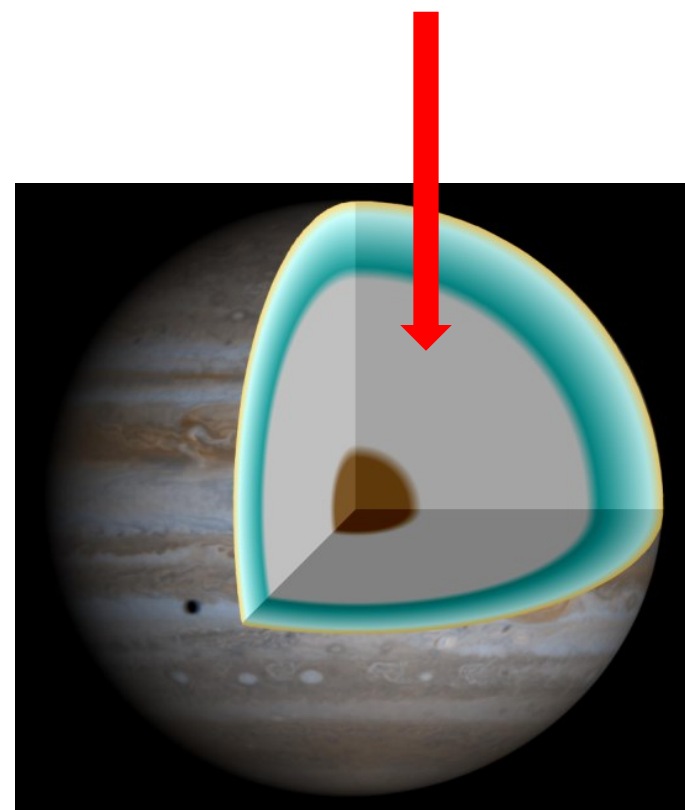
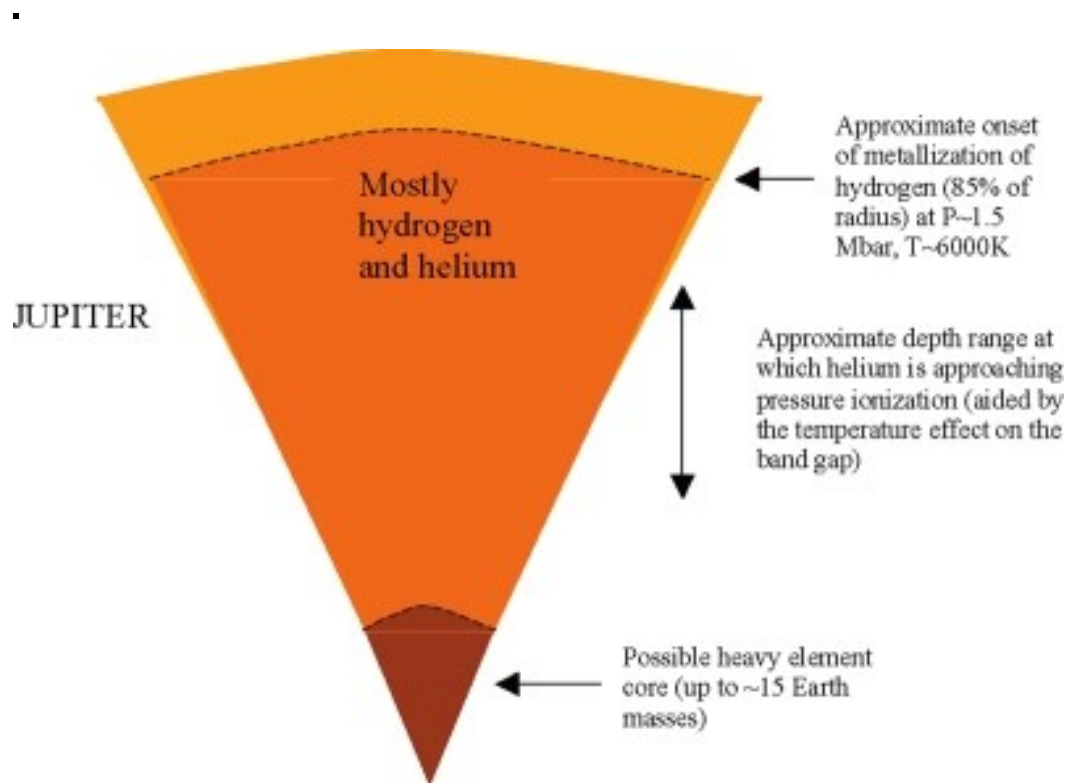
$$\Delta H^\circ = -484 \text{ kJ}$$



Při hoření vodíku vzniká pouze voda, která nijak nezatěžuje životní prostředí.

„Kovový“ vodík

= fáze vodíku vznikající při vysokých tlacích a při hustotách okolo $5 \times 10^3 \text{ g.cm}^{-3}$, chovající se jako elektrický vodič. Ve sluneční soustavě se vyskytuje v nitru Jupiteru a Saturnu (v důsledku gravitačního stlačení), kde generuje jejich magnetická pole



Reakce vodíku

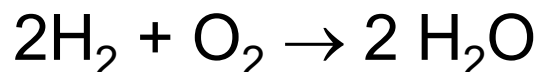
- vodík se slučuje s mnohými prvky, ve sloučeninách vodíku převažuje kovalentní charakter vazeb.

- přímo se slučuje se všemi halogeny,

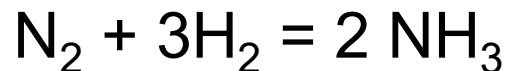


(zejména u lehkých halogenů je průběh často explozivní, radikálová reakce)

- směs s kyslíkem tvoří třaskavý plyn:

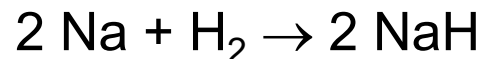


- s dusíkem se slučuje za vysokého tlaku a teploty:



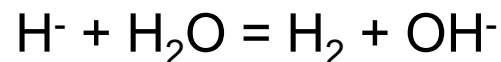
(Haber -Boschova metoda výroby amoniaku)

- roztavené vysoce elektropozitivní kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) tvoří s vodíkem iontové hydridy:

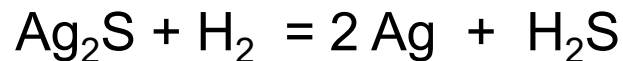
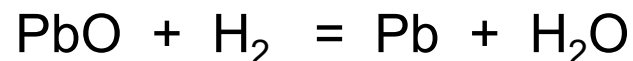


(jediný případ oxidačního působení vodíku)

H^- velmi silná zásada:



- vůči většině látek (s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin) vystupuje vodík jako redukční činidlo (mimořádně reaktivní je atomární H); např.:



- významná je schopnost adice H_2 na nenasycené vazby - hydrogenace nenasycených uhlovodíků, resp. mastných kyselin (ztužování tuků)

Hydridy

= binární sloučeniny prvků s vodíkem;

		Covalent Hydride																													
		Metallic Hydride																													
		Intermediate Hydride																													
		Ionic Hydride																													
		Hydride Gap																													
Li	Be	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Al	Si	P	S	Cl	Ar							
K	Ca																		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr																		In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
Cs	Ba																		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
Fr	Ra																														

H₂

Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba

Main Group Elements

He

B	C	N ₂	O ₂	F ₂	Ne
Al	Si	P ₄	S ₈	Cl ₂	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br ₂	Kr
In	Sn	Sb	Te	I ₂	Xe

Metallic
Network Covalent
Molecular

Hydridy

1	2											13	14	15	16	17	18	
H 2.20																		He
LiH 0.97	BeH ₂ 1.47											BH ₃ 2.01	CH ₄ 2.50	NH ₃ 3.07	H ₂ O 3.50	HF 4.10	Ne	
NaH 1.01	MgH ₂ 1.23											AlH ₃ 1.47	SiH ₄ 1.74	PH ₃ 2.08	H ₂ S 2.44	HCl 2.83	Ar	
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							
KH 0.91	CaH ₂ 1.04	ScH ₂ 1.20	TiH ₂ 1.32	VH VH ₂ 1.45	CrH (CrH ₂) 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	NiH ₋₁ 1.75	CuH 1.75	ZnH ₂ 1.66	(GaH ₃) 1.82	GeH ₄ 2.02	AsH ₃ 2.20	H ₂ Se 2.48	HBr 2.74	Kr	
RbH 0.89	SrH ₂ 0.99	YH ₂ YH ₃ 1.11	ZrH ₂ 1.22	(NbH ₂) 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	PdH ₋₁ 1.35	Ag 1.42	(CdH ₂) 1.46	(InH ₃) 1.49	SnH ₄ 1.72	SbH ₃ 1.82	H ₂ Tc 2.01	HI 2.21	Xe	
CsH 0.86	BaH ₂ 0.97	LaH ₂ LaH ₃ 1.08	HfH ₂ 1.23	TaH 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	(AuH ₃) 1.42	(HgH ₂) 1.44	(TlH ₃) 1.44	PbH ₄ 1.55	BiH ₃ 1.67	H ₂ Po 1.76	HAt 1.90	Rn	
Fr	Ra	AcH ₃ 1.00																

Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983

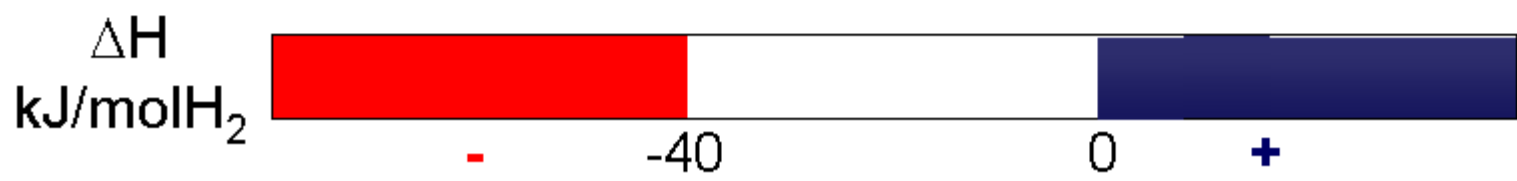
- Ionic hydrides
- Covalent polymeric hydrides
- Covalent hydrides
- Metallic hydrides

CeH ₃ 1.08	PrH ₂ PrH ₃ 1.07	NdH ₂ NdH ₃ 1.07	Pm	SmH ₂ SmH ₃ 1.07	EuH ₂ 1.01	GdH ₂ GdH ₃ 1.11	TbH ₂ TbH ₃ 1.10	DyH ₂ DyH ₃ 1.10	HoH ₂ HoH ₃ 1.10	ErH ₂ ErH ₃ 1.11	TmH ₂ TmH ₃ 1.11	(YbH ₂) YbH ₃ 1.08	LuH ₂ LuH ₃ 1.14
ThH ₂ 1.11	PaH ₂ 1.14	UH ₃ 1.22	NpH ₂ NpH ₃ 1.22	PuH ₂ PuH ₃ 1.22	AmH ₂ AmH ₃ 1.2	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

A: hydride forming element; **B**: non hydride forming element

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Lr																	

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



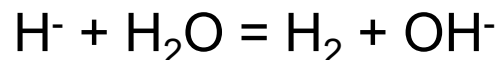
1. Iontové hydridy

(kation kovu a anion H^-)

Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba

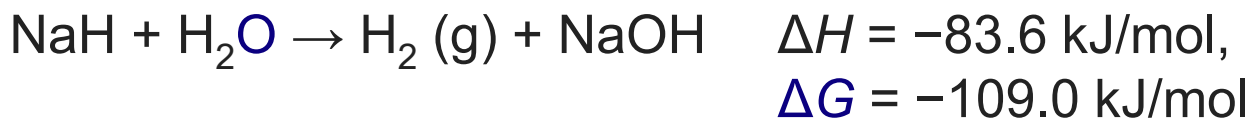
- bezbarvé, krystalické látky, silná redukční činidla.

- některé se samovolně zapalují na vlhkém vzduchu v důsledku silně exotermické reakce:

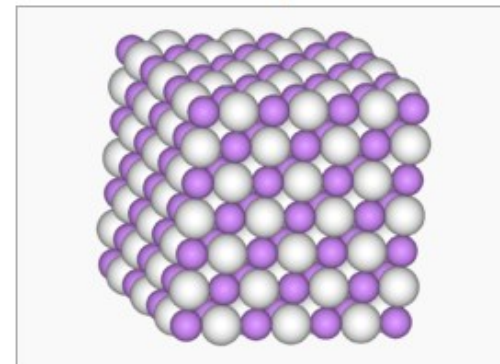


(NaH se explozivně rozkládá vodou, RbH a CsH jsou samozápalné i na suchém vzduchu)

Hydridový ion je silnější báze než OH^- .

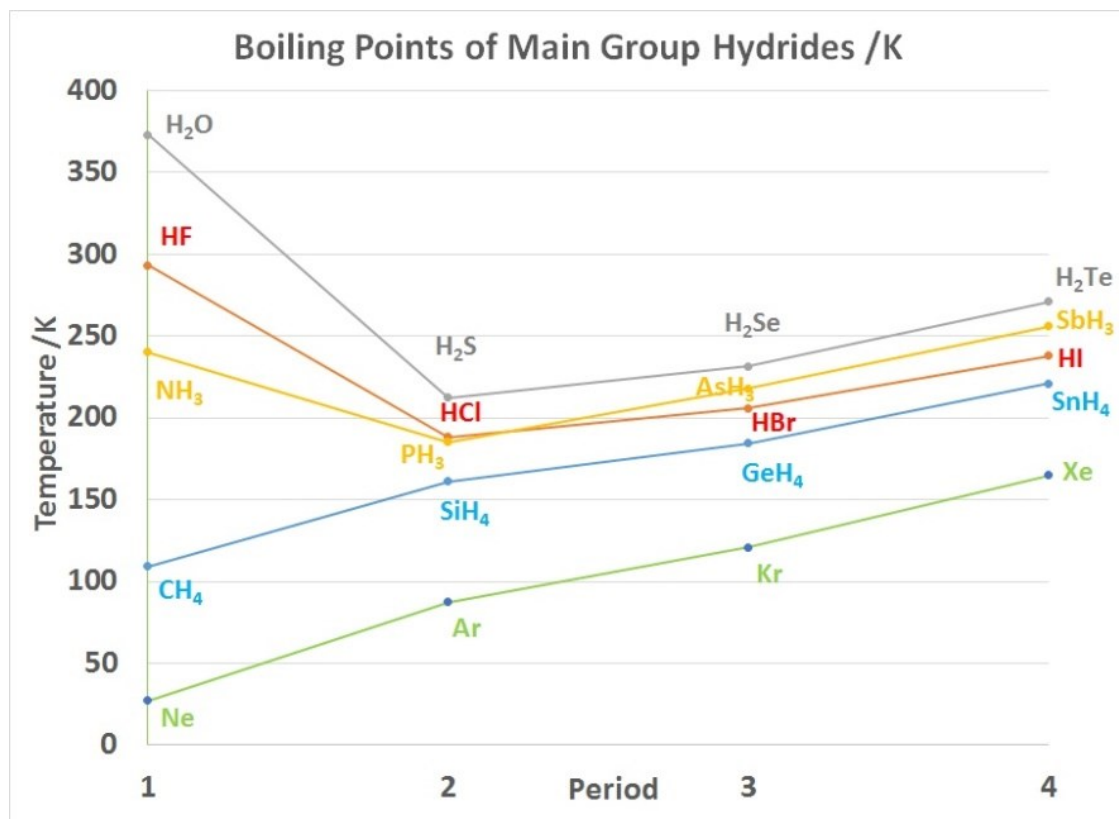
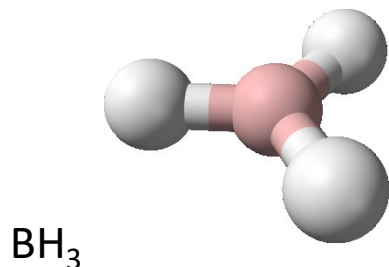
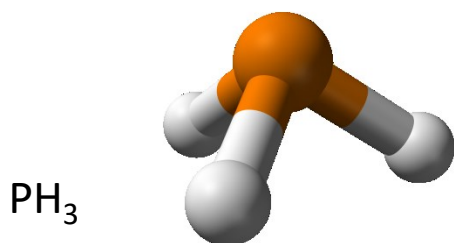


Lithium hydride



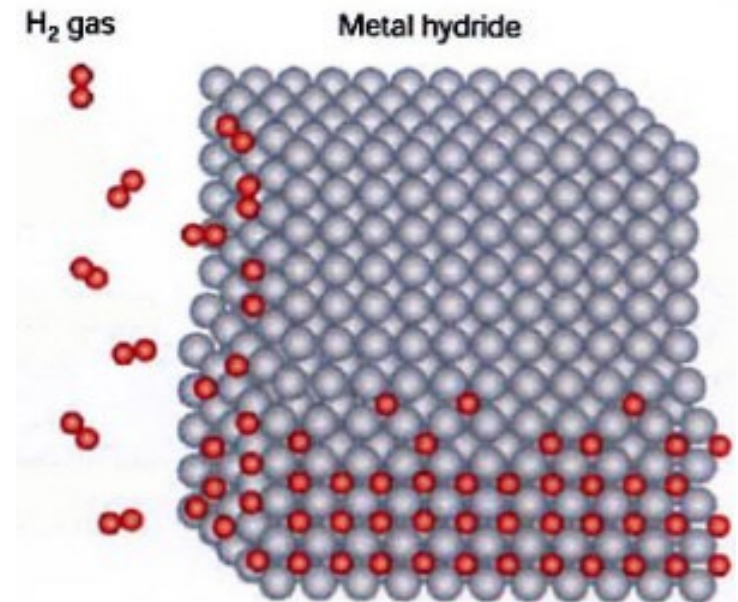
2. Kovalentní hydridy

- u sloučenin vodíku se všemi nekovy a polokovy
- atomy vázané polárními kovalentními vazbami v přesně definovaných molekulách; tvoří je halogeny, chalkogeny, prvky 5. a 4. hlavní podskupiny
- vodíku přísluší kladné oxidační číslo +I

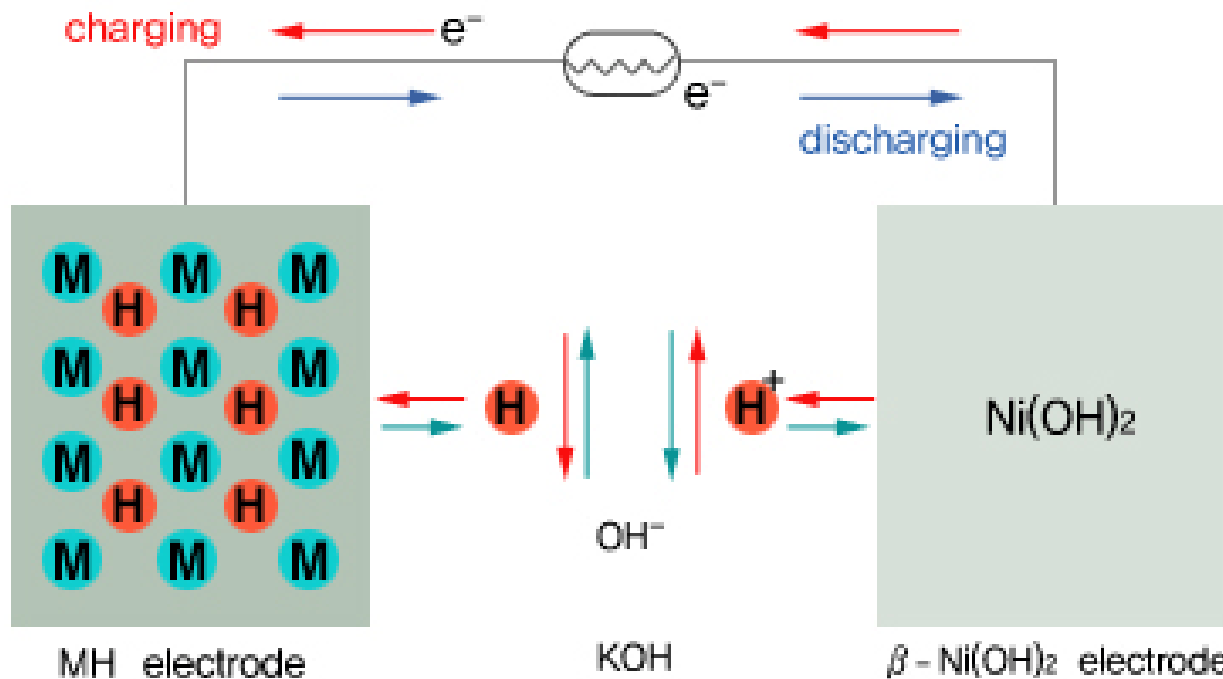


3. Kovové hydridy

- vznikají exotermní adsorpcí vodíku příslušným kovem.
- vodík je zabudován v krystalické mřížce kovů v nestechiometrickém poměru, který závisí na tlaku vodíku a teplotě.
- tyto hydridy tvoří přechodné prvky, lanthanoidy a aktinoidy
- nejvíce vodíku pohltí Pd (900 násobek obj.) a Pt.
- vesměs netěkavé látky kov. vlastností
- velmi významné v heterogenní katalýze (zejm. katalytická hydrogenace)

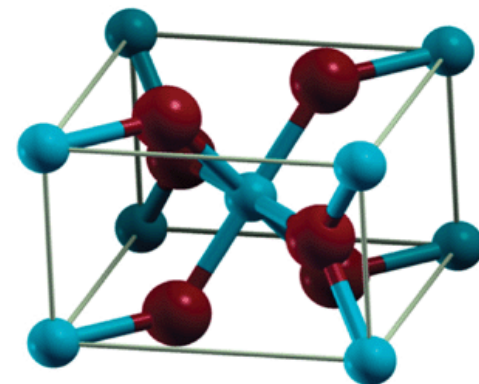


Nickel–metal hydride battery

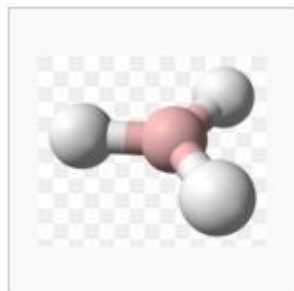


4. Polymerní hydridy

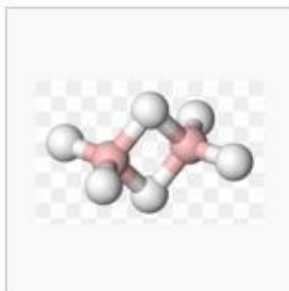
- přechodný, iontově kovalentní charakter vazby, polymerní molekuly
- tyto hydridy tvoří Be, Mg, B, Al a Ga
- většinou tuhé látky



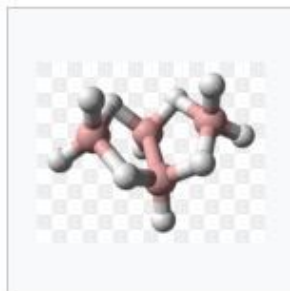
MgH₂



Borane, BH₃, a highly reactive and rarely observed borane.



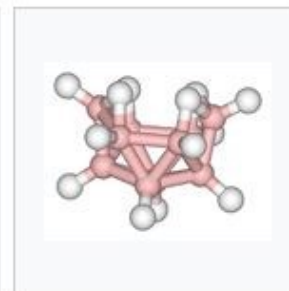
Diborane, B₂H₆



Tetraborane, B₄H₁₀



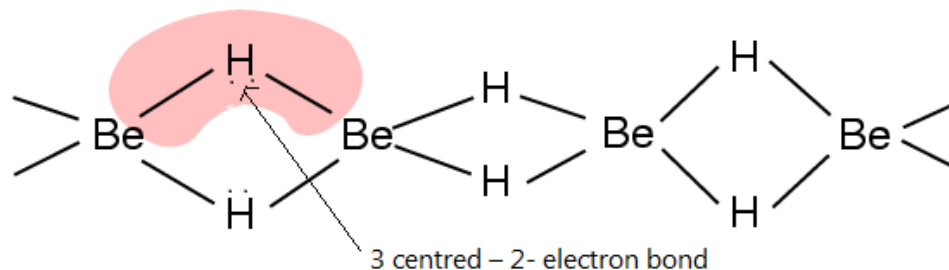
Pentaborane-[9], B₅H₉



Decaborane-[14], B₁₀H₁₄

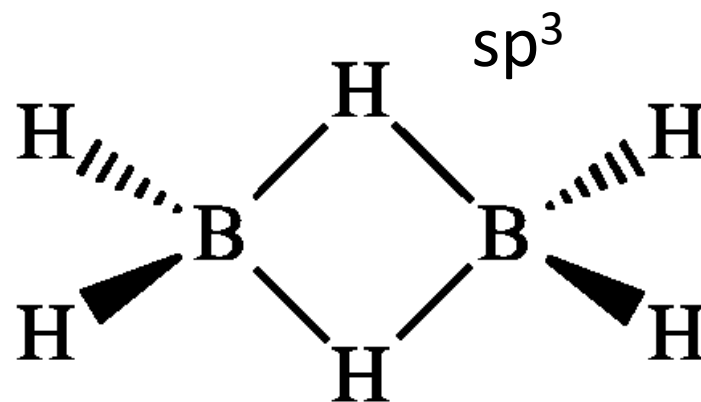
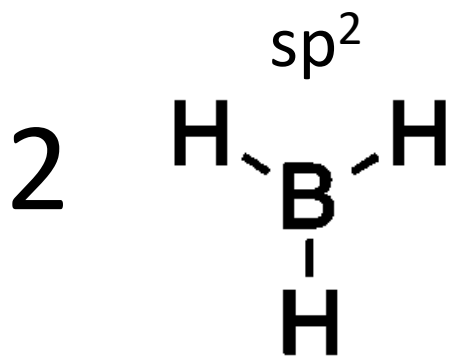
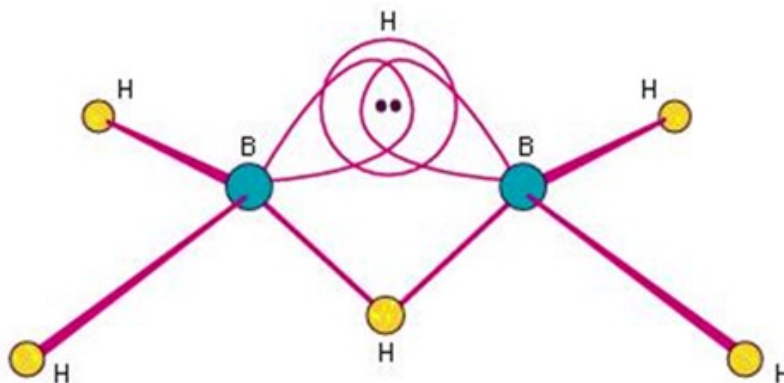


B₁₂H₁₂²⁻

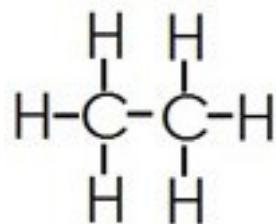
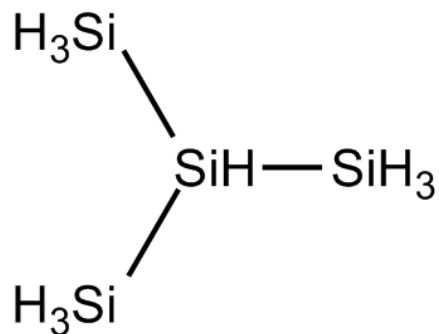
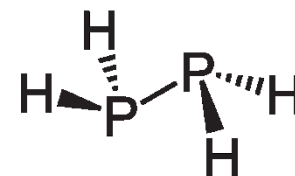
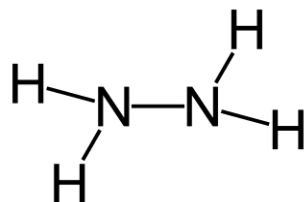
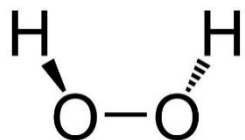


Třístředová dvouelektronová vazba

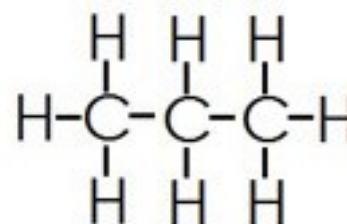
Třístředová dvouelektronová vazba je chemická vazba s deficitem elektronů, kde tři atomy sdílejí dva elektrony. Tato vazba je poměrně běžná u sloučenin boru, např. můstková vazba B-H-B v boranech.



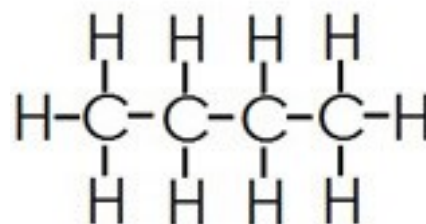
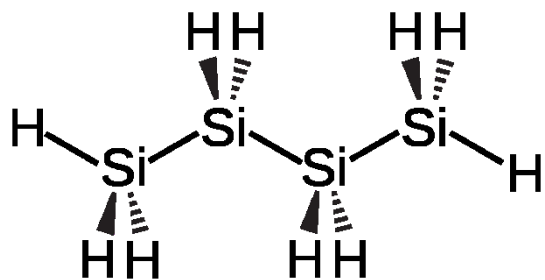
Polymerní hydridy



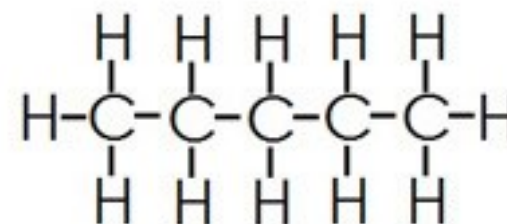
ethane



propane



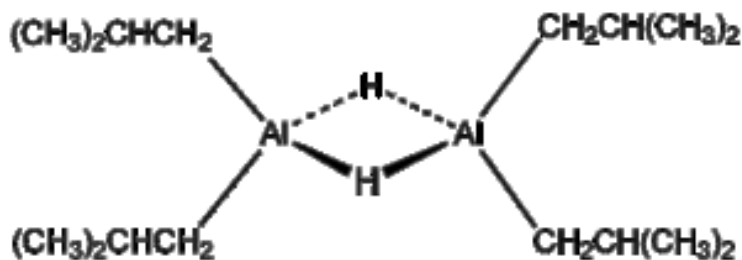
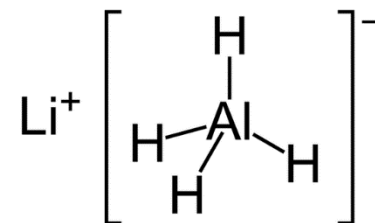
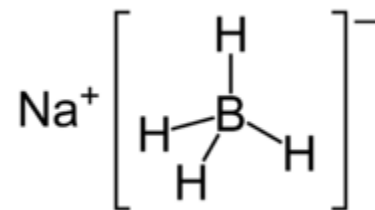
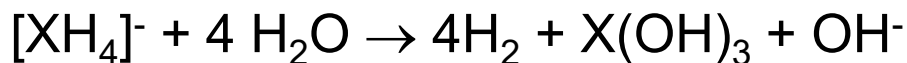
butane



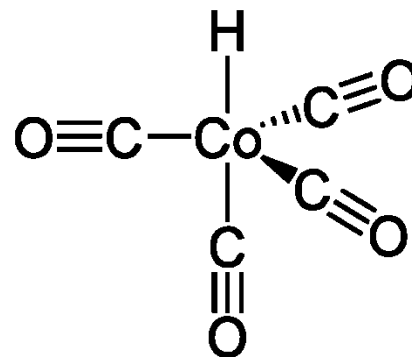
pentane

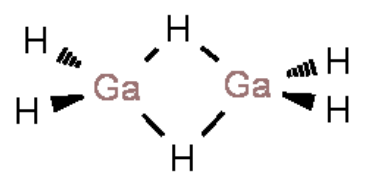
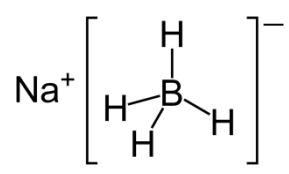
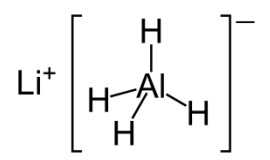
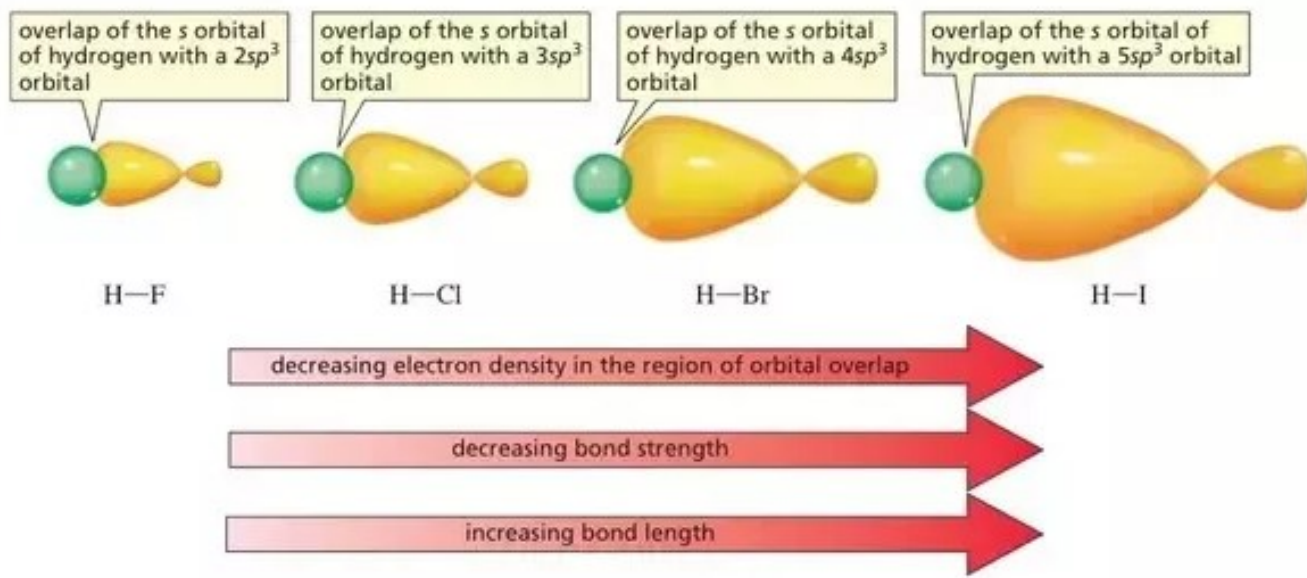
5. Komplexní hydridy:

- typ $[XH_4]^-$ (X= B, Al, Ga), H^- koordinované na ionty kovů
- nejběžnější jsou hydridové komplexy B a Al, např.: $Na[BH_4]$, $Li[AlH_4]$
- většinou rozpustné v org.rozpouštědlech
- krystalické nebo kapalné látky
- silná redukční činidla
- bouřlivá reakce s vodou:



Diisobutylaluminium hydride





H₂ Main Group Elemental Hydrides **He**

LiH	BeH ₂
NaH	MgH ₂
KH	CaH ₂
RbH	SrH ₂
CsH	BaH ₂

BH ₃
AlH ₃
GaH ₃
InH ₃

CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe

Lewis Acids
Lewis Bases
Lewis Acid/Base Complexes

S řadou prvků vodík netvoří binární sloučeniny, tyto prvky s velice nízkou afinitou k vodíku jsou v periodické tabulce někdy označovány jako **vodíková mezera**. Mezi typické prvky vodíkové mezery patří např. mangan, železo, kobalt, stříbro a zlato.

Periodic Table of Elemental Hydride Types

		Covalent Hydride															
		Metallic Hydride															
		Intermediate Hydride															
		Ionic Hydride															
		Hydride Gap															
Li	Be											H	He				
Na	Mg											B	C	N	O	F	Ne
K	Ca											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rb	Sr	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Ba	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Fr	Ra	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am									

Deuterium ^2H

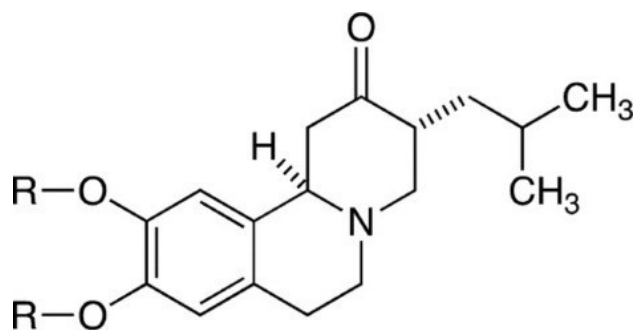
= stabilní izotop, nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě připadá na jeden atom deuteria cca 6 000 atomů normálního vodíku.

Ve spojení s kyslíkem tvoří deuterium tzv. těžkou vodu, D_2O . Tato sloučenina má významné využití v jaderném průmyslu. Je velmi účinným moderátorem, tedy látkou zpomalující rychlost neutronů. Této vlastnosti se již od druhé světové války využívá v určitém typu jaderných reaktorů k přípravě plutonia z uranu.

Deuterium je využíváno také jako účinný stopovač (tracer) biochemických reakcí. Pokud je k výzkumu distribuce určité sloučeniny v organismu použita látka, která má atomy vodíku nahrazeny deuteriem, lze vysledovat její biochemické přeměny analýzou vzniklých metabolitů. Nevýhodou je pomalejší kinetika reakce vlivem těžšího izotopu

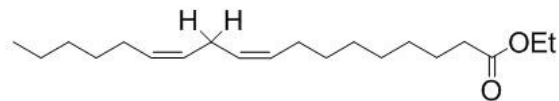
Deuterovaná léčiva

Díky kinetickému izotopovému efektu mohou mít léčiva obsahující deuterium významně pomalejší metabolismus a tím pádem i delší poločas setrvání látky organismu.

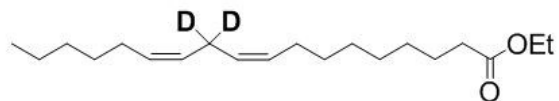


- 1 R = CD₃ (deutetabenazine; Austedo)
- 2 R = CH₃ (tetrabenazine)

Deuterovaná forma tetrabenazinu, používaná k léčbě tardivní dyskinesie a Huntingtonovy chorey.



Ethyl Linoleate



Ethyl 11,11-D₂-Linoleate

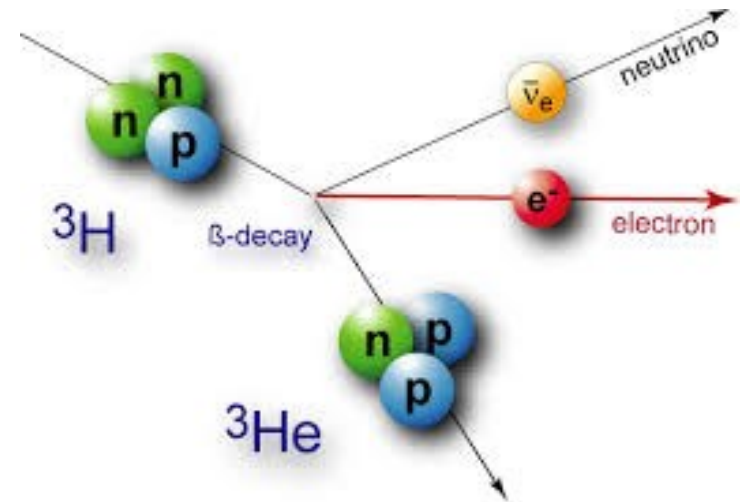
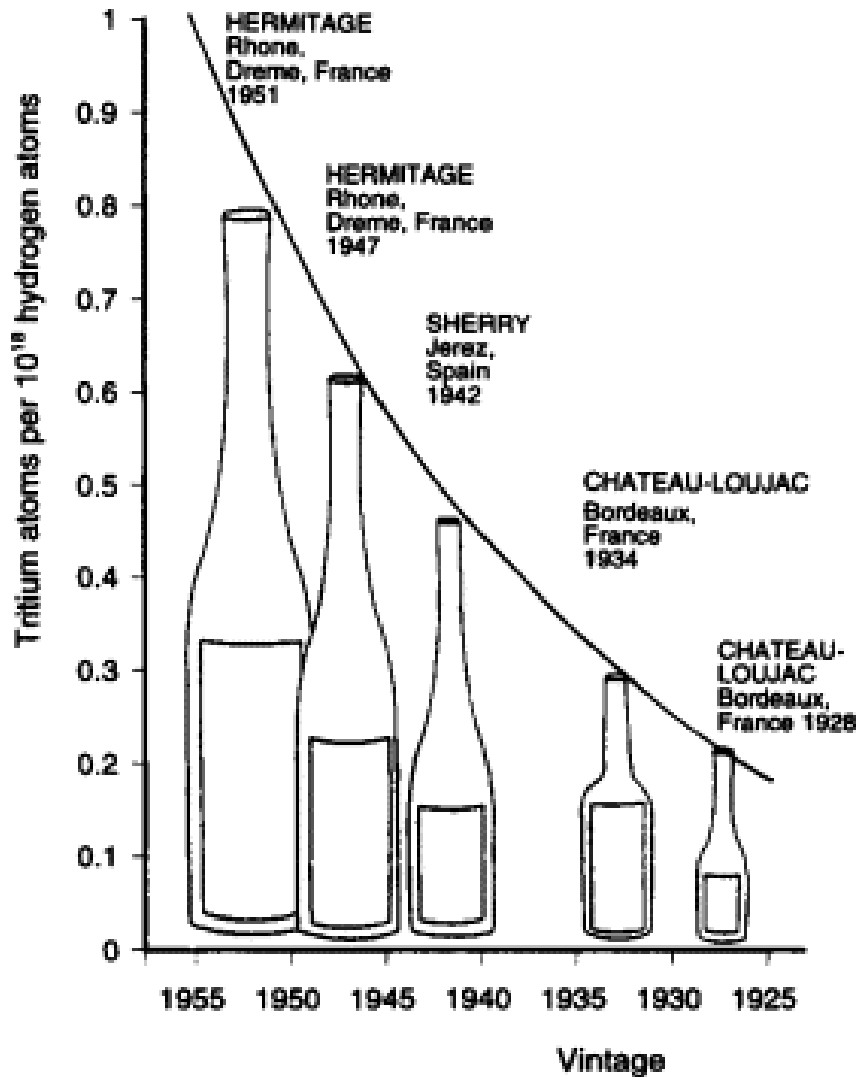
Doplněk stravy pro léčení neurodegenerativních chorob jako je Friedreichova ataxie a dětská neuroaxonální dystrofie.

Tritium ^3H

- vzniká v přírodě působením kosmického záření. Tvoří asi 10^{-17} - 10^{-18} % přírodního vodíku
- používá se jako značkovací izotop v medicíně

Vlastnost	Normální voda (H_2O)	Těžká voda (D_2O)	Tritiová voda (T_2O)
Molární hmotnost	18,0153 g/mol	20,0294 g/mol	22,0315 g/mol
Teplota tání	0 °C	3,82 °C	4,48 °C
Teplota varu (při normálním tlaku)	100 °C	101,42 °C	101,51 °C
Maximální hustota	0,9997 g/cm ³	1,1072 g/cm ³	1,85 g/cm ³
Maximální hustota je při	3,98 °C	11,2 °C	
Hodnota pKw při 25 °C	14,000	14,869	
pH (při 25 °C)	7,00	7,41	

Tritium



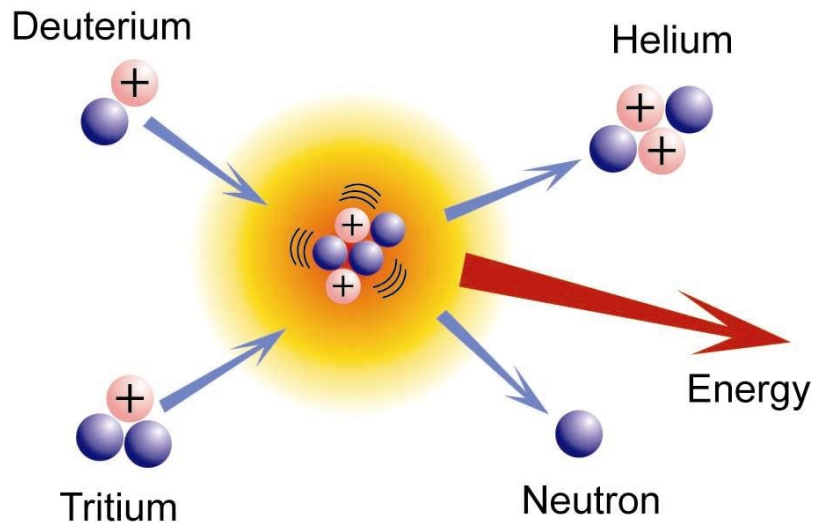
Poločas rozpadu $T_{1/2} = 12.46$ roku

Datování vína a koňaku.

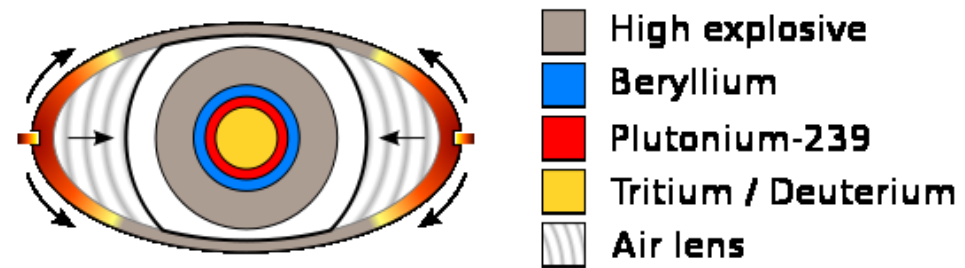
Vodíková bomba

- patří mezi zbraně hromadného ničení. Její účinky jsou mnohem ničivější než účinky atomové bomby.

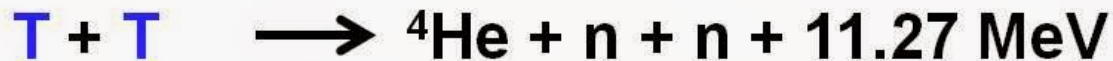
První vodíková bomba: 1. 11. 1952, Marshallovy ostrovy, síla několik megatun TNT.



U.S. Swan Device - 1956



Primary Reactions in a Fusion Bomb



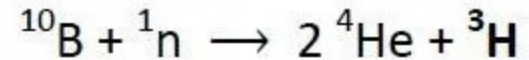
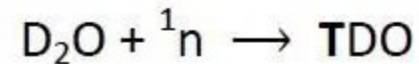
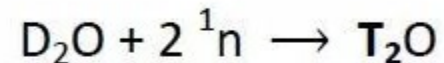
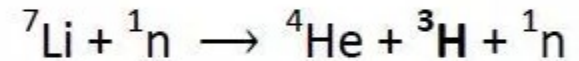
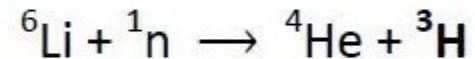
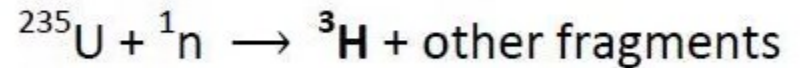
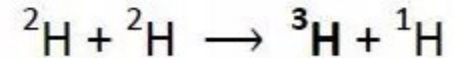
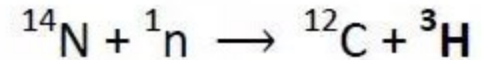
The temperature and pressure in a fusion bomb can be as high as 100 million K and 64 billion atm.

Jaderná fúze

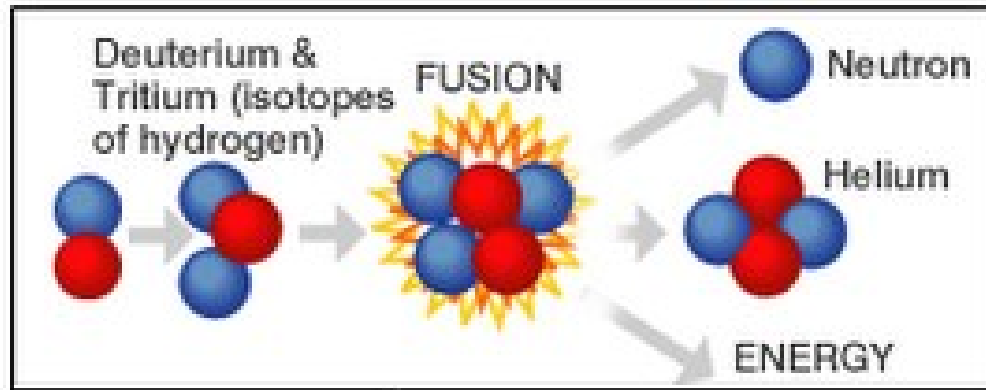
V reaktoru vzniká při záchytu neutronů na lehkých prvcích obsažených v jaderném palivu nebo chladivu.

V **chladivu** vzniká přímo záchytem na deuteriu (u současných lehkovodních reaktorů zanedbatelný), nebo reakcí na atomech bóru, který se používá k regulaci výkonu reaktoru ve formě kyseliny borité.

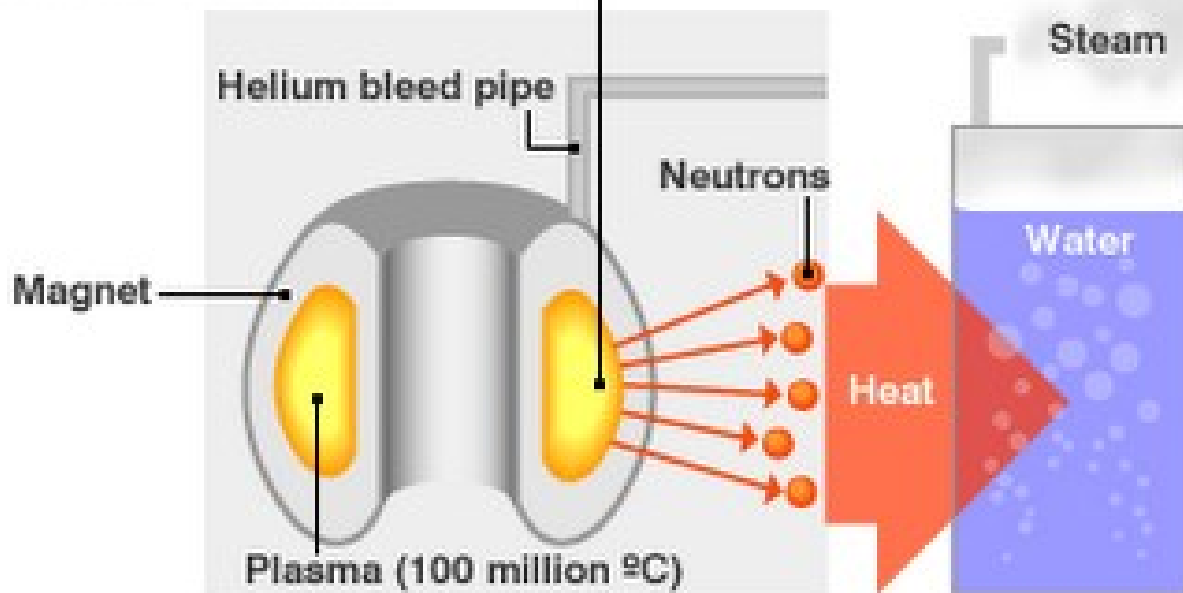
Většina tritia se přeměňuje na tzv. tritiovou vodu a stává se součástí normálního koloběhu vody.



NUCLEAR FUSION



Thermonuclear reactor



Vzácné plyny

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

konfigurace $ns^2 np^6$ - velmi stálá

velmi vysoké ionizační energie

málo deformabilní, diamagnetické, monoatomické plyny

slabé van der Waalsovy síly \Rightarrow plyny se obtížně zkapalňují

všechny vlastnosti se mění monotónně:

- velikost atomů roste se stoupajícím proton. č.
- IE klesá se stoupajícím proton. č.
- body tání a varu se zvyšují se stoupajícím proton. č.

(s velikostí atomů roste polarizibilita a schopnost interakce atomů navzájem, i s jinými atomy \Rightarrow zvyšování bodu varu a tání)

málo rozpustné v polárních i nepolárních rozpouštědlech

malá adsorpční schopnost

bez chuti, zápachu, bezbarvé

chemicky netečné (známo pouze několik sloučenin, hlavně u těžších homologů)

Property	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Density (g/dm ³)	0.1786	0.9002	1.7818	3.708	5.851	9.97
Boiling point (K)	4.4	27.3	87.4	121.5	166.6	211.5
Melting point (K)	0.95	24.7	83.6	115.8	161.7	202.2
Enthalpy of vaporization (kJ/mol)	0.08	1.74	6.52	9.05	12.65	18.1
Solubility in water at 20 °C (cm ³ /kg)	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230
Atomic number	2	10	18	36	54	86
Atomic radius (calculated) (pm)	31	38	71	88	108	120
Ionization energy (kJ/mol)	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Allen electronegativity	4.16	4.79	3.24	2.97	2.58	2.60

Helium

$1s^2$

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, chemicky zcela inertní, ve vodě velmi málo rozpustný. Přírodní helium je směsí dvou stabilních izotopů: 0,0001 % ^3He a 99,999 % ^4He . Uměle byly připraveny radioaktivní izotopy helia s nukleonovými čísly 5 až 10.

Helium je jediná látka, která při nízkých teplotách a normálním tlaku zůstává kapalná až k teplotě absolutní nuly. Pevné helium lze získat pouze za zvýšeného tlaku. Helium má ze všech známých látek nejnižší bod varu.

Helium a i ostatní vzácné plyny mají malé elektrické průrazné napětí, snadno se ionizují a dobře vedou elektrický proud. Toho se využívá při výrobě výbojek. Helium září intenzivně žlutě.

Helium

Helium tvoří druhou nejvíce zastoupenou složku vesmírné hmoty. Na Zemi je přítomno jen velmi vzácně. Vzniká jako produkt radioaktivního rozpadu některých prvků. V zemské atmosféře se vyskytuje jen ve vyšších vrstvách a díky své mimořádně nízké hmotnosti postupně z atmosféry vyprchává do meziplanetárního prostoru. V atmosféře Země (do výšky 200 km) tvoří 0,000524 objemových procent (tj. 5,24 ppm).

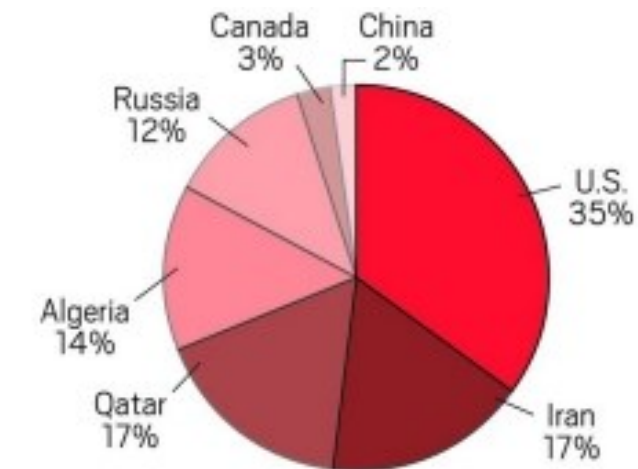
V menším množství až 9 % se nachází v zemním plynu, z něhož se také získává vymrazováním. Vzácně vyvěrá helium i trhlinami v zemi, nejznámější oblasti těchto vývěrů leží ve Skalistých horách v USA a v Kanadě. Předpokládá se, že veškeré toto helium je produktem jaderného rozpadu prvků v zemské kůře (částice alfa jsou jádru helia).

Helium

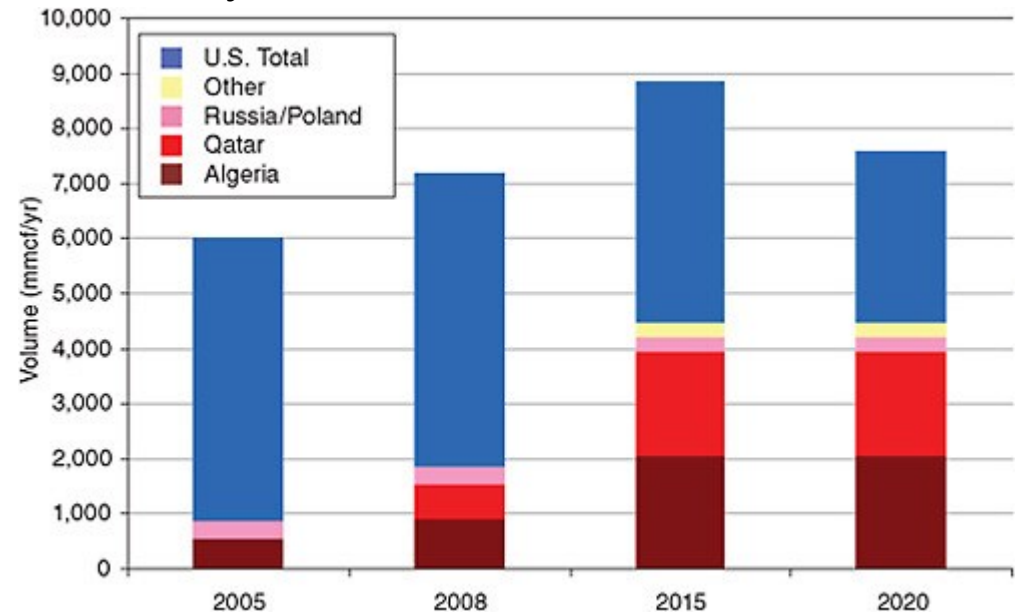
Od roku 1917 se v Severní Americe získává helium z ložisek zemního plynu (zemní plyn z oblasti Texasu, Kansasu a Oklahomy obsahuje až 7 % helia). Od methanu a ostatních plynů se odděluje frakční destilací.

Další možnost je zahřívání minerálů, ve kterých se helium vyskytuje (cleveit, monazit a thorianit), na teplotou cca 1 200 °C.

Celkové zásoby zemního plynu s obsahem helia se v USA odhadují na 4 miliardy m³, v Alžírsku na 1,8 a v Rusku na 1,7 miliardy m³.

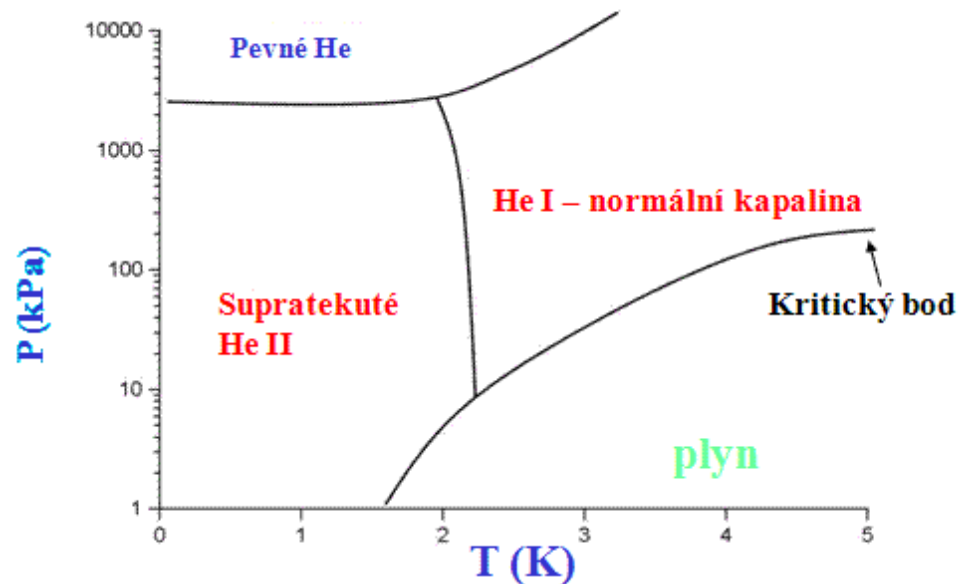
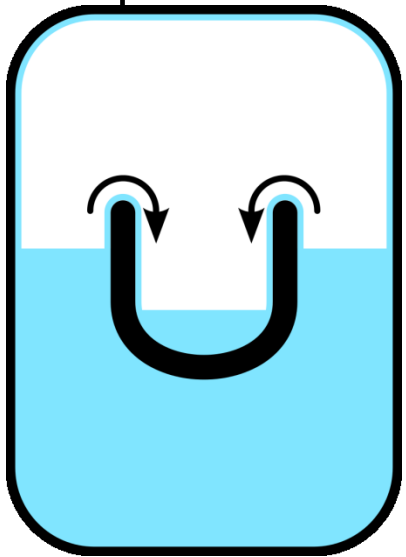


Global helium resources = 59 billion m³



Kapalné helium

Kapalné helium se vyskytuje ve dvou formách – **helium I** při teplotách 2,1768–4,21 K a **helium II** při teplotách nižších než 2,1768 K (za normálního tlaku) (tzv. lambda bod). Obě formy helia se nemohou vyskytovat v jedné nádobě současně vedle sebe: nad lambda teplotou se může vyskytovat pouze helium I a pod lambda teplotou pouze helium II. Helium I se chová jako běžné tekutiny, helium II je supratekuté - nemá prakticky žádné vnitřní tření, teče nesmírně rychle, díky kapilárnímu jevu přetéká stěny nádob, vytéká horním koncem do něj ponořené kapiláry (jev zvaný fontánový efekt). Má také největší tepelnou vodivost ze všech doposud známých látek.



Vzhledem ke své extrémně nízké hustotě a inertnímu chování se helium používá k **plnění balónů a vzducholodí** (náhrada hořlavého vodíku). Nevýhodou je vysoká cena. Navíc má atom helia velmi malý průměr, snadno difunduje skrze pevné materiály a dochází tak ke ztrátám.

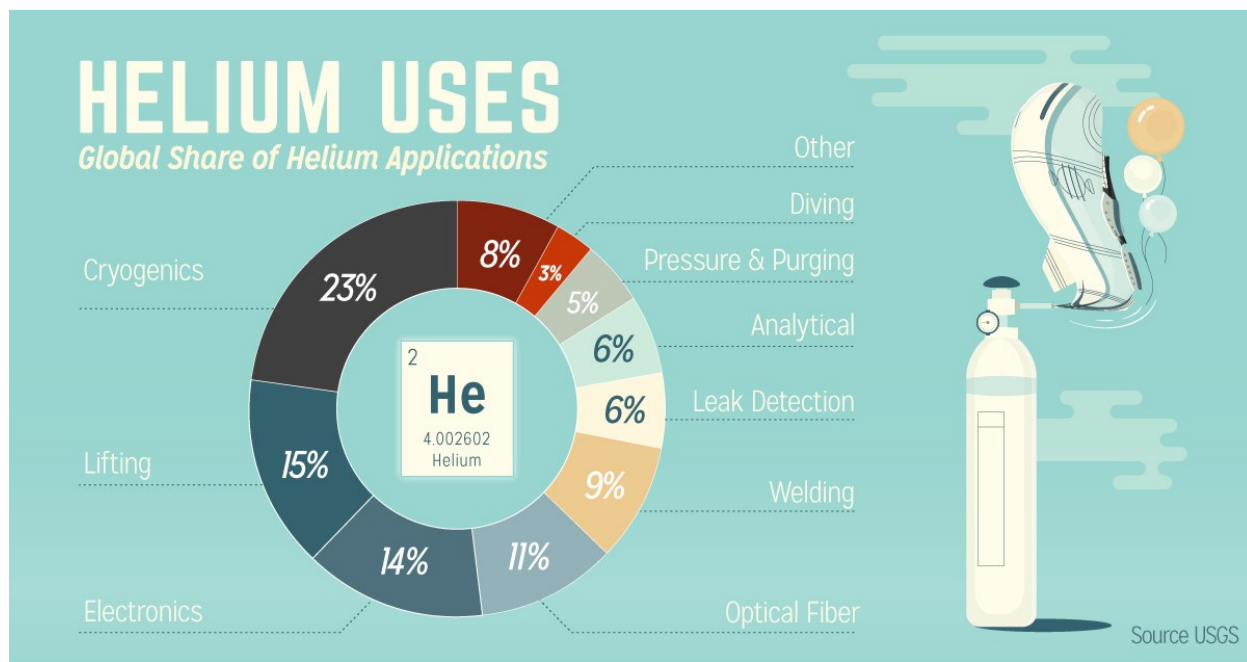
Směsí helia, kyslíku a dusíku se plní **tlakové láhve** s dýchací směsí (helox), určenou **pro potápění do velkých hloubek**. Na rozdíl od dusíku totiž ani pod velkým tlakem nezpůsobuje tzv. hloubkové opojení, omezuje vznik otravy kyslíkem a současně zmenšuje riziko kesonové nemoci.



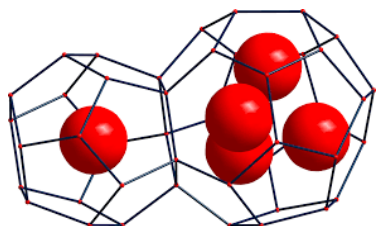
Pokud člověk nadechne helium, rezonanční frekvence dýchacích cest se změní a to ovlivní zabarvení hlasu.

Mimořádně nízká teplota varu předurčuje kapalně helium jako jedno ze základních médií pro **kryogenní techniky**, především pro výzkum i praktické využití supravodivosti a supratekutosti různých materiálů.

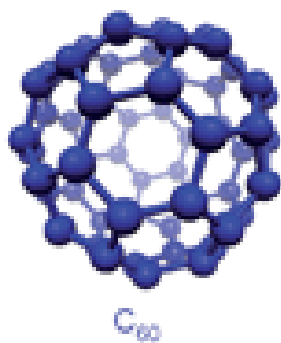
Helium se ve směsi s neonem používá k plnění **reklamních osvětlovačů**, obloukových lamp a doutnavek. Výboj v heliu má intenzivně žlutou barvu.



Sloučeniny helia

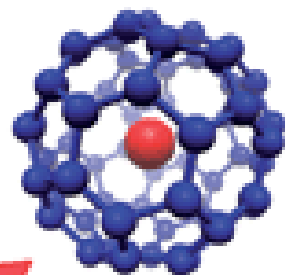


hydráty

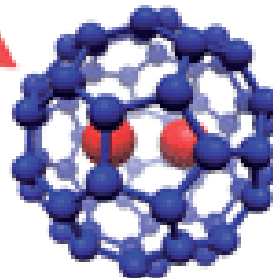


Aduky s fullerenem

Explosion
He atmosphere



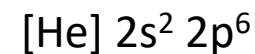
$He@C_{60}$



$He_2@C_{60}$

He proniká také do struktury silikátů a perovskitů

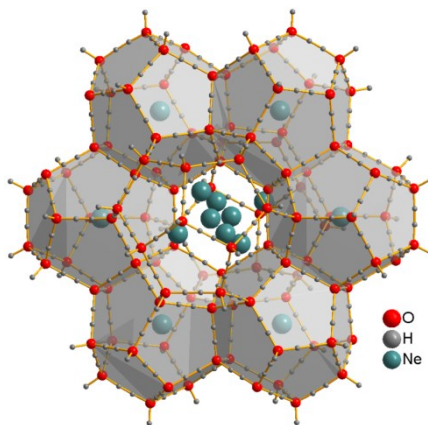
Neon



Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní, naprosto inertní. Přírodní neon je směsí tří stabilních izotopů, největší podíl (90,92%) zaujímá izotop ^{20}Ne .

Neon se snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu intenzivně září.

Chemické sloučeniny neonu nejsou známy, ale vytváří hydráty



Je přítomen v zemské atmosféře v koncentraci přibližně 0,001 8 % (Ve 100 litrech vzduchu je přibližně 1,82 ml neonu), je tedy po argonu druhým nejrozšířenějším vzácným plynem v zemské atmosféře a pátým nejrozšířenějším plynem v suchém vzduchu.

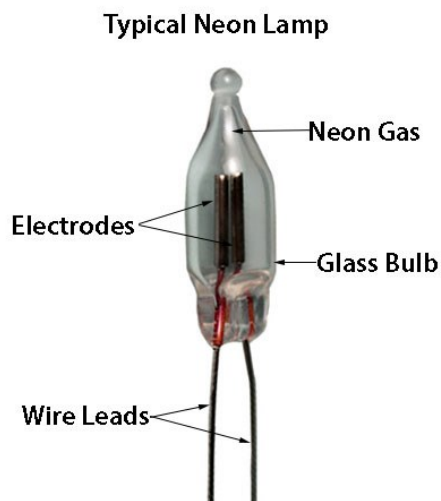
Je získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu nebo frakční adsorpcí na aktivní uhlí, při teplotách kapalného vzduchu.

Elektrickým výbojem v prostředí neonu o tlaku několik torrů (okolo 1% atmosférického tlaku) vzniká intenzivní světelné záření oranžově-červené (šarlatové) barvy. Tohoto jevu se využívá při výrobě výbojek (tzv. neonek).

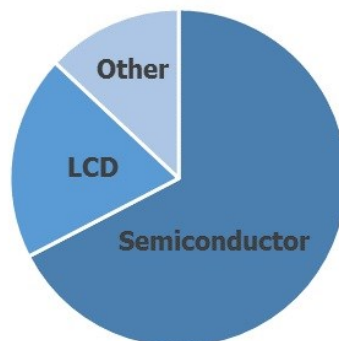
Neonové trubice se používají v různých oblastech elektrotechniky (usměrňovače, pojistky, reduktory napětí...).

Kapalný neon se využívá v **kryogenní technice** jako náhrada dražšího a obtížněji připravitelného kapalného helia.

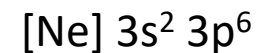
Neon slouží i jako **náplň do** některých typů **laserů**.



Neon Demand by Application



Argon

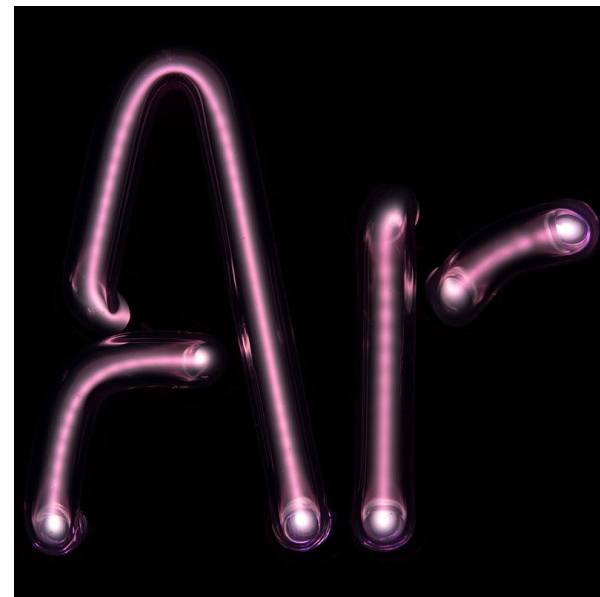


Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, velmi málo reaktivní. Rozpustný ve vodě (rozpustnější než kyslík). Lépe se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech. Argon lze adsorbovat na aktivním uhlí.

Argon se stejně jako ostatní vzácné plyny snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu září. Toho se využívá v osvětlovací technice. Argon září při větší koncentraci červeně, při nižších přechází přes fialovou a modrou až k bílé barvě.

Argon je hojně zastoupen v zemské atmosféře. Tvoří přibližně její 1 % (ve 100 l vzduchu je 934 ml argonu) je proto poměrně snadno získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu nebo frakční adsorpcí na aktivní uhlí při teplotě kapalného vzduchu.

Sloučenina argonu – **HArF**. Vzniká reakcí argonu s fluorovodíkem při teplotě 8 K. Je stabilní do teploty 40 K.

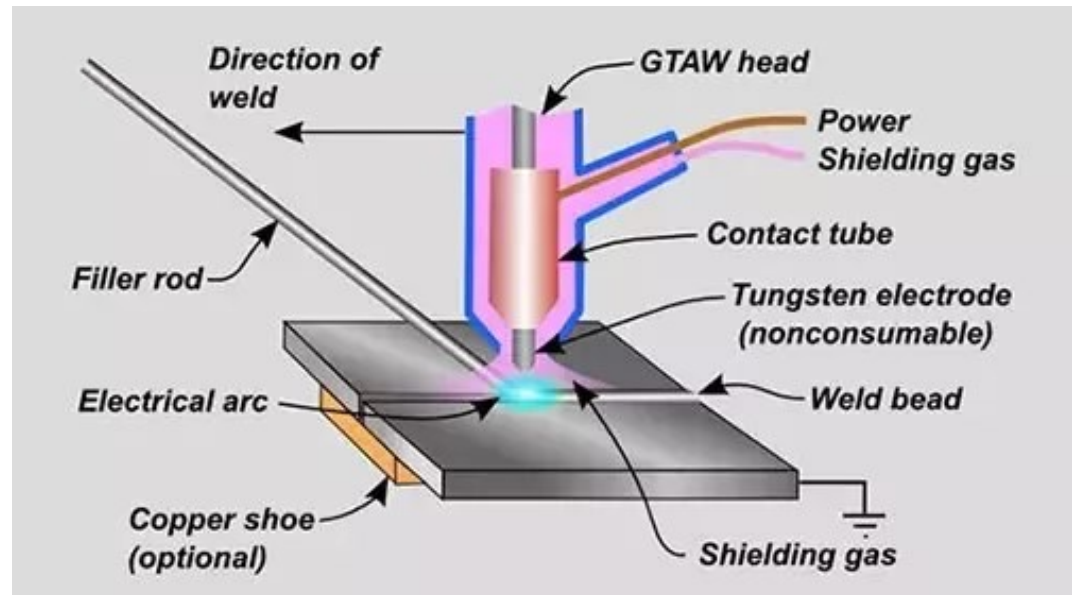


Inertních vlastností argonu se využívá při **svařování kovů**, kde tvoří **ochrannou atmosféru** kolem roztaveného kovu (zabraňuje vzniku oxidů a nitridů a tím zhoršování mechanických vlastností svaru). V **metalurgii** se ochranná atmosféra argonu nasazuje při tavení slitin hliníku, titanu, mědi, platinových kovů a dalších.

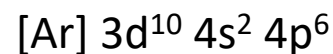
Růst krystalů superčistého křemíku a germania pro výrobu polovodičových součástek pro výpočetní techniku se uskutečňuje v atmosféře velmi čistého argonu.

Argon se ve směsi s dusíkem používá jako ochranná atmosféra žárovek a jako prostředí pro uchovávání potravin. V této směsi se také používá k plnění sáčků (například brambůrek), které jsou takto ochráněny před zvlhnutím a před rozmačkáním.

Čistého argonu se používá ve výbojkách, elektrických obloucích a doutnavých trubicích, kde podle koncentrace dokáže vytvořit červenou, fialovou, modrou a bílou barvu.



Krypton



Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní, téměř inertní.

Chemické sloučeniny tvoří pouze vzácně s fluorem a kyslíkem, všechny jsou velmi nestálé a jsou mimořádně silnými oxidačními činidly.

KrF_2 , bílá krystalická látka, silné fluorační činidlo

Krypton se na rozdíl od předchozích vzácných plynů rozpouští dobře ve vodě a ještě lépe v nepolárních organických rozpouštědlech. Krypton je možno při velmi nízkých teplotách zachytit na aktivním uhlí.

Krypton se stejně jako ostatní vzácné plyny snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu září. Toho se využívá v osvětlovací technice. Světlo vzniklé výbojem v kryptonu má zelenavě až světle fialovou barvu, která zředováním kryptonu

Krypton je přítomen v zemské atmosféře v koncentraci přibližně 0,0001 %. Je získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu. Vzniká také jako jeden z produktů radioaktivního rozpadu uranu a lze jej nalézt v plynných produktech jaderných reaktorů. Další možností získání kryptonu je frakční adsorpce na aktivní uhlí za teplot kapalného vzduchu.

Krypton má řadu izotopů, z nich 6 je stabilních a další z nich podléhají radioaktivní přeměně. Určení vzájemného poměru různých izotopů kryptonu může v určitých případech sloužit k datování stáří hornin nebo podzemních vod.

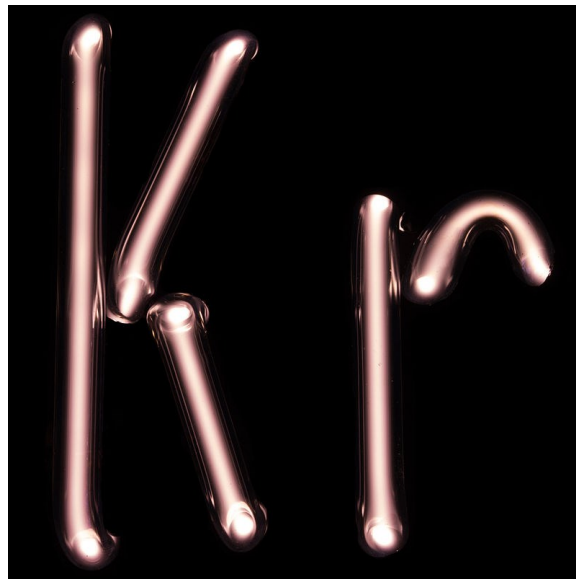
Protože izotopy kryptonu vznikají i při výbuchu nukleárních bomb, výzkum zastoupení vybraných izotopů lze použít k posouzení velikosti depozice produktů jaderných zkoušek ve zkoumaných lokalitách.

Krypton-83 se používá při zobrazování dýchacích cest magnetickou rezonancí (MRI)

Krypton nachází uplatnění hlavně v osvětlovací technice, kde se ho využívá k plnění kryptonových žárovek a některých zářivek. Krypton se dá dále použít ve výbojkách, obloukových lampách a doutnavých trubicích. Světlo vzniklé výbojem v kryptonu má zelenavě až světle fialovou barvu, která se jeho ředěním v nádobě vytrácí a při velkém zředění začne vydávat bílé světlo.

Krypton se také spolu s některými dalšími inertními plyny používá pro plnění izolačních dvojskel.

Vdechování směsi kyslíku s kryptonem i za normálního tlaku během několika minut vyvolává silné narkotické účinky.



Xenon

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní. Je velmi dobře rozpustný ve vodě a ještě lépe rozpustný v nepolárních organických rozpouštědlech.

Xenon se stejně jako ostatní vzácné plyny snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu září. Toho se využívá v osvětlovací technice. Xenon září fialovou barvou, ale ředěním xenonu ve výbojové trubici barva ztrácí na plnosti a při velkém zředění vydává xenon pouze bílé světlo.

Xenon má řadu izotopů, z nich šest je stabilních, tři mají poločas přeměny delší než 10^{14} let, a přibližně dvacet nestabilních, podléhajících další radioaktivní přeměně. Určení vzájemného poměru různých izotopů xenonu v horninách slouží ke *studiu geologických přeměn zemské kůry*. Studium izotopů xenonu vázaného v meteoritech přispívá k pochopení *formování našeho sluneční soustavy*.

Xenon je přítomen v zemské atmosféře v koncentraci přibližně 5×10^{-6} %. Byl nalezen i v některých pramenech minerálních vod, kam se dostává jako produkt rozpadu izotopů uranu a plutonia.

Je získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu nebo frakční adsorpcí na aktivním uhlí za teplot kapalného vzduchu.

Xenon se využívá k výrobě výbojek, obloukových lamp a doutnavých trubic.

Vdechování směsi kyslíku s xenonem i za normálního tlaku během několika minut vyvolává silné narkotické účinky.

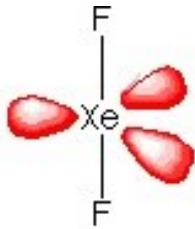
Ruští sportovci na Zimních olympijských hrách 2014 údajně inhalovali xenon jako doping.



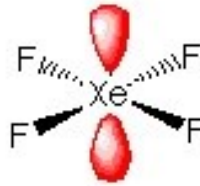
Sloučeniny Xe

sloučeniny tvoří pouze vzácně s fluorem, chlorem a kyslíkem, všechny jsou velmi nestálé a jsou mimořádně *silnými oxidačními činidly*.

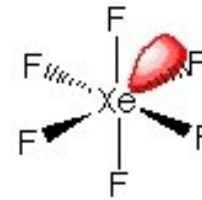
Fluoridy xenonu XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 - vznikají přímou reakcí prvků



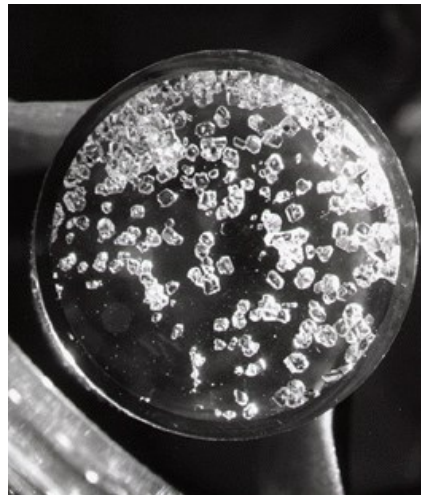
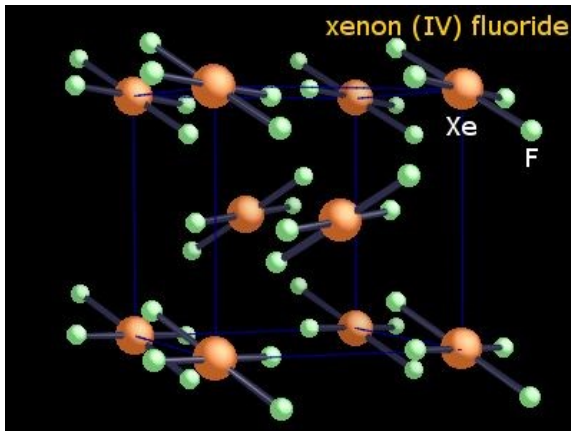
pseudo-trigonal-bipyramidal



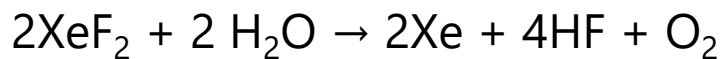
pseudo-octahedral



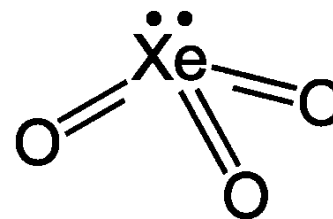
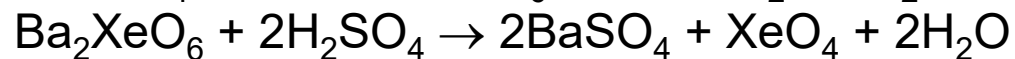
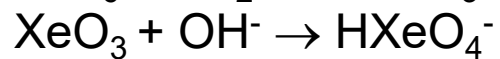
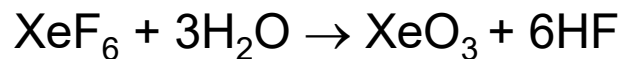
distorted octahedron (fluxional)



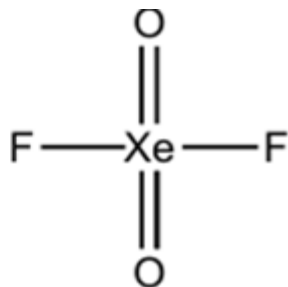
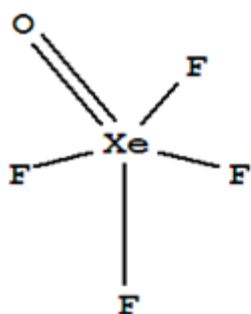
XeF_4



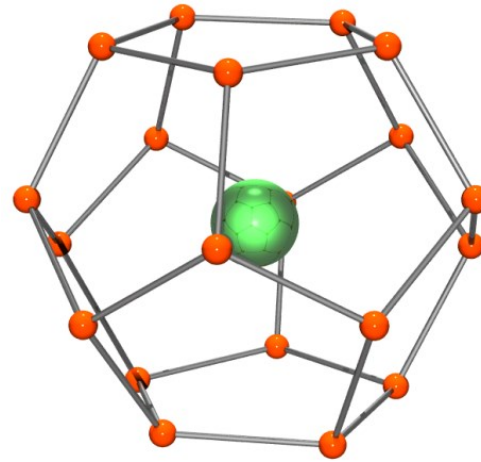
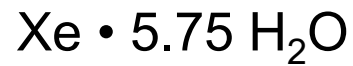
Trioxid xenonu (oxid xenonový) je silně explozivní.



Oxofluoridy xenonu

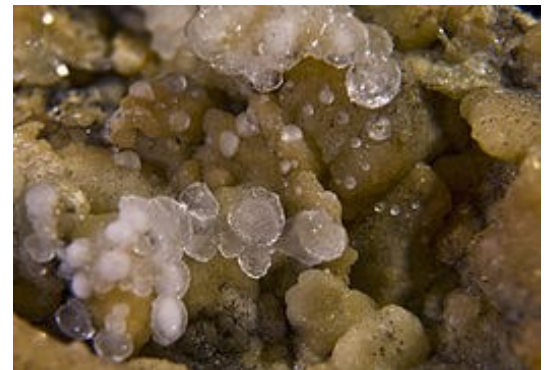


Hydráty xenonu:



Klathráty:

Kr a Xe pronikají do dutin v krystalické mřížce *melanophlogitu*



Radon

= nejtěžší přirozeně se vyskytující chemický prvek ve skupině vzácných plynů, je radioaktivní a nemá žádný stabilní izotop.

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní. Vzniká jako produkt radioaktivního rozpadu radia a uranu a díky své nestálosti postupně zaniká dalším radioaktivním rozpadem. Je známo přibližně dvacet nestabilních izotopů radonu.

Radon je velmi dobře rozpustný ve vodě (okolo 51 % svého objemu) a ještě lépe se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech a při velmi nízkých teplotách jej lze zachytit na aktivním uhlí.

Chemické sloučeniny tvoří stejně jako krypton a xenon pouze vzácně s fluorem (RnF_2 , RnF_4) a kyslíkem (RnO_3), všechny jsou velmi nestálé a jsou mimořádně silnými oxidačními činidly.

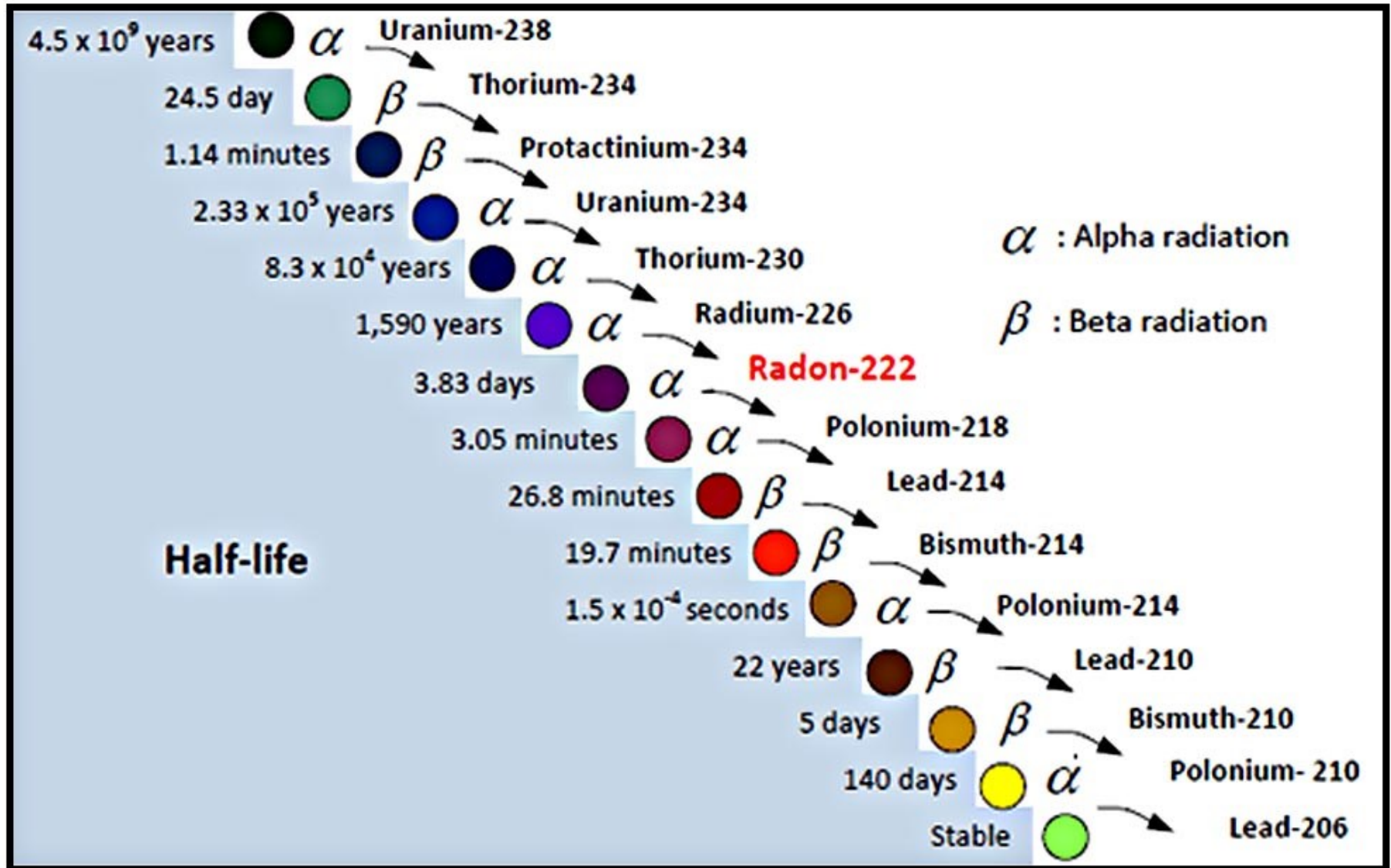
Radon

V geologii slouží studium obsahu izotopů radonu v podzemních vodách k určení jejich původu a stáří.

Medicínské využití radonu je založeno na skutečnosti, že převážná většina jeho izotopů fungují jako alfa zářiče s poměrně krátkým poločasem přeměny (nestabilnější izotop ^{222}Rn má poločas rozpadu 3,82 dne, další izotopy už jen: ^{220}Rn 54,5 s a ^{219}Rn 3,92 s). Používají se proto někdy pro krátkodobé *lokální ozařování* vybraných tkání.

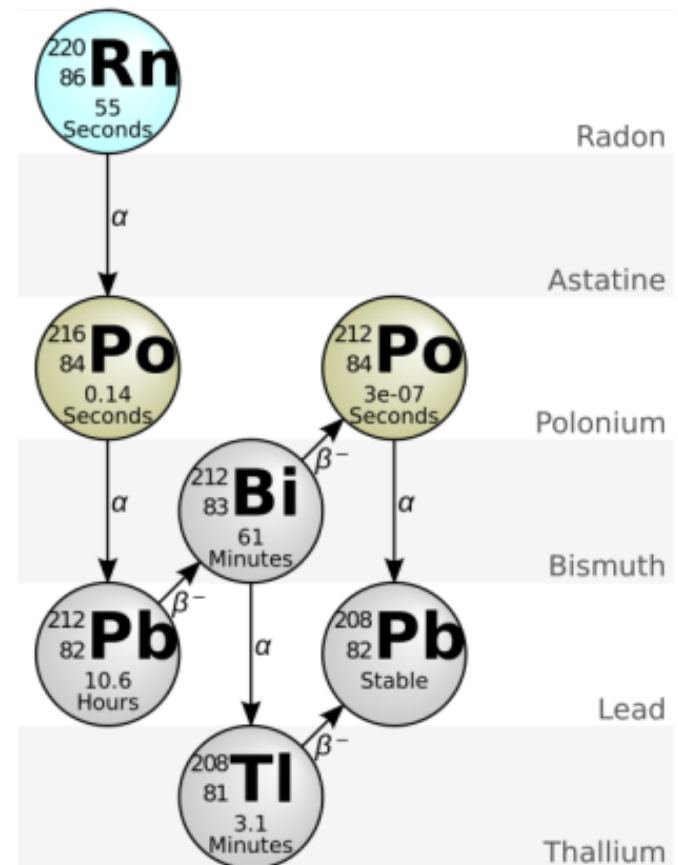
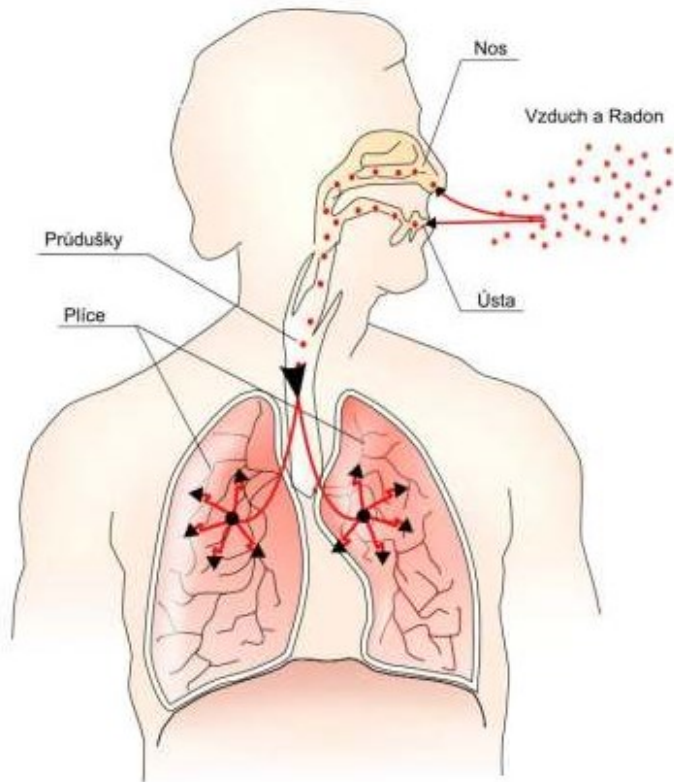
Radonová voda (voda obsahující rozpuštěný radon) se používá rovněž v balneologii, například v jáchymovských lázních, kam je dopravována potrubím z bývalého uranového dolu Svornost,

Uranová řada



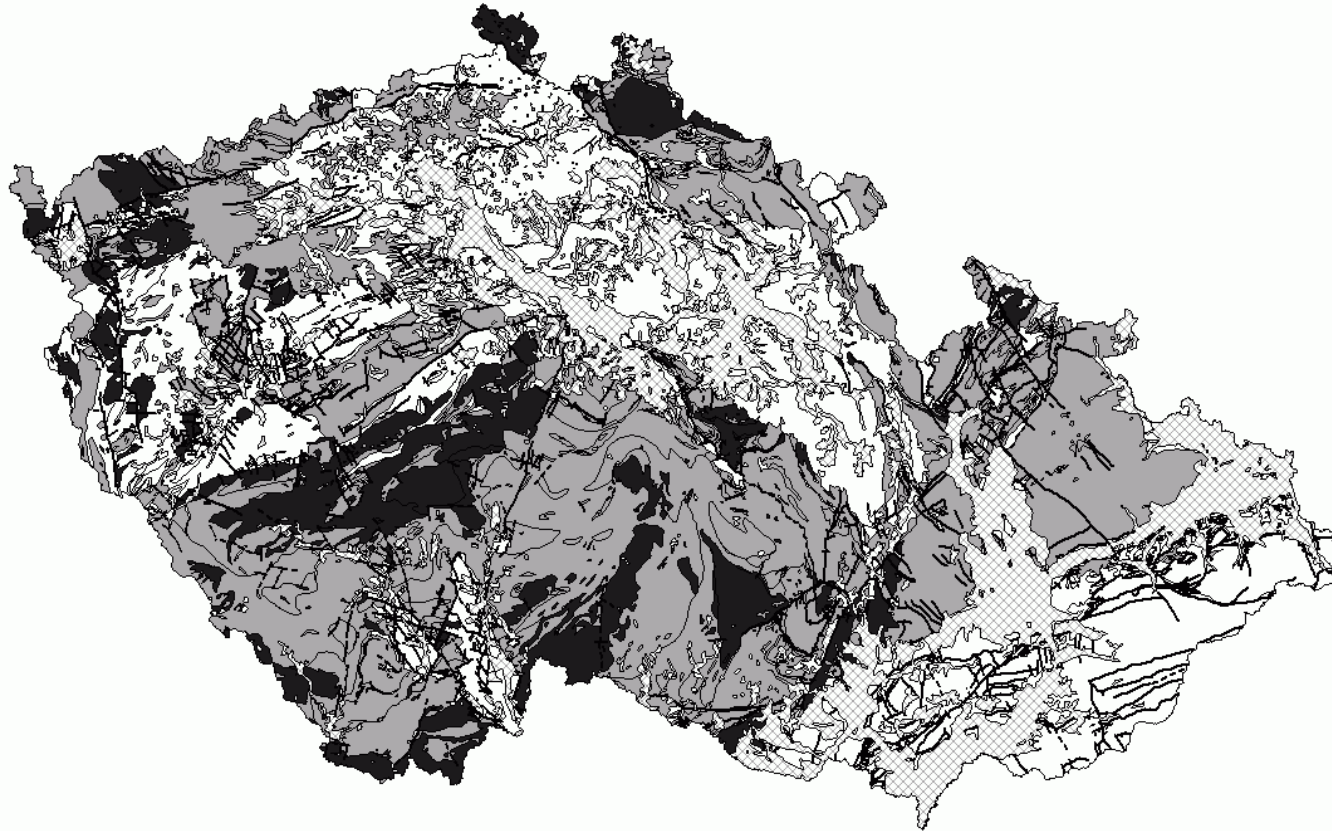
Radon

Do organismu se ^{220}Rn dostává zejména vdechováním. Jeho atomy snadno pronikají až do plicních sklípků. Ohrožení zdraví má původ v dceřiných produktech, tzn. v produktech rozpadu radonu. Protože ty mají krátký poločas rozpadu, rozpadají se z větší části v plicích. Přitom vyzařují vysoce energetické záření alfa. Dlouhodobější ozařování epitelu plicní tkáně může vést k rakovinnému bujení.



Radonová mapa ČR

Přírodným zdrojem radonu je geologické podloží, ve kterém se vyskytuje uran. Je přítomen v horninách buď v uranových minerálech (uraninit apod.) nebo v tzv. horninotvorných minerálech tvořících horniny (např. slída v žulách apod.).



Převažující kategorie radonového rizika z geologického podloží

nízké riziko



přechodné



střední





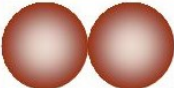
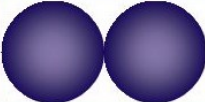
vysoké



Halogeny

všechny jsou nekovy,

tvoří biatomické molekuly, nízká vazebná energie,
max. u Cl_2 , naopak nejnějněji disociuje I_2

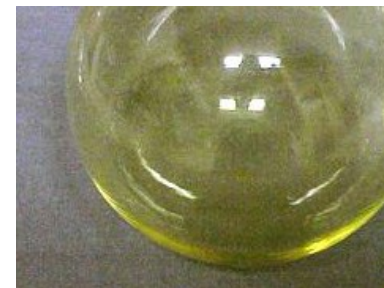
Halogen	Relative size	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	State
fluorine		-220	-118	gas
chlorine		-101	-34	gas
bromine		-7	59	liquid
iodine		114	184	solid

F_2 - plyn (slabě zelený)

Cl_2 - plyn (žlutý)

Br_2 - kapalina (červenohnědé páry)

I_2 - krystal. sublimující látka (fialové páry)



F_2



Cl_2



Br_2



I_2

odstupňování bodů varu = důsledek van der Waalsových mezimolekulárních sil

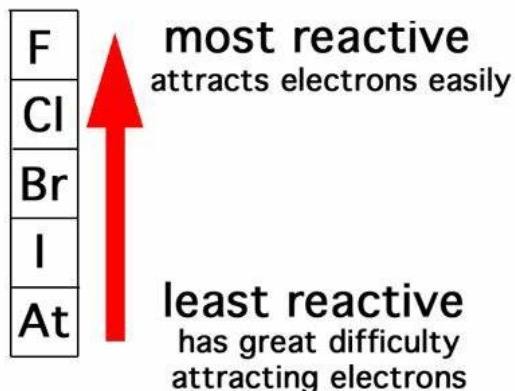
vysoké hodnoty IE, EA a elektronegativity (F_2 nejvyšší elektronegativita ze všech prvků)





snadná tvorba aniontů; zejména s prvky o nízké elektronegativitě přecházejí za uvolnění velkého množství energie do stavu X^- se stálou konfigurací vzácného plynu \Rightarrow ox. číslo -1

lehčí halogen je vždy schopen oxidovat halogenidový anion těžšího prvku a vylučovat ho z vod. roztoku v elementární formě

schopnost vytvářet s kovy přímo soli \rightarrow solitvorné prvky

vysoká reaktivita halogenů (u F_2 je reaktivita tak vysoká, že nereaguje pouze s He, Ne, Ar) \Rightarrow v přírodě se halogeny nenacházejí ve volném stavu, pouze ve sloučeninách



halogen	molecule	structure	model	$d(X-X)$ / pm (gas phase)	$d(X-X)$ / pm (solid phase)
fluorine	F ₂	$\begin{array}{c} \text{F}-\text{F} \\ \longleftrightarrow \\ 143 \text{ pm} \end{array}$		143	149
chlorine	Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{Cl} \\ \longleftrightarrow \\ 199 \text{ pm} \end{array}$		199	198
bromine	Br ₂	$\begin{array}{c} \text{Br}-\text{Br} \\ \longleftrightarrow \\ 228 \text{ pm} \end{array}$		228	227
iodine	I ₂	$\begin{array}{c} \text{I}-\text{I} \\ \longleftrightarrow \\ 266 \text{ pm} \end{array}$		266	272
astatine	At ₂				

Element	Symbol	Atomic Number	Electronic configuration
Fluorine	F	9	$1s^2, 2s^2, 2p^5$
Chlorine	Cl	17	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$
Bromine	Br	35	$1s^2, 2s^2, 2p^4, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^5$
Iodine	I	53	$1s^2, 2s^2, 2p^4, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$
Astatine	At	85	$1s^2, 2s^2, 2p^4, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^5$

Oxidační čísla:

F₂ jako jediný prvek nemůže mít jiné ox. číslo než **-I** X ostatní halogeny další ox. čísla:

I, III, (IV), V, VII

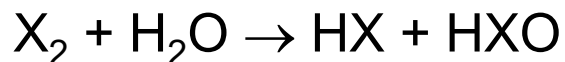
ox. č. VII - uplatnění všech elektronů na orbitalech ns^2np^5

ox. č. V - stálost ox. čísla stoupá podél podskupiny směrem k těžším homologům; stabilizace valenčních elektronů na orbitalech ns^2 (tzv. inertní el. ns^2 pár) \Rightarrow existuje stálý I₂O₅, ale Cl₂O₅ a Br₂O₅ neexistují.

halogeny s kovalentními biatomickými molekulami se lépe rozpouštějí v málo polárních rozpouštědlech (CS₂, CHCl₃, CCl₄, C₆H₆)

1) vodné roztoky halogenů podléhají pomalé hydrolyze:

pro Cl_2 , Br_2 , I_2 platí:



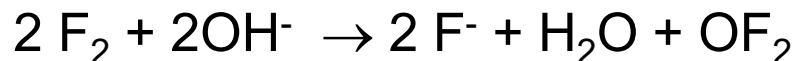
(viz např. chlorování pitné vody)

pro F_2 platí:



hydrolytická konstanta klesá od F_2 k I_2

2) ve vod. roztoku alkalických hydroxidů se liší chování halogenů:



u ostatních halogenů:



hydrolyza

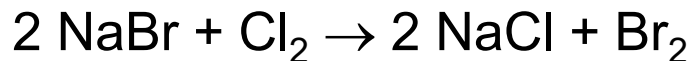


disproporcionace

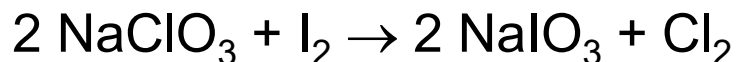
o produktech rozhodují rychlosti obou kompetitivních reakcí

Obecné metody přípravy halogenů

1) Vzájemné vytěsňování ze svých sloučenin:

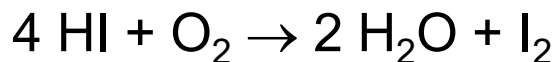
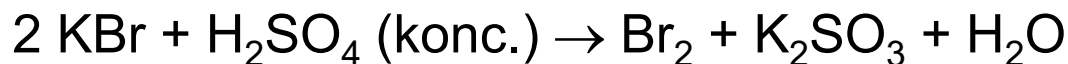


(u halogenidů lehčí halogen vytěsňuje těžší)

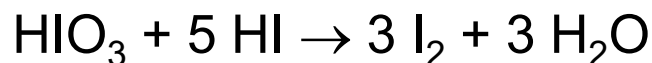


(ze sloučenin, v nichž halogeny mají kladné ox. číslo mohou být vytěsněny těžším halogenem)

2) Oxidací halogenvodíků nebo halogenidů:



3) Redukcí kyslíkatých sloučenin halogenů:



Fluor

žlutozelený plyn pronikavého zápachu. Fluor je extrémně jedovatý, leptá dokonce i sklo. Přírodní fluor je ze 100 % tvořen stabilním izotopem ^{19}F , uměle bylo připraveno dalších 10 nestabilních izotopů fluoru s nukleonovými čísly 15 až 25.

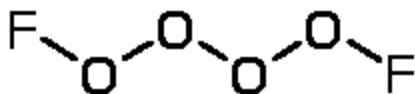
mimořádná reaktivita dána malou velikostí atomu → max. elektronegativita.

pevná kovalentní vazba v molekulách

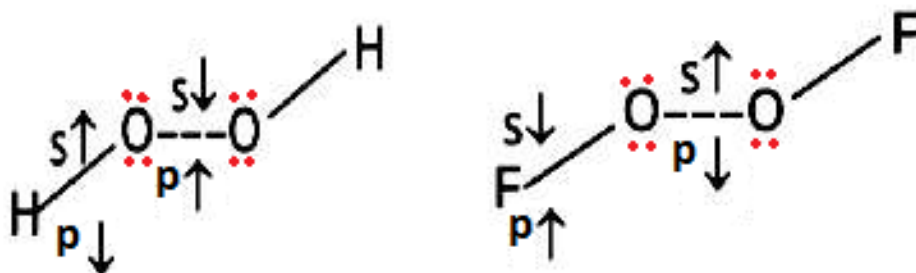
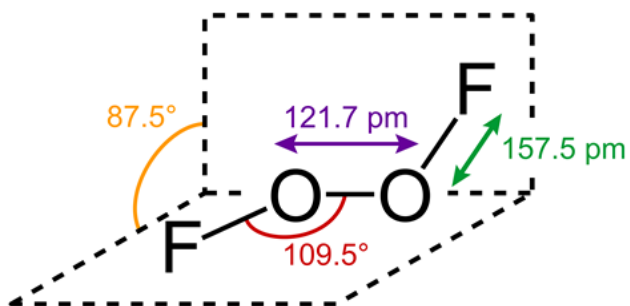
např.: v molekulách CX_4 : C-F (428 kJ/mol)

 C-Cl (327 kJ/mol)

Kromě kyslíku, dusíku a chloru přímo reaguje téměř se všemi prvky. S vodíkem reaguje fluor explozivně za vzniku fluorovodíku, s ostatními nekovy za vývoje plamene. S kyslíkem se slučuje pouze nepřímo za vzniku několika různých fluoridů kyslíku, např. OF_2 , O_2F_2 , O_4F_2 a dalších.

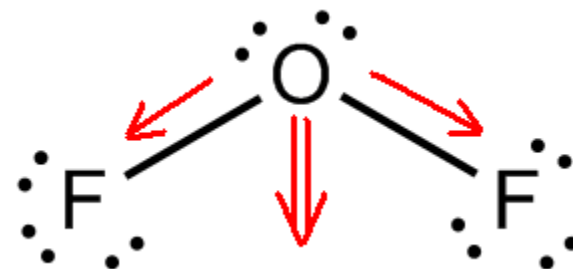
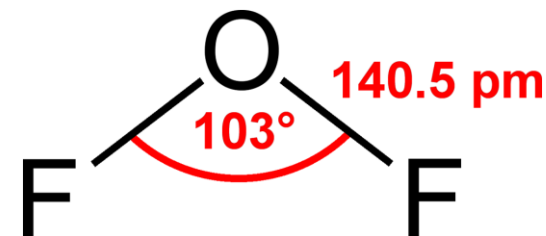


OOF_2 reaguje explosivně s čímkoliv, s čím přijde do kontaktu.



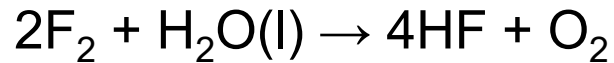
O-O Bond length of $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_2\text{F}_2$

Elektronegativita F je mnohem vyšší než u vodíku, hybridizace of atomu kyslíku je stejná u H_2O_2 a O_2F_2 (sp^3). Podle Bentova pravidla mají hybridní orbitály obsahující fluor menší s-charakter a větší p-charakter, zatímco u ostatních je tomu naopak. Tudíž délka vazby O-O je v O_2F_2 kratší než v H_2O_2 .



Fluor jako jediný známý prvek tvoří valenční sloučeniny s netečným plynem radonem. Elementární fluor i řada fluoridů patří mezi extrémně silná oxidační činidla, fluorid platinový PtF₆ oxiduje i netečný plyn xenon.

Reakce fluoru s kapalnou vodou probíhá za vzniku fluorovodíku a kyslíku:



Reakce fluoru s ostatními halogeny probíhá za vzniku interhalogenů typu: XF, XF₃ a XF₅, s jodem i XF₇.

Některé kovy reagují s fluorem za normálních teplot nebo při mírném zahřátí jen na povrchu a vzniklý povlak brání další reakci – pasivace. Při silnějším zahřívání reakce pokračuje do hloubky a některé kovy, jako zinek, cín nebo hliník, dokonce vzplanou. Za červeného žáru působí fluor dokonce i na zlato a platinu.

Sklo (tvořené oxidem křemičitým), reaguje s fluorem za vzniku plynného fluoridu křemičitého a kyslíku.

Působením fluoru na vodu vzniká fluorovodík a kyslík, který obsahuje také malé množství ozonu, za jistých podmínek však působením fluoru na vodu vzniká fluorovodík a kyselina fluorná.

Průměrný obsah fluoru v zemské kůře je 0,0585 %. V přírodě se elementární fluor jako prvek, díky své značné reaktivitě, nevyskytuje.

Ojedinělý výskyt přírodního elementárního fluoru je znám v *antozonitu* (páchnoucí fluorit) z dolu Wölsendorf v Bavorsku (e zdejším radioaktivním fluoritu byly zjištěny až 200 nm velké bubliny fluoru („smradlavý kazivec“). Elementární fluor se uvolňuje z fluoridu vápenatého působením beta záření, jehož zdrojem je uran přítomný v antozonitu)



Nejdůležitějšími užitkovými nerosty fluoru jsou minerály fluorit (kazivec) CaF_2 , fluoroapatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ a kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Ze všech nerostů mají nejvyšší obsah fluoru minerál griceit LiF (73,24 % F), barberit $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ (72,5 % F) a ferucit NaBF_4 (69,2% F). Celkem bylo popsáno přes 440 nerostů s obsahem fluoru.

Příprava:

1) $\text{IF}_7 \rightarrow \text{IF}_5 + \text{F}_2$ (tepelný rozklad)

2) Tavná elektrolýza směsi fluoridů alkalických kovů

Výroba:

Tavnou elektrolýzou ($T = 250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$) hydrogenfluoridu draselného $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ - přibližné složení

Elektrolýza probíhá při teplotě $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ v elektrolyzérách vyrobených ze slitin niklu.

Přímé využití nachází fluor jako okysličovadlo v raketových motorech a jako fluorační činidlo v organické syntéze (výrobu teflonu a dalších syntetických organických polymerů).

Krátkodobý pozitronový radionuklid ^{18}F ($T_{1/2} = 110\text{ min.}$) se používá v emisní tomografii.

Chlor

žlutozelený plyn charakteristického zápachu. Má 2 stabilní izotopy ^{35}Cl a ^{37}Cl .

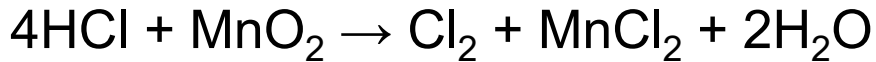
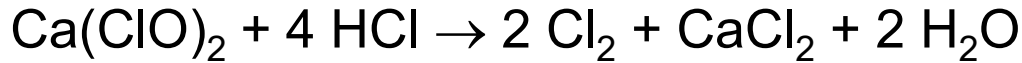
Stejně jako ostatní halogeny, je i chlor mimořádně chemicky reaktivní prvek. Reaktivita chloru je ale ve srovnání s fluorem poněkud nižší. Chlor reaguje s většinou prvků přímo, sloučeniny chloru s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem lze připravit nepřímo.

Průměrný obsah chloru v zemské kůře je 0,2 %. V přírodě se volný chlor nevyskytuje, ve velkém množství se chlor nachází zejména v chloridech alkalických kovů. Celkem bylo popsáno více než 300 nerostů s obsahem chloru.

Chlorid sodný (halit, sůl kamenná) je hlavní složkou solí obsažených v mořské vodě. Další minerály: sylvín (KCl), karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nebo kainit ($\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

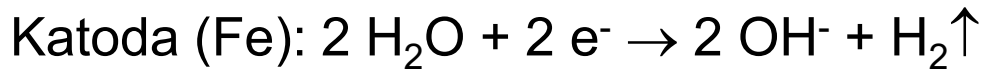
Příprava:

oxidací chlorovodíku:

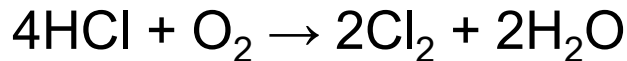


Výroba:

vedlejší produkt při výrobě NaOH elektrolýzou vodného roztoku NaCl



katalytická oxidace chlorovodíku (různé postupy)



Použití

chlorační činidlo při výrobě velké řady anorganických i organických sloučenin, bělidlo, výroba bromu, sterilizace pitné vody

Mechanismus sterilizace vody pomocí chloru

K ničení choroboplodných zárodků v chlorované vodě nedochází přímým působením chloru, ale vlivem volného kyslíku, který vzniká rozkladem kyseliny chlorné HClO, vzniklé rozpouštěním chloru ve vodě.

Reaction of chlorine with water



Reaction of calcium-hypochlorite with water



Reaction of sodium-hypochlorite with water



formation of hypochlorous-acid (HOCl) !!

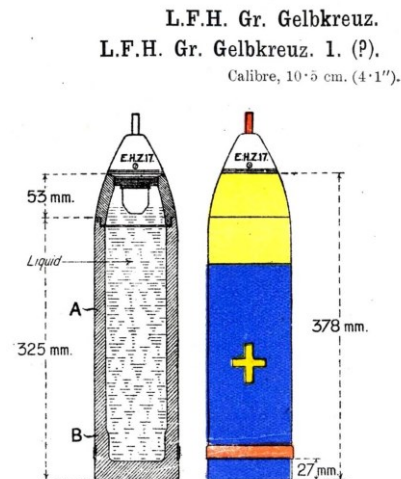
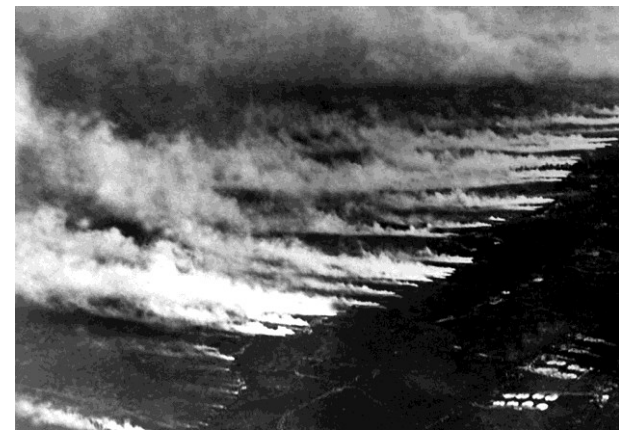
Addition of Cl_2 , Ca(OCl)_2 , NaOCl

Válečné použití chloru

Poprvé byl použit německou armádou v roce 1915 - na západní frontě v bitvě u Ypres, na východní frontě při obléhání pevnosti Osowiec.

Chlor je těžší než vzduch, drží se především v zákopech.

Chlor reaguje s vlhkostí obsaženou ve sliznicích za vzniku kyseliny chlorovodíkové, která poškozuje zejména oči a plicní tkáň.



Brom

červenohnědá kapalina, nepříjemného zápachu. Přírodní brom je směsí dvou stabilních izotopů ^{79}Br a ^{81}Br , uměle bylo připraveno dalších 24 radioaktivních izotopů s nukleonovými čísly 68 až 94.

Brom ochotně reaguje s celou řadou prvků, svými chemickými vlastnostmi se značně podobá chloru.

S kyslíkem se brom přímo neslučuje, ale nepřímým postupem lze připravit tři nestabilní oxidy bromu, oxid bromný Br_2O , oxid bromičitý BrO_2 a oxid bromový BrO_3 . Oxid bromičitý patří mezi jediné dva známé oxidy halogenů v sudém oxidačním stavu.

Brom, podobně jako chlor, tvoří čtyři jednosytné kyslíkaté kyseliny, velmi slabou kyselinu bromnou HBrO , nestálou kyselinu bromitou HBrO_2 , silnou kyselinu bromičnou HBrO_3 a silnou, nestálou kyselinu bromistou HBrO_4 , všechny kyslíkaté kyseliny bromu jsou schopné existence pouze ve vodných roztocích.

Ve sloučeninách vystupuje brom nejčastěji v oxidačním stupni -I.

V přírodě se volný brom nevyskytuje, je obsažen v řadě sloučenin, většinou jako doprovod chloru. Obsah bromu v zemské kůře je 2,4 ppm. Nejdůležitějším minerálem bromu je **bromkarnalit** $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

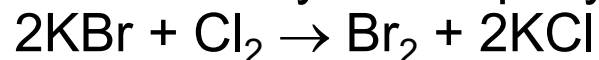
Příprava:

oxidací bromidů v kyselém prostředí:



Výroba:

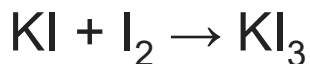
z matečných louhů po zpracování karnalitu, brom se vytěsňuje po okyselení chlorem za zvýšené teploty:



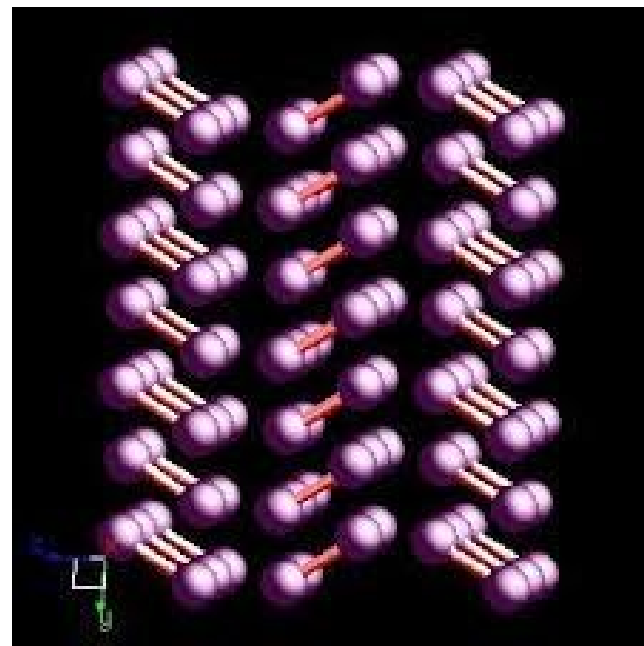
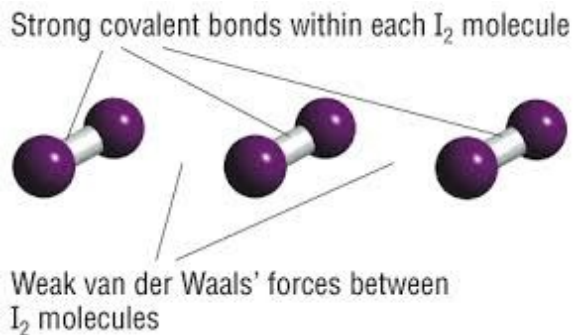
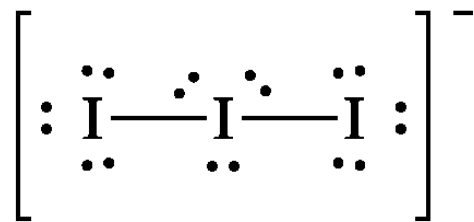
Brom se používá k přípravě řady anorganických a zejména organických sloučenin.

Jod

Elementární jod je tmavě fialová až černá látka, která za atmosférického tlaku přechází přímo do plynné fáze, **sublimuje**. Jeho páry mají fialovou barvu a charakteristický dráždivý zápach. Ve vodě se rozpouští velmi slabě, lépe je rozpustný v **ethanolu** nebo nepolárních rozpouštědlech jako **sirouhlík** (CS_2), **tetrachlormethan** (CCl_4) nebo **benzen** (C_6H_6). Je rozpustný ve vodném roztoku **jodidu draselného**, s kterým tvoří trijodidový anion, tohoto se využívá v jodometrických titracích.



I_3^- : žlutý až tmavohnědý
"Lugolův roztok"



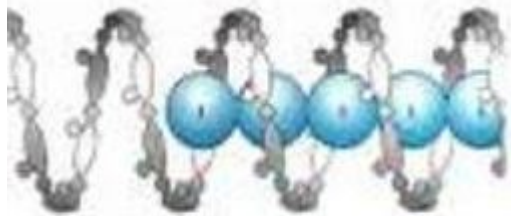
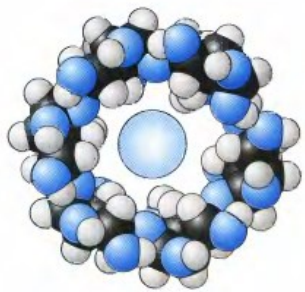


v nepolárních rozpouštědlech - fialové roztoky

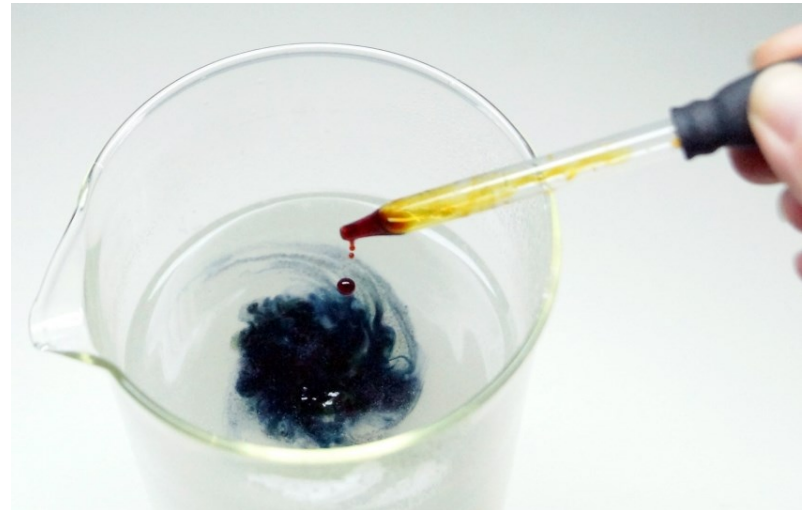
v polárních rozpouštědlech hnědé roztoky,

důsledek solvatace \rightarrow posun λ_{max} absorpčního pásu přenosem náboje

Se škrobem jod tvoří tmavě modrý komplex



Amylose-iodine complex



Přírodní jod je ze 100 % tvořen stabilním izotopem ^{127}I , uměle bylo připraveno dalších 33 nestabilních izotopů jodu s hmotnostními čísly od 108 do 141.

Jod je méně reaktivní než ostatní halogeny.

Snadno reaguje s fosforem, železem a rtutí.

S vodíkem reaguje jod neochotně.

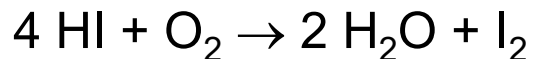
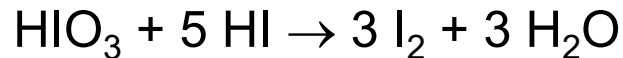
S kyslíkem se přímo neslučuje, nepřímo lze připravit oxid jodičný I_2O_5 , který je jediným známým stabilním oxidem halogenů.

Ve sloučeninách se vyskytuje obvykle v oxidačním stavu -I jako jodidový anion I^- , v oxidačních stavech V a VII jako anion jodičný $[IO_3]^-$ a jodistý $[IO_6]^{-5}$, v chloristanu jodném $IClO_4$ vystupuje jod v kladném oxidačním stavu I jako kation jodný I^+ .

Jod se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách, elementární jod se v přírodě nenalézá. Průměrný obsah jodu v zemské kůře je 0,045 %.

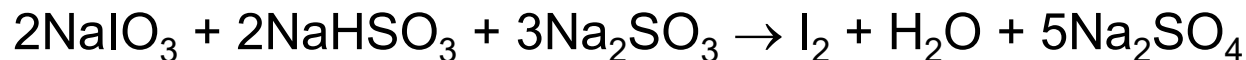
Zdrojem jodu je chilský ledek, ve kterém je jod přítomen jako jodičnan.

Příprava:



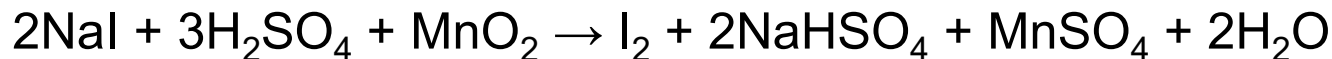
Výroba:

1) z matečných louhů po zpracování chilského ledku, přidáním směsi HSO_3^- a SO_3^{2-}



(IO_3^- se částečně redukuje na I^- , který reaguje s nezreagovaným IO_3^- na I_2)

2) z popela z mořských chaluh a některých naftových vod obsahujících jodidy. Výroba jodu z jodidů se provádí oxidací jodičnany, chromany nebo oxidem manganičitým v kyselém prostředí:

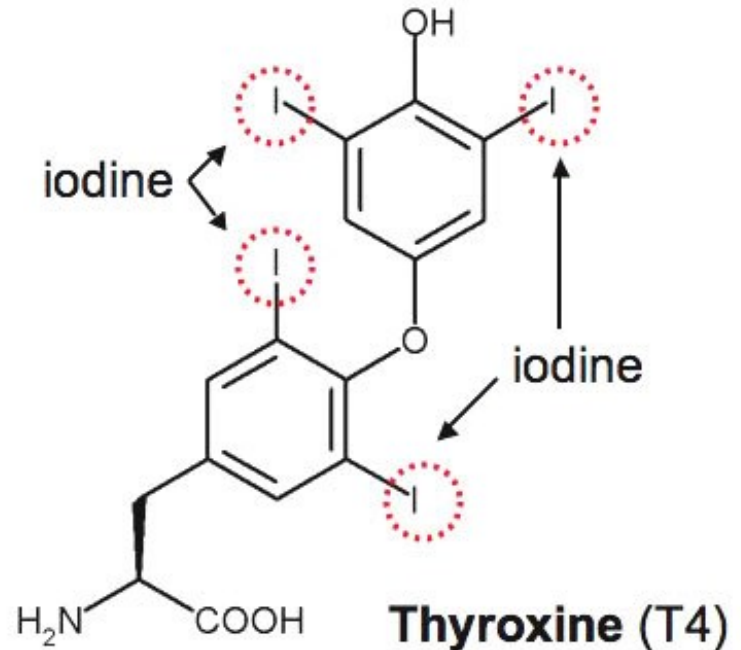


Největší využití nalézá jod a jeho sloučeniny v lékařství jako desinfekce a zejména jako laboratorní činidlo pro celou řadu analytických metod (oxidimetrie, jodometrie).

V nukleární medicíně má klíčový význam pro diagnostiku a terapii onemocnění štítné žlázy radiojód ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ dní).

Endemická struma

Zvětšení štítné žlázy důsledku nedostatku jódu. Onemocnění bylo výrazně častější ve vnitrozemských oblastech oproti oblastem přímořským, kde potřeba jódu byla saturována díky jídelníčku bohatému na mořské ryby; tuto příčinu se podařilo odstranit obohacováním potravinářské soli jódem.



Astat



= černá, tuhá látka, vzhledem i chováním podobná jodu. Zahříváním přechází na tmavě fialové páry.

Astat nemá žádný stabilní izotop a v přírodě se vyskytuje jen v naprosto nepatrných množstvích jako člen některé z uranových, popř. thoriové rozpadové řady. Je známo cca 30 izotopů astatu, z nichž nejstabilnější ^{210}At má poločas rozpadu 8,3 hodiny.

Sloučeniny se velmi rychle rozpadají vlivem radioaktivity:

Astatidy As^- (astatid sodný NaAt , hořečnatý MgAt_2 a astatovodík HAt).

Silnými oxidačními činidly lze připravit astatnany AtO^{-1} , astatitany AtO_2^{-1} a astatičnany AtO_3^{-1} .

S ostatními halogeny tvoří fluorid astatný AtF , chlorid astatný AtCl a jodid astatný AtI .

Sloučeniny halogenů

Halogenvodíky

HF, HCl, HBr, HI

snadno zkapalnitelné, fyziologicky dráždivé, leptající, jedovaté plyny

TABLE 22.3 Properties of the Hydrogen Halides

Property	HF	HCl	HBr	HI
Molecular weight	20.01	36.45	80.92	127.91
Melting point (°C)	-83	-115	-89	-51
Boiling point (°C)	19.5	-84.2	-67.1	-35.1
Bond enthalpy (kJ/mol)	567	431	366	299
H—X bond length (Å)	0.92	1.27	1.41	1.61
Solubility in H ₂ O (g/100 g H ₂ O, 10°C)	∞	78	210	234

Properties	HF	HCl	HBr	HI
Melting point/K	190	159	185	222
Boiling point/K	293	189	206	238
Bond length(H—X)/pm	91.7	127.4	141.4	160.9
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	574	432	363	295
pK_a	3.2	-7.0	-9.5	-10.0

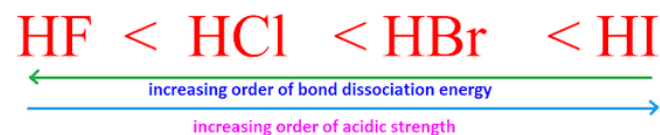
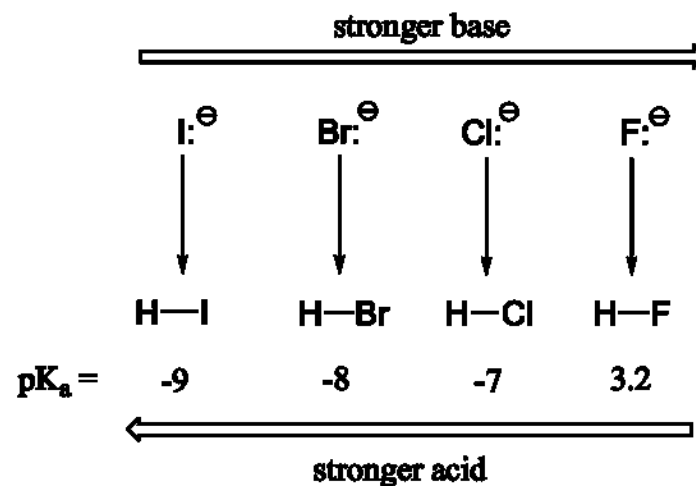
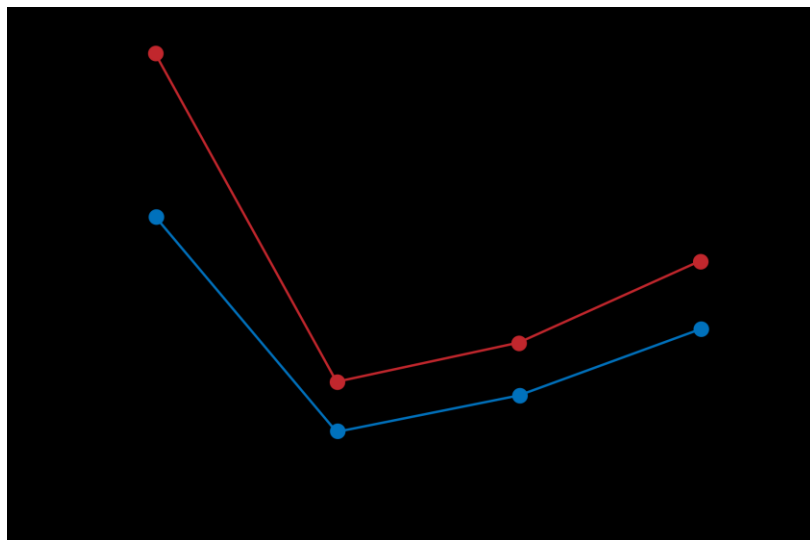
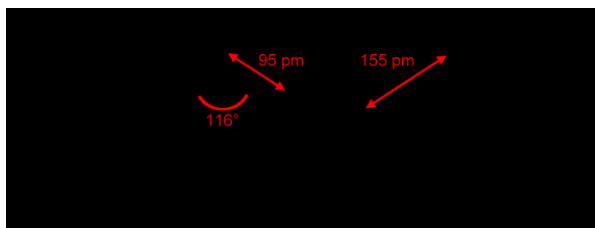


Table 3.4: General Properties:

	HF	HCl	HBr	HI
Bond dissolution enthalpy	+562	+431	+366	+299
% of ionic character	43	17	113	7

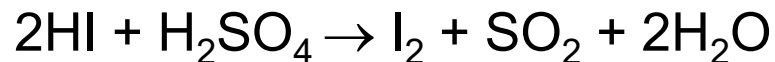
snadno se rozpouštějí v H₂O na roztoky halogenvodíkových kyselin

Halogenvodíkové kyseliny- odstupňovanou kyselost (vliv velikosti aniontu)

HI je nejsilnější halogenvodíková kyselina

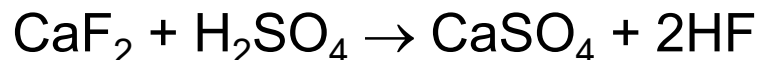
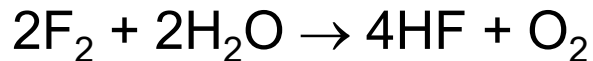
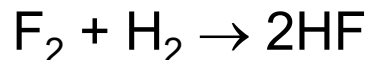
Klesající stálost vazby H-X se u HBr a HI projevuje též v snadném uvolnění halogenů a jejich redukční působení

HBr a HI nelze připravit rozkladem alkalických halogenidů např. konc. H₂SO₄, vznikající HBr nebo HI redukuje H₂SO₄:

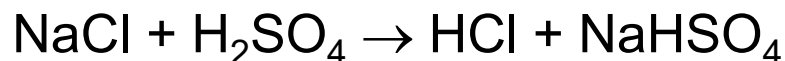


Příprava halogenvodíků

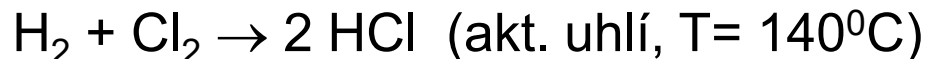
HF:



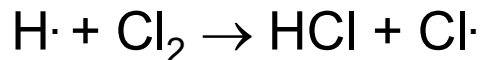
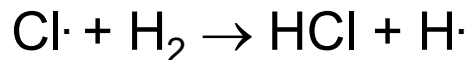
HCl:



(vytěsněním z chloridům méně těkavou kyselinou)

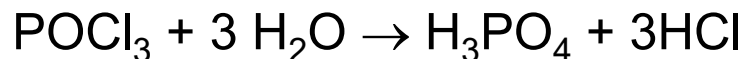
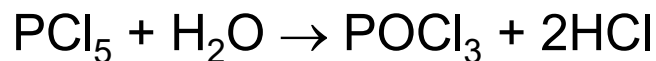


- nutná značná opatrnost, třaskavá chlorová směs, vybuchuje po ohřevu či UV světlem v důsledku řetěz. reakce:

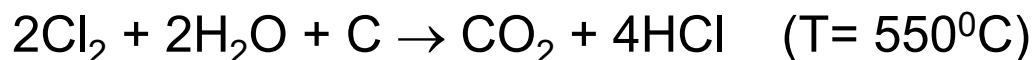


...

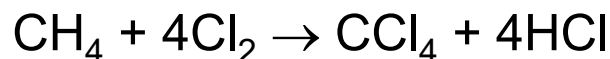
Rozkladem některých kovalentních chloridů vod. parou:



Reakcí chloru s vod. parou na rožhaveném koksu:

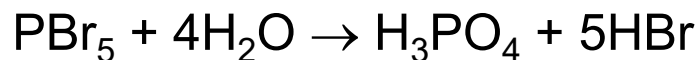
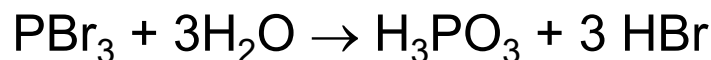


Chlorací org. sloučenin:

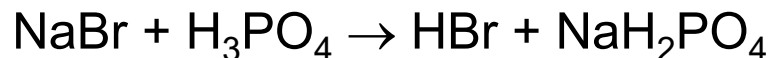


HBr:

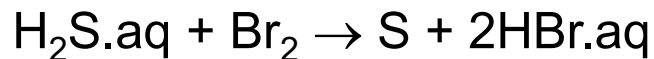
Hydrolýza kovalentních bromidů



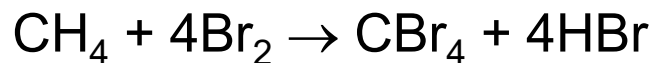
Vytěsněním z bromidů méně těkavou kyselinou



Oxidací kovalentních hydridů bromem ve vod. roztoku:



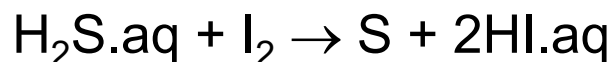
Bromací org. sloučenin:



HI:

- příprava analogicky k HBr

Např:



Halogenvodíkové kyseliny- adsorpcí halogenvodíku v H_2O

Obchodní preparáty: 48% HF, 37% HCl, 48% HBr, 47% HI

Použití

HF: výroba fluor. derivátů, výroba polovodičů, F_2 , freonů, fluoroplastů;
významné nevodné ionizující rozpouštědlo

HCl: výroba chlor. derivátů, výroba řady solí, hydrolytické odbourávání
bílkovin, součást žaludeční šťávy (0.3- 0.5 %)

HBr, HI: příprava solí

Halogenidy

- iontové
- kovalentní

Iontové halogenidy

- halogenidy s elektropozitivními prvky, velký rozdíl elektronegativit (např. LiF)
- málo těkavé, pevné, stálé látky, většinou dobře rozpustné v H_2O , výjimku tvoří některé fluoridy s vysokými mřížkovými energiemi (LiF, CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , fluoridy lanthanoidů a aktinoidů)

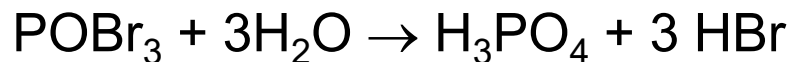
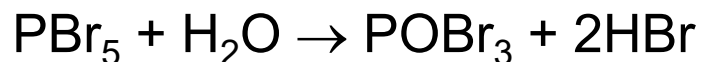
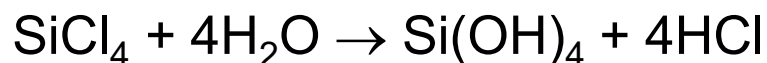
Kovalentní halogenidy

- malý rozdíl elektronegativit

Nízkomolekulární

Halogenidy nekovů a polokovů

- obvykle snadná hydrolýza za vzniku halogenvodíku, oxokyseliny nebo hydroxidu:

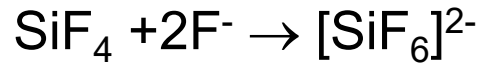


SF_6 , SiF_4 , TeBr_4 , ...

Halogenidy kovů ve vyšších oxidačních stavech

TiCl_4 , SnCl_4 , UF_5 , WF_6 , ...

Halogenidové ionty mohou vystupovat jako ligandy a tvořit komplexy s přechodnými kovy nebo s kovalentními halogenidy:

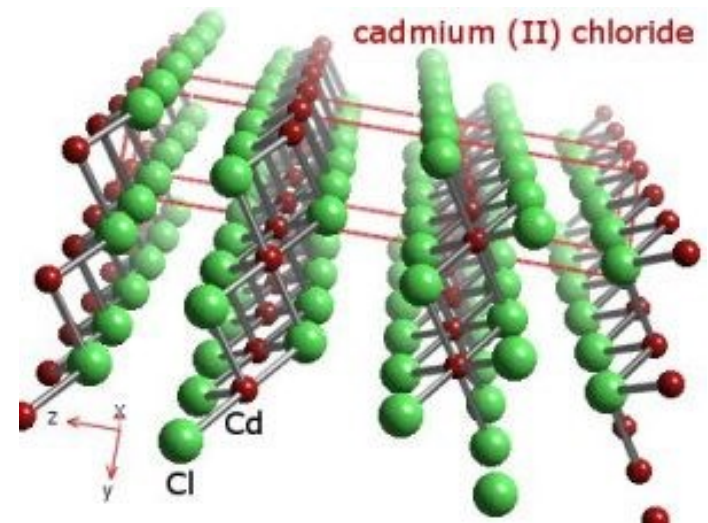
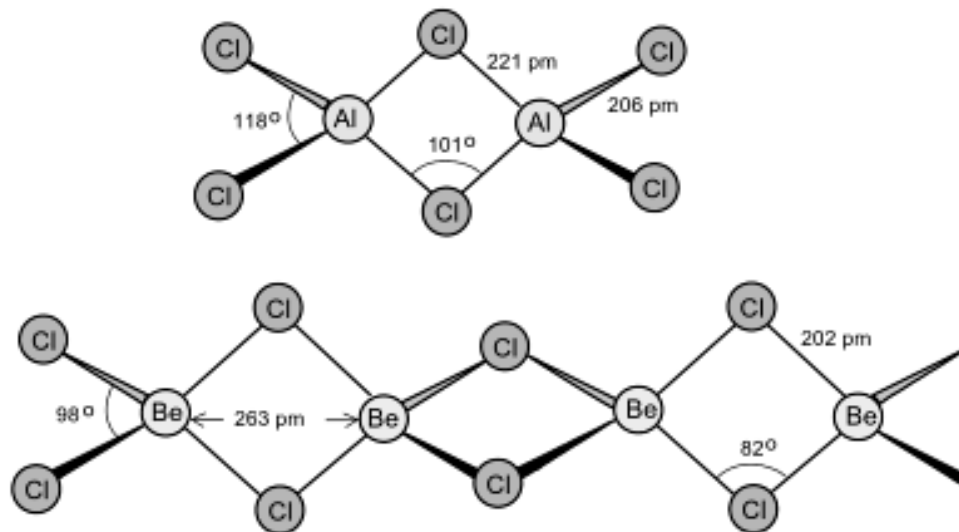


Vysokomolekulární

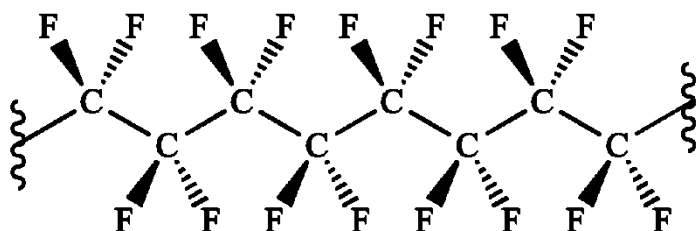
s lineárními, rovinnými nebo prostorovými sítěmi kovalentních vazeb

Atomy halogenů mají několik volných elektronových párů => mohou fungovat jako můstkové ligandy.

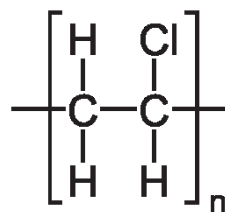
AlCl_3 , CdCl_2 , CuBr_2 , BiI_3



Kovalentní halogenidy uhlíku

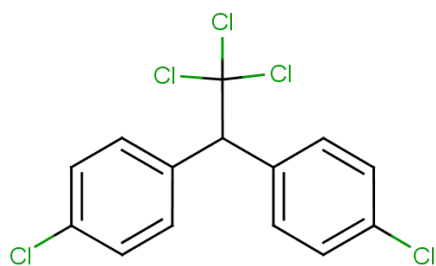
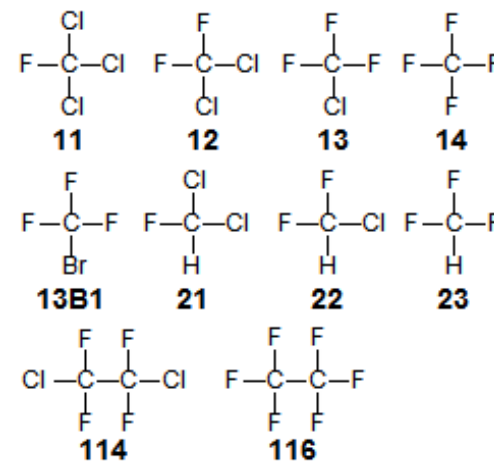


PTFE (Teflon)

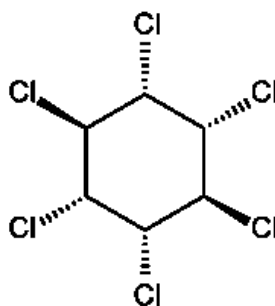


polyvinylchlorid (PVC)

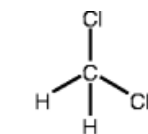
Freons



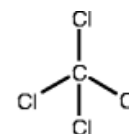
DDT



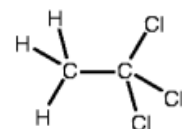
HCH



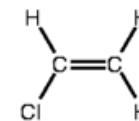
dichloromethane (DCM)



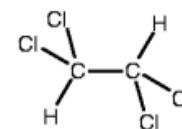
carbon tetrachloride (CT)



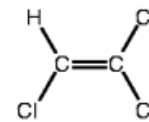
1,1,1 - trichloroethane (1,1,1-TCA)



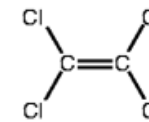
vinyl chloride (VC)



1,1,2,2 - tetrachloroethane (1,1,2,2-TeCA)

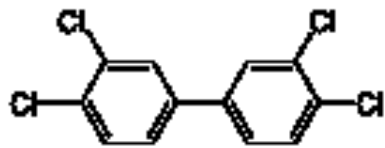


trichloroethene (TCE)

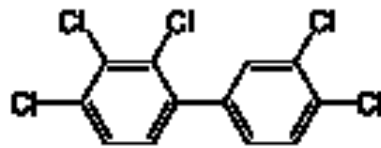


perchloroethene (PCE)

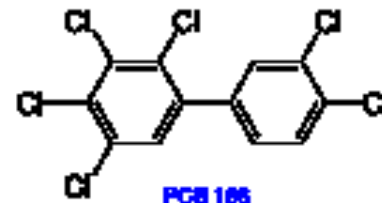




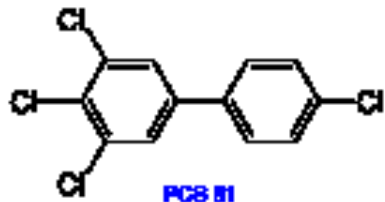
PCB 77



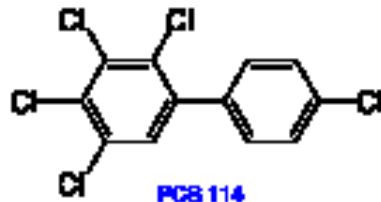
PCB 105



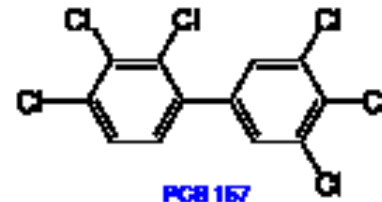
PCB 106



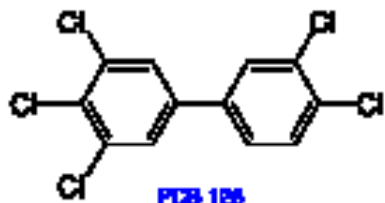
PCB 81



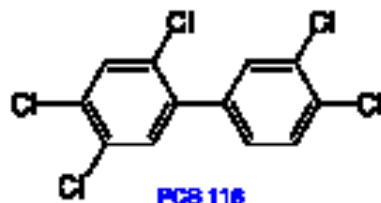
PCB 114



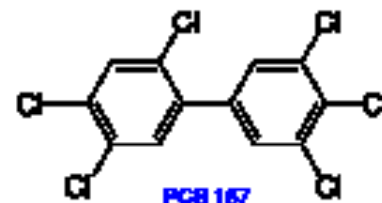
PCB 157



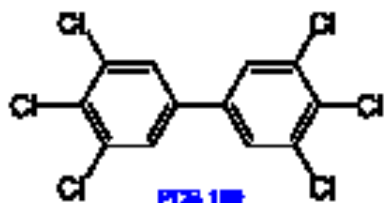
PCB 126



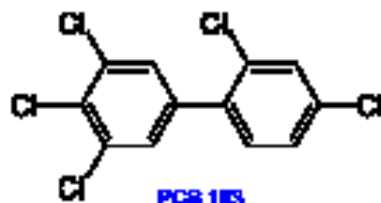
PCB 116



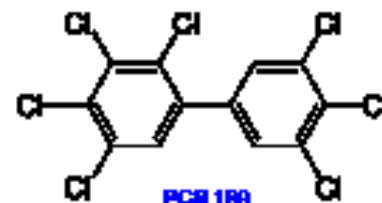
PCB 157



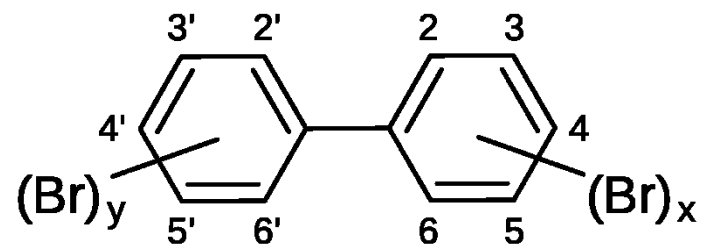
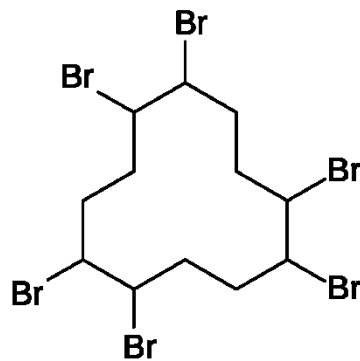
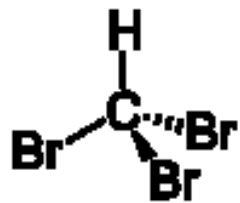
PCB 188



PCB 185



PCB 189

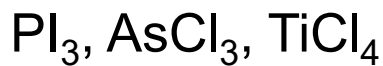


Podle chování k vodě

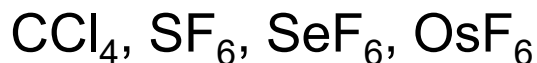
1. *Halogenidy podléhající pouze elektrolytické disociaci (výrazně iontové)*



2. *Hydrolyzující halogenidy (halogenidy nekovů, polokovů a některých kovů)*



3. *Halogenidy nereagující s vodou*



Chloride	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃	PCl ₅
Structure	giant ionic lattice		simple molecular			
Bonding	strong electrostatic forces of attraction between the ions		weak van der Waals' forces of attraction between molecules			
Melting point / °C	808	714	sublimes at 180	- 70	-112	sublimes at 162
Reaction with water	dissolves to form neutral solution	hydrolyses to a small extent to form a slightly acidic solution	hydrolyses to give acidic solution			
Approximate pH of solution	pH ≈ 7	pH ≈ 6.5	pH ≈ 3	pH = 1	pH = 1	pH = 1

Fluorid uranový slouží k rozdělení izotopů uranu pro použití v jaderných elektrárnách.

Fluorid sodný NaF a **fluorid cínatý** SnF₂ se přidávají jako desinfekce do zubních past a slouží k ochraně dřeva před hnilobou.

Fluorid sírový SF₆ se využívá k přípravě inertní atmosféry při odlévání hořčíkových slitin, ve směsi s dusíkem nebo argonem slouží k odstraňování vodíku a dalších nežádoucích prvků, které způsobují poréznost hliníku a mědi. SF₆ se také používá jako zvukově izolační plyn do dvojitých skel oken.

Hydrofluorid amonný NH₄HF₂ se používá jako desinfekční činidlo v lihovarnictví a k leptání skla.

Fluorid boritý BF₃ se používá jako katalyzátor iontových polymerací alkenů,

Fluoridy stříbrnatý AgF₂, **kobaltitý** CoF₃, **niklitý** NiF₃, **chloritý** ClF₃, **bromitý** BrF₃, **fosforečný** PF₅ a **siřičitý** SF₄ jsou důležitá fluorační činidla.

Fluorid dusitý NF_3 selektivní leptací činidlo při výrobě polovodičů

Jodid dusitý NI_3 třaskavina (jododusík)

Bromid stříbrný AgBr využití ve fotografickém průmyslu

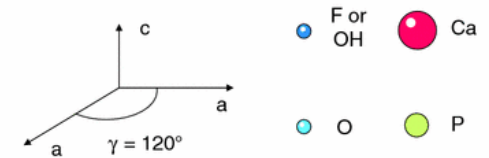
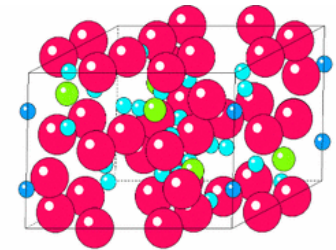
Chloridy: biogenní ion, vliv na hospodaření organismu s vodou, acidobazickou rovnováhu a osmotický tlak tělních tekutin. Součást izotonických a fyziologických roztoků v medicíně.

Bromidy: hypotenzivní a sedativní účinky

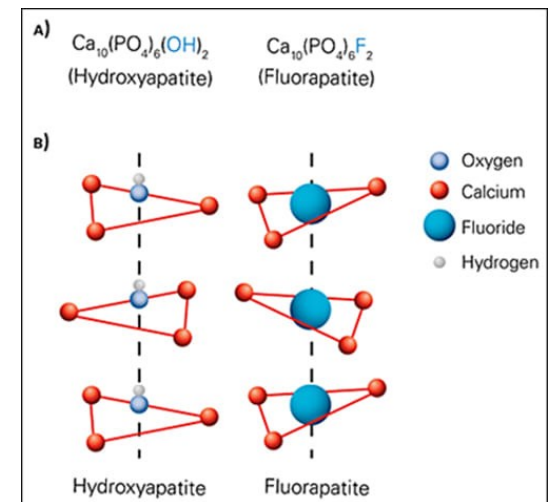
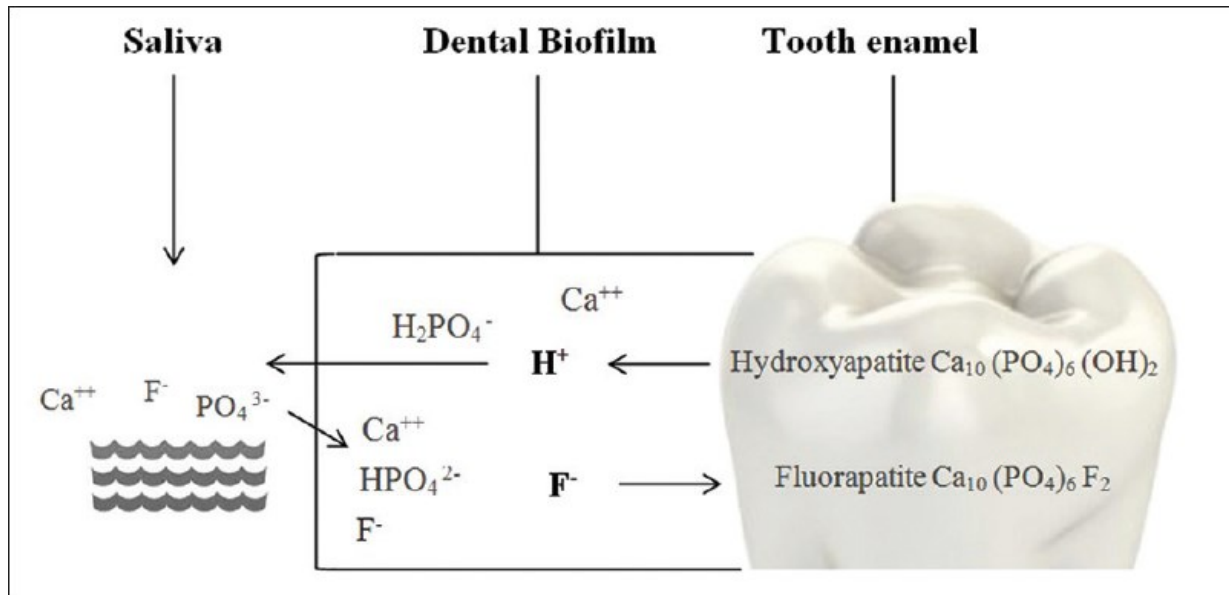
Ion	Silver Nitrate	Dilute Ammonia	Concentrated Ammonia
F^-	No visible change (clear solution)		
Cl^-	White Precipitate	Colourless Solution	
Br^-	Cream Precipitate	Cream Precipitate	Colourless Solution
I^-	Yellow Precipitate	Yellow Precipitate	Yellow Precipitate

Fluoridy v zubní pastě

Fluoroapatit je méně rozpustný než hydroxyapatit, dochází ke zpevňování skloviny.



	hydroxyapatite	fluorapatite
Composition	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
a (nm)	0.94282	0.93684
c (nm)	0.68777	0.68841



Interhalogenové sloučeniny

skupina sloučenin, které tvoří halogeny mezi sebou

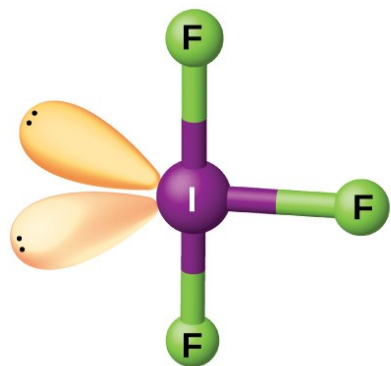
zákl. typy: AX, AX₃, AX₅, AX₇

- halogen X vždy elektronegativnější než A
- nejobvyklejší typ AB
- stálost sloučenin AB klesá s rozdílem elektronegativit

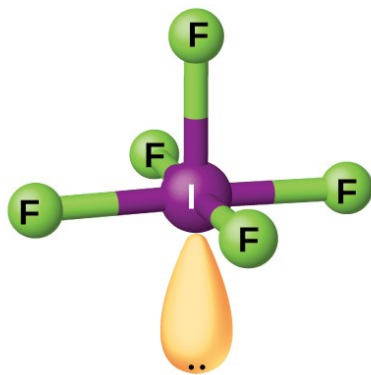
XY	XY ₃	XY ₅	XY ₇
ClF(g) ^a	ClF ₃ (g)	ClF ₅ (g)	
BrF(g)	BrF ₃ (l)	BrF ₅ (l)	
BrCl(g)			
ICl(s)	ICl ₃ (s)	IF ₅ (l)	IF ₇ (g)
IBr(s)			

^aThe states of matter are given for 25 °C and 1 atm.

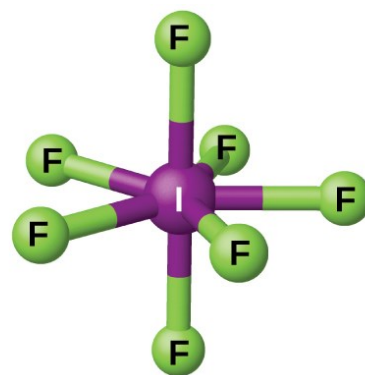
AX	AX ₃	AX ₅	AX ₇
ClF	ClF ₃	ClF ₅	IF ₇
BrF	BrF ₃	BrF ₅	
BrCl	IF ₃	IF ₅	
ICl	I ₂ Cl ₆		
IBr			
IF (unstable)			



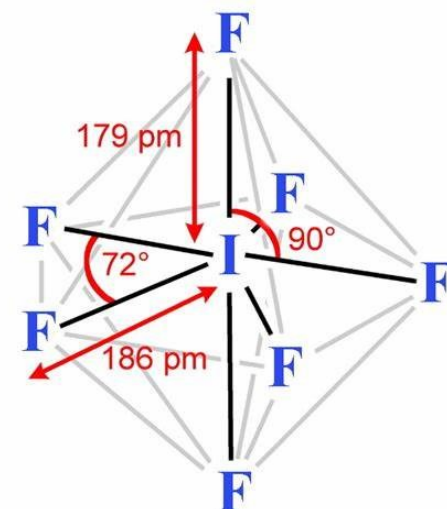
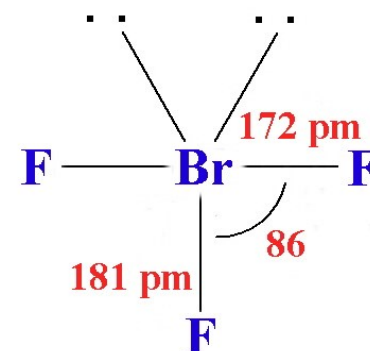
IF₃



IF₅



IF₇



Compound	ClF	BrF	BrCl	ICl	IBr	ClF ₃	BrF ₃	IF ₃	I ₂ Cl ₆	ClF ₅	BrF ₅	IF ₅	IF ₇
Appearance at 298K	Colorless gas	Pale brown gas	impure	Red solid	Black solid	Colorless gas	Yellow liquid	Yellow solid	Orange solid	Colorless gas	Colorless liquid	Colorless liquid	Colorless gas
Stereochemistry	linear	linear	linear	linear	linear	T-shaped	T-shaped	T-shaped	planar	square-based pyramid	square-based pyramid	square-based pyramid	pentagonal bipyramid
Melting point /K	117	~240	dissoc.	300(a)	313	197	282	245 (dec)	337 (sub)	170	212.5	282.5	278 (sub)
Boiling point /K	173	~293	~278	~373	389	285	399	-	-	260	314	373	-
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-50.3	-58.5	14.6	-23.8	-10.5	-163.2	-300.8	~-500	-89.3	-255	-458.6	-864.8	-962
Dipole moment for gas-phase molecule /D	0.89	1.42	0.52	1.24	0.73	0.6	1.19	-	0	-	1.51	2.18	0
Bond distances in gas-phase molecules except for IF ₃ and I ₂ Cl ₆ / pm	163	176	214	232	248.5	160 (eq), 170 (ax)	172 (eq), 181 (ax)	187 (eq), 198 (ax)	238 (terminal) 268 (bridge)	172 (basal), 162 (apical)	178 (basal), 168 (apical)	187 (basal), 185 (apical)	186 (eq), 179 (ax)

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.

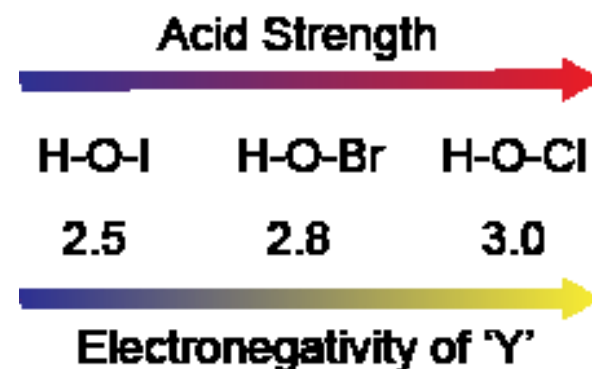
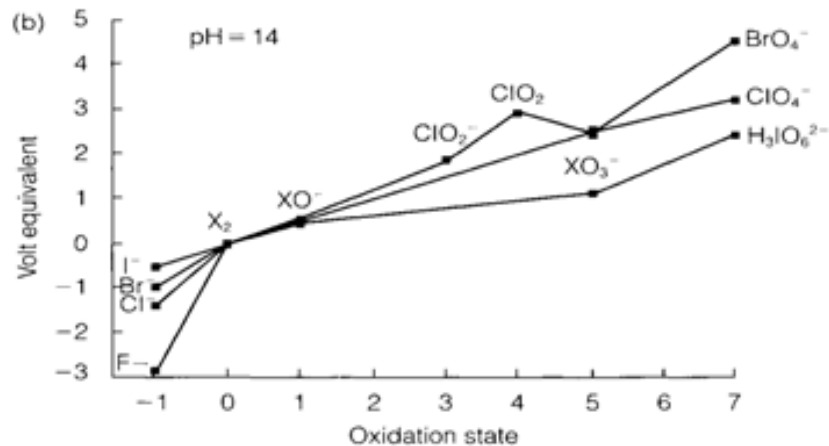
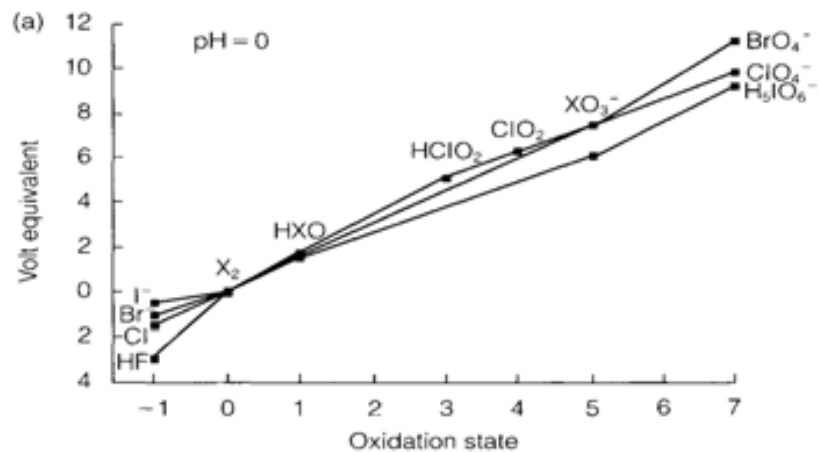
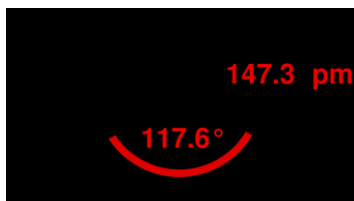
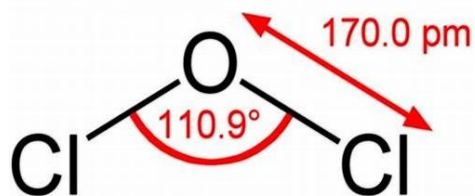
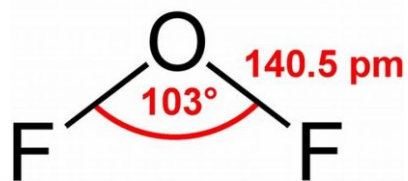
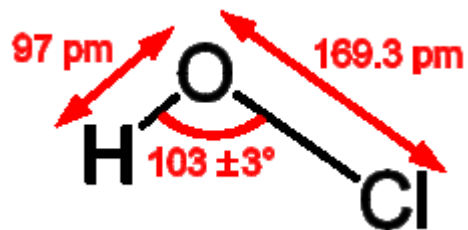
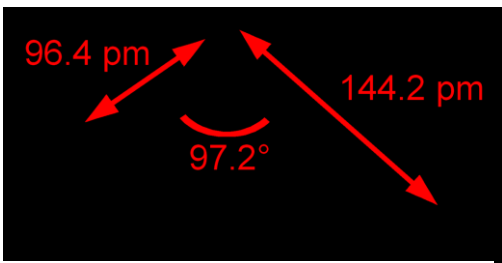


TABLE 22.4 The Oxyacids of the Halogens

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

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	3.0×10^{-8}
HBrO	2.8	2.5×10^{-9}
HIO	2.5	2.3×10^{-11}



The halogens other than fluorine form stable compounds corresponding to nearly all values of the oxidation number from -1 to $+7$, as shown in the accompanying chart.

+7		HClO ₄ , Cl ₂ O ₇		H ₅ IO ₆
+6		Cl ₂ O ₆		
+5		HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃ , I ₂ O ₅
+4		ClO ₂	BrO ₂	IO ₂
+3		HClO ₂		
+2				
+1		HClO, Cl ₂ O	HBrO, Br ₂ O	HIO
0	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
-1	HF, F ⁻	HCl, Cl ⁻	HBr, Br ⁻	HI, I ⁻

Type	X ₂ O	XO ₂	XO ₃	X ₂ O ₆	X ₂ O ₇	Others
Oxidation state	+1	+4	+5	+6	+7	-
F	-	-	-	-	-	OF ₂ (-1) O ₂ F ₂ (-1) O ₄ F ₂ (-1)
Cl	Cl ₂ O	ClO ₂	-	Cl ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇	Cl ₂ O ₄ (+4)
Br	Br ₂ O	BrO ₂	-	-	-	-
I	-	-	I ₂ O ₅	-	-	I ₄ O ₉ I ₂ O ₄ (+4)

	HOX	HXO ₂	HXO ₃	HXO ₄
Oxidation State of Halogen	+1	+3	+5	+7
	HOF			
	HOCl	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
	HOBr	HBrO ₂	HBrO ₃	HBrO ₄
	HOI		HIO ₃	HIO ₄

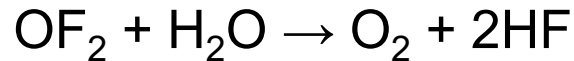
TABLE 19.8 Oxoacids of the Halogens

Oxidation

State	Generic Name (Formula)	Chlorine	Bromine	Iodine
+1	Hypohalous acid (HXO)	HClO	HBrO	HIO
+3	Halous acid (HXO ₂)	HClO ₂	—	—
+5	Halic acid (HXO ₃)	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
+7	Perhalic acid (HXO ₄)	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ , H ₅ IO ₆

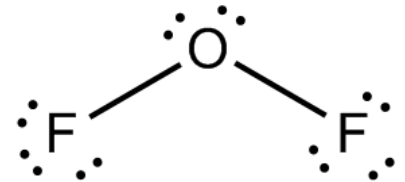
Oxosloučeniny fluoru

OF₂, 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:

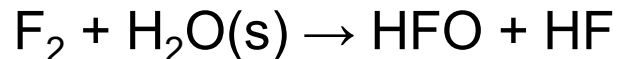


Příprava:

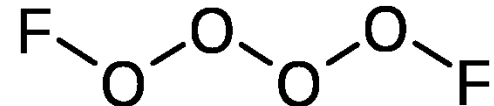
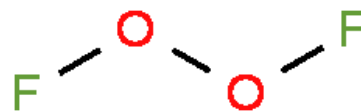
- 1) tavnou elektrolýzou hydrofluoridu draselného KHF₂
- 2) reakcí fluoru se zředěným roztokem hydroxidu sodného:



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

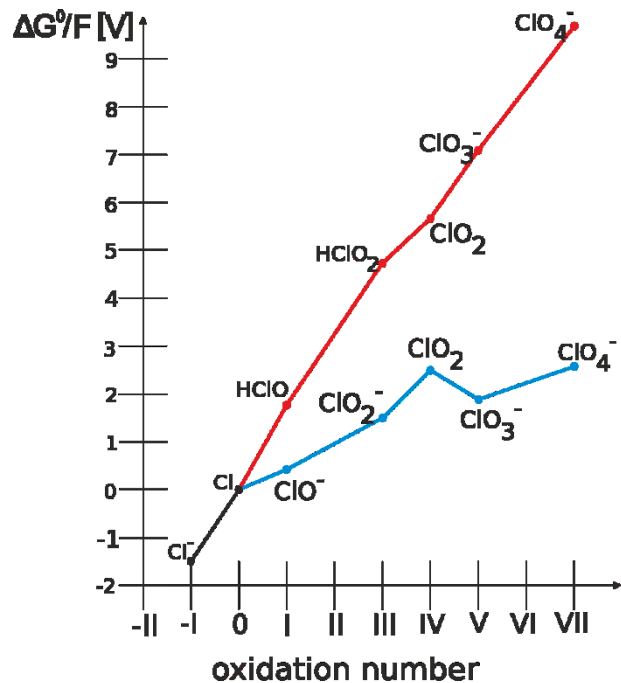
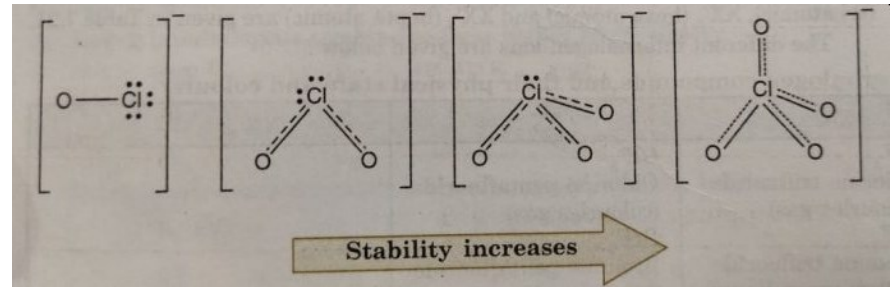
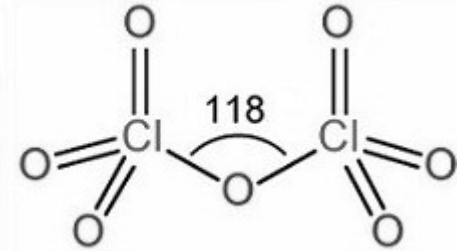
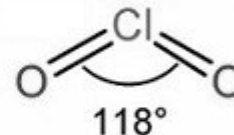
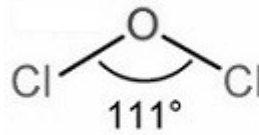
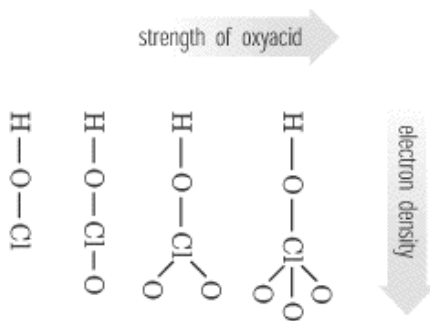


Další fluoridy kyslíku: O₂F₂, O₄F

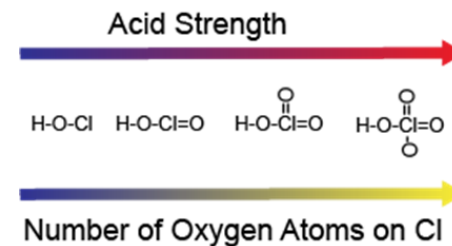
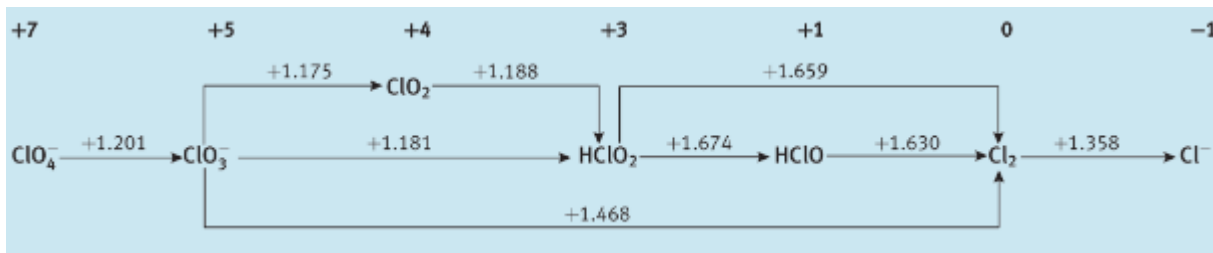


Oxosloučeniny chloru

Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 - vysoce reaktivní, nestálé, silné oxidační účinky.



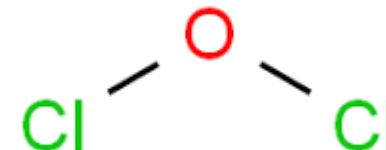
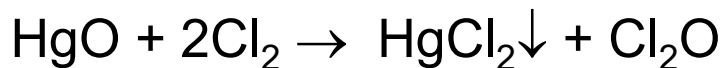
Acid	Formula	Chlorine oxidation state	pK_a
<u>Hypochlorous acid</u>	HClO	+1	+7.5
<u>Chlorous acid</u>	HClO_2	+3	+2.0
<u>Chloric acid</u>	HClO_3	+5	-1.0
<u>Perchloric acid</u>	HClO_4	+7	-10



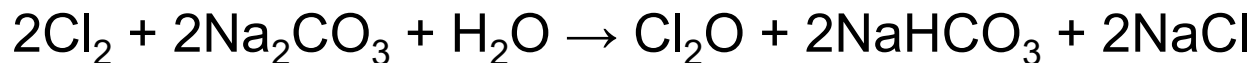
Cl₂O - zelenožlutý plyn, lomená molekula, anhydrid kys.chlorné

Příprava:

1) disproportionace suchého chloru vlivem HgO



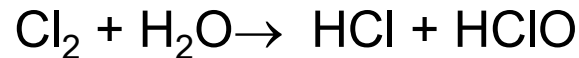
2) reakce chloru s uhličitanem sodným:



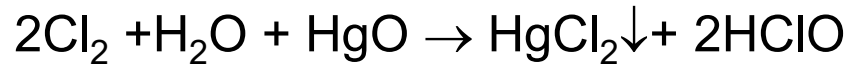
HClO - nestálá látka, silné ox.účinky, slabá kyselina, existuje pouze ve vodných roztocích

Příprava:

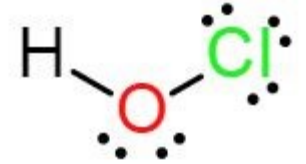
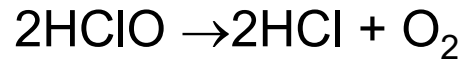
disproporcionace chloru v H₂O



rovnováhu lze posunout vpravo odstraňováním Cl⁻ pomocí HgO:



zahříváním HClO rozklad:



MClO (chlornany)

nestálé, silné ox.účinky, zahříváním disproportionují na Cl⁻ a ClO₃⁻

technicky významné je **chlorové vápno** (smíšený chlorid a chlornan vápenatý)

Příprava:

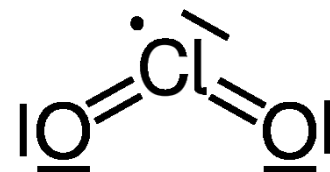


Použití:

bělící, dezinfekční, oxidační a chlorační činidla

ClO₂ - zelenožlutý, explozivní plyn, smíšeným anhydridem HClO₂ a HClO₃

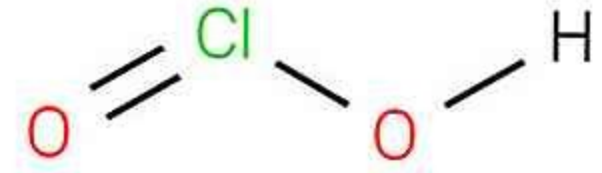
reakce s hydroxidy:



Použití

bělení buničiny, dezinfekce vody

HClO₂ - nestálá látka, stejně jako HClO existuje jen ve vodných roztocích



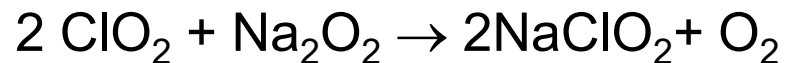
M^IClO₂ (chloritany)

- silná ox. činidla, stálejší než HClO₂

Příprava:

1) zaváděním ClO₂ do roztoků hydroxidů

2) redukce ClO₂ pomocí peroxidu



Použití:

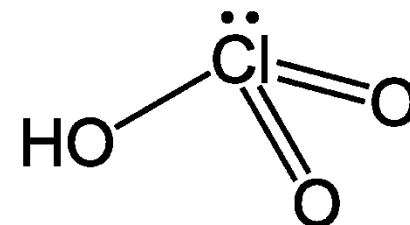
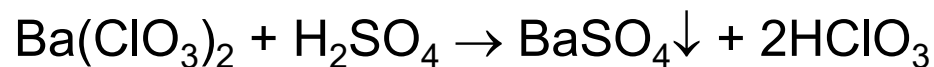
stejně jako u M^IClO

HClO₃ - silná kyselina, silné ox. účinky, nestálá, existuje stejně jako HClO a HClO₂, pouze ve vodných roztocích cca do 40 % koncentrace

- snadný rozklad:



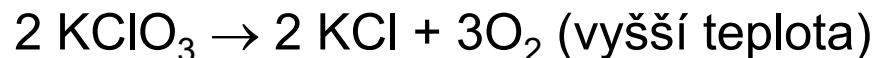
Příprava:



M'ClO₃ (chlorečnany)

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

- rozklad zahřátím:



Příprava:

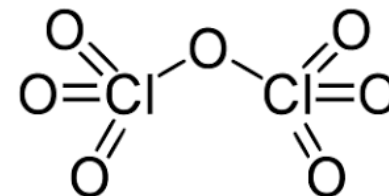
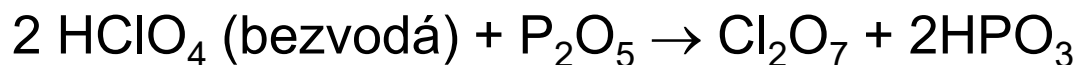
-zaváděním Cl₂ do alk. hydroxidů za tepla



Použití:

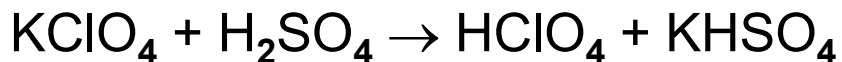
oxidační činidla, bezpečnostní trhaviny, raketová paliva, výroba zápalek, herbicidy k ničení plevelu a trávy

Cl₂O₇ - bezbarvá olejovitá kapalina, explosivně se rozkládá zahřátím nebo úderem, ve styku s redukujícími látkami se explozivně redukuje.

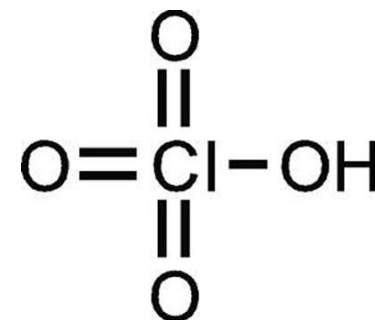


HClO₄ - bezbarvá dýmavá viskózní kapalina, jediná oxokyselina chloru, kterou lze připravit bezvodou, s vodou se mísí v každém poměru, její monohydrát je krystalická látka, jednou z nejsilnějších kyselin

Příprava:



Použití: silné ox. činidlo, k důkazu K⁺

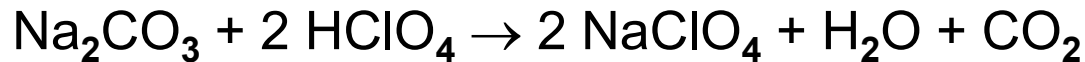


M'ClO₄ (chloristany)

- nejstálější kyslíkaté sloučeniny chloru, iontové sloučeniny s tetraedrickými anionty ClO₄⁻, málo komplexotvorné.

Příprava:

1) Neutralizace HClO₄ např.:


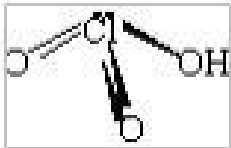
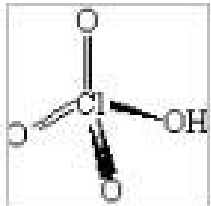
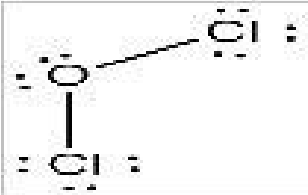
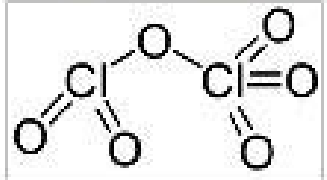
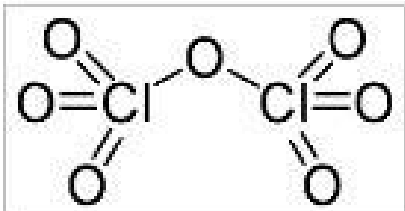


2) $4 \text{KClO}_3 \rightarrow 3 \text{KClO}_4 + \text{KCl}$ (tepelný rozklad při cca 500 °C)

3) Anodickou oxidací ClO₃⁻ na Pt elektrodě

Použití:

oxidační činidla, součást střeliva a pyrotechniky, NH₄ClO₄ se používá jako okysličovadlo v raketových motorech na tuhá paliva, Mg(ClO₄)₂ se v laboratorní praxi používá k sušení plynů.

HOCl	hypochlorite	$\text{Cl}-\text{OH}$
HOClO	chlorite	
HOClO_2 2	chlorate	
HOClO_3 3	perchlorate	
Cl_2O	Dichlorine monoxide	
ClO_2	Chlorine oxide	$\text{O}=\text{Cl}=\text{O}$
Cl_2O_6	Dichlorine hexoxide	
Cl_2O_7	Dichlorine heptoxide	

OXOSLOUČENINY BROMU

Oxidy: Br_2O , BrO_2 , BrO_3

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

Kyseliny: HBrO a HBrO_3

HBrO a M'BrO

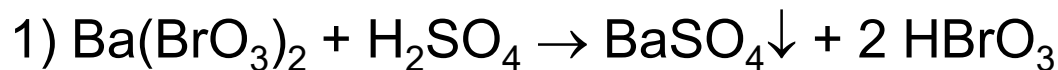
- obdobné vlastnosti jako HClO a M'ClO

- bromnany mají větší sklon k disproportionaci na BrO_3^- a Br^-

HBrO₃

- analogické vlastnosti jako HClO_3

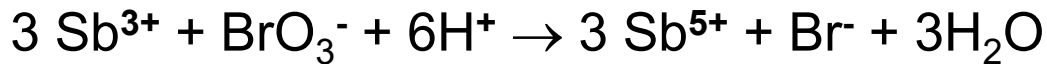
Příprava:



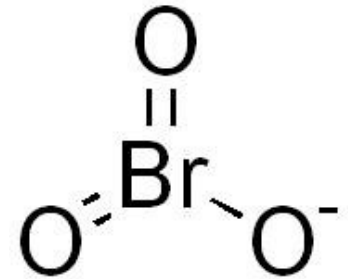
M^IBrO₃

- analogické vlastnosti jako M^IClO₃
- bromičnany se teplem nerozkládají na BrO₄⁻, ale přímo na Br⁻ a O₂

- 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

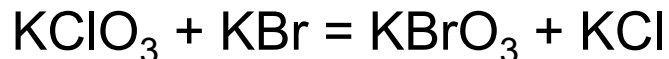
reakcí bromu s horkým roztokem hydroxidu draselného. Reakce je vratná, takže změnou reakčních podmínek (okyselením) lze z bromidu draselného a bromičnanu draselného získat zpátky brom



rozklad bromnanu draselného na bromičnan draselný a bromid draselný



nebo redoxní reakcí chlourečnanu draselného s bromidem draselným



OXOSLOUČENINY JODU

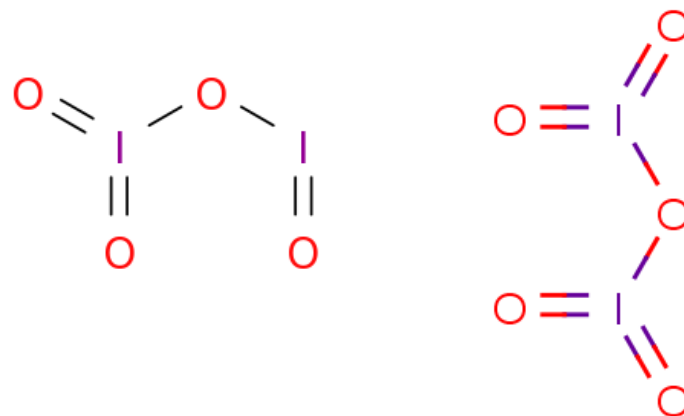
- na rozdíl od oxosloučenin chloru a bromu za lab. teploty většinou krystalické látky včetně oxidů a kyselin

- z oxidů existují:

I_2O_4 - $IOIO_3$ jodičnan jodylu

I_4O_9 - $I(IO_3)_3$ 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.

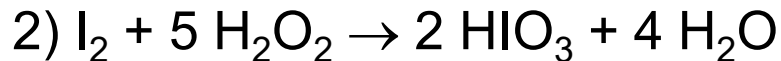
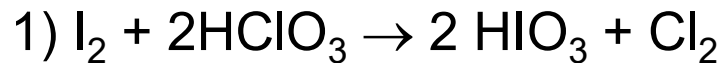
HIO a M'IO

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

Kyselina jodičná HIO_3

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

Příprava:



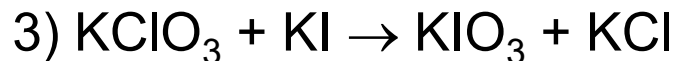
Jodičnany M^nIO_3

- kromě M^nIO_3 existují i $\text{M}^n\text{H}(\text{IO}_3)_2$ a $\text{M}^n\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$

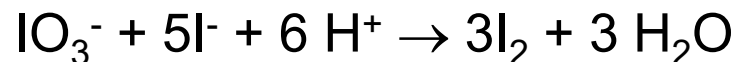
Příprava:

1) zavádění I_2 do roztoku alkalického hydroxidu

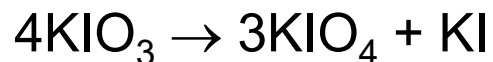
2) neutralizace HIO_3



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



- tepelný rozklad jodičnanů:



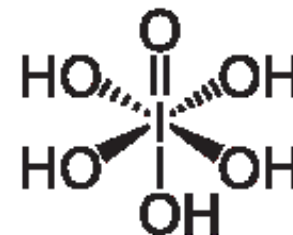
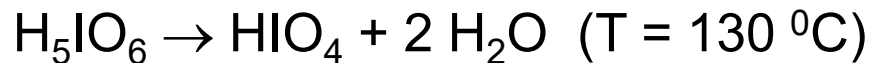
- jodičnany alkalických kovů jsou rozpustné v H_2O

- jodičnany kovů alk. zemin a přechodných kovů jsou nerozpustné v H_2O

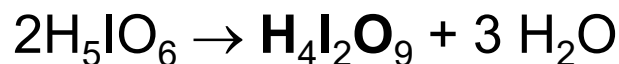
Použití jako oxidační činidla.

Kyselina jodistá H_5IO_6 , $(\text{HIO}_4)_n$

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

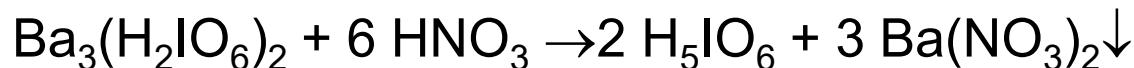


- sklon k vytváření složitějších kondenzačních struktur např.:



Kyselina metajodistá HIO_4 existuje pouze ve formě polymeru $(\text{HIO}_4)_n$, který je nestabilní.

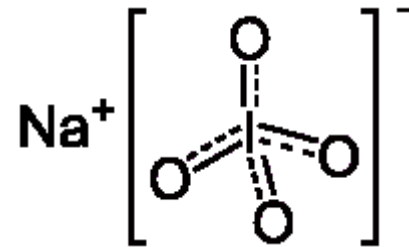
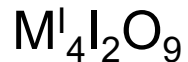
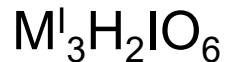
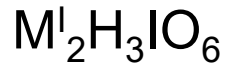
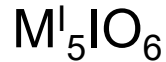
Příprava:



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

Jodistany

- existují různé typy, nejběžnější:

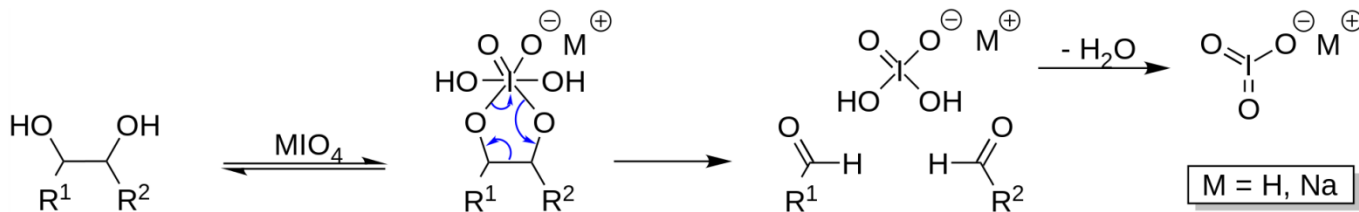


- bezbarvé látky ox. schopností

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

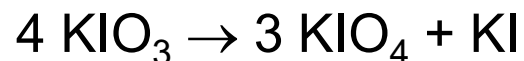
Jodistany v alkalickém prostředí existují pravděpodobně ve formě dimerního aniontu $(O_4I-O-IO_4)^{4-}$

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

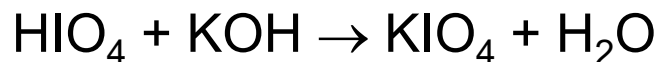


Příprava jodistanů:

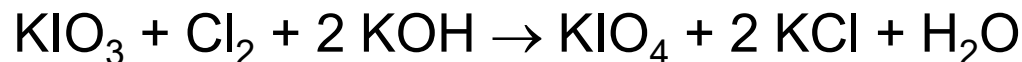
1) Tepelným rozkladem jodičnanů (analogie přípravy $M^I\text{ClO}_4$)



2) Neutralizací kyseliny jodisté



3) Oxidací jodičnanů v alkalickém prostředí



Chalkogeny

O, S, Se, Te, Po

The Chalcogens	
8 O	$1s^2, 2s^2, 2p^4$
15.9994	
16 S	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$
32.064	
34 Se	$[\text{Ar}], 4s^2, 3d^{10}, 4p^4$
78.96	
52 Te	$[\text{Kr}], 5s^2, 4d^{10}, 5p^4$
127.60	
84 Po	$[\text{Xe}], 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10}, 6p^4$
(210)	

• O

Kapalný O₂



• S



směrem od nejlehčích k
nejtěžším chalkogenům:

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

Po = radioaktivní

• Se



• Te



Property	Oxygen	Sulfur	Selenium	Tellurium	Polonium
atomic symbol	O	S	Se	Te	Po
atomic number	8	16	34	52	84
atomic mass (amu)	16.00	32.07	78.96	127.60	209
valence electron configuration*	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
melting point/boiling point (°C)	-219/-183	115/ 445	221/685	450/988	254/962
density (g/cm ³) at 25°C	1.31 (g/L)	2.07	4.81	6.24	9.20
atomic radius (pm)	48	88	103	123	135
first ionization energy (kJ/mol)	1314	1000	941	869	812
normal oxidation state(s)	-2	+6, +4, -2	+6, +4, -2	+6, +4, -2	+2 (+4)
ionic radius (pm) [†]	140 (-2)	184 (-2), 29 (+6)	198 (-2), 42 (+6)	221 (-2), 56 (+6)	230 (-2), 97 (+4)
electron affinity (kJ/mol)	-141	-200	-195	-190	-180
electronegativity	3.4	2.6	2.6	2.1	2.0

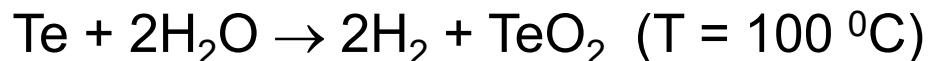
*The configuration shown does not include filled *d* and *f* subshells.

[†]The values cited for the hexacations are for six-coordinate ions and are only estimated values.

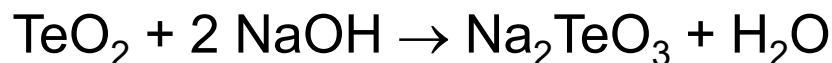
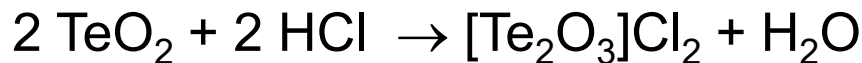


- prvky se chovají především jako nekovy, u **Se** a **Te** částečný polokovový charakter, u **Po** výrazně kovový charakter (malý spec. el. odpor, vysoká el. vodivost, atd.):

Te již výrazný elektropozitivní charakter, např. reakce s H₂O:



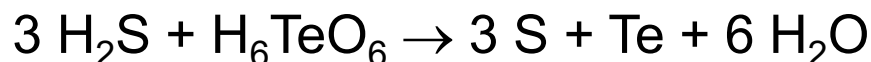
TeO₂ - příklad *amfoterního* oxidu:



Po má ještě výraznější elektropozitivní charakter, nejdůležitější oxidační čísla: +VI, +IV a –II

Ox. číslo VI: důležité pro kyselinotvorné oxidy typu MO₃, kyseliny H₂SO₄, H₂SeO₄ a H₆TeO₆

- stálost ox.čísla klesá podél skupiny, proto H₂SeO₄ a H₆TeO₆ se chovají jako ox. činidla:

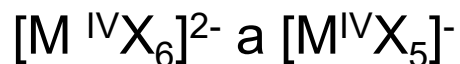


H_2SO_4 a H_2SeO_4 - silné kyseliny, koordinace 4 atomů kyslíku kolem centrálního chalkogenu, H_6TeO_6 - slabá kyselina, stálý koordinační oktaedr (6 OH-skupin kolem velkého atomu Te), obtížná disociace H^+

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 TeI_4 (lehčí chalkogeny by způsobily oxidaci I^- na 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 (SiO_2 , Al_2O_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 (KO₂ 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⁻. Mezi nejznámější patří hydroxid sodný NaOH, draselný KOH a vápenatý Ca(OH)₂ (hašené vápno).

Kyslík vytváří dvojnou vazbu :

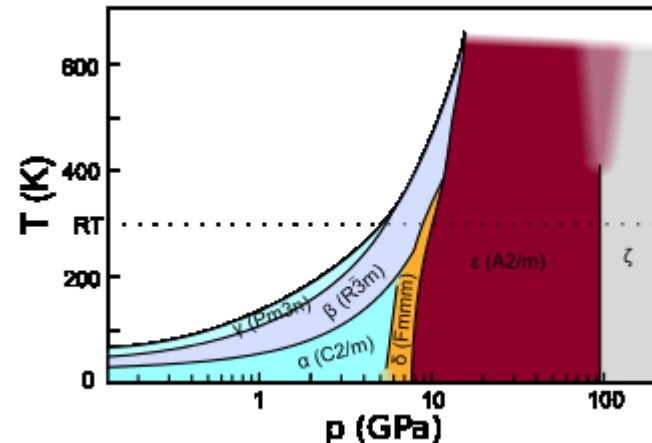
a) pp-pp např. v ketonech, karboxylových kyselinách, v oxidech CO, CO₂, aniontech NO₃⁻ apod.

b) pp-dp s prvky 3. a vyšších period např.: PO₄³⁻

- 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.);

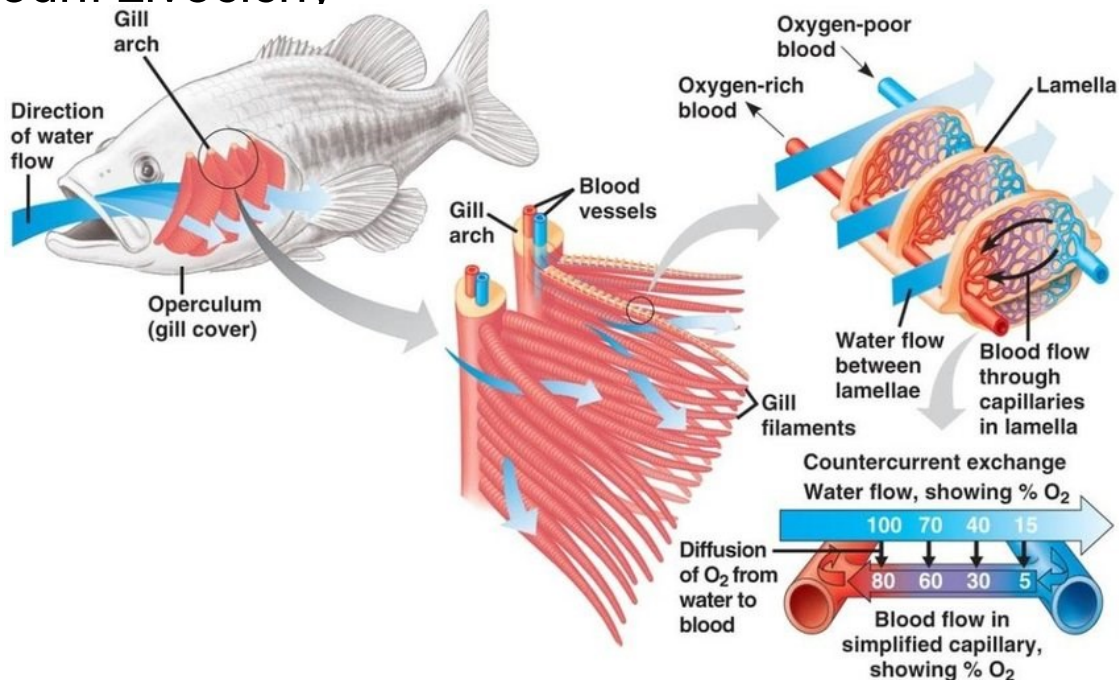
O_2 - biatomická molekula, plyn s dvojnou vazbou (s a p)

Dikyslík O_2

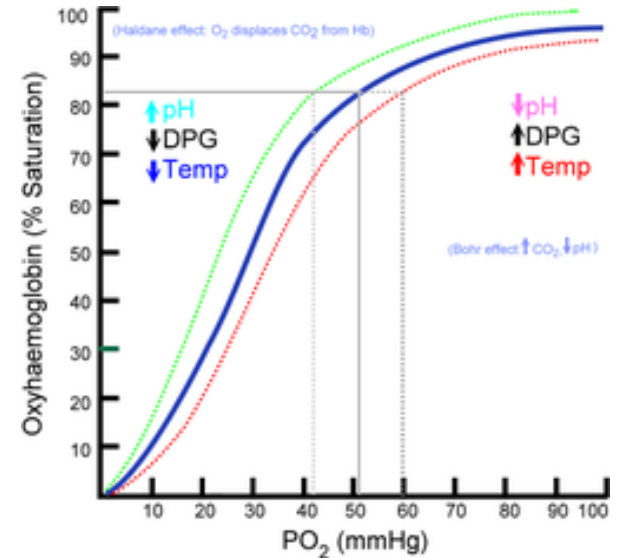
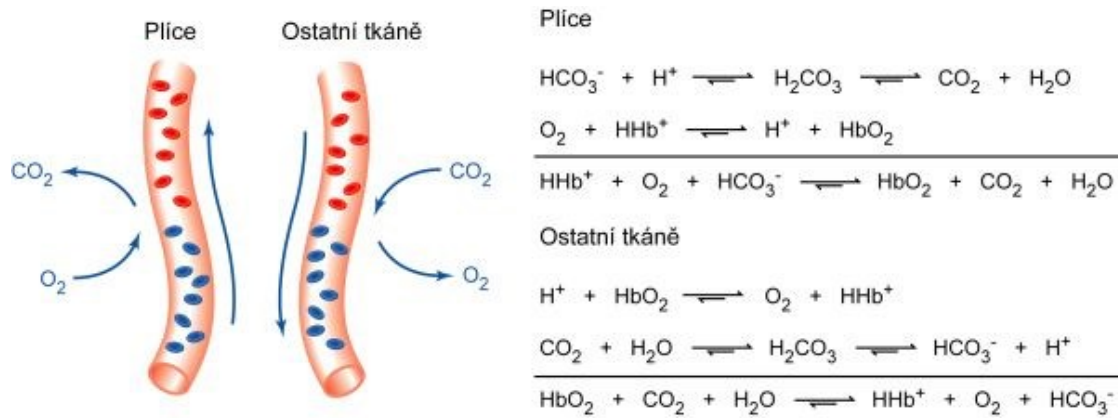
- bezbarvý plyn, bez zápachu, b.t. = $-218,4^{\circ}C$, b.v. = $-183^{\circ}C$;

ve vodě mírně rozpustný (cca 10^{-4} mol/l), umožňuje přísun

kyslíku pro vodní živočichy



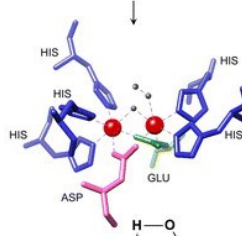
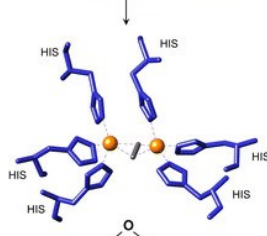
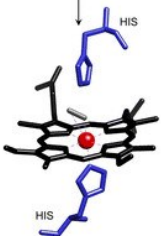
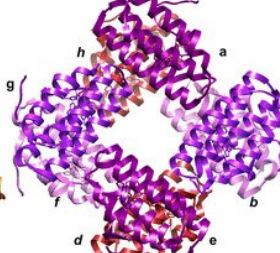
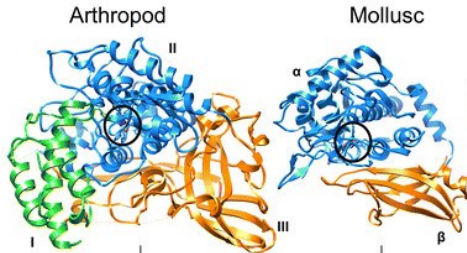
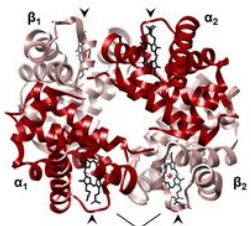
U obratlovců, O_2 difunduje z plic do krve. Hemoglobin v červených krvinkách váže O_2 , barva krve se mění z tmavě na světle červenou (CO_2 se z hemoglobinu uvolňuje v důsledku Bohrova efektu).



Hemoglobin

Hemocyanins

Hemerythrin



Fe - O - O

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

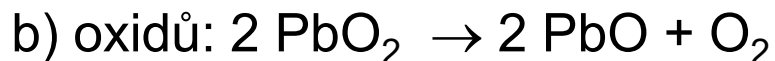
Laboratorní příprava:

- obvykle se užívá dikyslík z tlakových lahví

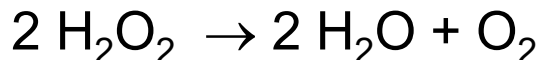
1. tepelným rozkladem:



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



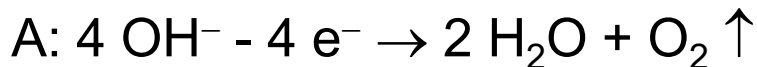
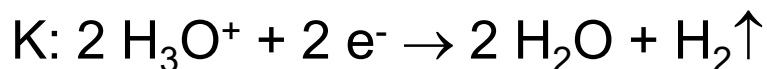
2. katalytickým rozkladem:



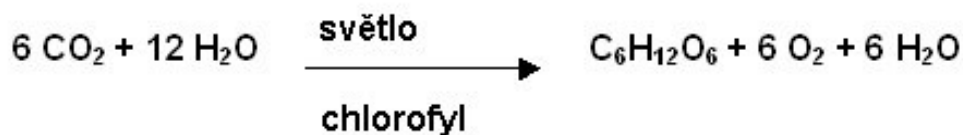
3. oxidací H₂O₂:



4. elektrolýzou vody:

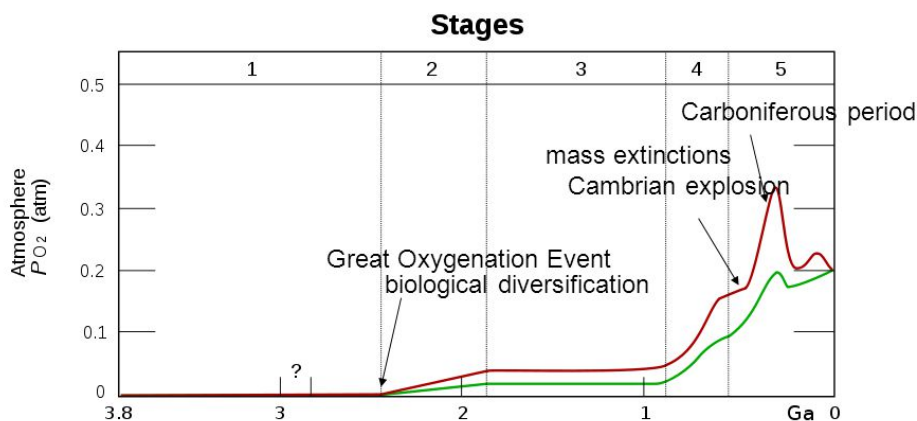


Hlavním zdrojem dikyslíku na Zemi je fotosyntéza

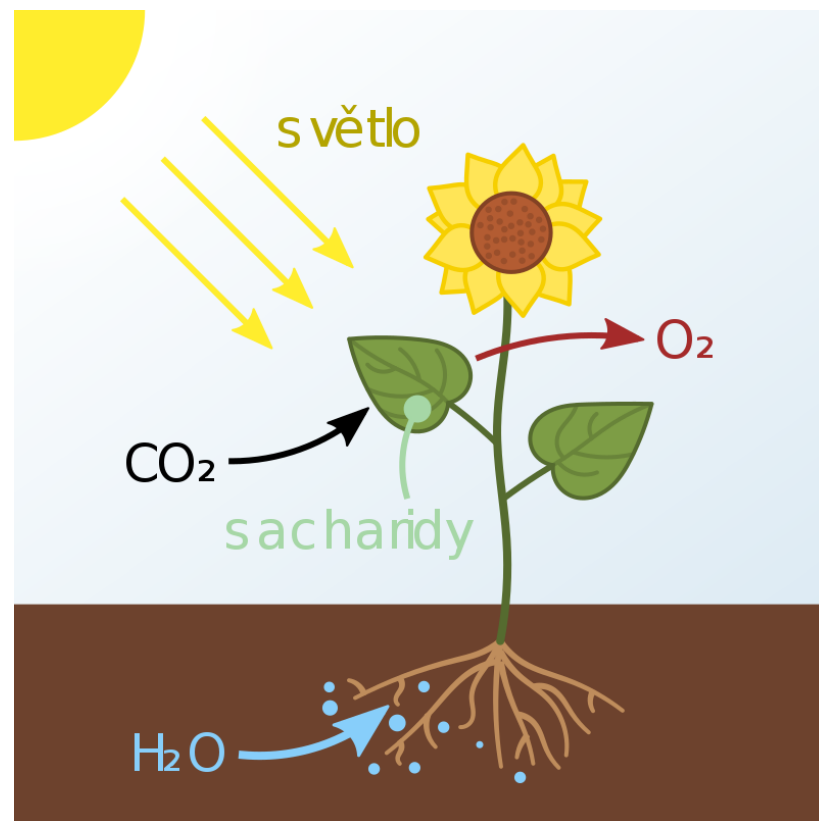


$$\Delta H = 2816 \text{ kJ/mol}$$

O₂ build-up in the Earth's atmosphere

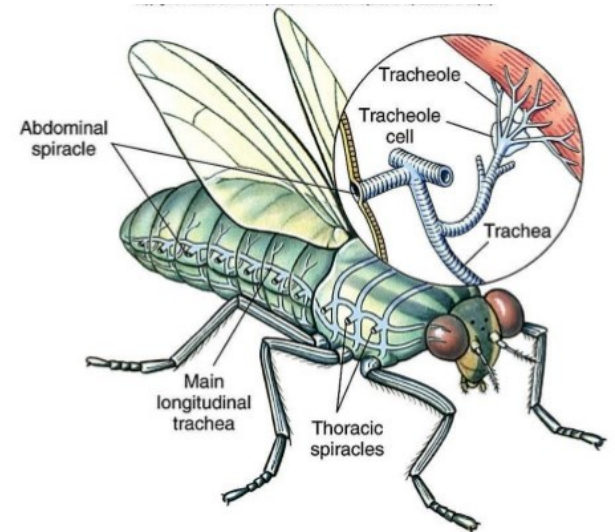
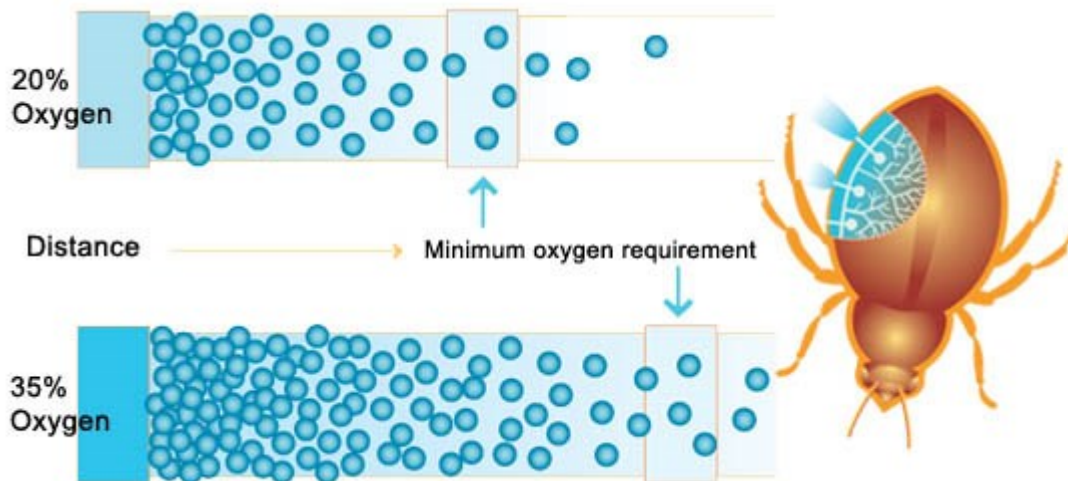


- Red and green lines represent the range of the estimates while time is measured in billions of years ago (Ga).
- Stage 1 (3.85–2.45 Ga): Practically no O₂ in the atmosphere.
- Stage 2 (2.45–1.85 Ga): O₂ produced, but absorbed in oceans & seabed rock.
- Stage 3 (1.85–0.85 Ga): O₂ starts to gas out of 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): O₂ sinks filled, the gas accumulates

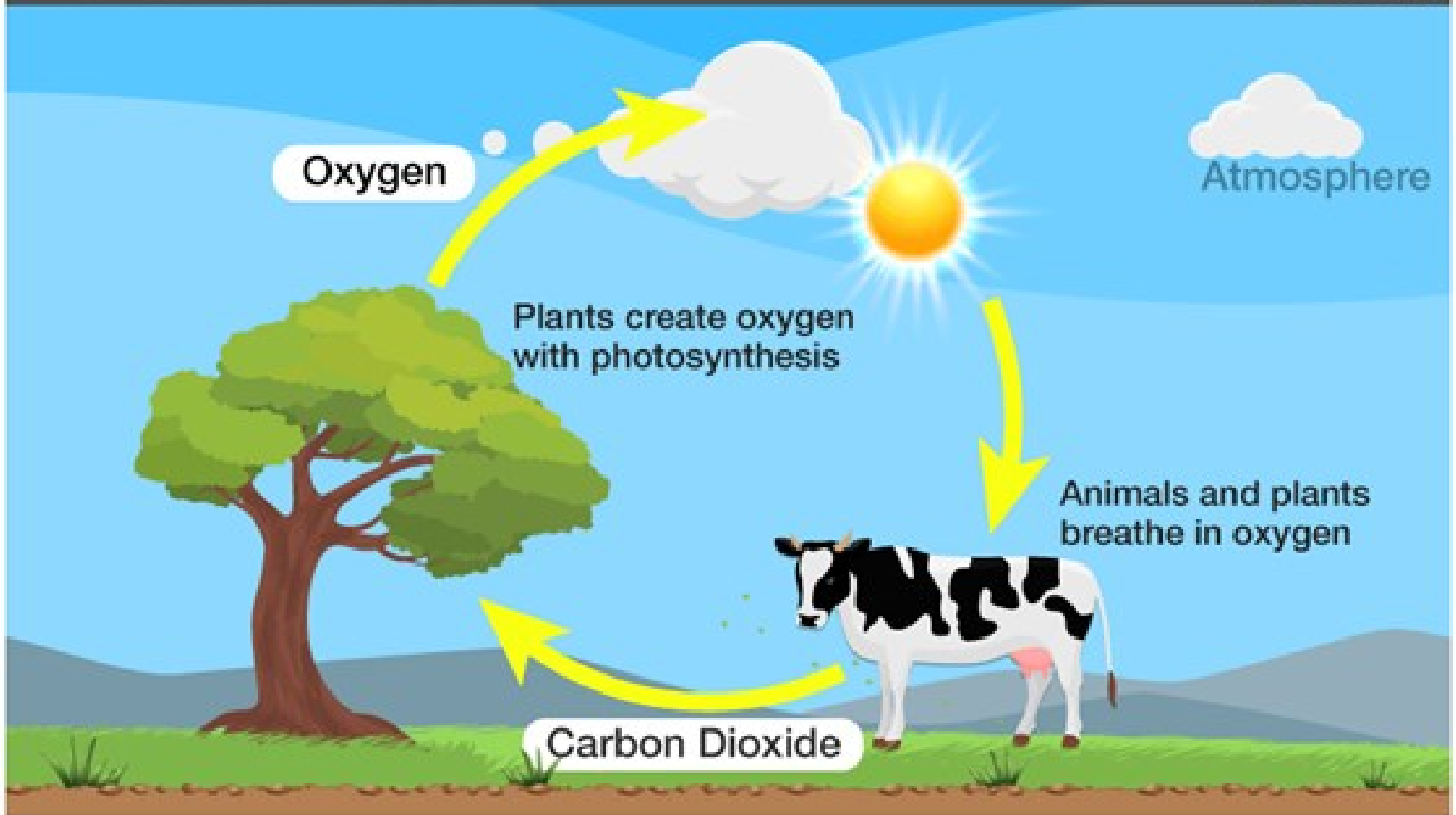


Život v období karbonu

35 % O₂ v atmosféře

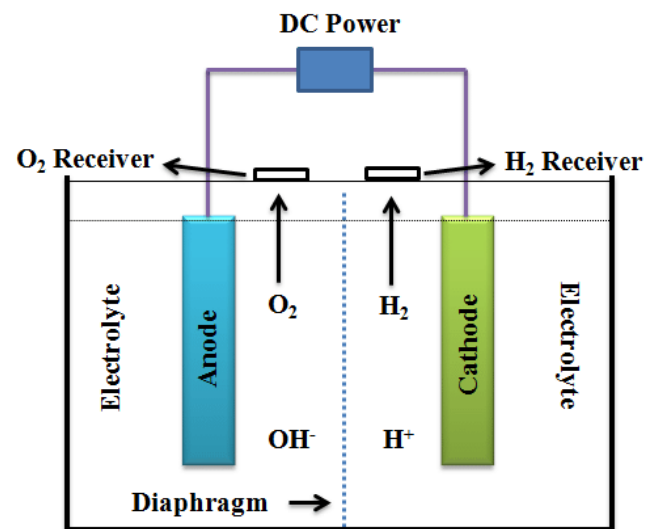
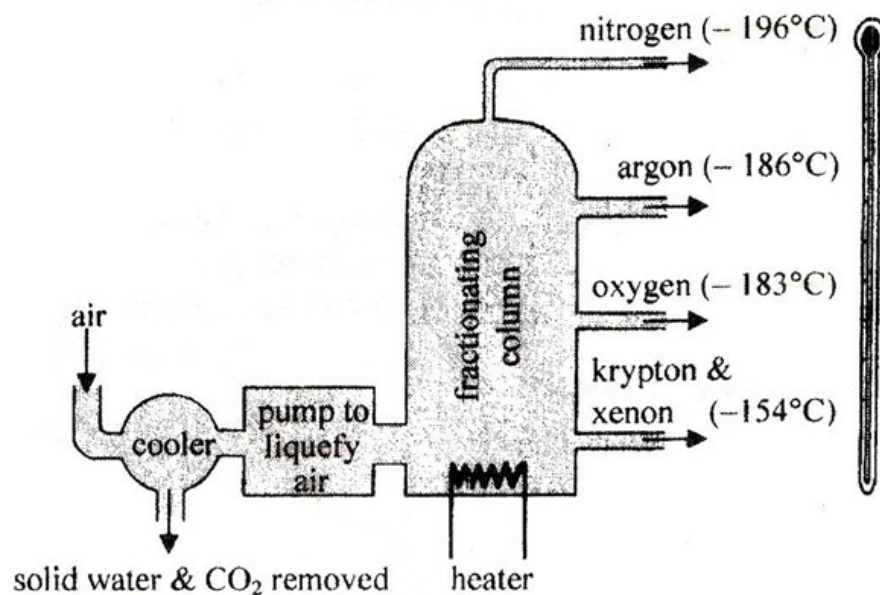


THE OXYGEN CYCLE



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 O₂ 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)
- koroze kovů je způsobená nežádoucí oxidací kovů a dalšími doprovodnými chemickými reakcemi.

Použití kyslíku

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

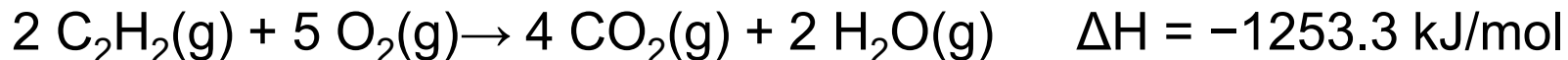
Směsi kyslíku s inertními plyny slouží potápěčům k potlačení dekompresní nemoci. Je součástí i všech ostatních dýchacích plynů, které se používají pro potápění do velkých hloubek.

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

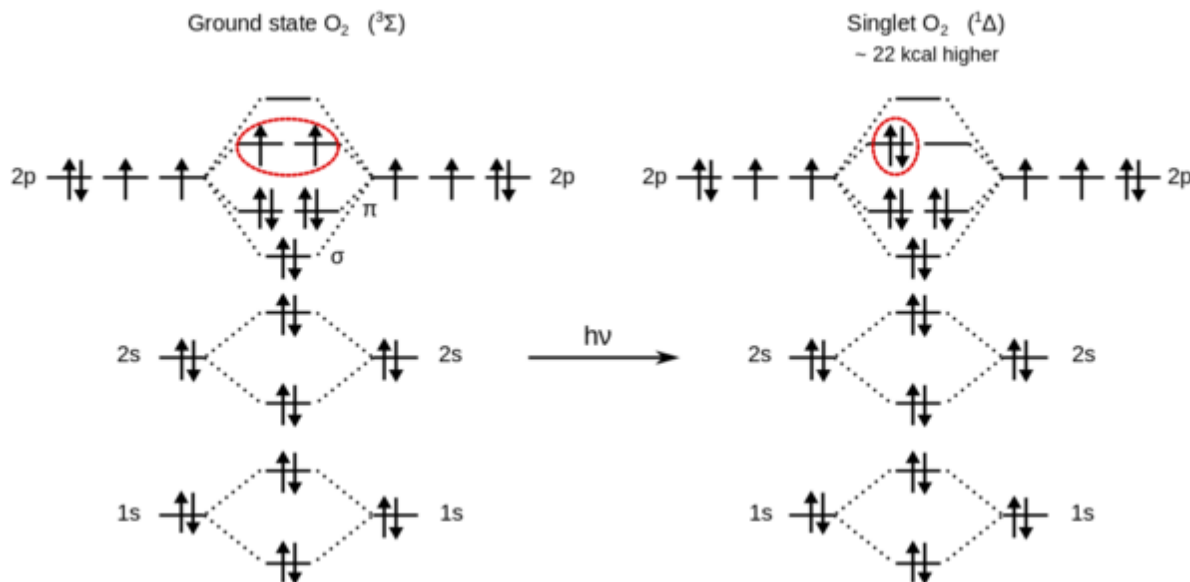
Vzniká při některých fotochemických reakcích, kdy látka absorbující světlo převede tripletový kyslík na reaktivní kyslík singletový.

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

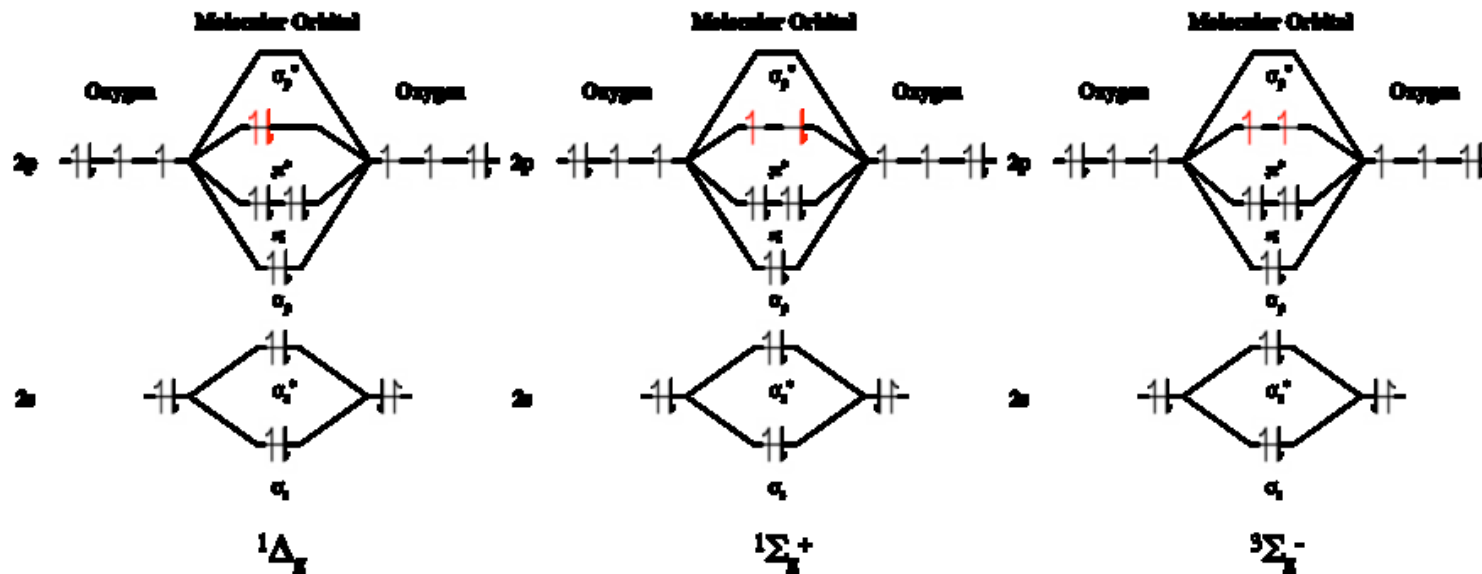
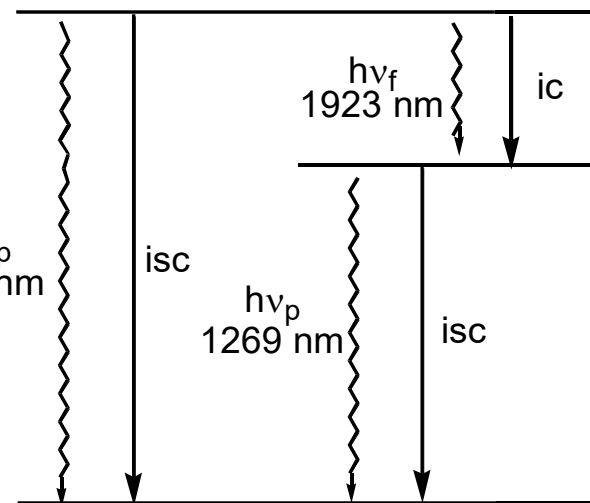
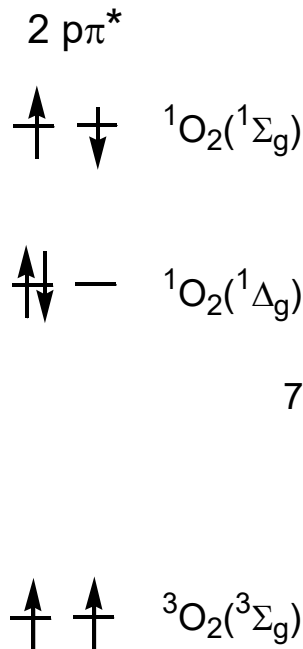
(Multiplicita = 3)

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

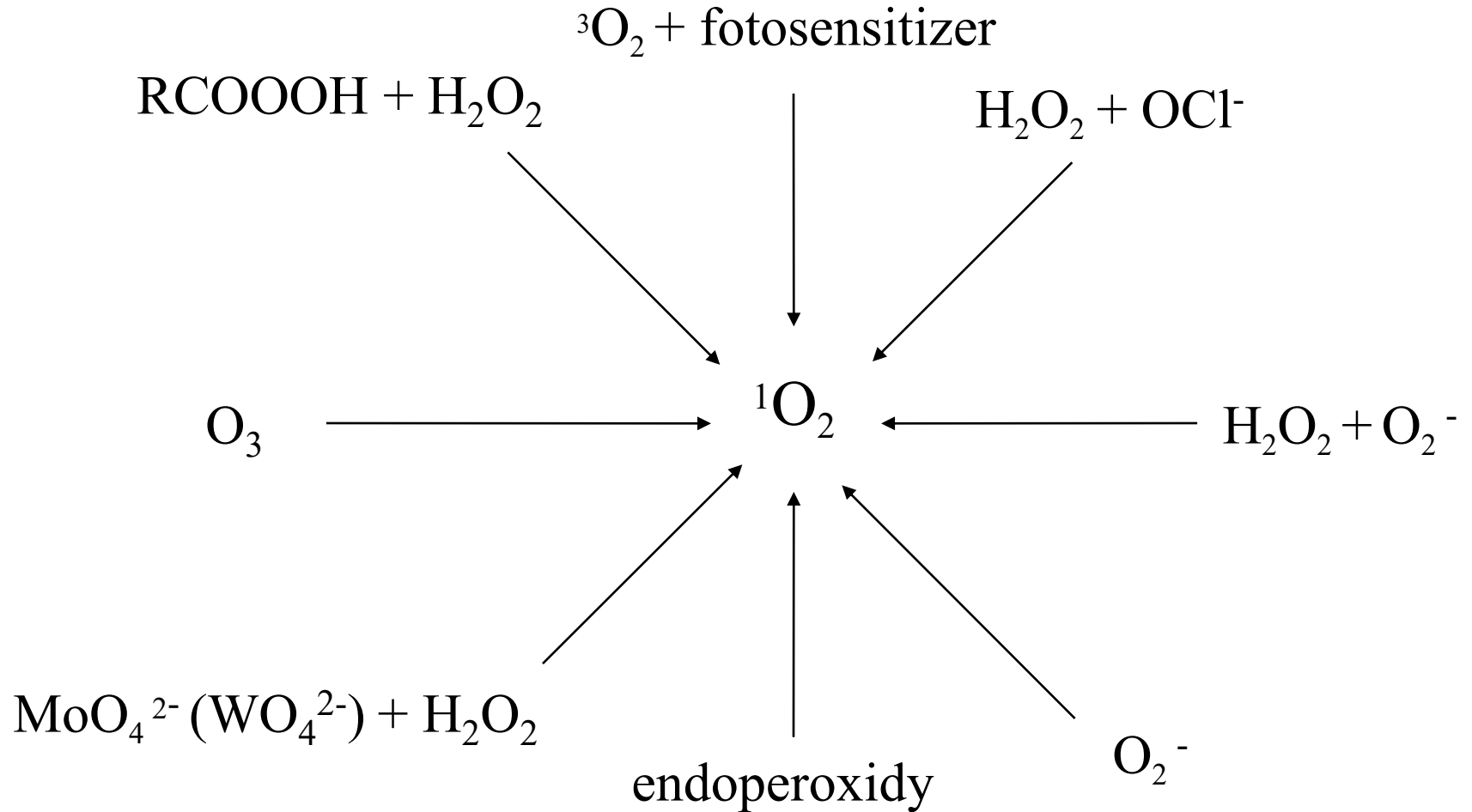
(Multiplicita = 1)



Přechody mezi základními a excitovanými stavy O₂



(Foto)generace singletového kyslíku

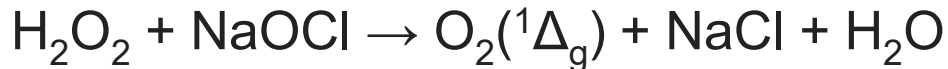


Singletový kyslík může být připraven též chemickými metodami:

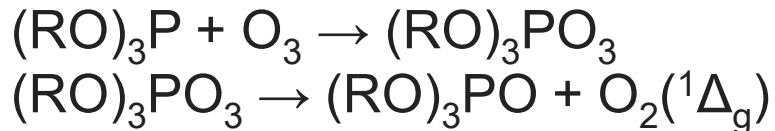
1) rozklad triethylsilyl hydrotrioxidu generovaného *in situ* z triethylsilanu a ozonu



2) Reakcí peroxidu vodíku s chloranem sodným ve vodě:



3) Rozkladem P^{III} ozonidu generovaného *in situ*:



Metodu lze použít i v nevodném prostředí.

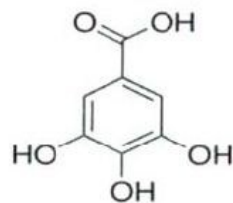
Životnost singletového kyslíku závisí na médiu:

- v organických rozpouštědlech mikrosekundy,
- v rozpouštědlech bez C-H vazeb sekundy.

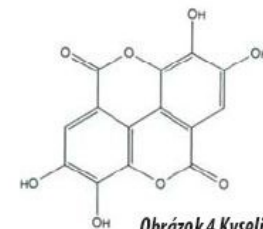
Singletový kyslík může být produkován molekulách chlorofylu během fotosyntézy. β -Karoteny působí jako „zhášače“ singletového kyslíku, neboť ho převádějí na stabilnější tripletovou formu.

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.

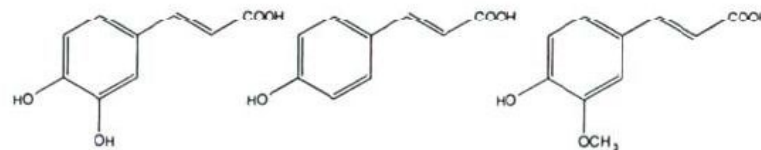
Singletový kyslík se využívá v tzv. fotodynamické terapii.



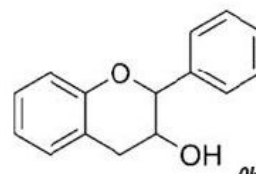
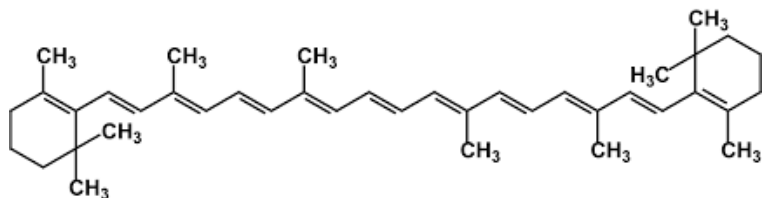
Obrázok 3 Kyselina galová



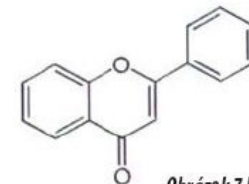
Obrázok 4 Kyselina elagová



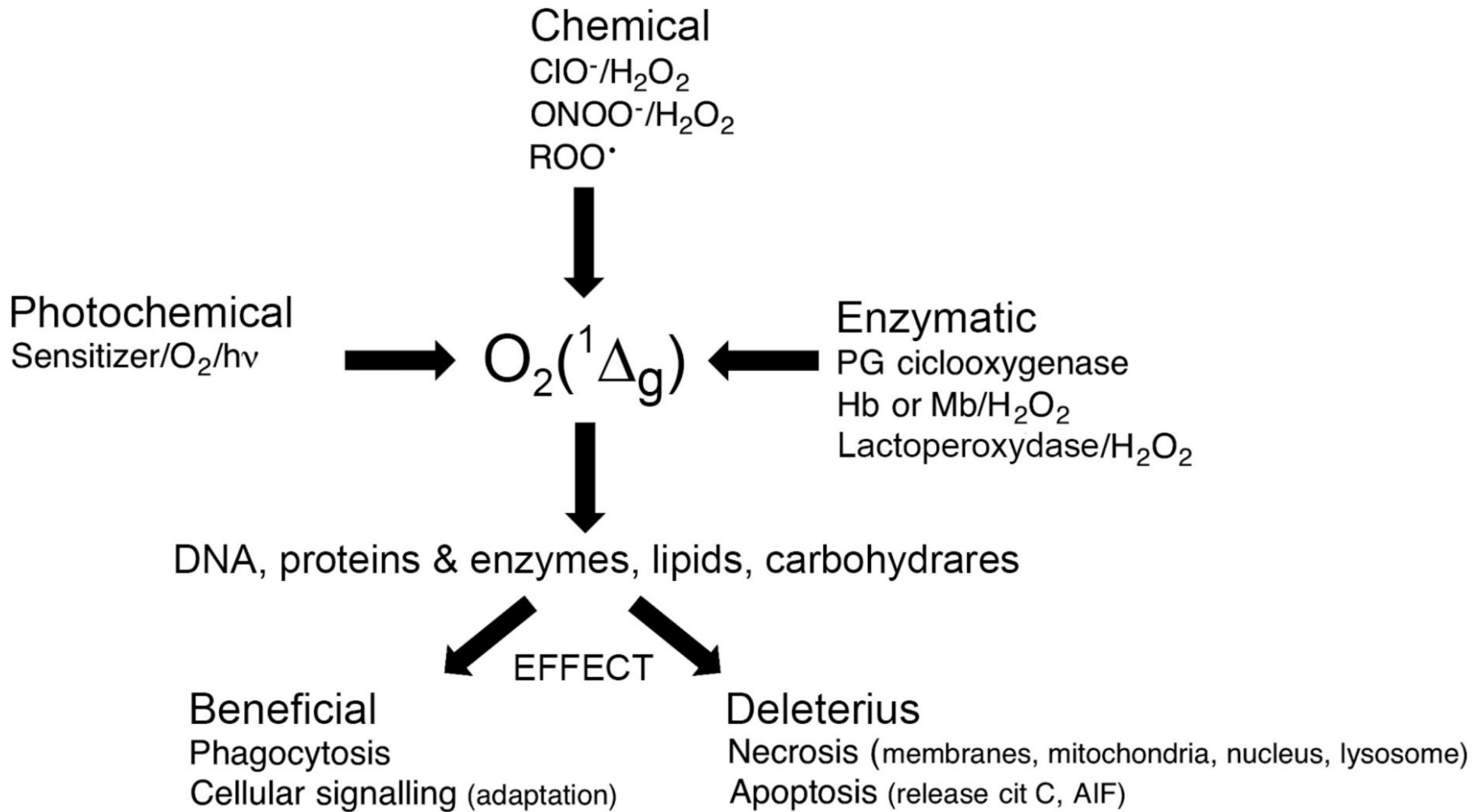
Obrázok 5 Kyseliny kávová, kumárová a ferulová



Obrázok 6 Flavan-3-ol



Obrázok 7 Flavón

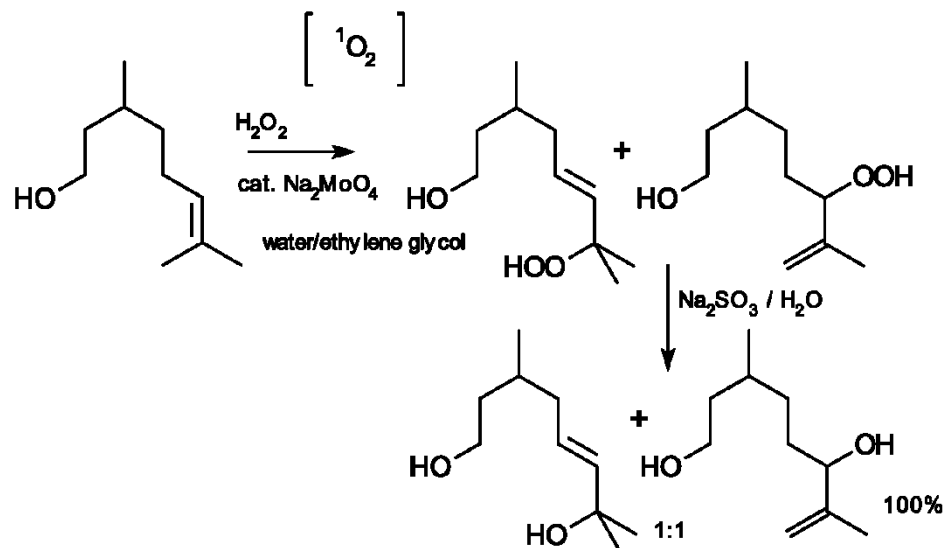


Singletový kyslík umožňuje některé chemické reakce, které neběží s tripletovým O₂:

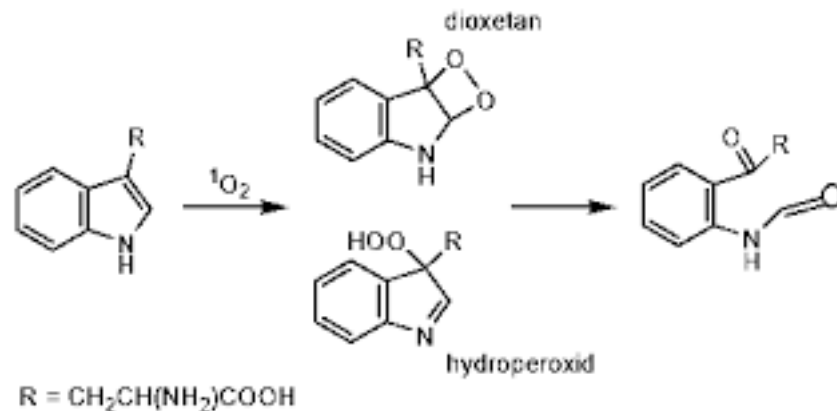
1) Diels–Alderova [4+2]- a [2+2]-cykloadiční reakce .

2) Oxidace thioetherů na sulfoxidy

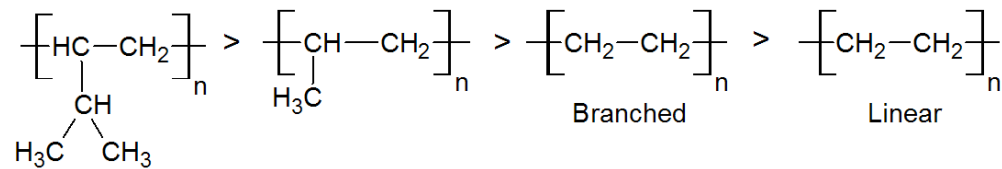
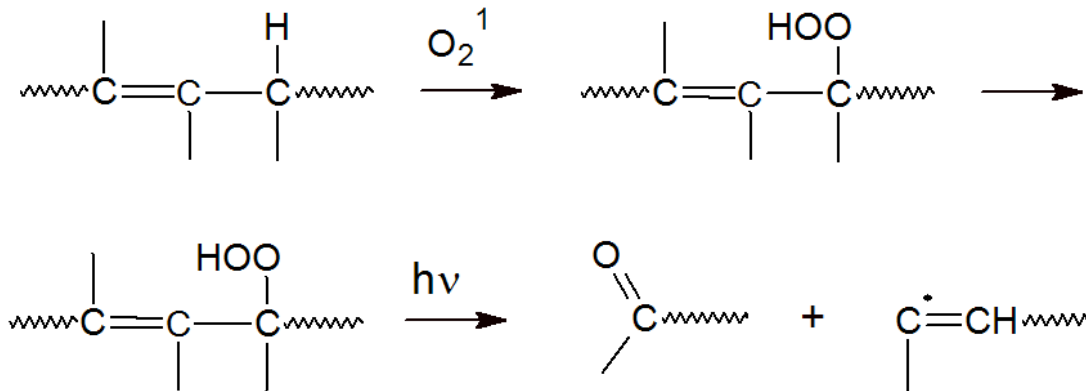
3) Reakce s alkenovými a allylovými skupinami za vzniku allyl hydroperoxidů R–O–OH (R = alkyl), který může být následně redukován na odpovídající allyl alkohol.



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



Singletový kyslík se také podílí na fotodegradaci polymerů

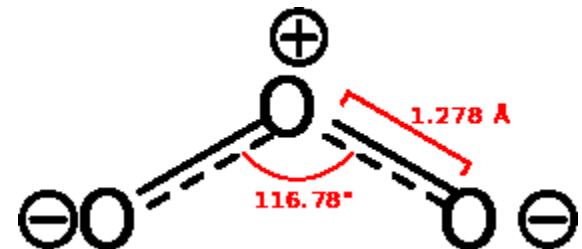
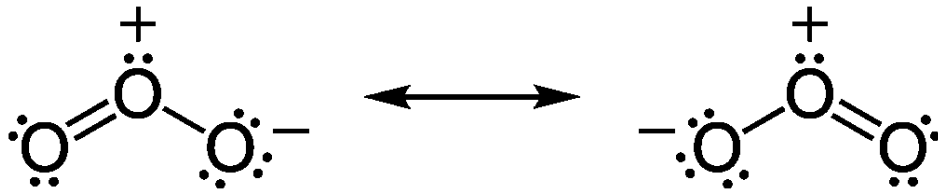


Stopy singletového kyslíku se vyskytují v horních vrstvách atmosféry a také ve fotochemickém smogu.

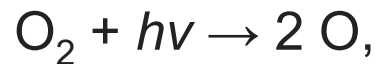
Ozon (trikyslík O₃)

= 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.

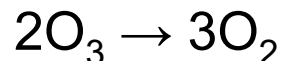
Lomená molekula - úhel 116°, má značný dipólový moment. Přítomnost dipólového momentu přispívá k zesílení van der Waalsových mezimolekulových přitažlivých sil a spolu s vyšší hmotností molekuly ke snížení těkavosti ozonu ve srovnání s kyslíkem. Rozpustnost ozonu ve vodě je cca 10× větší než O₂.



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 KMnO_4 kys.sírovou:



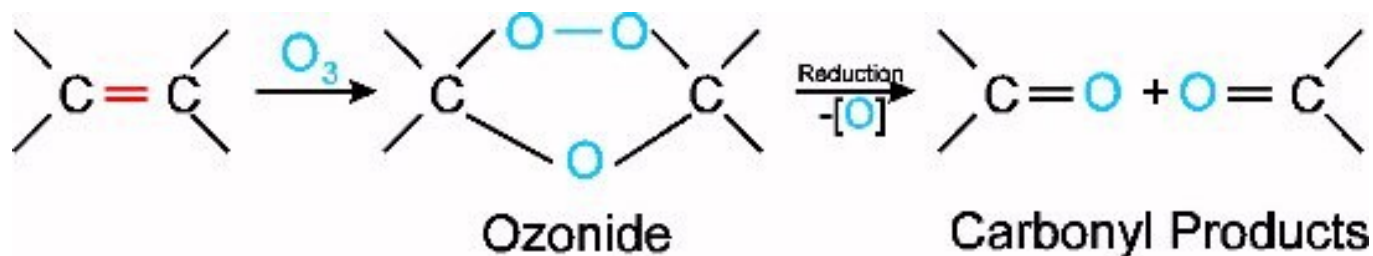
⇒ směs O_2 a O_3

2) působením el. výboje na 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).

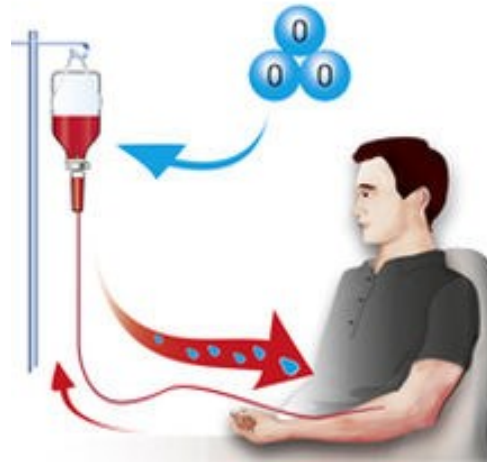
Ozon jako silné oxidační činidlo může reagovat s celou škálou biologicky významných látek a způsobuje vznik peroxidů polynenasycených mastných kyselin a aminokyselin enzymů a koenzymů atd. Proto působí negativně na buněčné membrány.

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



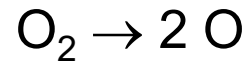
Kromě toho je ozon (spolu s dalšími reaktivními speciemi kyslíku) v těle teplokrevných živočichů produkován v bílých krvinkách a uvolňován do krve a tkání, čímž pomáhá při likvidaci choroboplodných zárodků.

Poněkud diskutabilní jsou účinky „ozonové terapie“.

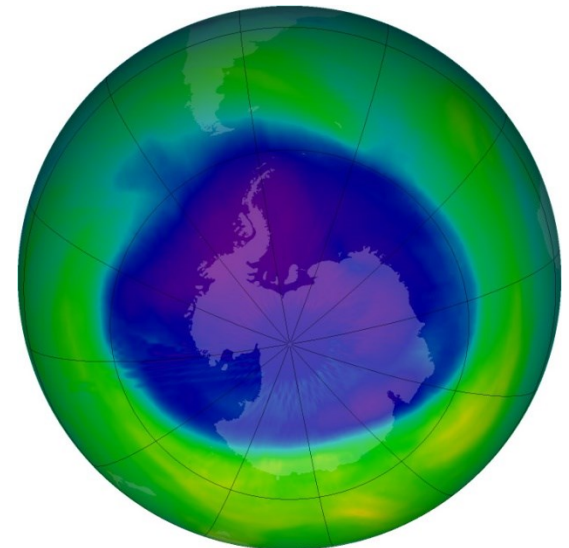
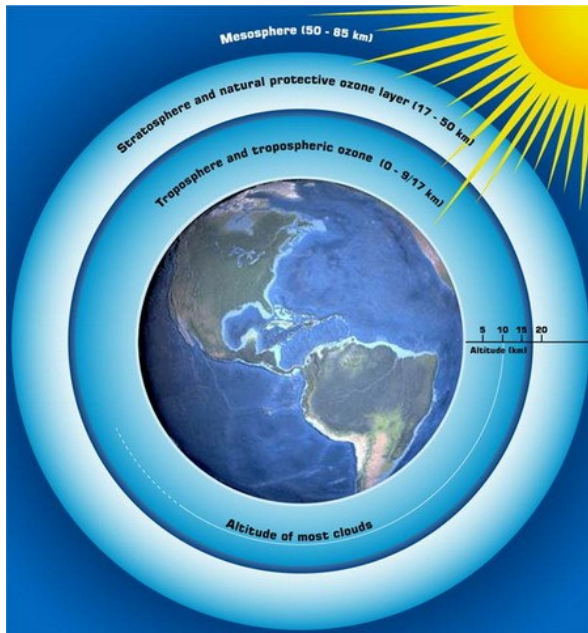
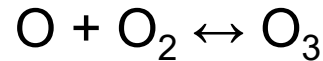


Ozonová vrstva atmosféry Země

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 fotoionizované disociace dikyslíku:

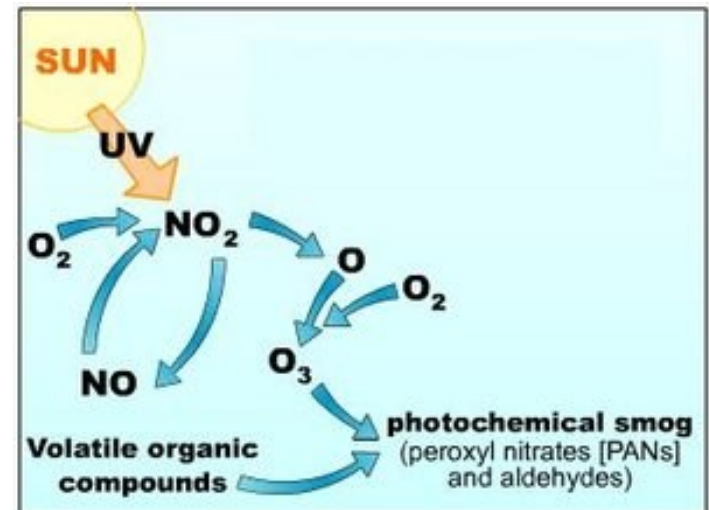
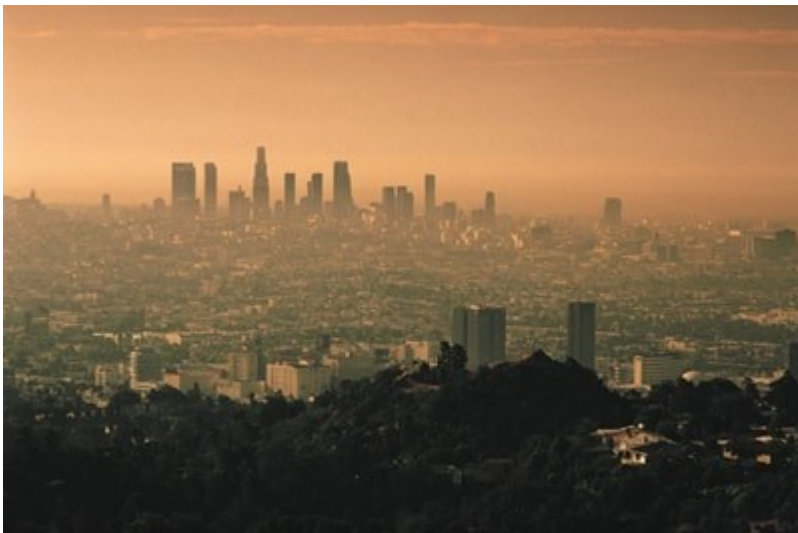


vznikající atomární kyslík následnou reakcí s dikyslíkem tvoří ozon:



Troposférický ozon

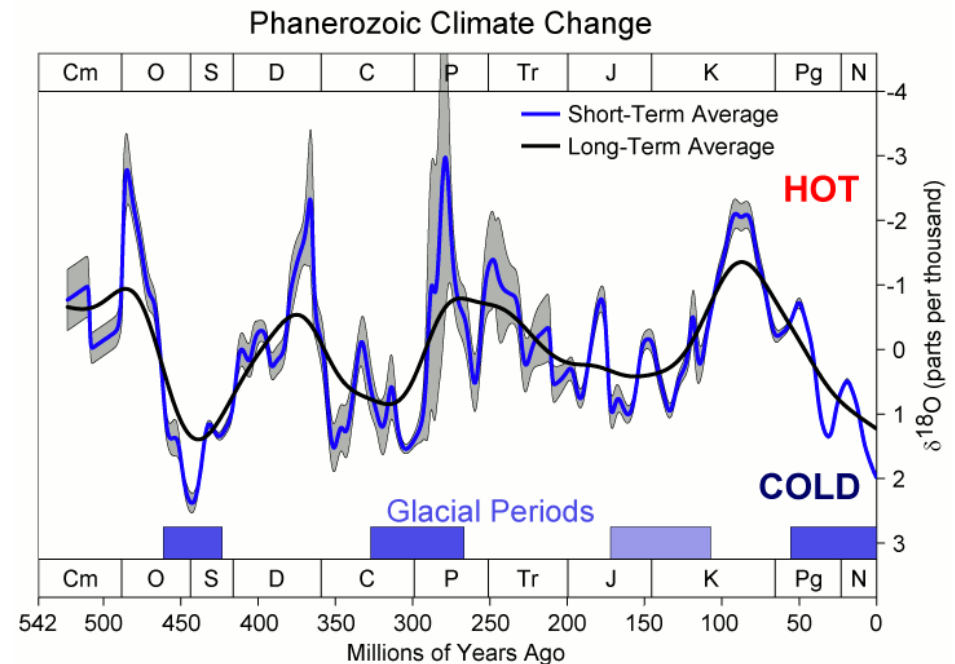
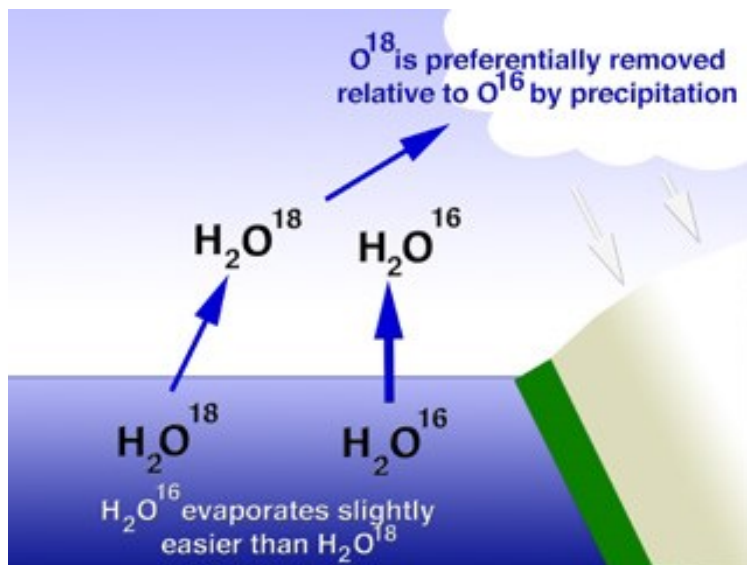
je minoritní složkou nízké atmosféry, zejména fotochemického smogu. Vzniká složitými chemickými reakcemi oxidů dusíku s těkavými organickými sloučeninami za horkých letních dnů a bezvětří, a to především v městských a průmyslových oblastech. Zvýšený vznik přízemního ozonu pozorujeme především za slunečných 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}O se odpařují o něco rychleji než molekuly vody obsahující ^{18}O , a tento jev je výraznější při nižších teplotách. Během období nízkých teplot má odpařená voda tendenci obsahovat vyšší podíl ^{16}O a neodpařená voda zas vyšší podíl ^{18}O . Vodní organismy pak zabudovávají více ^{18}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.



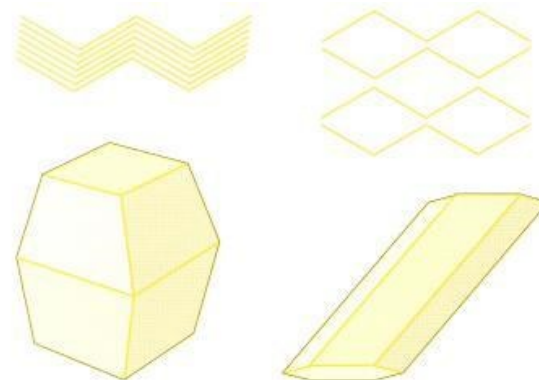
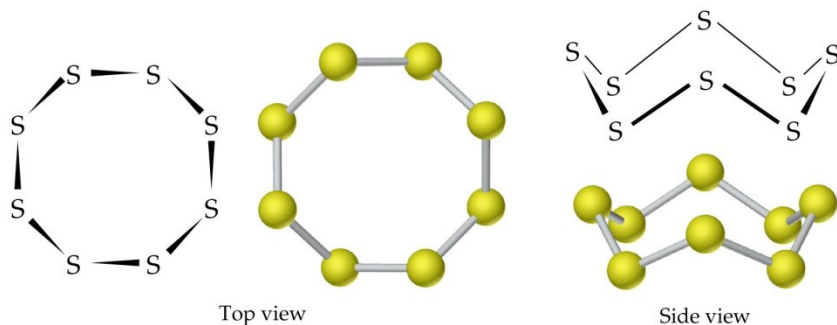
Síra

nekovový chemický prvek žluté barvy (b.t.=119⁰C, b.v.= 445⁰C):

Pevná síra se vyskytuje v několika alotropických modifikacích:

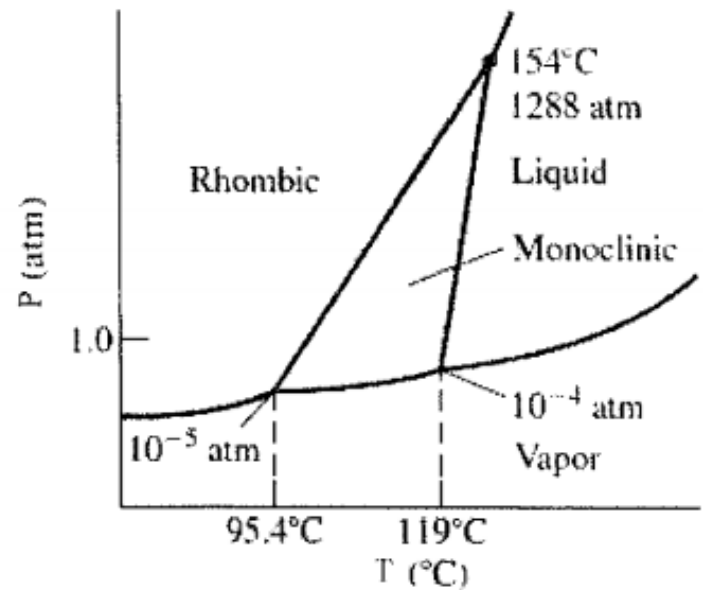
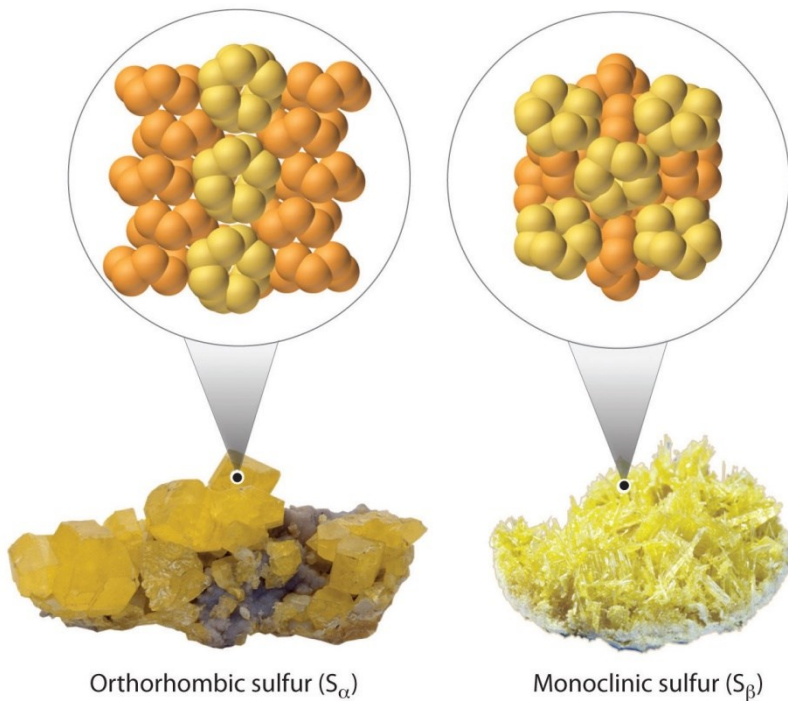
- *Kosočtverečná* (α) je stálá modifikace, na kterou postupně přecházejí ostatní modifikace, žlutá látka nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná v sirouhlíku, v etanolu nebo etheru. Je dobrý elektrický a tepelný izolant, molekula je monocyklická, oktaatomická (S_8).
- Při teplotě 95,3 °C přechází na modifikaci *jednoklonnou* (β), 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 β -modifikace a pomalu přechází na formu α .

Obě modifikace z cyklických molekul S_8 (cyklo-oktasíra)



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

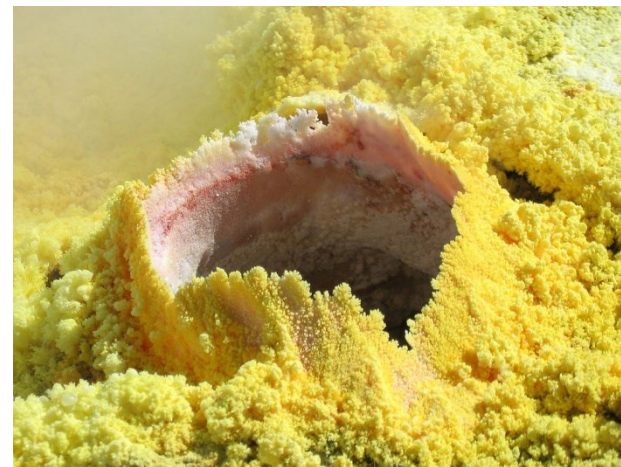
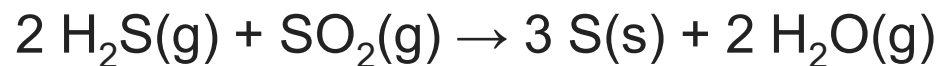
Figure 16.4 The packing of S_8 molecules



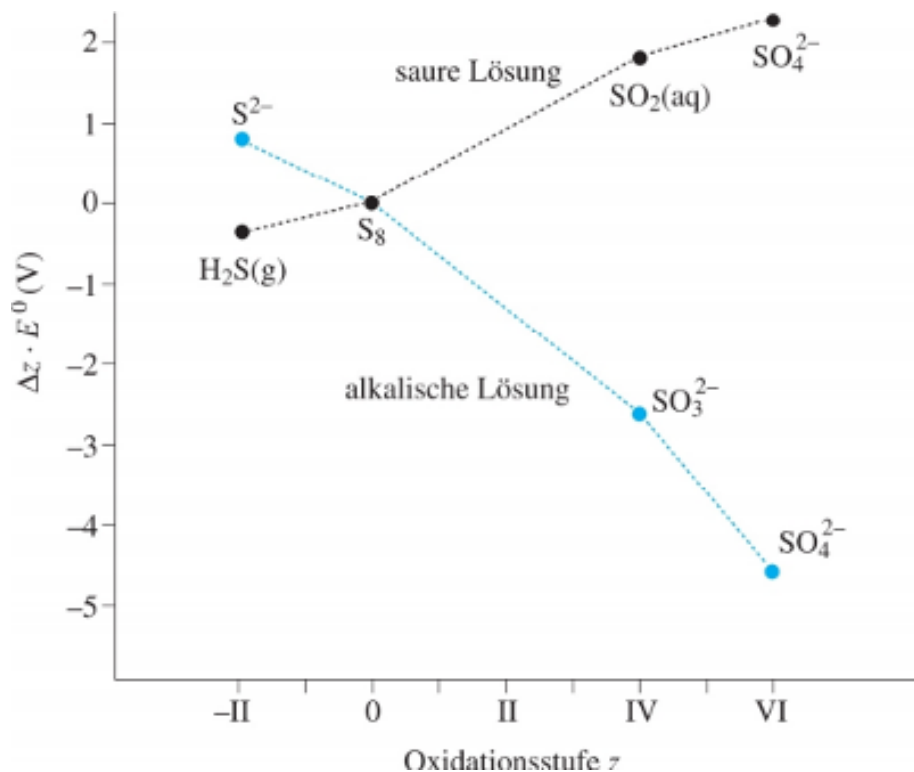
Síra taje při teplotě 114°C za vzniku žluté průhledné kapaliny, kapalně síry. Při zvýšení teploty nad 160°C kapalina hnědne, stává se viskóznější a při teplotě $444,5^{\circ}\text{C}$ vře a uvolňuje oranžové páry, které jsou tvořeny z osmi- a šestiatomových molekul, které se s rostoucí teplotou rozpadají na čtyř- a dvouatomové a při teplotě 860°C existují v parách z větší části dvouatomové molekuly, samostatné atomy se vyskytují až při teplotě $2\,000^{\circ}\text{C}$. Rychlým ochlazením par síry vzniká amorfni *sírný květ*.

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

Elementární síra je především vulkanického původu:



sirný květ



Výroba síry

A) z přírodní síry

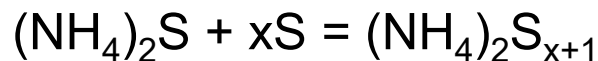
- z vytěžené horniny se nejčastěji vytavuje přehřátou vodní parou (Frashův způsob) ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $p = 0.4 \text{ MPa}$) a vytavená síra se v podobě sírné vodní emulze nechá vychladnout \rightarrow vyloučí se

B) ze sloučenin síry

1) z H_2S (v karbonizačních, rafinerských plynech apod.) - H_2S se z plynů odstraňuje a zpracovává oxidací na síru, k směsi plynů se většinou přidává vzduch:



Síru pak lze extrahovat toluenem, 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.

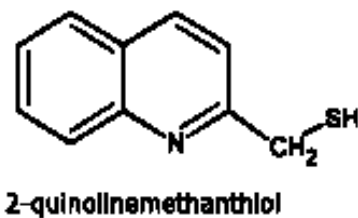
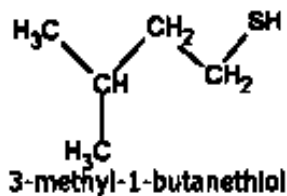
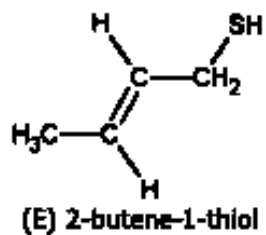
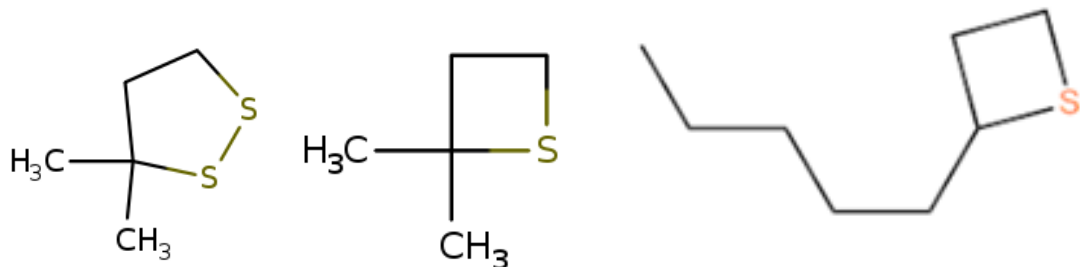
2) z pyritu tepelným rozkladem při redukčním tavení s koksem ve vysoké peci

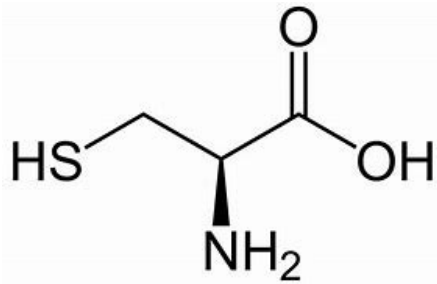


Síra:

k výrobě H_2SO_4 , 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.

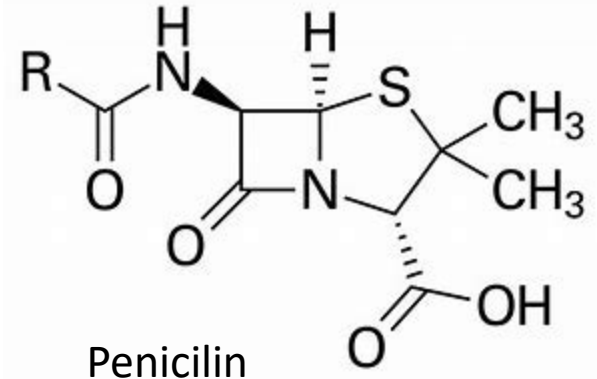




cystein



methionin

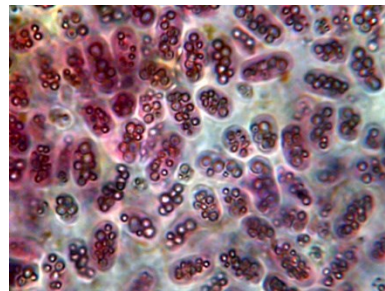


Sírné bakterie

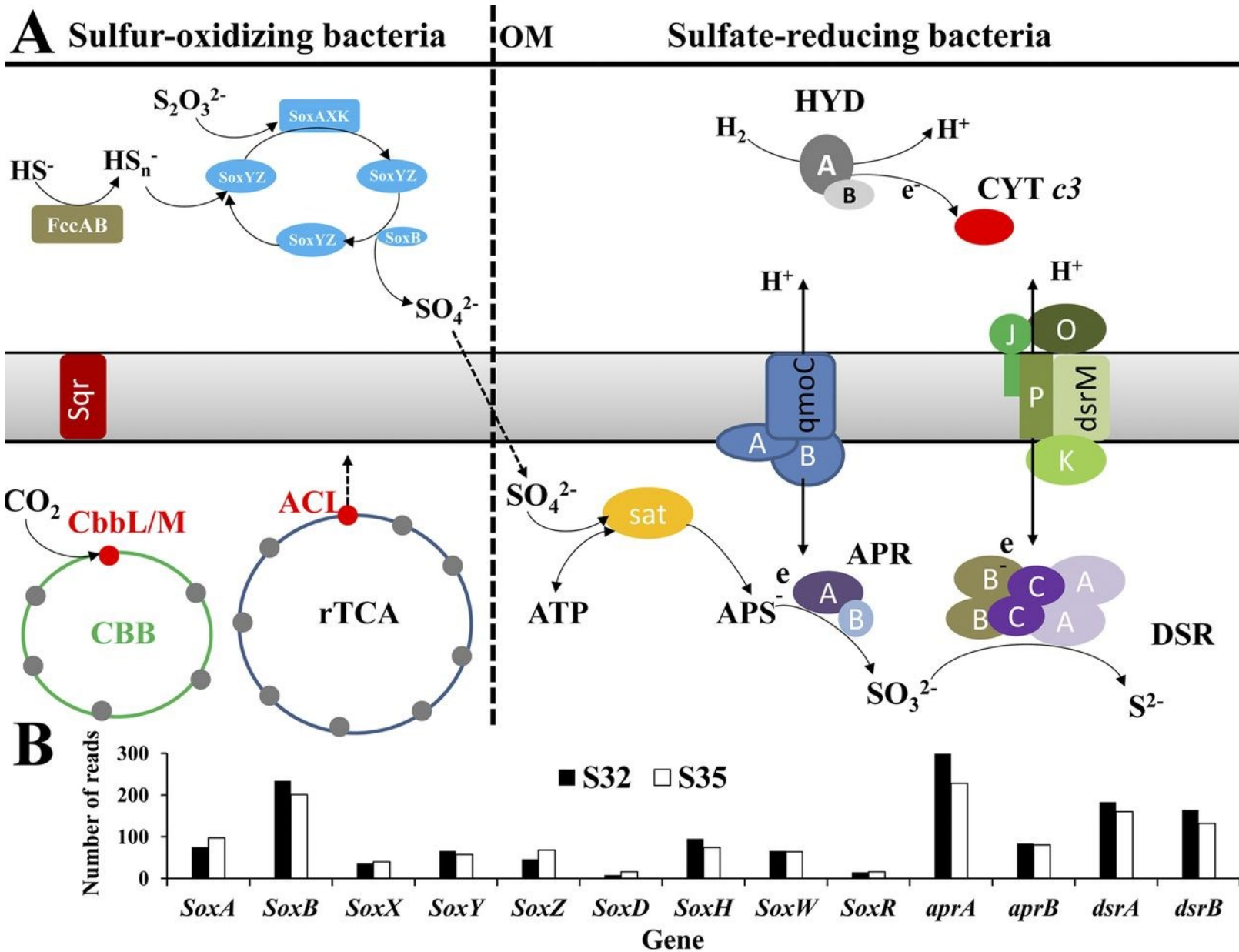
jsou heterogenní skupinou bakterií, v jejichž energetickém metabolismu hraje důležitou roli síra či její anorganické sloučeniny.

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).

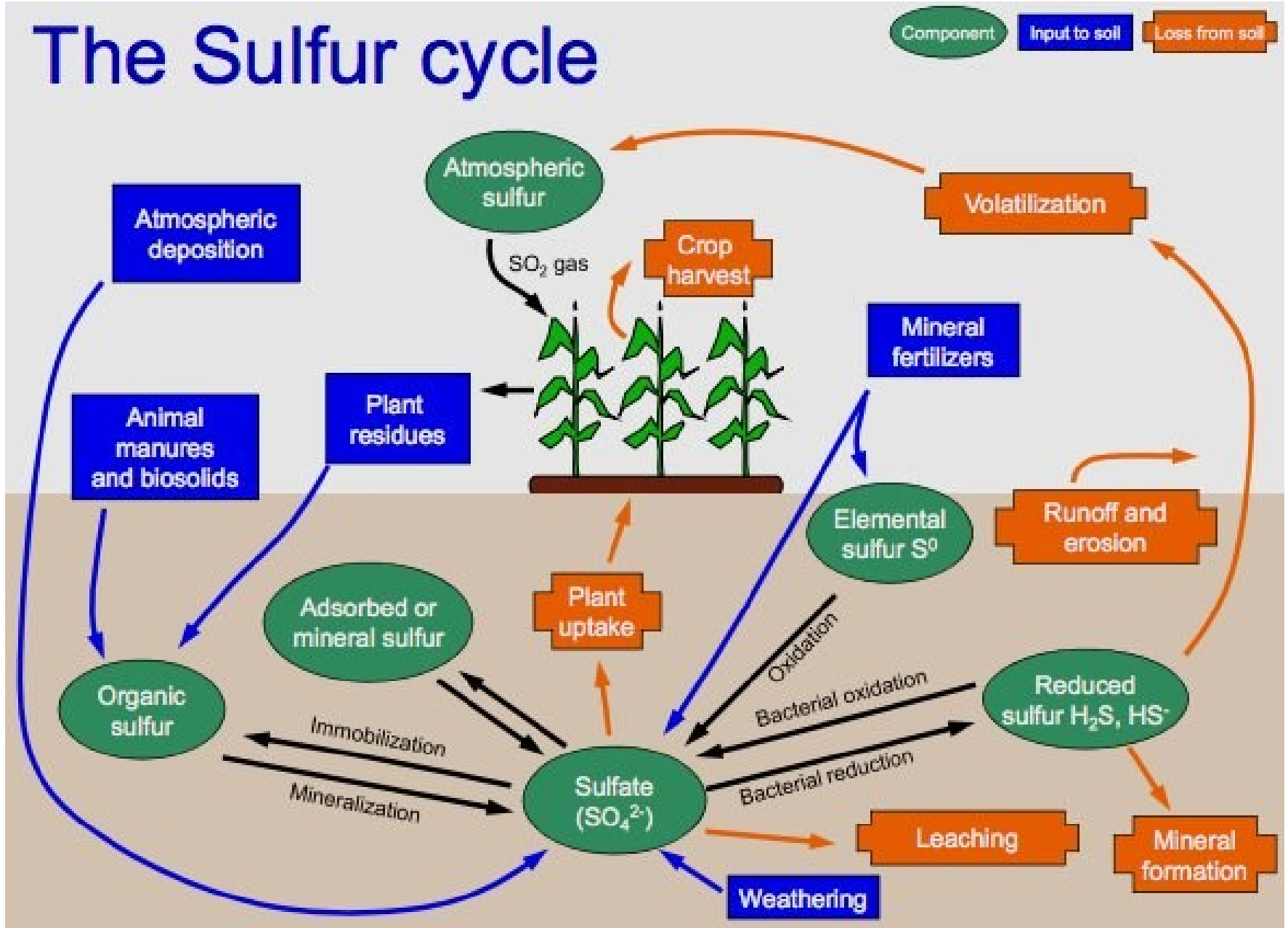
Síru redukující bakterie jsou druhy, které používají sírné sloučeniny (např. sírany) jako elektronové akceptory – podobně jako například živočichové dýchají kyslík.



Purpurová sírná bakterie



The Sulfur cycle



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 CS_2 , vede el. proud, stálá modifikace

c) červený (jednoklonný), nestálá modifikace (cyklooktaatomové molekuly 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 Se^{2-} , Se^{2+} , Se^{4+} a Se^{6+} .

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

.

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

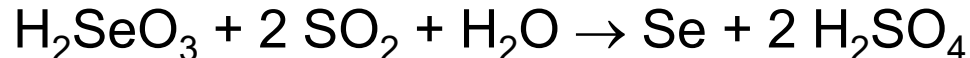
Selen je obsažen v mořské vodě.

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

Výroba

- kaly z mokrých elektrostatických filtrů z výroby H_2SO_4 (obsahují nízkou koncentraci Se)
- kaly po elektrolytické rafinaci mědi.
- polétavý prach z pražení sulfidů.

Selen se zoxiduje na Na_2SeO_3 tavením s Na_2CO_3 , po okyselení se vyredukuje elementární Se pomocí 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 SeS_2 a 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.

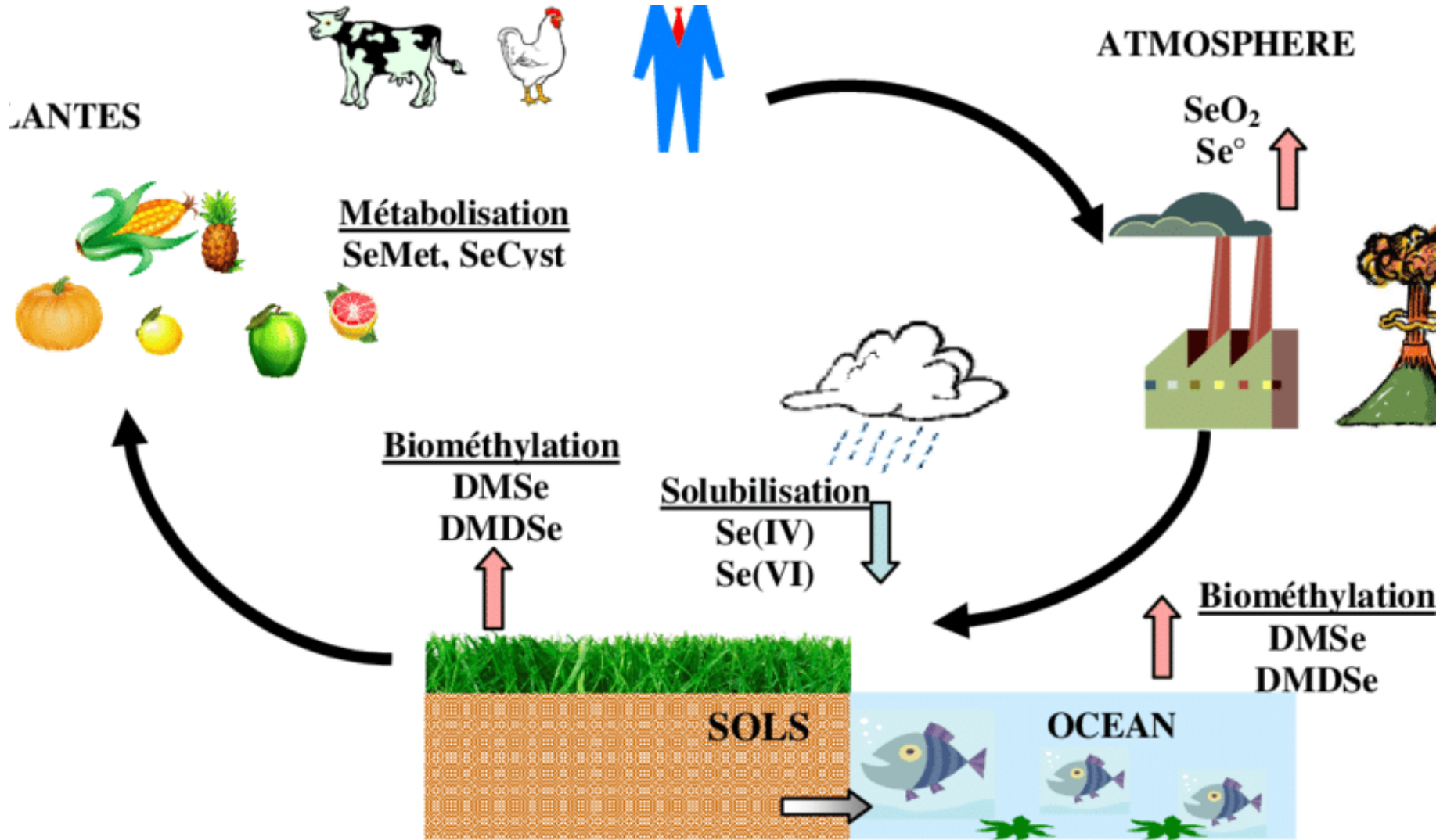
Bylo zjištěno, že pravidelný snížený **příjem selenu v potravě** nepříznivě ovlivňuje především kardiovaskulární systém a zvyšuje riziko infarktu myokardu a cévních onemocnění.

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.

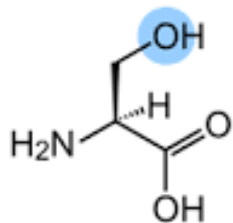
Využitelnost selenu ve formě **selenomethioninu** z rostlinných potravin a **selenocysteinu** ze živočišných potravin je téměř 100%, využitelnost anorganicky vázaného selenu je pouze okolo 15%.

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

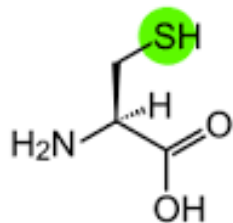
Biogéochimique cycle du sélénium



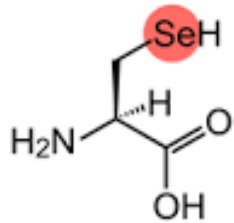
Selenocystein je neesenciální proteinogenní aminokyselina podobná cysteinu, ale na rozdíl od něj má místo atomu síry atom selenu. Je to hlavní zdroj organického selenu.



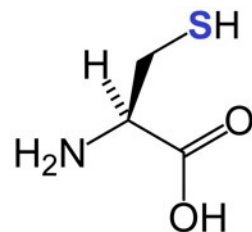
Serine (Ser)



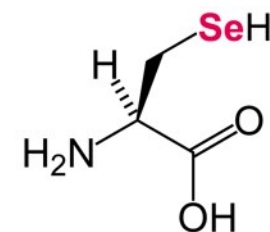
Cysteine (Cys)



Selenocysteine (Sec)

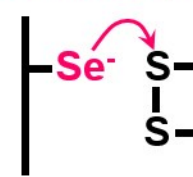
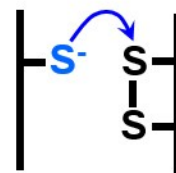


Cysteine
TGT, TGC-codons
pKa = 8.3

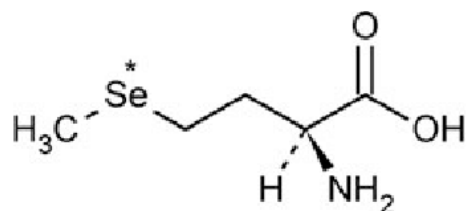


Selenocysteine
TGA-codon
pKa = 5.2

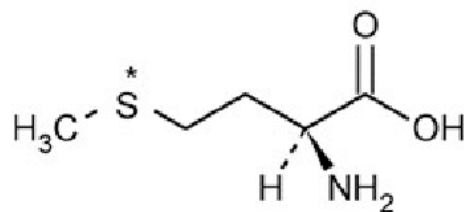
More efficient nucleophilic attack



Selenomethionin



L-(+)-Selenomethionine



Methionine

Selenocystein se vyskytuje např. v selenoproteinech formiátdehydrogenázách.

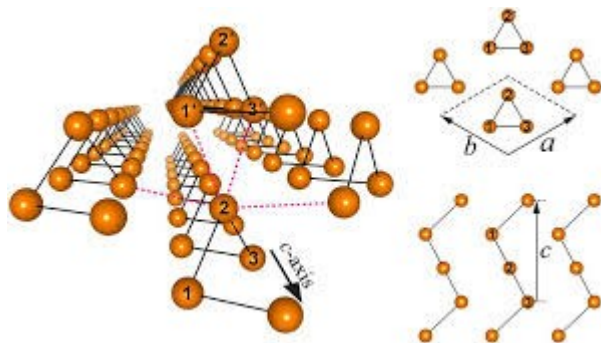
Tellur

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 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 TeO_2 .

Ve sloučeninách se tellur vyskytuje v mocenstvích Te^{2-} , Te^{2+} , Te^{4+} a 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* AuTe_2 , tellurid stříbra *hessit* Ag_2Te nebo tellurid olova *altait* PbTe .

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

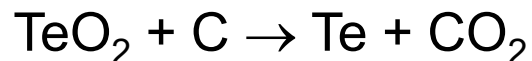
Působením bakterií může Te podléhat **biomethylaci**.

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 Na_2TeO_3 okyselením vyloučí TeO_2

Kovový tellur se získá redukcí 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.

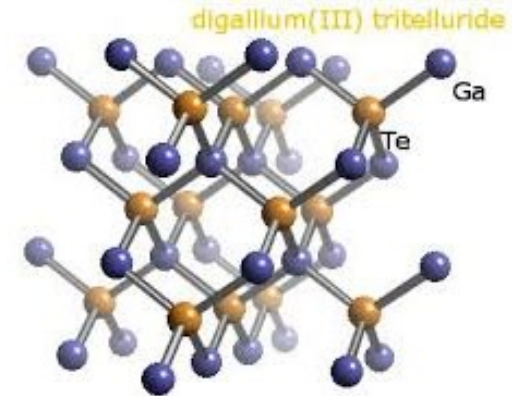
Tellurid gallia nalézá využití v **polovodičovém průmyslu**.

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**.

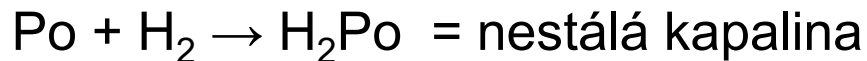


Polonium

= 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}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}Po a dále ^{208}Po s poločasem rozpadu 2,9 let a ^{209}Po s poločasem 125 roků.

Je to stříbřitě bílý kov. Jsou známy dvě alotropické krystalické modifikace, kubické α -Po přechází v rozmezí teplot 18-54°C na trigonální β -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 HgPo a polonid olovnatý PbPo . S řadou dalších kovů tvoří polonidy až při teplotě nad 1000 °C.

Jsou známy halogenidy polonia (PoX_2 , PoX_4 a PoX_6), komplexy (PoX_5^- a PoX_6^{2-}) a oxidy polonia (PoO_2 a PoO_3).

Zjištěno v jáchymovském smolinci. Uměle se připravuje ozařováním bismutu ^{209}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 Lunochoď 1.

Otrava Alexandra Litviněnka

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