

# C2062 – Anorganická chemie II

## (Kyslík, síra,) selen, tellur, polonium a livermorium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements																																																		
1		2		3		4		5		6		7		8		9																																		
1 H Hydrogen 1.008 (1.008, 1.008)	2 He Helium 4.003 (4.003, 4.003)	3 Li Lithium 6.941 (6.941, 6.941)	4 Be Boron 9.012 (9.012, 9.012)	5 B Boron 10.811 (10.811, 10.811)	6 C Carbon 12.011 (12.011, 12.011)	7 N Nitrogen 14.012 (14.012, 14.012)	8 O Oxygen 15.999 (15.999, 15.999)	9 F Fluorine 18.998 (18.998, 18.998)	10 Ne Neon 20.183 (20.183, 20.183)	11 Na Sodium 22.990 (22.990, 22.990)	12 Mg Magnesium 24.312 (24.312, 24.312)	13 Al Aluminum 26.982 (26.982, 26.982)	14 Si Silicon 28.084 (28.084, 28.084)	15 P Phosphorus 30.974 (30.974, 30.974)	16 S Sulfur 32.066 (32.066, 32.066)	17 Cl Chlorine 35.453 (35.453, 35.453)	18 Ar Argon 36.948 (36.948, 36.948)	19 K Potassium 39.098 (39.098, 39.098)	20 Ca Calcium 40.078 (40.078, 40.078)	21 Sc Scandium 44.966 (44.966, 44.966)	22 Ti Titanium 47.877 (47.877, 47.877)	23 V Vanadium 50.942 (50.942, 50.942)	24 Cr Chromium 51.980 (51.980, 51.980)	25 Mn Manganese 54.938 (54.938, 54.938)	26 Fe Iron 55.845 (55.845, 55.845)	27 Co Cobalt 58.933 (58.933, 58.933)	28 Ni Nickel 58.693 (58.693, 58.693)	29 Cu Copper 63.546 (63.546, 63.546)	30 Zn Zinc 65.382 (65.382, 65.382)	31 Ga Gallium 69.723 (69.723, 69.723)	32 Ge Germanium 72.634 (72.634, 72.634)	33 As Arsenic 74.922 (74.922, 74.922)	34 Se Selenium 78.922 (78.922, 78.922)	35 Br Bromine 80.911 (80.911, 80.911)	36 Kr Krypton 83.798 (83.798, 83.798)															
37 Rb Rubidium 84.911 (84.911, 84.911)	38 Sr Strontium 87.621 (87.621, 87.621)	39 Y Yttrium 88.905 (88.905, 88.905)	40 Zr Zirconium 91.224 (91.224, 91.224)	41 Nb Niobium 92.906 (92.906, 92.906)	42 Mo Molybdenum 95.967 (95.967, 95.967)	43 Tc Technetium 98.070 (98.070, 98.070)	44 Ru Ruthenium 101.072 (101.072, 101.072)	45 Rh Rhodium 102.974 (102.974, 102.974)	46 Pd Palladium 103.903 (103.903, 103.903)	47 Ag Silver 107.871 (107.871, 107.871)	48 Cd Cadmium 112.411 (112.411, 112.411)	49 In Indium 113.462 (113.462, 113.462)	50 Sn Tin 114.818 (114.818, 114.818)	51 Sb Antimony 121.766 (121.766, 121.766)	52 Te Tellurium 127.600 (127.600, 127.600)	53 I Iodine 126.904 (126.904, 126.904)	54 Xe Xenon 131.339 (131.339, 131.339)	55 Cs Cesium 132.911 (132.911, 132.911)	56 Ba Barium 137.331 (137.331, 137.331)	57-71 La-Lanthanoids (138.912-150.919)	72 Hf Hafnium 178.021 (178.021, 178.021)	73 Ta Tantalum 180.921 (180.921, 180.921)	74 W Tungsten 183.844 (183.844, 183.844)	75 Re Rhenium 186.211 (186.211, 186.211)	76 Os Osmium 190.221 (190.221, 190.221)	77 Ir Iridium 191.005 (191.005, 191.005)	78 Pt Platinum 191.085 (191.085, 191.085)	79 Au Gold 196.971 (196.971, 196.971)	80 Hg Mercury 200.591 (200.591, 200.591)	81 Tl Thallium 201.262 (201.262, 201.262)	82 Bi Bismuth 208.988 (208.988, 208.988)	83 Po Polonium 208.989 (208.989, 208.989)	84 At Astatine 210.963 (210.963, 210.963)	85 Rn Radon 222.018 (222.018, 222.018)	86 Fr Francium 223.019 (223.019, 223.019)	87-103 Ra-Lanthanoids (224.020-231.035)	104 Rf Rutherfordium 261.035 (261.035, 261.035)	105 Db Dubnium 262.035 (262.035, 262.035)	106 Sg Seaborgium 263.035 (263.035, 263.035)	107 Bh Bohrium 264.035 (264.035, 264.035)	108 Hs Hassium 265.035 (265.035, 265.035)	109 Mt Meitnerium 268.035 (268.035, 268.035)	110 Ds Darmstadtium 281.035 (281.035, 281.035)	111 Rg Roentgenium 283.035 (283.035, 283.035)	112 Nh Nhastunium 284.035 (284.035, 284.035)	113 Fl Florium 289.035 (289.035, 289.035)	114 Mc Moscovium 289.035 (289.035, 289.035)	115 Lv Livermorium 293.035 (293.035, 293.035)	116 Ts Tennessine 293.035 (293.035, 293.035)	117 Rg Oganesson 294.035 (294.035, 294.035)



For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 28 November 2016.  
Copyright © 2016 (IUPAC), the International Union of Pure and Applied Chemistry.

# Kyslík

- ▶ Značka O, protonové číslo 8.
- ▶ Plyn, nezbytný pro život na Zemi.
- ▶ Vytváří dvouatomové, paramagnetické molekuly  $O_2$ .<sup>1</sup>
- ▶ Paramagnetismus je u kyslíku způsoben přítomností nepárových elektronů v MO.
- ▶ Molekulární kyslík je poměrně reaktivní, silné oxidační činidlo.
- ▶ Tvoří 21 % objemových percent zemské atmosféry a 90 % hmotnosti oceánů.



Kapalný kyslík.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Magnetism of liquid nitrogen vs. liquid oxygen

<sup>2</sup>Zdroj: Staff Sgt. Nika Glover, U.S. Air Force/Commons

# Kyslík

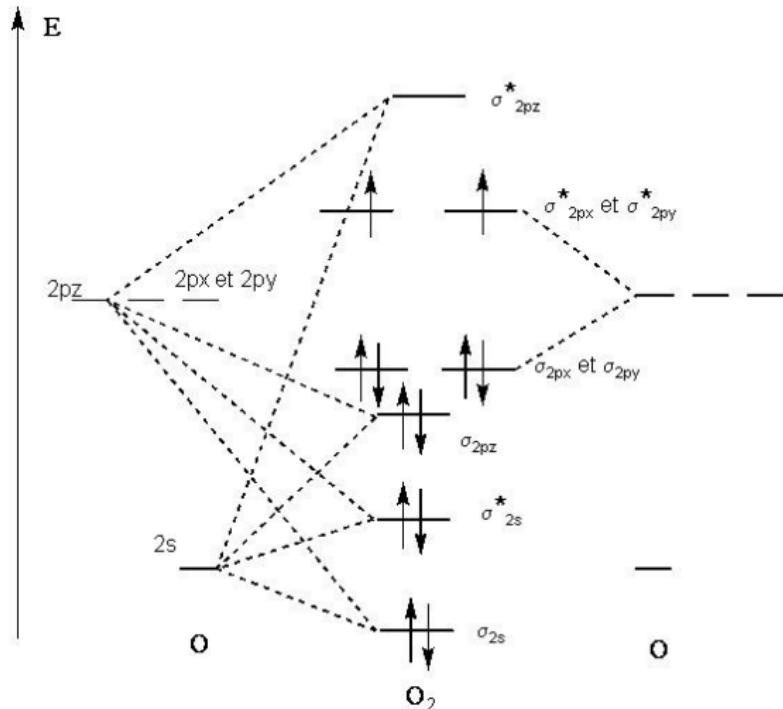


Diagram molekulových orbitalů v molekule  $O_2$ .<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Zdroj: jflm/Commons

# Kyslík

- ▶ Kapalný kyslík (Liquid O<sub>2</sub>Xigen – LOX; –183 °C) se společně s dusíkem vyrábí destilací zkapalněného vzduchu.
- ▶ Vzduch se zkapalňuje stlačením a následnou isentropickou expanzí.
- ▶ Dříve se využívalo Joule-Thompsonova efektu (Carl von Linde), ale tento postup je málo účinný.
- ▶ Kapalná fáze je bohatější na kyslík a plynná fáze pak na dusík. Frakční destilací pak můžeme separovat kromě dusíku i argon.
- ▶ Kapalný kyslík se využívá jako zdroj kyslíku pro nemocnice a další aplikace.
- ▶ Je také součástí raketových paliv.

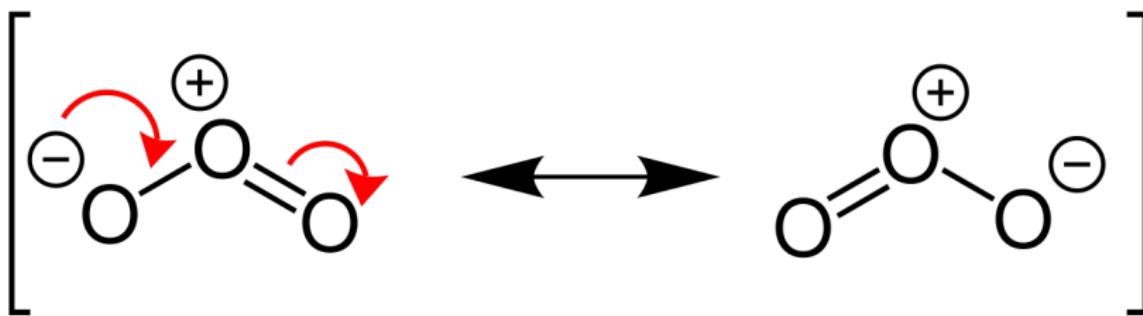


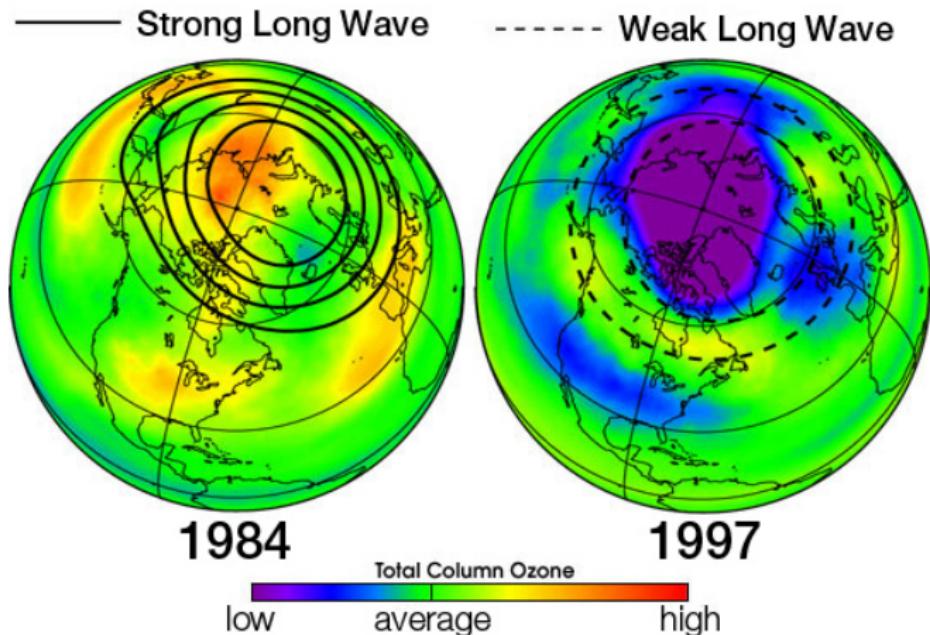
Start rakety Delta IV.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>Zdroj: U.S. Air Force/Joe Davila

# Kyslík

- ▶ Ozon – allotropní modifikace kyslíku,  $O_3$ .
- ▶ Vysoko reaktivní, modrý plyn. Je tvořen lomenými molekulami ( $116,8^\circ$ ).
- ▶ Vyrábí se působením elektrického výboje nebo UV záření na kyslík.
- ▶ V chemii se využívá k oxidaci, zejména k přípravě organických peroxidů.
- ▶ Je to také velmi dobré desinfekční činidlo, má velmi silné baktericidní účinky.
- ▶ Přízemní ozón je pro člověka nebezpečný.
- ▶ Naopak ve stratosféře je ozón nezbytný pro existenci života na Zemi.





Ozonová vrstva v roce 1984 a 1997.<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Zdroj: NASA/Commons

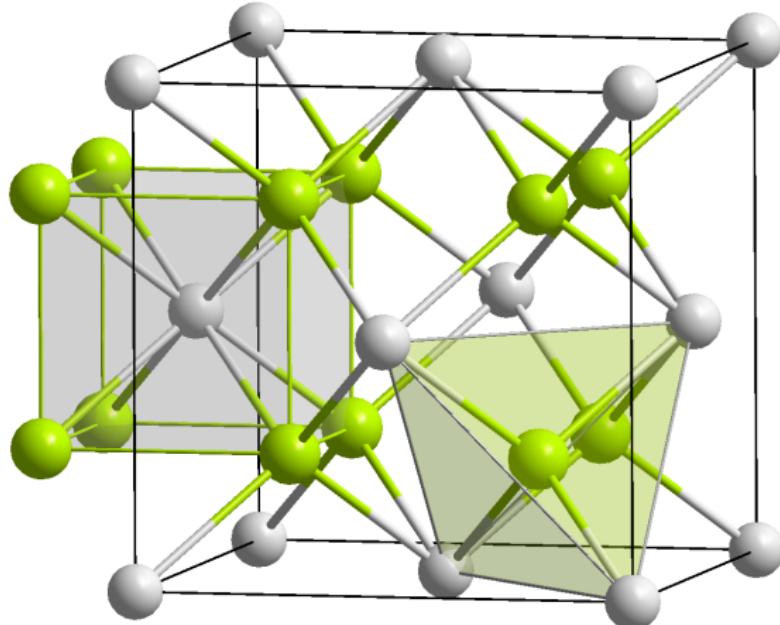
# Kyslík

- ▶ V chemických sloučeninách má kyslík zpravidla oxidační číslo –II.
- ▶ Výjimkou jsou peroxidu, hyperperoxidu (superoxidu) a ozonidu.

Oxid	$O^{2-}$	$CO_2$ , $K_2O$
Peroxid	$O_2^{2-}$	$H_2O_2$ , $BaO_2$
Hyperoxid	$O_2^-$	$NaO_2$ , $KO_2$
Ozonid	$O_3^-$	$NaO_3$ , $KO_3$

- ▶ Známe také sloučeniny, obsahující kyslík v oxidačním stavu +2:
  - ▶ Difluorid kyslíku,  $OF_2$  – připravuje se reakcí fluoru se zředěným hydroxidem sodným:
  - ▶  $2 F_2 + 2 NaOH \longrightarrow OF_2 + 2 NaF + H_2O$
  - ▶ Difluorid dikyslíku,  $O_2F_2$  – vzniká přímou reakcí kyslíku s fluorem v přítomnosti elektrického výboje.
- ▶ Koordinační číslo kyslíku je zpravidla 2, ale může dosáhnout až hodnoty 8 u oxidů alkalických kovů, např.  $Li_2O$  nebo  $Na_2O$ .

# Kyslík



Krystalová struktura  $\text{Li}_2\text{O}$ , šedé atomy jsou kyslíky.<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Zdroj: Solid State/Commons

# Síra

- ▶ Značka S, protonové číslo 16. Pevná, žlutá látka.
- ▶ Vytváří cyklické osmiatomové molekuly,  $S_8$ . Známe několik dalších allotropických modifikací.<sup>7</sup>
  - ▶ Nejstabilnější je kosočtverečná modifikace  $\alpha$ .
  - ▶ Při teplotě 95,3 °C přechází na jednoklonnou modifikaci  $\beta$ .
  - ▶ Jednoklonná modifikace  $\gamma$  vzniká pomalým ochlazováním taveniny síry.
- ▶ Síra se těží Fraschovým způsobem (dnes už jen minoritně) nebo povrchově.
- ▶ Hlavními zdroji jsou ropa (Clausův proces) a zemní plyn, kde je síra ve formě sulfanu.<sup>8</sup>
- ▶ Jednou z průmyslově nejvýznamnějších sloučenin síry je kyselina sírová,  $H_2SO_4$ . Mimo ní známe velké množství dalších kyselin obsahujících síru.
- ▶  $SO_2$  pro výrobu kyseliny sírové se získává při zpracování sulfidových rud.

---

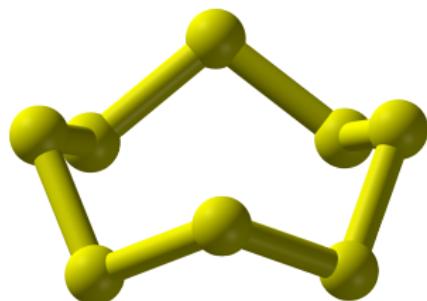
<sup>7</sup>Sulfur - Allotropes

<sup>8</sup>Sulfur Statistics and Information

# Síra



Síra.<sup>9</sup>

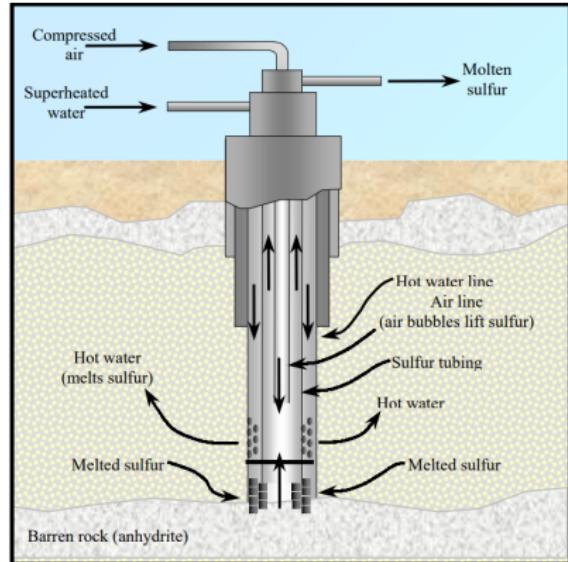
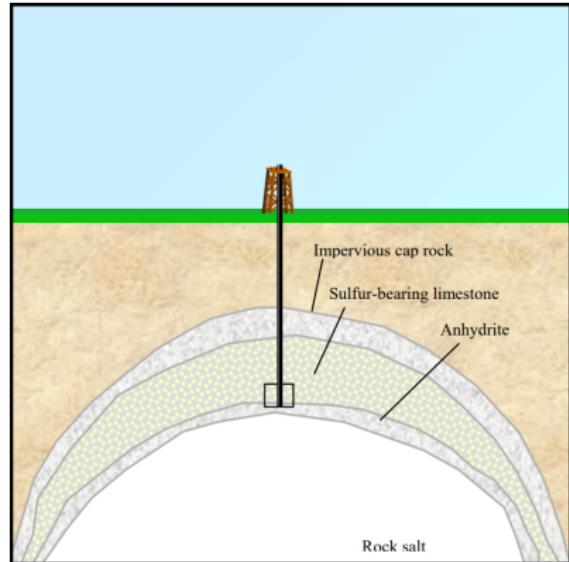


Struktura cyklooktasíry,  $S_8$ .<sup>10</sup>

<sup>9</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

<sup>10</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

# Síra



Těžba síry Fraschovým procesem<sup>11</sup>

<sup>11</sup>Zdroj: Joyce A. Ober/Commons

# Síra

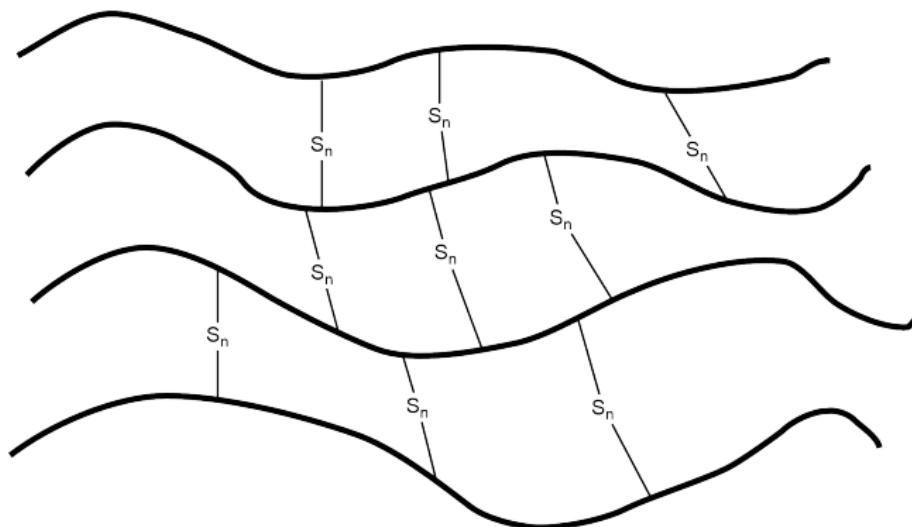


Síra se těží i povrchově, těžař s 90 kg nákladem síry z vulkánu *Ijen* v Indonésii.<sup>12</sup>

<sup>12</sup>Zdroj: CEphoto, Uwe Aranas

# Síra

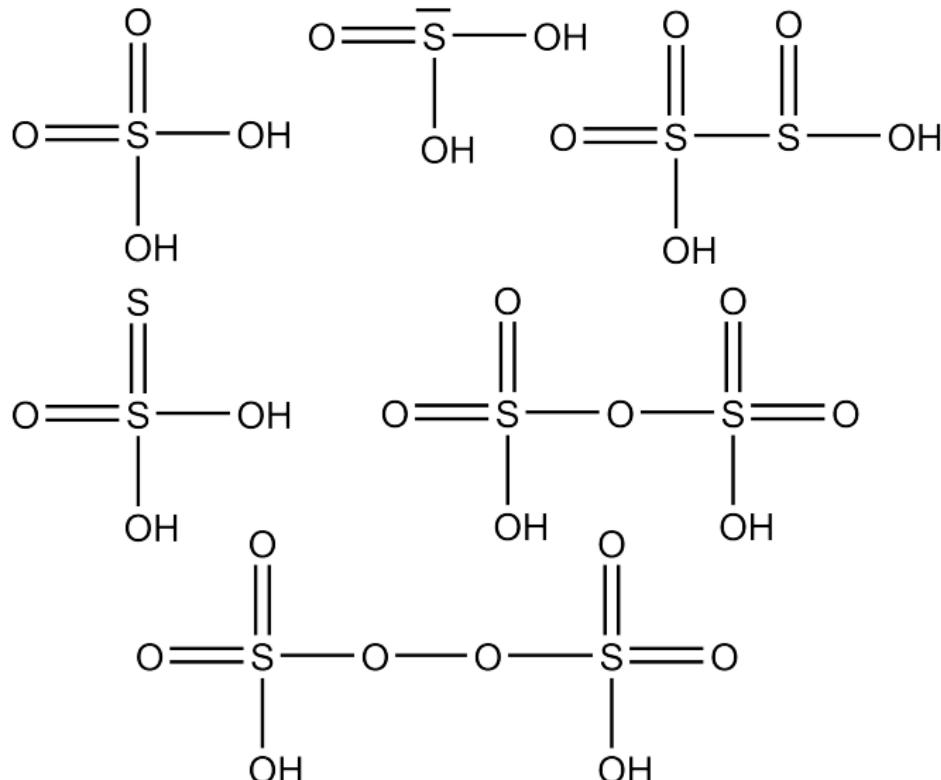
- ▶ Síra se využívá k *vulkanizaci kaučuku*, tzn. k zesíťování řetězců přírodního kaučuku za vzniku prýže.<sup>13</sup>
- ▶ Mezi řetězci vznikají polysulfidové můstky, které se váží na nenasycené uhlíky řetězců.



<sup>13</sup>Vznik a vývoj gumy

# Síra

## Kyseliny síry



# Síra

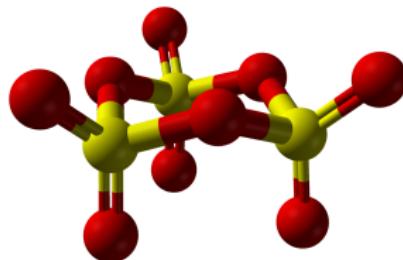
## Kyseliny síry

- ▶ Kyselina sírová se vyrábí oxidací  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$ .
- ▶  $\text{SO}_2$  lze získat spalováním elementární síry, dnes se ale často využívá oxid siřičitý z redukce sulfidických rud a jiných chemických procesů:
- ▶  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \longrightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$
- ▶ Oxid siřičitý lze pak oxidovat buď katalyticky (kontaktní způsob):  
$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4} 2\text{SO}_3$$
- ▶ nebo komorovým (dnes už nepoužívaným) způsobem:
- ▶  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$
- ▶ Získaný oxid sírový je jímán do kyseliny sírové, čímž vzniká kyselina disírová a posléze *oleum*.
- ▶ Oleum je následně ředěno vodou zpět na kyselinu sírovou.
- ▶ Přímé pohlcování oxidu sírového do vody je nevýhodné, jelikož vzniká obtížně kondenzovatelný aerosol.

# Síra

## Oxid sírový

- ▶ Oxid sírový,  $\text{SO}_3$ , je bezbarvá olejovitá kapalina nebo bílá krystalická látka.
- ▶ Teplota tání  $17^\circ\text{C}$  a varu  $45^\circ\text{C}$ .
- ▶ V plynném stavu existuje jako monomer, v souladu s teorií VSEPR má trojúhelníkovou geometrii ( $D_{3h}$ ).
- ▶ V kapalném a pevném stavu existuje rovnováha mezi monomerní a trimerní formou.
- ▶ Trimer,  $\text{S}_3\text{O}_9$  má vaničkovou konformaci.



Krystalová struktura trimaru oxidu sírového.<sup>14</sup>

<sup>14</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Síra

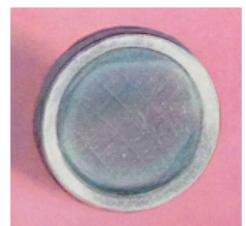
## Oxid sírový



Vzorek trimeru oxidu sírového.<sup>15</sup>

<sup>15</sup>Zdroj: H. Hiller/Commons

# Úvod – selen, tellur, polonium a livermorium

	<i>Selen</i>	<i>Tellur</i>	<i>Polonium</i>
El. konfigurace	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Teplota tání [°C]	221	449,51	254
Teplota varu [°C]	685	987,85	962
Objeven	1817	1782	1898
Vzhled	šedý nebo červený <sup>16</sup> 	stříbrnošedý <sup>17</sup> 	stříbrný <sup>18</sup> 

<sup>16</sup>Zdroj: W. Oelen/Commons

<sup>17</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons

<sup>18</sup>Zdroj: Ralph E. Lapp/Wikipedia

# Úvod – selen, tellur, polonium a livermorium

## Livermorium

- ▶ Umělý prvek, protonové číslo 116, Lv.<sup>19</sup>
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2000 v Dubně.<sup>20</sup>
- ▶  $^{248}_{96}\text{Cm} + ^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow ^{296}_{116}\text{Lv}^* \longrightarrow ^{293}_{116}\text{Lv} + 3^1_0\text{n}$
- ▶ Nejstabilnějším izotopem je  $^{293}\text{Lv}$  s poločasem rozpadu 70 ms.
- ▶  $^{293}\text{Lv} \xrightarrow{T_{\frac{1}{2}} = 70\text{ ms}} ^{289}\text{Fl} + \alpha$
- ▶ Prvek byl v roce 2011 pojmenován *Livermorium* na počest sídla Lawrence Livermore National Laboratory.<sup>21</sup>

Izotop	$T_{1/2}$ [ms]
$^{290}\text{Lv}$	9
$^{291}\text{Lv}$	26
$^{292}\text{Lv}$	16
$^{293}\text{Lv}$	70
$^{293m}\text{Lv}$	80

<sup>19</sup>Livermorium – rsc.org

<sup>20</sup>Observation of the decay of  $^{292}\text{Te}$

<sup>21</sup>Flerovium and Livermorium Join the Periodic Table

# Úvod – selen, tellur, polonium a livermorium



Areál Lawrence Livermore National Laboratory<sup>22</sup>

<sup>22</sup>Zdroj: [llnl.gov/Commons](#)

# Historie

## Selen, tellur

- ▶ Selen byl objeven roku 1817 chemiky Jönsem J. Berzeliem a Johannem Gottliebem Gahnem ve zbytcích po spalování síry.
- ▶ Tellur byl objeven už roku 1782 v rudách z Transylvánie (Rumunska). Izoloval jej rakouský chemik J. F. Müller von Reichenstein.
- ▶ Název tellur (z latinského *tellus* – země) mu dal rakouský chemik M. H. Klaproth.



J. F. Müller



Jöns Jacob Berzelius



Johan Gottlieb Gahn

# Historie

## Objev polonia a radia

- ▶ Oba prvky, polonium i radium, byly objeveny v roce 1898 Marií a Pierem Curie izolací z *uraninitu*.<sup>23</sup>
- ▶ Zjistili, že po extrakci uranu a thoria byla radioaktivita zbylého materiálu vyšší než úhrnná radioaktivita těchto dvou prvků.
- ▶ Polonium se přeměňuje mechanismem  $\alpha$  na olovo, poločas rozpadu 138,4 dne.
- ▶ 
$$^{210}_{\text{84}}\text{Po} \longrightarrow ^{206}_{\text{82}}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$$
- ▶ Radium se přeměňuje mechanismem  $\alpha$  na radon, poločas rozpadu 1599 let.
- ▶ 
$$^{226}_{\text{88}}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}_{\text{86}}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$$
- ▶ Marie Curie Skłodowska získala dvě Nobelovy ceny. Roku 1903 za fyziku za zkoumání radiačních dějů a roku 1911 získala Noblovu cenu za chemii za objev radia a polonia.
- ▶ Jejich dcera Irène Joliot-Curie, společně se svým manželem, získala Nobelovu cenu za chemii v roce 1935 za objev umělé radioaktivity.<sup>24</sup>

<sup>23</sup>On a New Radioactive Substance Contained in Pitchblende

<sup>24</sup>The Nobel Prize in Chemistry 1935

# Historie

## Objev polonia a radia



Marie a Pierre Curie.



Uraninit.<sup>25</sup>

<sup>25</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Historie

## Objev polonia a radia

- ▶ Marie Curie Skłodowská se narodila 7. listopadu 1867 ve Varšavě.<sup>26</sup>
- ▶ Roku 1891 odešla do Paříže, studovat na Sorbonu.
- ▶ 1895 se vdala za profesora fyziky Pierra Curie.
- ▶ 1898 Objevila nové prvky polonium a radium.
- ▶ 1900 Stala se první ženou na Ecole Normale Supérieure.
- ▶ 1903 získala Nobelovu cenu za fyziku za zkoumání radiačních dějů.
- ▶ 1911 získala Nobelovu cenu za chemii za objev radia a polonia.
- ▶ Zemřela 4. července 1934 ve Francii na chorobu vyvolanou účinky ionizujícího záření.



Marie Curie-Skłodowská.<sup>27</sup>

<sup>26</sup>Marie Curie-Sklodowská

<sup>27</sup>Zdroj: Henri Manuel/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Selen má šest stabilních izotopů, tellur osm. Kvůli tomu není možné určit atomovou hmotnost prvků s vyšší přesností.
- ▶ Kyslík a síra jsou izolanty, selen a tellur jsou polovodiče, polonium je vodič (kov).
- ▶ S rostoucím kovovým charakterem prvku roste i bazicita. Selen s ky-selinou chlorovodíkovou reaguje velmi pomalu, naproti tomu tellur se v ní rozpouští a polonium vytváří růžové roztoky  $\text{Po}^{\text{II}}$  solí.
- ▶ S elektropozitivními prvky vytvářejí chalkogenidy – selenidy, telluridy a polonidy.
- ▶ Ve sloučeninách s elektronegativními prvky mohou dosahovat oxi-dačních čísel II, IV a VI.
- ▶ Teplotní stabilita hydridů klesá v řadě:
- ▶  $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Po}$
- ▶ Sloučeniny selenu, telluru i polonia jsou toxicke, těkavé sloučeniny, řadí se mezi velmi nebezpečné.

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Selen i tellur tvoří několik allotropních modifikací.
- ▶ Červený selen krystaluje ve třech rozdílných polymorfních modifikacích, tvořených cyklickými molekulami  $\text{Se}_8$ , které jsou analogické cyklooktasíře.
  - ▶  $\alpha\text{-Se}_8$  vzniká pomalým odpařením roztoku černého selenu v  $\text{CS}_2$ .
  - ▶  $\beta\text{-Se}_8$  vzniká rychlým odpařením roztoku černého selenu v  $\text{CS}_2$ .
  - ▶  $\gamma\text{-Se}_8$  vzniká solovolýzou roztoku dipiperidinotetraselenu v sirouhlíku:<sup>28</sup>
  - ▶  $8 \text{Se}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 + 16 \text{CS}_2 \longrightarrow 3 \text{Se}_8 + 8 \text{Se}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2$
- ▶ Červený amorfni selen vzniká kondenzací par nebo redukcí kyseliny selenové.
- ▶ Šedý selen je termodynamicky nejstabilnější, má kovové vlastnosti a je fotovodivý. Vzniká zahřátím jiné modifikace selenu nebo pomalu krystalizací taveniny. Krystaluje v hexagonální soustavě, tvoří jej šroubovicovité řetězce.
- ▶ Černý selen se připravuje prudkým ochlazením taveniny, má sklovitý charakter. Nad teplotou  $50^\circ\text{C}$  měkne a při teplotě  $180^\circ\text{C}$  přechází na šedou, hexagonální formu.

<sup>28</sup>X-Ray crystal structure of a new red, monoclinic form of cyclooctaselenium,  $\text{Se}_8$



# Chemické a fyzikální vlastnosti



Černý, šedý a červený selen.<sup>29</sup>

<sup>29</sup>Zdroj: Tomihahndorf/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti



Černý selen.<sup>30</sup>

---

<sup>30</sup>Zdroj: Best Sci-Fatcs/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Tellur vytváří krystalickou a amorfnní modifikaci.
- ▶ Krystalický tellur je tvořen sítí spirálovitých řetězců, podobně jako šedý selen. Má stříbro-bílou barvu a je kovové lesklý.
- ▶ Je polovodivý a vykazuje i fotovodivé vlastnosti.
- ▶ Amorfnn modifikace je hnědočerný prášek, připravuje se srážením roztokù kyseliny telluričité nebo hexahydrogentellurové.

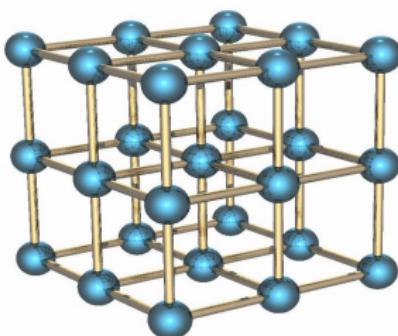


Kovový tellur zalitý v akrylu.<sup>31</sup>

<sup>31</sup>Zdroj: Rasiel Suarez on behalf of Luciteria LLC/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Polonium existuje také ve dvou modifikacích.<sup>32</sup>
- ▶  $\alpha$ -Po krystaluje v primitivní kubické mřížce. Polonium je jediný prvek, který tvoří tento typ mřížky.
- ▶  $\beta$ -Po krystaluje v kosočtverečné soustavě.
- ▶  $\alpha$ -Po přechází na  $\beta$ -Po při teplotě 36 °C.
- ▶ Přesnou teplotu přechodu je obtížné určit, polonium se vlivem radioaktivního rozpadu samovolně zahřívá.



Krystalová mřížka polonia.<sup>33</sup>

## Hlavní izotopy polonia

N	Poločas rozpadu
208	2,898 let
209	125,2 let
210	138,376 dne

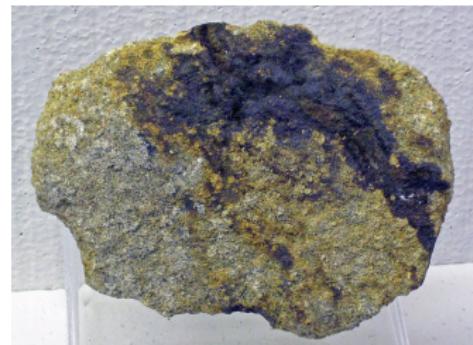
<sup>32</sup>The structures of polonium and its compounds—I  $\alpha$  and  $\beta$  polonium metal

<sup>33</sup>Zdroj: Cadmium/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Selen

- ▶ Ryzí selen se vyskytuje jen velmi zřídka a často ve směsi se sírou nebo jinými prvky.<sup>34</sup>
- ▶ V minerálech se vyskytuje častěji ve formě sloučenin – selenidů, seleničitanů a selenu-nů.
- ▶ Pozor na minerál *selenit*, i přes matoucí název, jde o variantu sádrovce.<sup>35</sup>
- ▶ Známe více než 100 minerálů obsahujících selen, z velké části obsahují tyto minerály i síru (sulfidy a sírany).



Selen na pískovci.<sup>36</sup>

<sup>34</sup>The mineralogy of Selenium

<sup>35</sup>Selenite

<sup>36</sup>Zdroj: James St. John/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Selen

- ▶ Roční světová produkce selenu je odhadována na 3000 tun.<sup>37</sup>
- ▶ Celosvětové zásoby jsou 80–90 000 tun.
- ▶ Mezi největší producenty patří Japonsko, USA a Čína.
- ▶ Hlavní surovinou pro výrobu selenu jsou anodové kaly po rafinaci mědi a odpadní kaly z výroby kyseliny sírové.
- ▶ Ty se praží na vzduchu s uhličitanem sodným a poté se louží vodou:
- ▶  $M_2Se + Na_2CO_3 + O_2 \xrightarrow{650^\circ C} 2M + Na_2SeO_3 + CO_2$
- ▶ Výluh se neutralizuje kyselinou sírovou, vysráží se oxid telluričitý a ten se dále zpracovává na tellur.
- ▶ V roztoku zůstává seleničitan, který je následně redukován oxidem siřičitým:
- ▶  $H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2H_2SO_4$

<sup>37</sup>Selenium and tellurium: state of the markets, the crisis, and its consequences

# Výskyt a získávání prvků

## Selen

- ▶ Čištění selenu můžeme provést odpařením selenu v oxidační atmosféře a následným pohlcení oxidu seleničitého do vody:<sup>38</sup>
- ▶  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$
- ▶ Čistý selen je pak redukován vysoce čistým oxidem siřičitým:
- ▶  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Se} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ Vysoce čistý selen se připravuje zahříváním surového materiálu v atmosféře vodíku na teplotu 650 °C za vzniku selanu.
- ▶  $\text{Se} + \text{H}_2 \xrightarrow{650\text{ }^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{Se}$
- ▶ Ten se následně rozkládá v křemenné trubici při teplotě 1000 °C.
- ▶  $\text{H}_2\text{Se} \xrightarrow{1000\text{ }^\circ\text{C}} \text{Se} + \text{H}_2$
- ▶ Výhodou tohoto postupu je, že jiné prvky, které se mohou v surovinách nacházet, netvoří hydridy stabilní za tak vysokých teplot.

<sup>38</sup>Selenium and Selenium Compounds

# Výskyt a získávání prvků

## Tellur

- ▶ Tellur je poměrně vzácný, jeho koncentrace v zemské kůře je srovnatelná s platinou.
- ▶ Podobně jako selen se vzácně vyskytuje v ryzí formě, ale častěji je ve vázané formě jako tellurid a doprovází sulfidické rudy.



Tellur na sylvanitu  $((\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}_2)$ .<sup>39</sup>

<sup>39</sup>Zdroj: Christian Rewitzer/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Tellur

### ► **Sylvanit**

- $(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}_4$ , monoklinický minerál. Patří mezi nejběžnější tellurydy.<sup>40</sup>
- Poměr Au:Ag je blízký 1:1.<sup>41</sup>



Sylvanit, Rumunsko.<sup>42</sup>



Sylvanit se zlatem.<sup>43</sup>

<sup>40</sup>Sylvanit

<sup>41</sup>Sylvanite

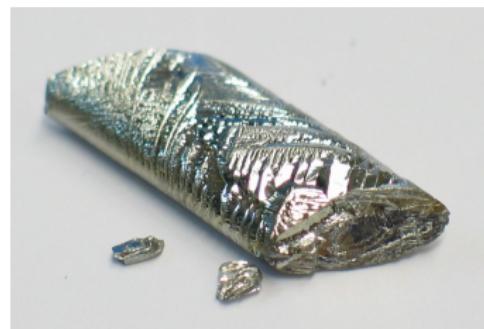
<sup>42</sup>Zdroj: Didier Descouens/Commons

<sup>43</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Tellur

- ▶ Výroba telluru je z velké části podobná výrobě selenu.
- ▶ Vysrážený oxid se převede na telluričitan:
- ▶  $\text{TeO}_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Ten je následně elektrolyticky redukován na tellur:<sup>44</sup>
- ▶  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Te} + 2 \text{NaOH} + \text{O}_2$
- ▶ Nebo se postupuje podobně jako u selenu:
- ▶  $\text{TeO}_2 + 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Te} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ Roční produkce telluru se pohybuje v rozmezí 400–700 tun.<sup>45</sup> Hlavními producenty jsou Kanada, USA a Čína.



Ultračistý tellur.<sup>46</sup>

<sup>44</sup> Electrochemical Mechanism of Tellurium Reduction in Alkaline Medium

<sup>45</sup> Selenium and tellurium: state of the markets, the crisis, and its consequences

<sup>46</sup> Zdroj: Dschwen/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Polonium

- ▶ Polonium je možné izolovat ze smolince (uraninitu), ale postup je zdlouhavý a obtížný. Jeho koncentrace je přibližně 0,1 mg/tunu rudy.
- ▶  $^{210}\text{Po}$  se připravuje v reaktoru bombardováním jádra  $^{209}\text{Bi}$  neutrony.
- ▶  $^{209}\text{Bi} + \text{n} \longrightarrow ^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po} + \text{e}^-$
- ▶ Poločas rozpadu  $^{210}\text{Po}$  je 138,38 dne.
- ▶ Výroba  $^{210}\text{Po}$  probíhá v Rusku. Měsíčně se vyrobí asi 8 g, ty jsou pak lodí transportovány do USA.<sup>47</sup>



Uraninit, Příbram.<sup>48</sup>

<sup>47</sup>Why  $^{210}\text{Po}$ ?

<sup>48</sup>Zdroj: Weirdmeister/Commons

# Využití prvků

## Selen

### Barvení skla

- ▶ Majoritní využití selenu, spotřebuje až 50 % produkce selenu.<sup>49</sup>
- ▶ V malých koncentracích způsobuje odbarvení skla.
- ▶ Ve vyšších koncentracích (1-2 kg na tunu skla) způsobuje zabarvení skla do růžové až červené barvy.<sup>50</sup>
- ▶ Společně se sulfidem kademnatým tváří velmi kvalitní rubínově červenou barvu.



Sklo barvené selenem.<sup>51</sup>

<sup>49</sup> Production of selenium red glass

<sup>50</sup> Red Glass Coloration – A Colorimetric and Structural Study

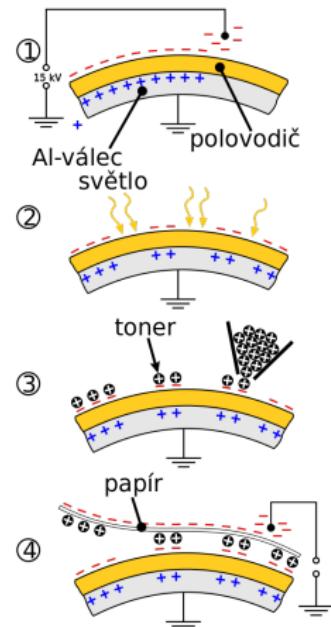
<sup>51</sup> Zdroj: PetitPoulailler/Commons

# Využití prvků

Selen

## Xerox

- ▶ Suchý kopírovací proces.
- ▶ Byl vynalezen v letech 1937–1942.
- ▶ Využívá se polovodivá vrstva, na které se vytvoří latentní obraz a na něj se přichytí toner.
- ▶ Využívá se v kopírkách a laserových tiskárnách.
- ▶ Proces se skládá z několika kroků:
  1. Fotocitlivá vrstva (tenká vrstva amorfního selenu) je nejprve nabita působením elektrického pole (15 kV).
  2. Obraz předlohy se promítne na tuto vrstvu. Místa, na která světlo nedopadne zůstanou nabité.



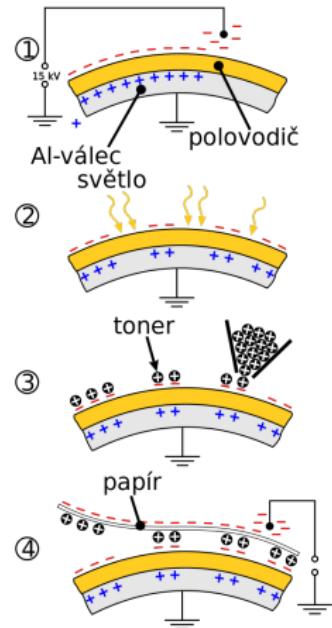
Princip xeroxu.<sup>52</sup>

<sup>52</sup>Zdroj: Yzmo/Commons

# Využití prvků

## Selen

3. Toner se elektrostaticky přichytí na nabité vrstvu. Zrna toneru mají velikost zhruba  $10 \mu\text{m}$  a jsou triboelektricky (třením) nabita.
  4. Toner se na papír přenese nabitím papíru.
  5. Obraz je zafixován působením vyšší teploty a tlaku.
  6. Válec je mechanicky očištěn.
  7. Latentní obraz se vymaže působením silného světelného zdroje. Napětí klesne na cca 100 V.
- V posledních letech se amorfni selen používá i pro konstrukci plošných detektorů RTG záření pro biomedicínské aplikace.<sup>53</sup>



Princip xeroxu.<sup>54</sup>

<sup>53</sup> Amorphous selenium as an X-ray photoconductor

<sup>54</sup> Zdroj: Yzmo/Commons

# Využití prvků

## Selen

### Selenové usměrňovače

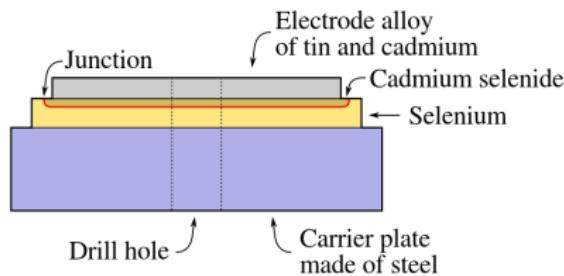
- ▶ Polovodičové usměrňovače používané v napájecích zdrojích s větším odběrem.
- ▶ Byly tvořeny soustavou hliníkových nebo ocelových destiček potažených tenkou vrstvou bismutu nebo niklu.
- ▶ Na povrchu destiček byla tenká vrstva (50-60  $\mu\text{m}$ ) selenu dopovaného halogeny.
- ▶ Každá destička zvládne asi 20 V závěrného napětí.
- ▶ Tyto usměrňovače byly postupně nahrazeny křemíkovými diodami, které jsou levnější, mají větší životnost a menší úbytek napětí.
- ▶ Při přetížení se z nich uvolňuje silně zapáchající a toxický selan,<sup>55</sup>  $\text{H}_2\text{Se}$ .

---

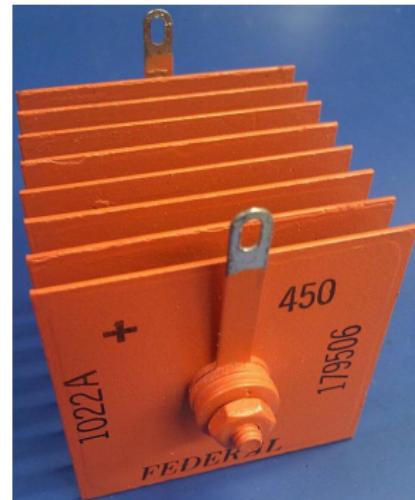
<sup>55</sup> Hydrogen selenide

# Využití prvků

## Selen



Struktura selenového usměrňovače.<sup>56</sup>



Osmideskový selenový usměrňovač,  
160 V, 450 mA.<sup>57</sup>

<sup>56</sup>Zdroj: Stündle/Commons

<sup>57</sup>Zdroj: Binarysequence/Commons

# Využití prvků

## Tellur

- ▶ Většina vyrobeného telluru se spotřebuje při výrobě ocelí a jiných slitin.
- ▶ Ocel s přídavkem telluru je snáze obrobitelná.
- ▶ Tellur v olově zvyšuje jeho pevnost a zvyšuje odolnost vůči působení kyseliny sírové.<sup>58</sup>



Řez olověným akumulátorem.<sup>59</sup>

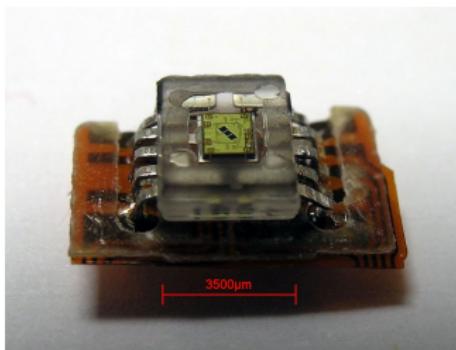
<sup>58</sup>Study on the structure and property of lead tellurium alloy as the positive grid of lead-acid batteries

<sup>59</sup>Zdroj: Ben Cossalter/Commons

# Využití prvků

## Tellur

- ▶ Významnou sloučeninou je tellurid kademnatý (CdTe), má strukturu sfaleritu (ZnS).
- ▶ Využívá se při konstrukci solárních článků, výhodou jsou malé náklady. Tenkovrstvé CdTe články patří mezi levnější a jsou velmi rozšířené.
- ▶ Slitina s rtutí se využívá pro konstrukci MCT (Mercury Cadmium Telluride) detektorů pro infračervenou spektroskopii.<sup>60</sup>



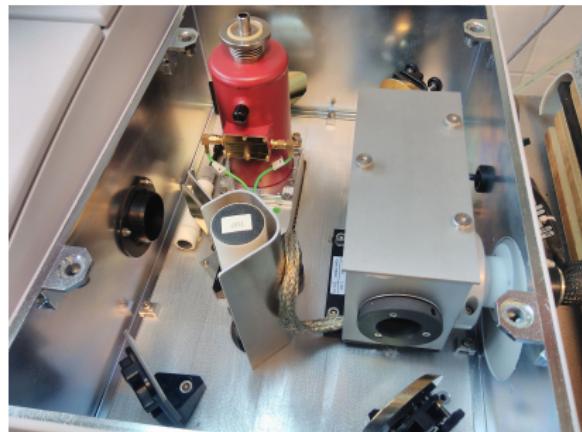
Fotodetektor z CD-ROM mechaniky.<sup>61</sup>

<sup>60</sup>LN2 Cooled HgCdTe Detectors

<sup>61</sup>Zdroj: H0dges/Commons

# Využití prvků

## Tellur



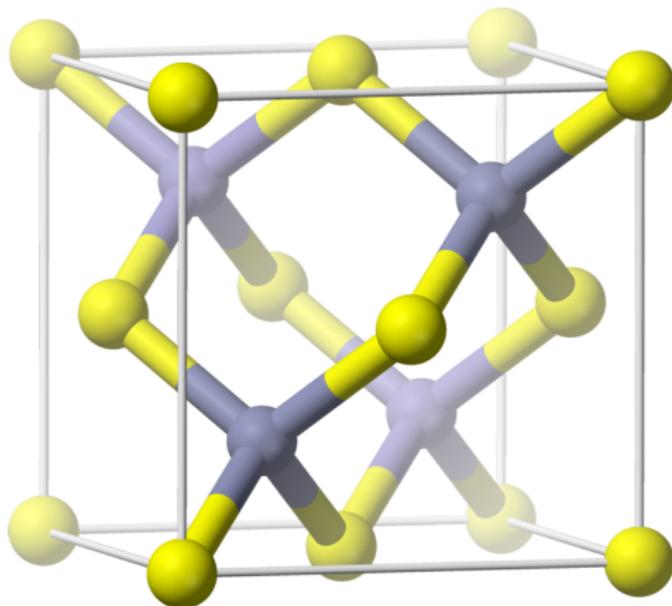
Otevřený TGIR modul s MCT detektorem.



Detail MCT detektoru.

# Využití prvků

## Tellur



Krystalová struktura CdTe.<sup>62</sup>

<sup>62</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

# Využití prvků

## Polonium

- ▶ Polonium slouží jako zdroj  $\alpha$  částic, např. pro měření tloušťky pomocí absorpce částic.<sup>63</sup>
- ▶ 
$${}_{84}^{210}\text{Po} \longrightarrow {}_2^4\text{He} + {}_{82}^{206}\text{Pb}$$
- ▶  $T_{\frac{1}{2}} = 138,376$  dne
- ▶ Izotop  ${}^{210}\text{Po}$  je vysoce toxický, právě díky vyzařování  $\alpha$  částic. Rozpustná sůl  ${}^{210}\text{Po}$  byla použita k otravě ruského agenta Alexandra Litviněnka.<sup>64</sup>
- ▶ Tento izotop bývá také označován za hlavní příčinu rakoviny plic u kuřáků, protože se vyskytuje v tabákovém kouři.<sup>65</sup>
- ▶ Dříve se využívala slitina s beryliem jako zdroj neutronů.
- ▶ V současnosti se využívá jako  $\alpha$  zářič pro neutralizaci elektrostatického náboje.

---

<sup>63</sup>HÁLA, Jiří. *Radioaktivní izotypy*. Tišnov: Sursum, 2013. ISBN 978-80-7323-248-1.

<sup>64</sup>We know KGB spy poisoner

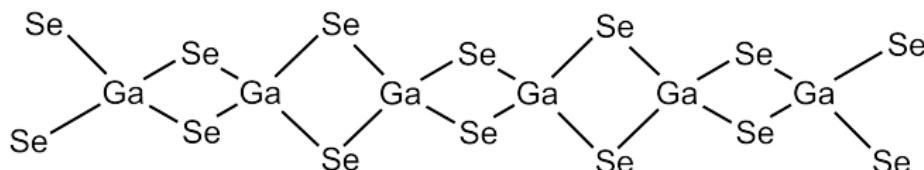
<sup>65</sup>Facts About Exposure to Polonium-210 from Naturally-Occurring Sources



# Sloučeniny

## Selenidy, telluridy a polonidy

- ▶ Chakogenidy jsou sloučeniny chalkogenů s elektropozitivnějšími prvky.
- ▶ Jedná se o velice běžné minerály.
- ▶ Formálně se jsou to soli bezkyslíkatých kyselin:  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  a  $H_2Po$ .
- ▶ Mohou být jak stechiometrické, tak nestechiometrické.
- ▶ Selenidy a telluridy se připravují přímou reakcí prvků.
- ▶ Polonidy patří mezi nejstabilnější sloučeniny polonia.
- ▶ Polonidy lanthanoidů jsou stabilní až do teploty 1000 °C.
- ▶ Reakcí roztoků alkalických kovů v kapalném amoniaku se selenem vznikají selenidy  $M_2Se_2$ ,  $M_2Se_3$  a  $M_2Se_4$ .
- ▶ Reakcí  $GaSe$  s kovovým cesiem vzniká lineární molekula  $Cs_{10}Ga_6Se_{14}$ .<sup>66</sup>

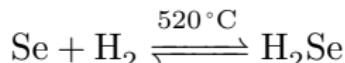
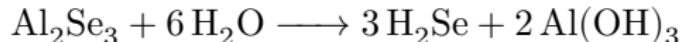


<sup>66</sup> $[Ga_6Se_{14}]^{10-}$ : A 1900 pm Long, Hexameric Anion

# Sloučeniny

## Hydridy

- ▶ Selan,  $\text{H}_2\text{Se}$ , je bezbarvý, toxický, páchnoucí plyn.
- ▶ Připravuje se hydrolýzou selenidu hlinitého nebo rozkladem selenidu železnatého kyselinou chlorovodíkovou.



- ▶ Při syntéze z prvků závisí výtěžek na teplotě, při vysoké teplotě dochází k rozkladu selanu.
- ▶ Optimální teplotou je  $520^\circ\text{C}$ .
- ▶ Na vzduchu hoří za vzniku  $\text{SeO}_2$ .
- ▶  $2 \text{H}_2\text{Se} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SeO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

# Sloučeniny

## Hydridy

- ▶ Má podobné vlastnosti jako sulfan ( $pK_a = 6,89$ ), ale je kyselejší ( $pK_a = 3,89$ ).<sup>67</sup>
- ▶ Využívá se pro dopování polovodičů selenem.
- ▶ V organické syntéze se používá pro přípravu sloučenin obsahujících selen.<sup>68</sup>
- ▶  $R^1-N=C=N-R^2 + H_2Se \longrightarrow R^1-NH-C(=Se)-NH-R^2$

---

<sup>67</sup>Spectroscopic determination of the second dissociation constant of hydrogen selenide and the activity coefficients and spectral shifts of its ions

<sup>68</sup>A Convenient Synthesis of substituted Selenoureas from Methyl Carbamimidothioates (S-Methylpseudothioureas)

# Sloučeniny

## Hydridy

- ▶ Tellan,  $H_2Te$ , je bezbarvý, toxický, páchnoucí plyn.
- ▶ Připravuje se elektrolýzou roztoku kyseliny sírové, katoda elektrolyzéru je z kovového telluru.
- ▶ Můžeme jej připravit také hydrolýzou  $Al_2Te_3$ .
- ▶  $Al_2Te_3 + 6 H_2O \longrightarrow 2 Al(OH)_3 + 3 H_2Te$
- ▶ Za laboratorní teploty se rozkládá, proto není možná příprava z prvků.
- ▶  $H_2Te \xrightarrow{RT} Te + H_2$
- ▶ Rozkládá se také působením vlhkého vzduchu a světla:
- ▶  $2 H_2Te + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 Te + 2 H_2O$
- ▶ Na vzduchu hoří (podobně jako  $H_2Se$ ) za vzniku  $TeO_2$ .

# Sloučeniny

## Hydridy

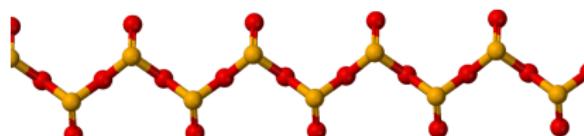
- ▶ Polan,  $\text{PoH}_2$ , je těkavá, nestabilní kapalina.
- ▶ Na rozdíl od vody není kapalné skupenství způsobeno vodíkovými vazbami, ale van der Waalsovými interakcemi.
- ▶ Jeho příprava je komplikována možností radiolýzy.
- ▶ Příprava reakcí z prvků není proveditelná.
- ▶ Malá množství lze připravit rozpouštěním polonia na hořčíkové fólii ve zředěné HCl.
- ▶ Za vysokých tlaků vodíku (50–300 GPa) lze očekávat tvorbu dalších hydridových fází.<sup>69</sup>

<sup>69</sup> Prediction of stoichiometric  $\text{PoH}_n$  compounds: crystal structures and properties)

# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ *Oxid selenatý*,  $\text{SeO}$ , existuje pouze krátkodobě v plameni a není možné jej izolovat v pevném stavu.
- ▶ *Oxid seleničitý*,  $\text{SeO}_2$ , je bílá pevná látka.
- ▶ Pevný oxid seleničitý je 1D polymer, ve kterém se střídají atomy Se a O.



Struktura  $\text{SeO}_2$ .<sup>70</sup>

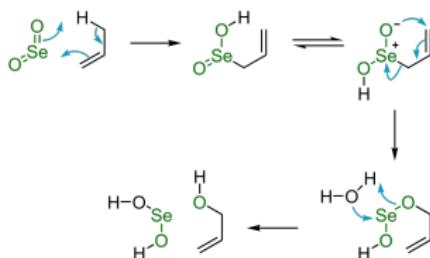
- ▶ Lze jej připravit přímou reakcí z prvků nebo oxidací selenu pomocí peroxidu vodíku nebo kyseliny dusičné.
- ▶ Další možností je dehydratace kyseliny seleničité.
- ▶ Oxid seleničitý sublimuje, čehož lze využít k jeho čištění.

<sup>70</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ Ve vodě se rozpouští za vzniku kyseliny seleničité, s alkalickými hydroxidy poskytuje seleničitanы.
- ▶  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$
- ▶  $\text{SeO}_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Oxid seleničitý se využívá jako oxidační činidlo v organické syntéze.<sup>71</sup>
- ▶ Dalším způsobem využití je barvení skla do červena, nebo k potlačování barvy skla způsobené železitými nečistotami.



Oxidace pomocí  $\text{SeO}_2$ .<sup>72</sup>

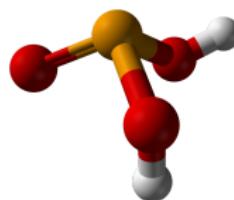
<sup>71</sup>Selenium dioxide

<sup>72</sup>Zdroj: Calvero/Commons

# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ Kyselina seleničitá,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , je bílá pevná, hygroskopická látka.
- ▶ Lze ji připravit krystalizací vodného roztoku  $\text{SeO}_2$  nebo oxidací kovového selenu:
- ▶  $3\text{Se} + 4\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO}$
- ▶ Je to dvojsytná kyselina:
  - ▶  $\text{p}K_a 1 = 2,62$
  - ▶  $\text{p}K_a 2 = 8,32$
- ▶ Využívá se k barvení (selenování) oceli na modrošedou až černou barvu.<sup>73</sup>



Kyselina seleničitá.<sup>74</sup>

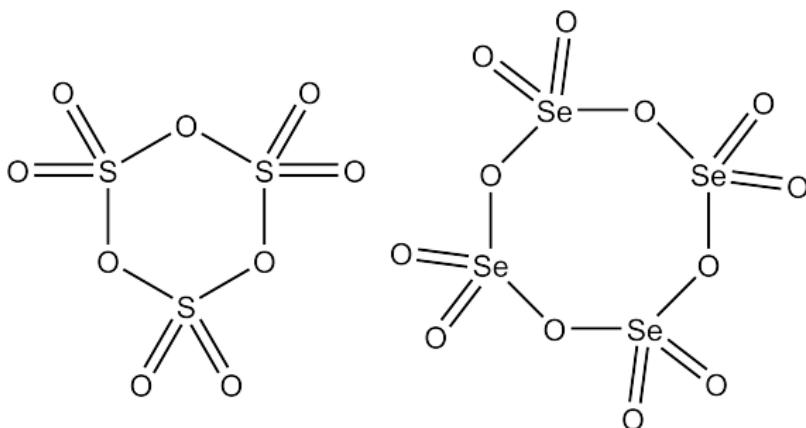
<sup>73</sup>Gun Manufacturing: Browning vs. Bluing

<sup>74</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

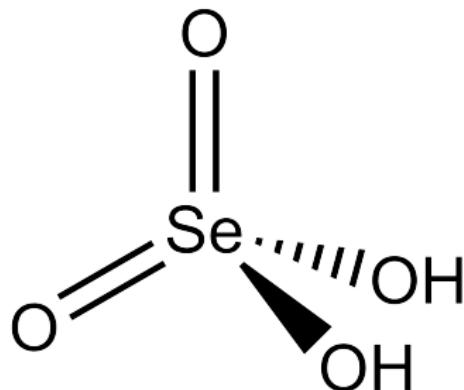
- ▶ Oxid selenový,  $\text{SeO}_3$ , je bílá pevná, hygroskopická látka.
- ▶ Není možné ho připravit přímou oxidací selenu. Nejčastěji se připravuje reakcí oxidu sírového se selenanem:
- ▶  $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{SeO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SeO}_3$
- ▶ V pevném stavu vytváří cyklické tetramerní molekuly ( $\text{SO}_3$  vytváří cyklické trimery).
- ▶ Stejně jako  $\text{SO}_3$  vytváří adukty s Lewisovými bazemi, např. pyridinem.



# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ Kyselina selenová,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , je bezbarvá, pevná, hygroskopická látka.
- ▶ Stejně jako kyselina sírová je velmi silnou kyselinou.
- ▶ Připravuje se oxidací oxidu seleničitého:  
$$\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4$$
- ▶ Lze ji připravit i oxidací selenu:  
$$\text{Se} + 3\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + 6\text{HCl}$$
- ▶ Dokáže rozpustit kovové zlato:<sup>75</sup>  
$$2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 3\text{SeO}_2 + \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$$
- ▶ Při teplotách nad  $200^\circ\text{C}$  uvolňuje kyslík:  
$$2\text{H}_2\text{SeO}_4 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{O}_2$$



<sup>75</sup>Action of selenic acid on gold

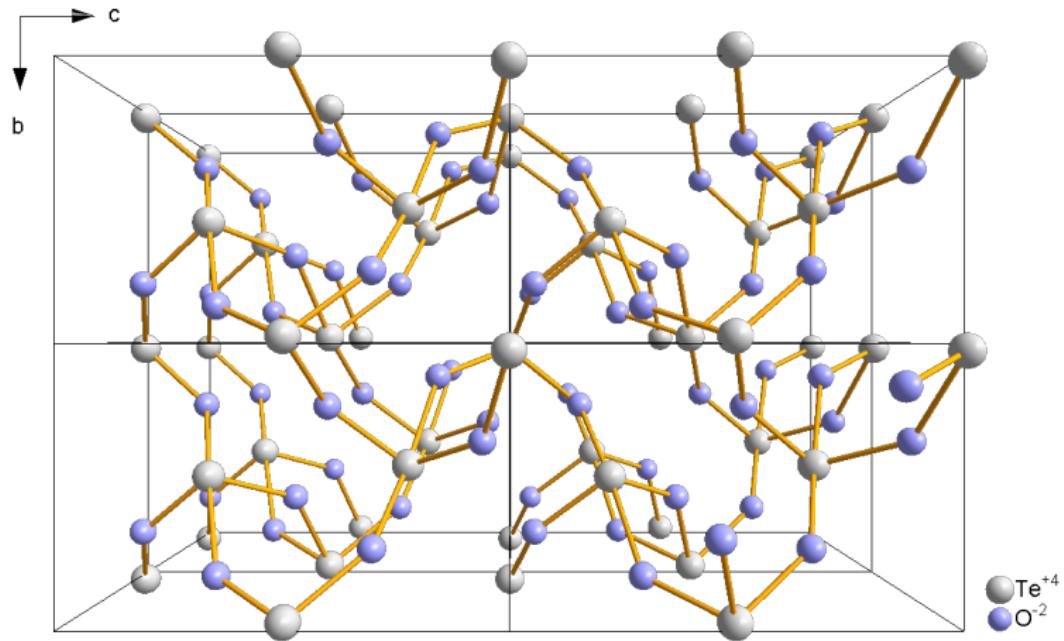
# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ *Oxid tellurnatý*,  $\text{TeO}$ , je nestabilní sloučenina, existující pouze krátký čas. Zatím se jej nepodařilo izolovat v čistém stavu.
- ▶ *Oxid telluričitý*,  $\text{TeO}_2$ , existuje ve dvou polymorfních modifikacích.
- ▶ Syntetický  $\alpha\text{-TeO}_2$  tvoří tetragonální krystaly, složené z tetraedrů  $\text{TeO}_4$  propojených všemi vrcholy. Je bezbarvý.
- ▶ Připravuje se přímým slučováním telluru s kyslíkem nebo dehydratací kyseliny kyseliny telluričité:
- ▶  $\text{H}_2\text{TeO}_3 \longrightarrow \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Přírodní  $\beta\text{-TeO}_2$  je rombický a má vrstevnatou strukturu.
- ▶ *Oxid tellurový*,  $\text{TeO}_3$ , je pevná látka.
- ▶ Vyskytuje se ve dvou formách:
  - ▶  $\alpha\text{-TeO}_3$  – oranžový, struktura se skládá z oktaedrů  $\text{TeO}_6$ , které jsou propojeny vrcholy. Za vyšší teploty má silné oxidační účinky.
  - ▶  $\beta\text{-TeO}_3$  – šedý, romboedrická struktura. Méně reaktivní než  $\alpha$  modifikace.

# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny



Krystalová struktura  $\text{TeO}_{2.76}$

<sup>76</sup>Zdroj: Solid State/Commons

# Sloučeniny

## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ *Kyselina tellurová,  $H_6TeO_6$ , je bílá, pevná látka.*
- ▶ Má oktaedrickou geometrii, analog kyseliny sírové,  $H_2TeO_4$ , nebyl dosud připraven.
- ▶ Připravuje se oxidací oxidu telluričitého nebo kovového telluru:
- ▶  $TeO_2 + H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow H_6TeO_6$
- ▶  $5Te + 6HClO_3 + 12H_2O \longrightarrow 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$
- ▶ Termickou dehydratací vzniká oxid tellurový.
- ▶ Má silné oxidační účinky:
- ▶  $H_6TeO_6 + 3SO_2 \longrightarrow Te + 3H_2SO_4$
- ▶ *Kyselina polymetatellurová,  $(H_2TeO_4)_n$ , je bílý, amorfni prášek.*
- ▶ Vzniká částečnou dehydratací kyseliny tellurové a na vzduchu se zpět hydratuje.
- ▶ Od selenu i telluru známe i peroxokyseliny, např. kyselinu peroxyseleničitou ( $HOSeO(OOH)$ ).

# Sloučeniny

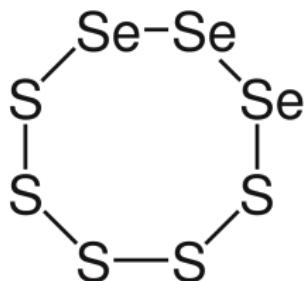
## Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ *Oxid polonatý*, PoO, je černá pevná látka.
- ▶ Vzniká radiolýzou  $\text{PoSO}_3$ , při kontaktu s kyslíkem nebo vodou se snadno oxiduje na poloničité sloučeniny.
- ▶ *Oxid poloničitý*,  $\text{PoO}_2$ , je žlutá krystalická látka. Krystaluje v kubic-ké, plošně centrované soustavě (fluorit).
- ▶ Vzniká přímou oxidací polonia nebo termických rozkladem poloničitých solí.
- ▶  $\text{Po} + \text{O}_2 \xrightarrow{250^\circ\text{C}} \text{PoO}_2$
- ▶ Reakcí s halogenovodíkem poskytuje odpovídající poloničité halogenidy.
- ▶  $\text{PoO}_2 + 4 \text{HX} \longrightarrow \text{PoX}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ *Oxid poloniový*,  $\text{PoO}_3$ , byl připraven pouze ve stopovém množství.

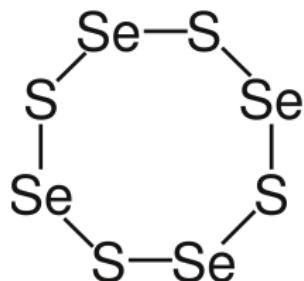
# Sloučeniny

## Sulfidy

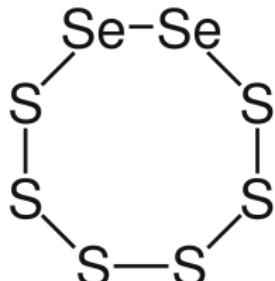
- ▶ Sulfidy selenu je možné připravit zahříváním selenu se sírou. Složení produktu pak závisí na poměru obou prvků.<sup>77</sup>
- ▶  $2 \text{Se} + 6 \text{S} \longrightarrow \text{Se}_2\text{S}_6$
- ▶ Struktura je odvozena ze struktury *cyklo*-oktasíry, kde je část atomů síry nahrazena atomy selenu.
- ▶ Jejich obecný vzorec je  $\text{Se}_n\text{S}_{8-n}$ .
- ▶ Disulfid selenu se používá k léčbě kožních onemocnění a lupů.



1,3,5- $\text{Se}_3\text{S}_5$



1,3,5,7- $\text{Se}_4\text{S}_4$



1,2- $\text{Se}_2\text{S}_6$

<sup>77</sup>Cyclic selenium sulfides

# Sloučeniny

## Sulfidy

- ▶ Sulfid polonatý, PoS, je černá nerozpustná látka.
- ▶ Součin rozpustnosti je 28,3.
- ▶ Připravuje se reakcí chloridu se sulfanem nebo srážením hydroxidu sulfidem amonným:
- ▶  $\text{PoCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{PoS} + 2 \text{HCl}$
- ▶  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{Po}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{PoS} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Vysoký součin rozpustnosti lze využít k odstraňování radioaktivního polonia z vody:<sup>78</sup>
- ▶  $\text{FeS} + \text{Po}^{2+} \longrightarrow \text{PoS} \downarrow + \text{Fe}^{2+}$
- ▶ Zahříváním dochází k rozkladu:
- ▶  $\text{PoS} \longrightarrow \text{Po} + \text{S}$
- ▶ Koncentrované kyseliny z něj uvolňují sulfan:
- ▶  $\text{PoS} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{PoCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

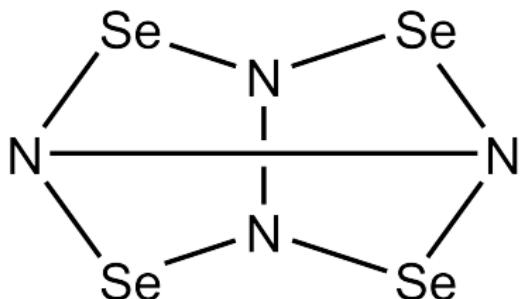
<sup>78</sup>Use of Iron Sulfide for Removing Polonium from Liquid Radioactive Waste



# Sloučeniny

## Nitridy

- ▶ Tetranitrid tetraselenu,  $\text{Se}_4\text{N}_4$ , je oranžová látka, která velmi snadno exploduje (zahříváním nebo úderem).
- ▶ Lze jej připravit reakcí chloridu seleničitého s bis(trimethylsilyl)amidem lithným.<sup>79</sup>
- ▶  $12 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi} + 2 \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 8 \text{SeCl}_4 \longrightarrow 3 \text{Se}_4\text{N}_4 + 24 \text{Me}_3\text{SiCl} + 12 \text{LiCl}$
- ▶ Je *termochromní*:<sup>80</sup>
  - ▶ Při teplotě  $-195^\circ\text{C}$  je žlutooranžový.
  - ▶ Při teplotě  $100^\circ\text{C}$  je červený.



<sup>79</sup>A simple, efficient synthesis of tetraselenium tetranitride

<sup>80</sup>Termochromní látky mění barvu s teplotou

# Sloučeniny

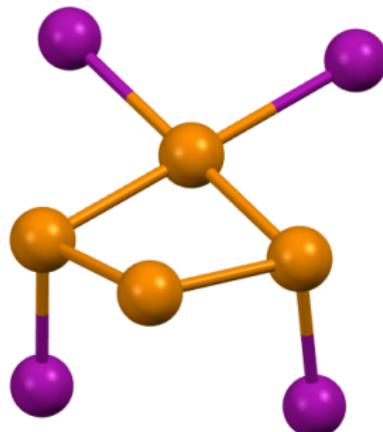
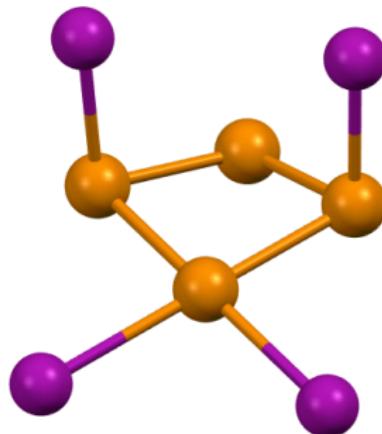
## Halogenidy

- ▶ V oxidačním čísle VI známe pouze fluoridy.
- ▶ V nižších oxidačních stavech je známo větší množství halogenidů.
- ▶  $\text{Se}_2\text{F}_2$  existuje ve dvou formách:  $\text{FSe}-\text{SeF}$  a  $\text{Se}=\text{SeF}_2$ . Druhá forma vzniká při kondenzaci par za nízkých teplot.
- ▶ Jediným stabilním chloridem selenu je  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , ten obsahuje vazbu  $\text{Se}-\text{Se}$ .
- ▶ Sloučeninu  $\text{Te}_4\text{I}_4$  lze připravit reakcí telluru s nadbytkem jodu v křemenné trubici za teploty  $950\ ^\circ\text{C}$ .<sup>81</sup> Reakční doba je sedm dnů, jodid tvoří černé jehlice.
- ▶ Monokrystalová XRD analýza prokázala, že v krystalu je každý atom telluru obklopen dalšími dvěma tellury a dvěma jodidy. Tellury mají čtvercově planární geometrii, nevazebné elektronové páry jsou v kolmé rovině.
- ▶ Fluorid tellurnatý není dosud znám.

<sup>81</sup> High-temperature synthesis and structure redetermination of  $\text{Te}_4\text{I}_4$

# Sloučeniny

## Halogenidy



Krystalová struktura  $\text{Te}_4\text{I}_4$

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ **Fluorid seleničitý**,  $\text{SeF}_4$ , je bezbarvá, reaktivní kapalina.
- ▶ Krystaluje za vzniku bílé, hygroskopické pevné látky.
- ▶ Připravuje se fluorací selenu:
- ▶  $\text{Se} + 2 \text{F}_2 \longrightarrow \text{SeF}_4$
- ▶  $3 \text{Se} + 4 \text{ClF}_3 \longrightarrow 3 \text{SeF}_4 + 2 \text{Cl}_2$
- ▶ Další možností je fluorace oxidu seleničitého pomocí  $\text{SF}_4$ .<sup>82</sup>
- ▶  $\text{SeO}_2 + \text{SF}_4 \longrightarrow \text{SeF}_4 + \text{SO}_2$
- ▶ Využívá se jako fluorační činidlo.
- ▶ V souladu s teorií VSEPR má molekula tvar houpačky.
- ▶ Reakcí s  $\text{CsF}$  poskytuje pentafluoroseleničitany:<sup>83</sup>
- ▶  $\text{SeF}_4 + \text{CsF} \longrightarrow \text{Cs}[\text{SeF}_5]$

<sup>82</sup>Selenium Tetrafluoride, Selenium Difluoride Oxide (Seleninyl Fluoride), and Xenon Bis[Pentafluorooxoselenate(VI)]

<sup>83</sup>Vibrational spectra nad force constants of the square-pyramidal anions  $\text{SF}_5^-$ ,  $\text{SeF}_5^-$ , and  $\text{TeF}_5^-$

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ **Chlorid seleničitý**,  $\text{SeCl}_4$ , je žlutá pevná látka. Sublimuje při teplotě 191 °C.
- ▶ Připravuje se přímou chlorací selenu, produkt lze izolovat sublimací. Těkavosti této sloučeniny lze využít k čištění selenu.
- ▶ Na rozdíl od fluoridu neodpovídá tvar molekuly teorii VSEPR.
- ▶ Chlorid seleničitý vytváří tetramerní, kubické molekuly. Ty jsou tvořeny oktaedry  $\text{SeCl}_6$ .<sup>84</sup>
- ▶ Hydrolýzou vzniká kyselina seleničitá:<sup>85</sup>
- ▶  $\text{SeCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4 \text{HCl}$
- ▶ V prostředí koncentrované HCl poskytuje s chloridy alkalických kovů komplexní ionty:
- ▶  $\text{SeCl}_4 + 2 \text{KCl} \longrightarrow \text{K}_2[\text{SeCl}_6]$

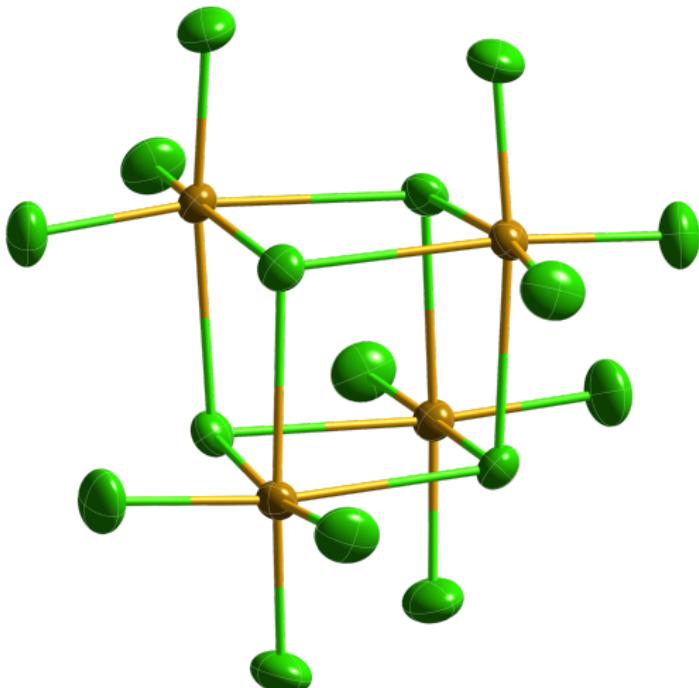
<sup>84</sup>Crystal Structure of the Stable Modification of  $\text{SeCl}_4$

<sup>85</sup>Synthesis of pure selenium tetrachloride and its hydrolysis to selenium oxychloride



# Sloučeniny

## Halogenidy



Kubická jednotka chloridu seleničitého.<sup>86</sup>

<sup>86</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

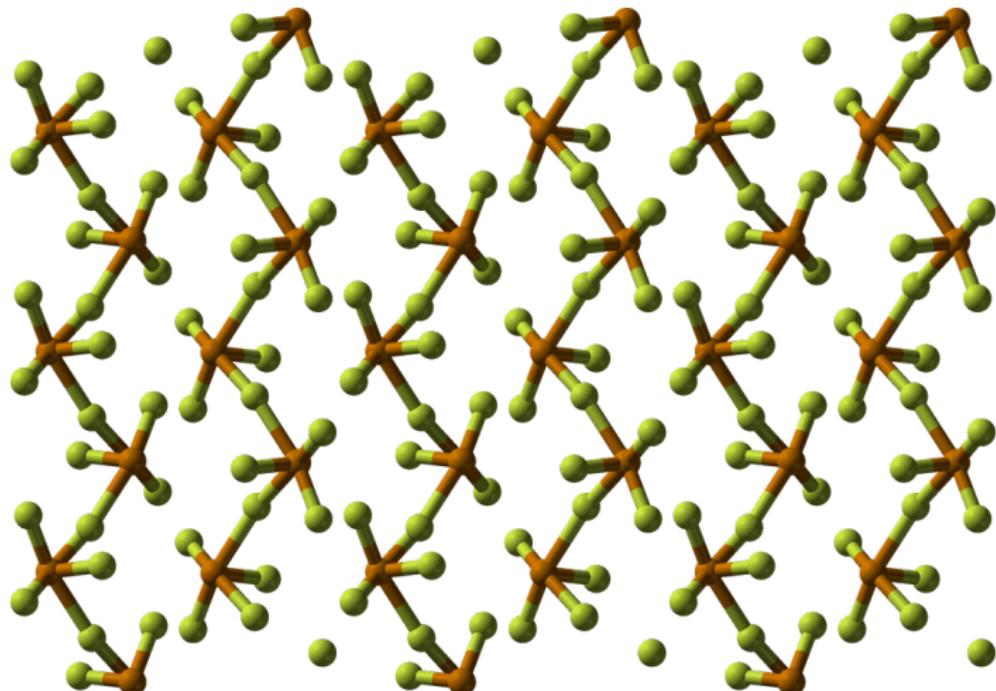
## Halogenidy

- ▶ **Fluorid telluričitý**,  $\text{TeF}_4$ , je bílá, hygroskopická látka ( $T_t = 129^\circ\text{C}$ ).
- ▶ Připravuje se fluorací  $\text{TeO}_2$ , příp. opatrno氟 fluorací telluru nebo tellurnatých sloučenin směsí fluoru a dusíku.
- ▶  $\text{TeO}_2 + 2 \text{SF}_4 \longrightarrow \text{TeF}_4 + 2 \text{SOF}_2$
- ▶  $\text{Te} + 2 \text{F}_2 \xrightarrow{\text{N}_2} \text{TeF}_4$
- ▶ Připravený fluorid lze vyčistit vakuovou sublimací při  $100^\circ\text{C}$ .
- ▶ V plynné fázi je monomerní.
- ▶ V krystalickém stavu vytváří řetězce tvořené tetragonálními pyramidami  $\text{TeF}_5$ , ty jsou propojeny můstkovými fluoridy v poloze *cis*.<sup>87</sup>
- ▶ Úhel  $\text{Te}-\text{F}-\text{Te}$  je  $159^\circ$ .
- ▶ Volná pozice oktaedru je obsazena nevazebným elektronovým párem.

<sup>87</sup> Fluoride crystal structures. Part IV. Tellurium tetrafluoride

# Sloučeniny

## Halogenidy



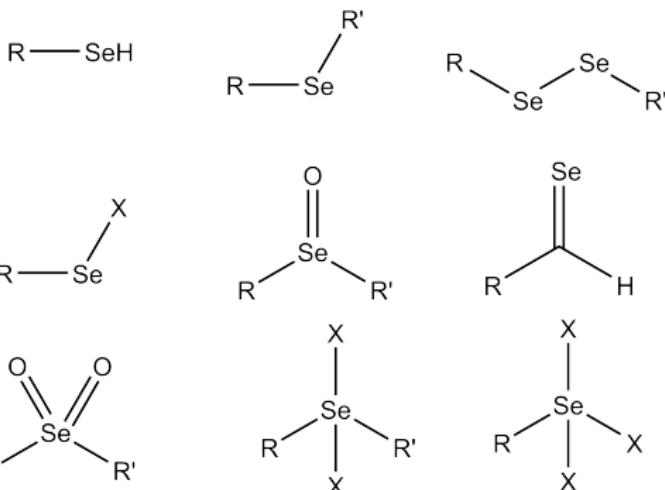
Krystalová struktura  $\text{TeF}_4 \cdot ^{88}$

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny selenu

- ▶ Oxidační číslo selenu je převážně II a selen nese dva nevazebné elektronové páry.
- ▶ Sloučeniny jsou nukleofilnější a kyselejší než odpovídající sloučeniny síry.
- ▶ První připravenou organokovovou sloučeninou selenu byl diethylselan ( $\text{Et}_2\text{Se}$ ).<sup>89</sup>

XH	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$
$\text{p}K_a$	14	7	3,8



<sup>89</sup>Organoselenium Chemistry: Role of Intramolecular Interactions

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny telluru

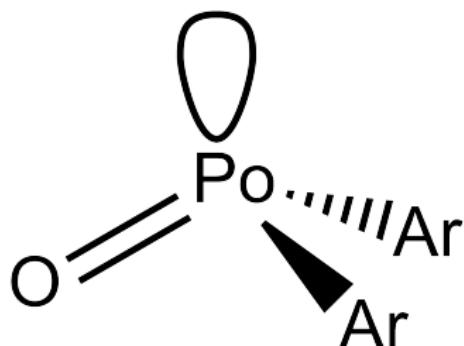
- ▶ Struktury organokovových sloučenin telluru jsou podobné jako v případě selenu.
- ▶ Běžnými reagenty jsou tellan, hydrogentellurid sodný a fenyltellurid lithný ( $\text{PhTeLi}$ ).
- ▶ Kovový tellur je nerozpustný, proto není ideální výchozí látkou. Reaguje ale s komplexními hydridy:
- ▶  $\text{Te} + 2 \text{LiBHET}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{Te} + \text{H}_2 + 2 \text{Et}_3\text{B}$
- ▶ nebo s organolithnými sloučeninami:
- ▶  $\text{Te} + \text{PhLi} \longrightarrow \text{PhTeLi}$
- ▶ Dimethyltellurid se používá jako těkavý prekurzor Te.
- ▶  $\text{Me}_2\text{Te}$ , stejně jako  $\text{Me}_2\text{Se}$  tvoří ochotně adukty:<sup>90</sup>
- ▶  $\text{Me}_2\text{Te} + \text{BCl}_3 \xrightarrow{\text{hexan}} \text{Me}_2\text{Te} \cdot \text{BCl}_3$
- ▶  $\text{Me}_2\text{Te} + \text{BF}_3 \xrightarrow{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{Me}_2\text{Te} \cdot \text{BF}_3$

<sup>90</sup>Complexes of  $\text{BX}_3$  with  $\text{EMe}_2$

# Sloučeniny

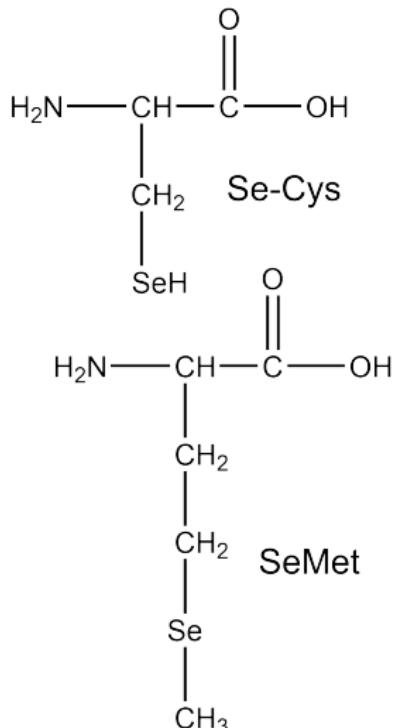
## Organokovové sloučeniny polonia

- ▶ U polonia jsou znalosti o organokovových sloučeninách menší.<sup>91</sup>
- ▶ Problémem je nejen radiolýza organokovových sloučenin, ale i problémy se získáním dostatečného množství kovového polonia.
- ▶ Známe následující typy sloučenin:
  - ▶ Dialkyl a diarylpolonidy
  - ▶ Halogenidy triarylpolonia ( $\text{Ar}_3\text{PoCl}$ )
  - ▶ Dihalogenidy diarylpolonia ( $\text{Ar}_2\text{PoCl}_2$ )
  - ▶ Diarylpoloniumoxidy ( $(\text{C}_9\text{H}_{11})_2\text{Po}=\text{O}$ )



<sup>91</sup>Polonium: Organometallic Chemistry

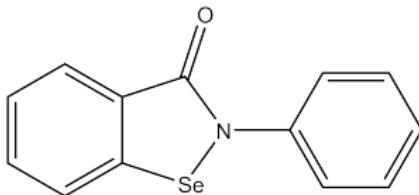
- ▶ Selen je větším množství toxický, ale ve stropovém množství je pro živočichy nezbytný.<sup>92</sup>
- ▶ Je součástí aminokyselin selenocysteinu a selenomethioninu.
- ▶ Komerčně jsou dostupné doplňky stravy obsahující selen.<sup>93</sup>
- ▶ Doporučená denní dávka selenu pro člověka je  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .<sup>94</sup>
- ▶ Přirozeným zdrojem selenu jsou cereálie a mořské produkty.
- ▶ Otravy selenem jsou vzácné, akutní otrava se projevuje česnekovým zápachem potu a z úst. Chronická vypadáváním vlasů a nehtů.



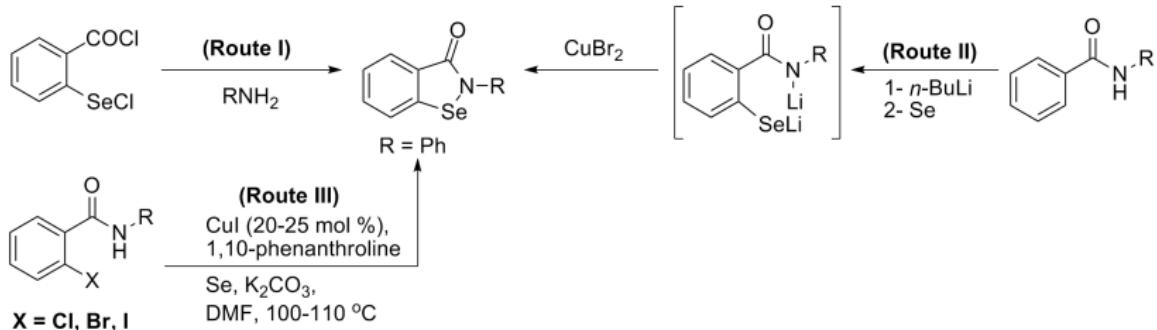
<sup>92</sup>Acute Selenium Toxicity Associated With a Dietary Supplement

<sup>93</sup>Selen – zdroje, účinky a zásobování

<sup>94</sup>Selen



- ▶ Syntetické léčivo *ebselen* má anti-oxidační účinky a zdá se být slibným léčivem proti COVID-19.<sup>95</sup>
- ▶ Syntéza ebselenu a jeho derivátů probíhá podle schématu:<sup>96</sup>



<sup>95</sup> Structure of Mpro from SARS-CoV-2 and discovery of its inhibitors

<sup>96</sup> Synthesis and Antioxidant Activities of Novel Chiral Ebselen Analogues

# Biologie

- ▶ Tellur není příliš rozšířený v biologických systémech a jeho toxikologie není dosud příliš prozkoumaná.<sup>97</sup>
- ▶ Lidem a zvířatům je po expozici, i velmi malým množstvím telluru, cítit dech po česneku. Tento efekt je způsoben vznikem těkavého  $\text{Me}_2\text{Te}$ .<sup>98</sup>
- ▶ Některé houby (např. *Aspergillus fumigatus* a *Aspergillus terreus*) dokáží místo síry využívat tellur.<sup>99</sup>



Obrázek: Plíseň *Aspergillus* na rajčeti.<sup>100</sup>

<sup>97</sup> Tellurium in Nature

<sup>98</sup> Tellurium: an element with great biological potency and potential

<sup>99</sup> Incorporation of tellurium into amino acids and proteins in a tellurium-tolerant fungi

<sup>100</sup> Zdroj: Multimotyl/Commons

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

[hugo@chemi.muni.cz](mailto:hugo@chemi.muni.cz)

<https://is.muni.cz/www/moravec/>