

C2062 – Anorganická chemie II

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

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key: atomic number, Symbol, name, standard atomic weight, relative atomic weight

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 1 H hydrogen 1.00784(7) | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He helium 4.002602 |
| 3 Li lithium 6.941(6) | 4 Be beryllium 9.012182(2) | | | | | | | | | | | 5 B boron 10.811(7) | 6 C carbon 12.0107(8) | 7 N nitrogen 14.00643(4) | 8 O oxygen 15.999(6) | 9 F fluorine 18.998403163(6) | 10 Ne neon 20.1797(6) |
| 11 Na sodium 22.98976928(2) | 12 Mg magnesium 24.304(6) | | | | | | | | | | | 13 Al aluminum 26.9815386(8) | 14 Si silicon 28.0855(8) | 15 P phosphorus 30.973761998(5) | 16 S sulfur 32.06(5) | 17 Cl chlorine 35.45(3) | 18 Ar argon 39.948(1) |
| 19 K potassium 39.0983(1) | 20 Ca calcium 40.078(4) | 21 Sc scandium 44.955912(2) | 22 Ti titanium 47.867(1) | 23 V vanadium 50.9415(1) | 24 Cr chromium 51.9961(6) | 25 Mn manganese 54.938044(1) | 26 Fe iron 55.845(3) | 27 Co cobalt 58.933195(6) | 28 Ni nickel 58.6934(4) | 29 Cu copper 63.546(3) | 30 Zn zinc 65.38(4) | 31 Ga gallium 69.723(1) | 32 Ge germanium 72.630(8) | 33 As arsenic 74.921595(6) | 34 Se selenium 78.9718(8) | 35 Br bromine 79.904(1) | 36 Kr krypton 83.798(4) |
| 37 Rb rubidium 85.4678(3) | 38 Sr strontium 87.62(3) | 39 Y yttrium 88.90584(2) | 40 Zr zirconium 91.224(2) | 41 Nb niobium 92.90638(2) | 42 Mo molybdenum 95.94(1) | 43 Tc technetium 98.9062(1) | 44 Ru ruthenium 101.07(2) | 45 Rh rhodium 102.9055(3) | 46 Pd palladium 106.3631(8) | 47 Ag silver 107.8682(4) | 48 Cd cadmium 112.411(8) | 49 In indium 114.818(8) | 50 Sn tin 118.710(7) | 51 Sb antimony 121.757(3) | 52 Te tellurium 127.603(2) | 53 I iodine 126.905(4) | 54 Xe xenon 131.29(4) |
| 55 Cs cesium 132.905451962(2) | 56 Ba barium 137.327(7) | 57-71 lanthanoids | 72 Hf hafnium 178.49(3) | 73 Ta tantalum 180.94788(2) | 74 W tungsten 183.84(1) | 75 Re rhenium 186.207(1) | 76 Os osmium 190.23(4) | 77 Ir iridium 192.222(1) | 78 Pt platinum 195.084(1) | 79 Au gold 196.966569(4) | 80 Hg mercury 200.59(2) | 81 Tl thallium 204.38(3) | 82 Pb lead 207.2(1) | 83 Bi bismuth 208.980389(1) | 84 Po polonium [209] | 85 At astatine [210] | 86 Rn radon [222] |
| 87 Fr francium [223] | 88 Ra radium [226] | 89-103 actinoids | 104 Rf rutherfordium [261] | 105 Db dubnium [262] | 106 Sg seaborgium [263] | 107 Bh bohrium [264] | 108 Hs hassium [265] | 109 Mt meitnerium [266] | 110 Ds darmstadtium [271] | 111 Rg roentgenium [272] | 112 Cn copernicium [285] | 113 Nh nihonium [286] | 114 Fl flerovium [289] | 115 Mc moscovium [288] | 116 Lv livermorium [293] | 117 Ts tennessine [294] | 118 Og oganeson [294] |



| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 57 La lanthanum 138.90547(3) | 58 Ce cerium 140.12(1) | 59 Pr praseodymium 140.90766(2) | 60 Nd neodymium 144.242(8) | 61 Pm promethium [145] | 62 Sm samarium 150.36(2) | 63 Eu europium 151.964(2) | 64 Gd gadolinium 157.25(3) | 65 Tb terbium 158.925(3) | 66 Dy dysprosium 162.500(3) | 67 Ho holmium 164.93032(2) | 68 Er erbium 167.259(3) | 69 Tm thulium 168.93032(2) | 70 Yb ytterbium 173.054(8) | 71 Lu lutetium 174.967(1) |
| 89 Ac actinium [227] | 90 Th thorium 232.0377(4) | 91 Pa protactinium 231.0362(6) | 92 U uranium 238.02891(3) | 93 Np neptunium [237] | 94 Pu plutonium [244] | 95 Am americium [243] | 96 Cm curium [247] | 97 Bk berkelium [247] | 98 Dy californium [251] | 99 Es einsteinium [252] | 100 Fm fermium [257] | 101 Md mendelevium [258] | 102 No nobelium [259] | 103 Lr lawrencium [260] |

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



Kapalný kyslík.²

¹Magnetism of liquid nitrogen vs. liquid oxygen

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

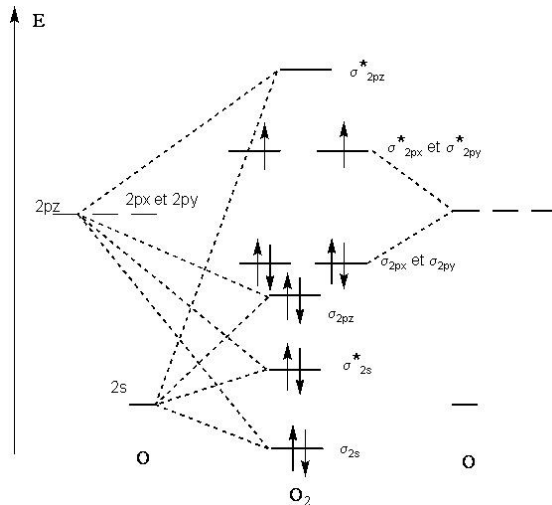


Diagram molekulových orbitalů v molekule O_2 .³

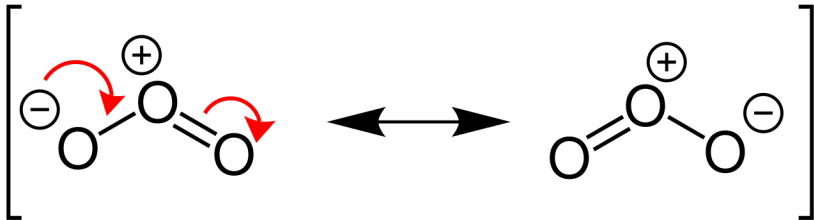
- ▶ Kapalný kyslík (Liquid O₂gen – LOX; –183 °C) se společně s dusíkem vyrábí destilací zkapalněného vzduchu.
- ▶ Vzduch se zkapalňuje stlačením a následnou isentropickou expanzí.
- ▶ Dříve se využívalo Joule-Thompsonova efektu (Carl von Linde), ale tento postup je málo účinný.
- ▶ Kapalná fáze je bohatější 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.

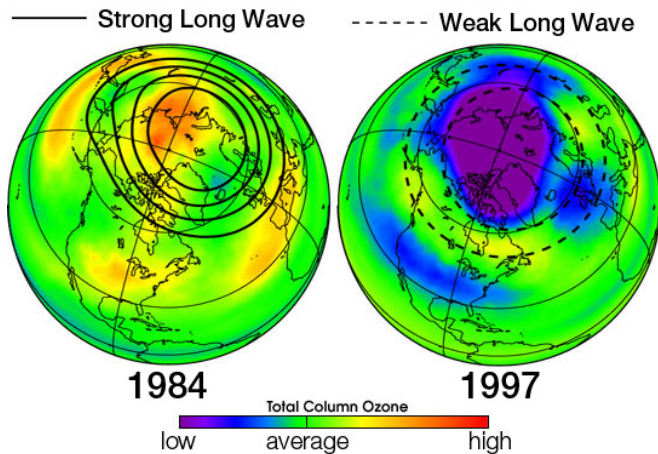


Start rakety Delta IV.⁴

⁴Zdroj: U.S. Air Force/Joe Davila

- ▶ *Ozon* – allotropní modifikace kyslíku, O_3 .
- ▶ Vysoce 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.





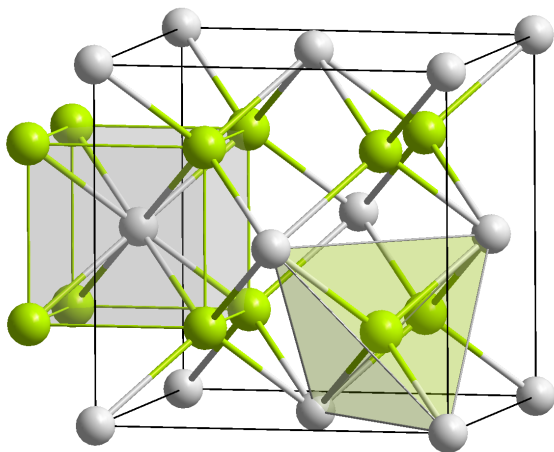
Ozonová vrstva v roce 1984 a 1997.⁵

⁵Zdroj: NASA/Commons

- ▶ V chemických sloučeninách má kyslík zpravidla oxidační číslo $-II$.
- ▶ Výjimkou jsou peroxidy, hyperoxidy (superoxidy) a ozonidy.

| | | |
|-----------|------------|-----------------|
| 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:
 - ▶ $2F_2 + 2NaOH \longrightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O$
 - ▶ 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 .



Krystalová struktura Li_2O , šedé atomy jsou kyslíky.⁶

⁶Zdroj: Solid State/Commons

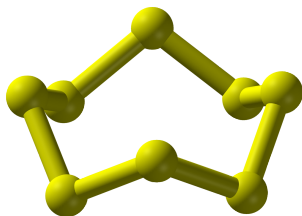
- ▶ Značka S, protonové číslo 16. Pevná, žlutá látka.
- ▶ Vytváří cyklické osmiatomové molekuly, S_8 . Známe několik dalších allotropických modifikací.⁷
 - ▶ Nejstabilnější je kosočtverečná modifikace α .
 - ▶ Při teplotě 95,3 °C přechází na jednoklonnou modifikaci β .
 - ▶ Jednoklonná modifikace γ vzniká 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.⁸
- ▶ 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.

⁷Sulfur - Allotropes

⁸Sulfur Statistics and Information



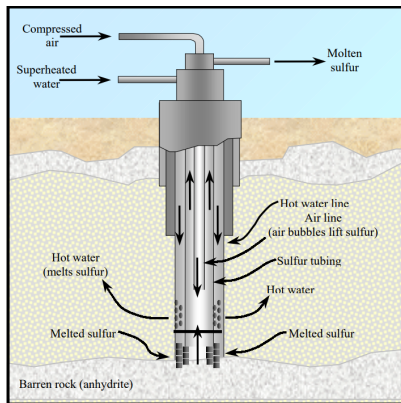
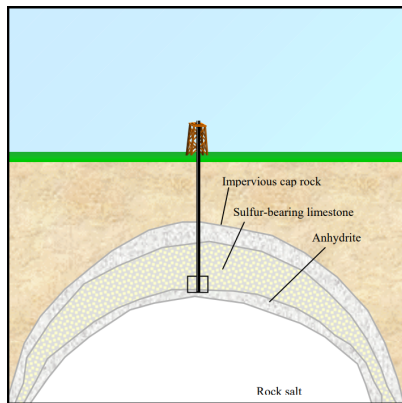
Síra.⁹



Struktura cyklooktasíry, S₈.¹⁰

⁹Zdroj: Ben Mills/Commons

¹⁰Zdroj: Benjah-bmm27/Commons



Těžba síry Fraschovým procesem¹¹

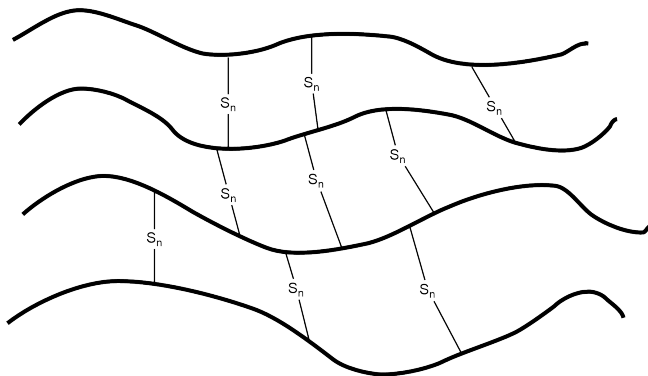
¹¹Zdroj: Joyce A. Ober/Commons



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

¹²Zdroj: CEphoto, Uwe Aranas

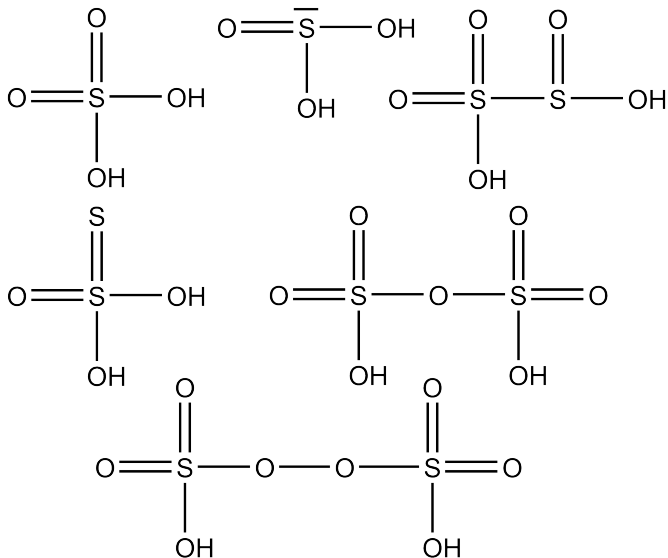
- ▶ Síra se využívá k *vulkanizaci kaučuku*, tzn. k zesíťování řetězců přírodního kaučuku za vzniku *pryže*.¹³
- ▶ Mezi řetězci vznikají polysulfidové můstky, které se váží na nenasycené uhlíky řetězců.



¹³Vznik a vývoj gumy

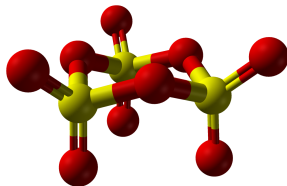
Síra

Kyseliny síry



- ▶ Kyselina sírová se vyrábí oxidací SO_2 na SO_3 .
- ▶ 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.

- ▶ Oxid sírový, SO_3 , je bezbarvá olejovitá kapalina nebo bílá krystalická látka.
- ▶ Teplota tání $17\text{ }^\circ\text{C}$ a varu $45\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ 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, S_3O_9 má vaničkovou konformaci.



Krystalová struktura trimeru oxidu sírového.¹⁴

¹⁴Zdroj: Ben Mills/Commons



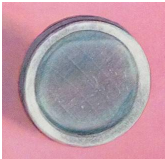
Síra

Oxid sírový



Vzorek trimeru oxidu sírového.¹⁵

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 ¹⁶  | stříbrnošedý ¹⁷  | stříbrný ¹⁸  |

¹⁶Zdroj: W. Oelen/Commons

¹⁷Zdroj: Materialschemist/Commons

¹⁸Zdroj: Ralph E. Lapp/Wikipedia

Livermorium

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

| 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 |

¹⁹Livermorium – rsc.org

²⁰Observation of the decay of ${}^{292}_{116}$

²¹Flerovium and Livermorium Join the Periodic Table

Úvod – selen, tellur, polonium a livermorium



Areál Lawrence Livermore National Laboratory²²

²²Zdroj: [llnl.gov/Commons](https://www.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 (Rumunsko). 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

- ▶ Polonium bylo objeveno v roce 1898 Marií a Pierem Curie izolací z *uraninitu*.²³
- ▶ Zjistili, že po extrakci uranu a thoria byla radioaktivita zbylého materiálu vyšší než úhrnná radioaktivita těchto dvou prvků.
- ▶ Polonium se rozpadá mechanismem α s poločasem rozpadu 138,4 dne.
- ▶ ${}_{84}^{210}\text{Po} \longrightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + {}_2^4\text{He}$



Marie a Piere Curie.



Uraninit.²⁴

²³On a New Radioactive Substance Contained in Pitchblende

²⁴Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Historie

Objev polonia

- ▶ Marie Curie Skłodowska se narodila 7. listopadu 1867 ve Varšavě.²⁵
- ▶ 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-Skłodowska.²⁶

²⁵Marie Curie-Skłodowska

²⁶Zdroj: 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 kyselinou chlorovodíkovou reaguje velmi pomalu, naproti tomu tellur se v ní rozpouští a polonium vytváří růžové roztoky Po^{II} solí.
- ▶ S elektropozitivními prvky vytvářejí chalkogenidy – selenidy, telluridy a polonidy.
- ▶ Ve sloučeninách s elektronegativními prvky mohou dosahovat oxidačních 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 toxické, 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 Se_8 , které jsou analogické cyklooktasíře.
 - ▶ $\alpha\text{-Se}_8$ vzniká pomalým odpařením roztoku černého selenu v CS_2 .
 - ▶ $\beta\text{-Se}_8$ vzniká rychlým odpařením roztoku černého selenu v CS_2 .
 - ▶ $\gamma\text{-Se}_8$ vzniká solvolýzou roztoku dipiperidinetetraselenu v sirouhlíku:²⁷
 - ▶ $8 \text{Se}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 + 16 \text{CS}_2 \longrightarrow 3 \text{Se}_8 + 8 \text{Se}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2$
- ▶ *Červený amorfní 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 pomalou krystalizací taveniny. Krystaluje v hexagonální soustavě, tvoří jej šroubovicovité řetězce.
- ▶ *Černý selen* se připravuje prudkým ochlazením taveniny, má sklovitý charakter. Nad teplotou $50\text{ }^\circ\text{C}$ měkne a při teplotě $180\text{ }^\circ\text{C}$ přechází na šedou, hexagonální formu.

²⁷X-Ray crystal structure of a new red, monoclinic form of cyclooctaselenium, Se_8



Černý selen.²⁹

Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Tellur vytváří krystalickou a amorfni 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.
- ▶ Amorfni modifikace je hnědočerný prášek, připravuje se srážením roztoků kyseliny telluričité nebo hexahydrogentellurové.

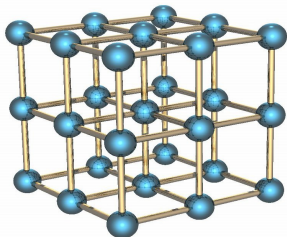


Kovový tellur zalitý v akrylu.³⁰

³⁰Zdroj: Rasiel Suarez on behalf of Luciteria LLC/Commons

Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Polonium existuje také ve dvou modifikacích.³¹
- ▶ α -Po krystaluje v primitivní kubické mřížce. Polonium je jediný prvek, který tvoří tento typ mřížky.
- ▶ β -Po krystaluje v kosočtverečné soustavě.
- ▶ α -Po přechází na β -Po při teplotě 36 °C.
- ▶ Přesnou teplotu přechodu je obtížné určit, polonium se vlivem radioaktivního rozpadu samovolně zahřívá.



Krystalová mřížka polonia.³²

Hlavní izotopy polonia

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

³¹The structures of polonium and its compounds—I α and β polonium metal

³²Zdroj: Cadmium/Commons

Výskyt a získávání prvků

Selen

- ▶ Ryzí selen se vyskytuje jen velmi zřídka a často ve směsi se sírou nebo jinými prvky.³³
- ▶ V minerálech se vyskytuje častěji ve formě sloučenin – selenidů, seleničitanů a selenanů.
- ▶ Pozor na minerál *selenit*, i přes matoucí název, jde o variantu sádrovce.³⁴
- ▶ Známe více než 100 minerálů obsahujících selen, z velké části obsahují tyto minerály i síru (sulfidy a sírany).



Selen na pískovci.³⁵

³³The mineralogy of Selenium

³⁴Selenite

³⁵Zdroj: James St. John/Commons

- ▶ Roční světová produkce selenu je odhadována na 3000 tun.³⁶
- ▶ 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:
- ▶
$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2H_2SO_4$$

³⁶Selenium and tellurium: state of the markets, the crisis, and its consequences

Výskyt a získávání prvků

Selen

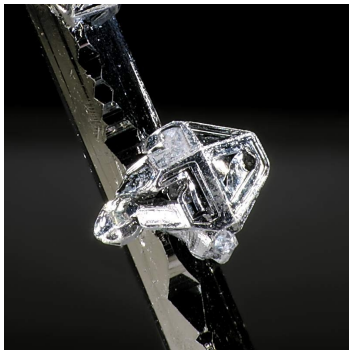
- ▶ Čištění selenu můžeme provést odpařením selenu v oxidační atmosféře a následným pohlcením oxidu seleničitého do vody:³⁷
- ▶ $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$
- ▶ Čistý selen je pak redukován vysoce čistým oxidem siřičitým:
- ▶ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Se} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ Vysoce čistý selen se připravuje zahříváním surového materiálu v atmosféře vodíku na teplotu 650 °C za vzniku selanu.
- ▶ $\text{Se} + \text{H}_2 \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{Se}$
- ▶ Ten se následně rozkládá v křemenné trubici při teplotě 1000 °C.
- ▶ $\text{H}_2\text{Se} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{Se} + \text{H}_2$
- ▶ Výhodou tohoto postupu je, že jiné prvky, které se mohou v surovinách nacházet, netvoří hydridy stabilní za tak vysokých teplot.

³⁷Selenium 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 $((\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}_2)$.³⁸

³⁸Zdroj: Christian Rewitzer/Commons

Výskyt a získávání prvků

Tellur

- ▶ **Sylvanit**
- ▶ $(\text{Au, Ag})_2\text{Te}_4$, monoklinický minerál. Patří mezi nejběžnější telluridy.³⁹
- ▶ Poměr Au:Ag je blízky 1:1.⁴⁰



Sylvanit, Rumunsko.⁴¹



Sylvanit se zlatem.⁴²

³⁹Sylvanit

⁴⁰Sylvanite

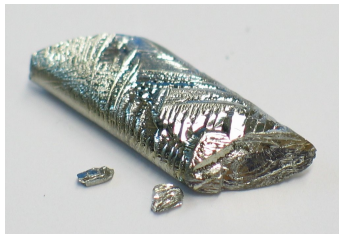
⁴¹Zdroj: Didier Descouens/Commons

⁴²Zdroj: 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:⁴³
- ▶ $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Te} + 2 \text{NaOH} + \text{O}_2$
- ▶ 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.⁴⁴ Hlavními producenty jsou Kanada, USA a Čína.



Ultračistý tellur.⁴⁵

⁴³Electrochemical Mechanism of Tellurium Reduction in Alkaline Medium

⁴⁴Selenium and tellurium: state of the markets, the crisis, and its consequences

⁴⁵Zdroj: Dschwen/Commons

Výskyt a získávání prvků

Polonium

- ▶ Polonium je možné izolovat ze smolince (uraninitu), ale postup je zdoluhavý a obtížný. Jeho koncentrace je přibližně 0,1 mg/tunu rudy.
- ▶ ^{210}Po se připravuje v reaktoru bombardováním jádra ^{209}Bi neutrony.
- ▶ $^{209}\text{Bi} + n \longrightarrow ^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po} + e^{-}$
- ▶ Poločas rozpadu ^{210}Po je 138,38 dne.
- ▶ Výroba ^{210}Po probíhá v Rusku. Měsíčně se vyrobí asi 8 g, ty jsou pak lodí transportovány do USA.⁴⁶



Uraninit, Příbram.⁴⁷

⁴⁶Why ^{210}Po ?

⁴⁷Zdroj: Weirdmeister/Commons

Barvení skla

- ▶ Majoritní využití selenu, spotřebuje až 50 % produkce selenu.⁴⁸
- ▶ V malých koncentracích způsobuje odbarvení skla.
- ▶ Ve vyšších koncentracích (1-2 kg na tunu skla) způsobuje zabarvení skla do růžové až červené barvy.⁴⁹
- ▶ Společně se sulfidem kademnatým vytváří velmi kvalitní rubínově červenou barvu.



Sklo barvené selenem.⁵⁰

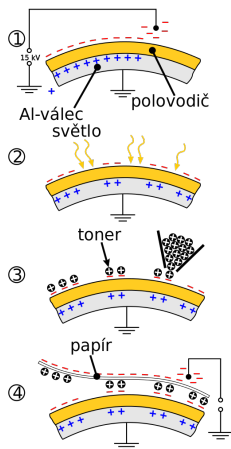
⁴⁸Production of selenium red glass

⁴⁹Red Glass Coloration – A Colorimetric and Structural Study

⁵⁰Zdroj: PetitPoulailler/Commons

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. Fotocitlivivá 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 nabitá.



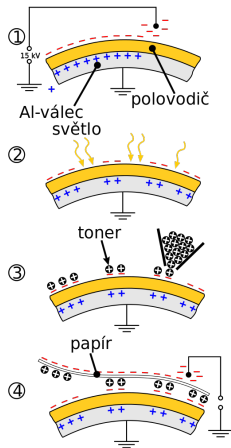
Princip xeroxu.⁵¹

⁵¹Zdroj: Yzmo/Commons

Využití prvků

Selen

3. Toner se elektrostaticky přichytí na nabítou vrstvu. Zrna toneru mají velikost zhruba $10\ \mu\text{m}$ a jsou triboelektricky (třením) nabíta.
 4. Toner se na papír přenesení 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 $100\ \text{V}$.
- V posledních letech se amorfnní selen používá i pro konstrukci plošných detektorů RTG záření pro biomedicínské aplikace.⁵²



Princip xeroxu.⁵³

⁵²Amorphous selenium as an X-ray photoconductor

⁵³Zdroj: Yzmo/Commons

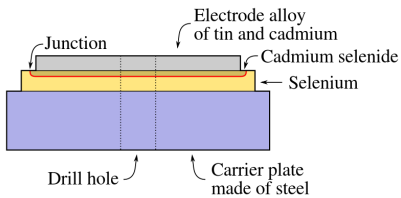
Selenové usměrňovače

- ▶ 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 μm) 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,⁵⁴ H_2Se .

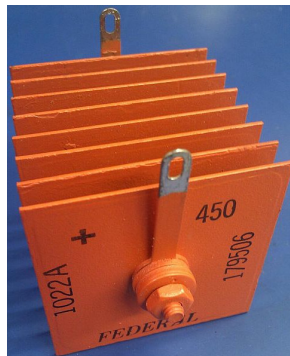
⁵⁴Hydrogen selenide

Využití prvků

Selen



Struktura selenového usměrňovače.⁵⁵



Osmideskový selenový usměrňovač,
160 V, 450 mA.⁵⁶

⁵⁵Zdroj: Stündle/Commons

⁵⁶Zdroj: 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 olovu zvyšuje jeho pevnost a zvyšuje odolnost vůči působení kyseliny sírové.⁵⁷

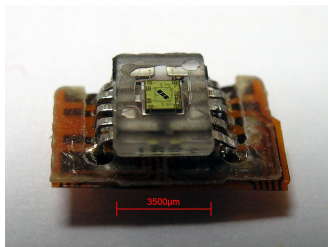


Řez olověným akumulátorem.⁵⁸

⁵⁷Study on the structure and property of lead tellurium alloy as the positive grid of lead-acid batteries

⁵⁸Zdroj: Ben Cossalter/ Commons

- ▶ 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.⁵⁹



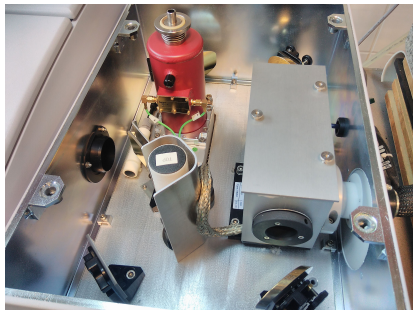
Fotodetektor z CD-ROM mechaniky.⁶⁰

⁵⁹LN2 Cooled HgCdTe Detectors

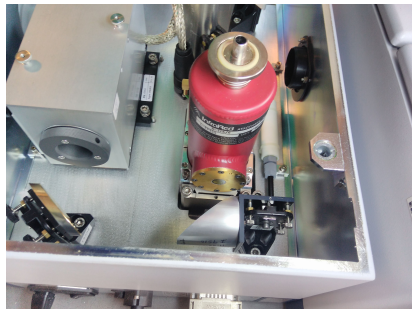
⁶⁰Zdroj: H0dges/Commons

Využití prvků

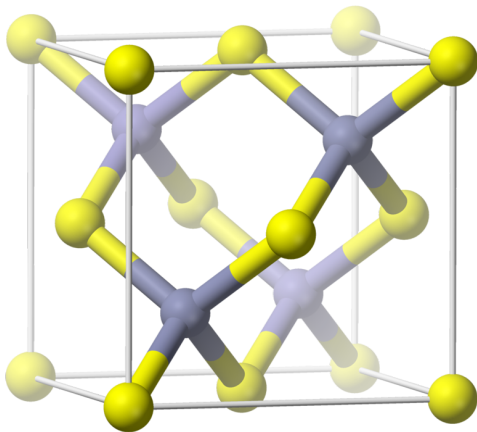
Tellur



Otevřený TGIR modul s MCT detektorem.



Detail MCT detektoru.



Krystalová struktura CdTe.⁶¹

⁶¹Zdroj: Benjah-bmm27/Commons



Využití prvků

Polonium

- ▶ Polonium slouží jako zdroj α částic, např. pro měření tloušťky pomocí absorpce částic.⁶²
- ▶ ${}_{84}^{210}\text{Po} \longrightarrow {}_2^4\text{He} + {}_{82}^{206}\text{Pb}$
- ▶ $T_{\frac{1}{2}} = 138,376$ dne
- ▶ Izotop ${}^{210}\text{Po}$ je vysoce toxický, právě díky vyzařování α částic. Rozpuštěná sůl ${}^{210}\text{Po}$ byla použita k otravě ruského agenta Alexandra Litviněnka.⁶³
- ▶ Tento izotop bývá také označován za hlavní příčinu rakoviny plic u kuřáků, protože se vyskytuje v tabákovém kouři.⁶⁴
- ▶ Dříve se využívala slitina s beryliem jako zdroj neutronů.
- ▶ V současnosti se využívá jako α zářič pro neutralizaci elektrostatického náboje.

⁶²HÁLA, Jiří. *Radioaktivní izotopy*. Tišnov: Sursum, 2013. ISBN 978-80-7323-248-1.

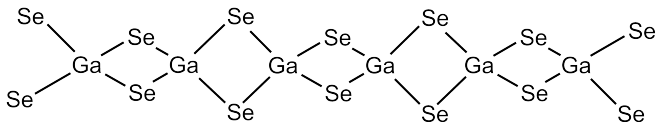
⁶³We know KGB spy poisoner

⁶⁴Facts About Exposure to Polonium-210 from Naturally-Occurring Sources  

Sloučeniny

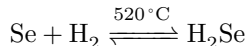
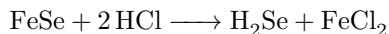
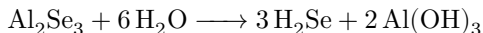
Selenidy, telluridy a polonidy

- ▶ Chalkogenidy 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 $1000\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ 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 $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$.⁶⁵



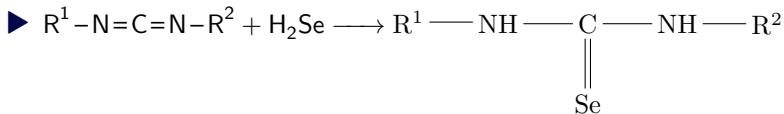
⁶⁵ $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$: A 1900 pm Long, Hexameric Anion

- ▶ Selan, H_2Se , 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°C .
- ▶ Na vzduchu hoří za vzniku SeO_2 .
- ▶ $2 \text{H}_2\text{Se} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SeO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

- ▶ Má podobné vlastnosti jako sulfan ($pK_a = 6,89$), ale je kyslejší ($pK_a = 3,89$).⁶⁶
- ▶ Využívá se pro dopování polovodičů selenem.
- ▶ V organické syntéze se používá pro přípravu sloučenin obsahujících selen.⁶⁷



⁶⁶Spectroscopic determination of the second dissociation constant of hydrogen selenide and the activity coefficients and spectral shifts of its ions

⁶⁷A Convenient Synthesis of substituted Selenoureas from Methyl Carbamimidothioates (S-Methylpseudothiureas)

- ▶ Tellan, H_2Te , je bezbarvý, toxický, páchnoucí plyn.
- ▶ Připravuje se elektrolýzou roztoku kyseliny sírové, katoda elektrolyzáru je z kovového telluru.
- ▶ Můžeme jej připravit také hydrolýzou Al_2Te_3 .
- ▶ $\text{Al}_2\text{Te}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{Te}$
- ▶ Za laboratorní teploty se rozkládá, proto není možná příprava z prvků.
- ▶ $\text{H}_2\text{Te} \xrightarrow{\text{RT}} \text{Te} + \text{H}_2$
- ▶ Rozkládá se také působením vlhkého vzduchu a světla:
- ▶ $2 \text{H}_2\text{Te} + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Te} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Na vzduchu hoří (podobně jako H_2Se) za vzniku TeO_2 .

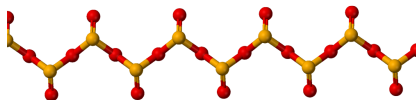
- ▶ Polan, PoH_2 , je těkavá, nestabilní kapalina.
- ▶ Na rozdíl od vody není kapalně skupenství způsobeno vodíkovými vazbami, ale van der Waalsovými interakcemi.
- ▶ Jeho příprava je komplikována možností radiolýzy.
- ▶ Příprava reakcí z prvků není proveditelná.
- ▶ Malá množství lze připravit rozpouštěním polonia na hořčíkové fólii ve zředěné HCl .
- ▶ Za vysokých tlaků vodíku (50–300 GPa) lze očekávat tvorbu dalších hydridových fází.⁶⁸

⁶⁸Prediction of stoichiometric PoH_n compounds: crystal structures and properties)≡

Sloučeniny

Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ *Oxid selenatý*, SeO_3 , existuje pouze krátkodobě v plameni a není možné jej izolovat v pevném stavu.
- ▶ *Oxid seleničitý*, SeO_2 , je bílá pevná látka.
- ▶ Pevný oxid seleničitý je 1D polymer, ve kterém se střídají atomy Se a O.



Struktura SeO_2 .⁶⁹

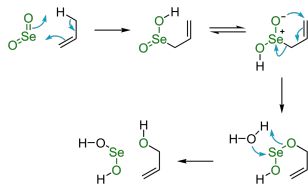
- ▶ Lze jej připravit přímou reakcí z prvků nebo oxidací selenu pomocí peroxidu vodíku nebo kyseliny dusičné.
- ▶ Další možností je dehydratace kyseliny seleničité.
- ▶ Oxid seleničitý sublimuje, čehož lze využít k jeho čištění.

⁶⁹Zdroj: Ben Mills/Commons

Sloučeniny

Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ Ve vodě se rozpouští za vzniku kyseliny seleničité, s alkalickými hydroxidy poskytuje seleničitany.
- ▶ $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$
- ▶ $\text{SeO}_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Oxid seleničitý se využívá jako oxidační činidlo v organické syntéze.⁷⁰
- ▶ Dalším způsobem využití je barvení skla do červena, nebo k potlačování barvy skla způsobené železitými nečistotami.



Oxidace pomocí SeO_2 .⁷¹

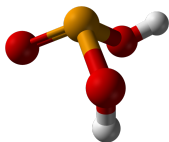
⁷⁰Selenium dioxide

⁷¹Zdroj: Calvero/Commons

Sloučeniny

Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ Kyselina seleničitá, H_2SeO_3 , je bílá pevná, hygroskopická látka.
- ▶ Lze ji připravit krystalizací vodného roztoku 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:
 - ▶ $\text{p}K_{a1} = 2,62$
 - ▶ $\text{p}K_{a2} = 8,32$
- ▶ Využívá se k barvení (selenování) oceli na modrošedou až černou barvu.⁷²



Kyselina seleničitá.⁷³

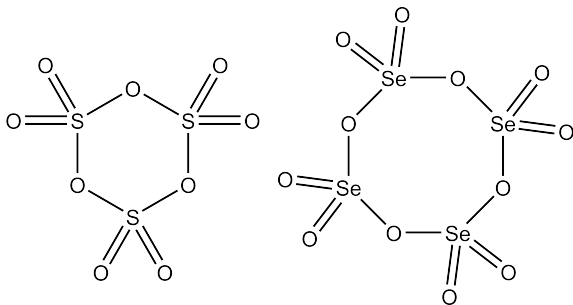
⁷²Gun Manufacturing: Browning vs. Bluing

⁷³Zdroj: Ben Mills/Commons

Sloučeniny

Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

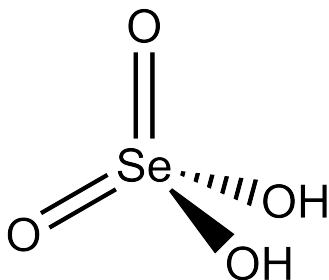
- ▶ Oxid selenový, SeO_3 , je bílá pevná, hygroskopická látka.
- ▶ Není možné ho připravit přímou oxidací selenu. Nejčastěji se připravuje reakcí oxidu sírového se selenanem:
- ▶ $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{SeO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SeO}_3$
- ▶ V pevném stavu vytváří cyklické tetramerní molekuly (SO_3 vytváří cyklické trimery).
- ▶ Stejně jako SO_3 vytváří adukty s Lewisovými bazemi, např. pyridinem.



Sloučeniny

Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ Kyselina selenová, H_2SeO_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:⁷⁴
- ▶ $2 \text{Au} + 6 \text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 3 \text{SeO}_2 + \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Při teplotách nad 200°C uvolňuje kyslík:
- ▶ $2 \text{H}_2\text{SeO}_4 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{O}_2$



⁷⁴Action of selenic acid on gold

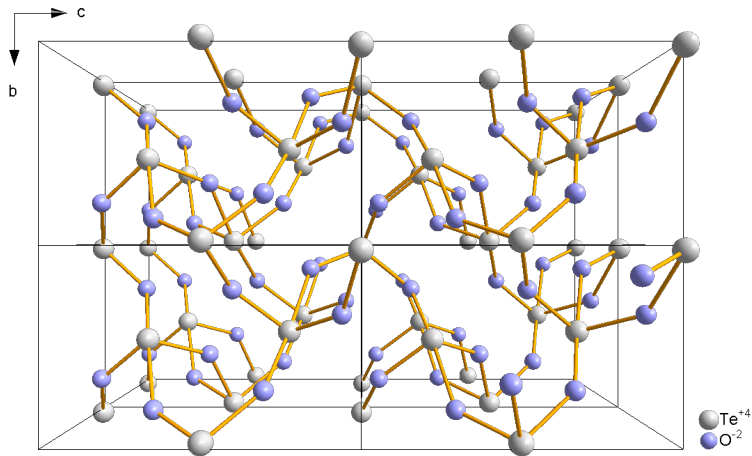
Sloučeniny

Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ *Oxid tellurnatý*, TeO , je nestabilní sloučenina, existující pouze krátký čas. Zatím se jej nepodařilo izolovat v čistém stavu.
- ▶ *Oxid telluričitý*, TeO_2 , existuje ve dvou polymorfních modifikacích.
- ▶ Syntetický α - TeO_2 tvoří tetragonální krystaly, složené z tetraedrů 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 β - TeO_2 je rombický a má vrstevnatou strukturu.
- ▶ Oxid tellurový, TeO_3 , je pevná látka.
- ▶ Vyskytuje se ve dvou formách:
 - ▶ α - TeO_3 – oranžový, struktura se skládá z oktaedrů TeO_6 , které jsou propojeny vrcholy. Za vyšší teploty má silné oxidační účinky.
 - ▶ β - TeO_3 – šedý, romboedrická struktura. Méně reaktivní než α modifikace.

Sloučeniny

Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny



Krystalová struktura TeO_2 .⁷⁵

⁷⁵Zdroj: 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:
- ▶ $\text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6$
- ▶ $5 \text{Te} + 6 \text{HClO}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5 \text{H}_6\text{TeO}_6 + 3 \text{Cl}_2$
- ▶ Termickou dehydratací vzniká oxid tellurový.
- ▶ Má silné oxidační účinky:
- ▶ $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 3 \text{SO}_2 \longrightarrow \text{Te} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ *Kyselina polymetatellurová*, $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$, je bílý, amorfni prášek.
- ▶ Vzniká částečnou dehydratací kyseliny tellurové a na vzduchu se zpět hydratuje.
- ▶ Od selenu i telluru známe i peroxokyseliny, např. kyselinu peroxoseleničitou ($\text{HOSeO}(\text{OOH})$).

Sloučeniny

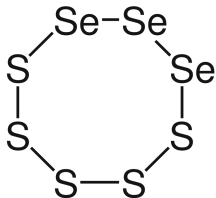
Oxidy, hydroxidy a oxokyseliny

- ▶ *Oxid polonatý*, PoO , je černá pevná látka.
- ▶ Vzniká radiolýzou PoSO_3 , při kontaktu s kyslíkem nebo vodou se snadno oxiduje na poloničité sloučeniny.
- ▶ *Oxid poloničitý*, PoO_2 , je žlutá krystalická látka. Krystaluje v kubické, 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*, PoO_3 , byl připraven pouze ve stopovém množství.

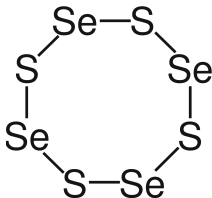
Sloučeniny

Sulfidy

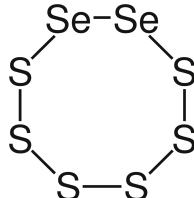
- ▶ Sulfidy selenu je možné připravit zahříváním selenu se sírou. Složení produktu pak závisí na poměru obou prvků.⁷⁶
- ▶ $2\text{Se} + 6\text{S} \longrightarrow \text{Se}_2\text{S}_6$
- ▶ Struktura je odvozena ze struktury *cyklo*-oktasíry, kde je část atomů síry nahrazena atomy selenu.
- ▶ Jejich obecný vzorec je $\text{Se}_n\text{S}_{8-n}$.
- ▶ Disulfid selenu se používá k léčbě kožních onemocnění a lupů.



1,3,5- Se_3S_5



1,3,5,7- Se_4S_4



1,2- Se_2S_6

⁷⁶Cyclic selenium sulfides

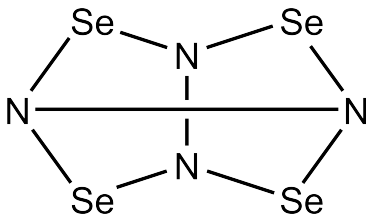
- ▶ Sulfid polonátý, PoS, je černá nerozpustná látka.
- ▶ Součin rozpustnosti je 28,3.
- ▶ Připravuje se reakcí chloridu se sulfanem nebo srážením hydroxidu sulfidem amonným:
 - ▶ $\text{PoCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{PoS} + 2 \text{HCl}$
 - ▶ $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{Po}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{PoS} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Vysoký součin rozpustnosti lze využít k odstraňování radioaktivního polonia z vody:⁷⁷
 - ▶ $\text{FeS} + \text{Po}^{2+} \longrightarrow \text{PoS} \downarrow + \text{Fe}^{2+}$
- ▶ Zahříváním dochází k rozkladu:
 - ▶ $\text{PoS} \longrightarrow \text{Po} + \text{S}$
- ▶ Koncentrované kyseliny z něj uvolňují sulfan:
 - ▶ $\text{PoS} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{PoCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

⁷⁷Use of Iron Sulfide for Removing Polonium from Liquid Radioactive Waste

Sloučeniny

Nitridy

- ▶ Tetranitrid tetraselenu, Se_4N_4 , je oranžová látka, která velmi snadno exploduje (zahříváním nebo úderem).
- ▶ Lze jej připravit reakcí chloridu seleničitého s bis(trimethylsilyl)amidem lithným.⁷⁸
- ▶ $12 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi} + 2 \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 8 \text{SeCl}_4 \longrightarrow 3 \text{Se}_4\text{N}_4 + 24 \text{Me}_3\text{SiCl} + 12 \text{LiCl}$
- ▶ Je *termochromní*:⁷⁹
 - ▶ Při teplotě $-195\text{ }^\circ\text{C}$ je žlutooranžový.
 - ▶ Při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$ je červený.



⁷⁸A simple, efficient synthesis of tetraselenium tetranitride

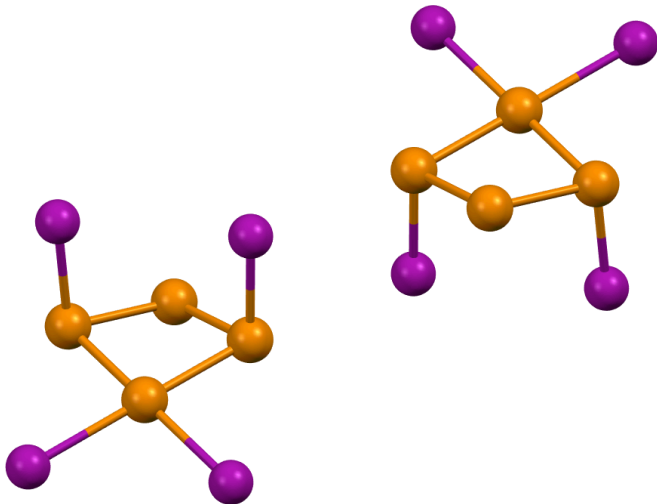
⁷⁹Termochromní látky mění barvu s teplotou

- ▶ V oxidačním čísle VI známe pouze fluoridy.
- ▶ V nižších oxidačních stavech je známo větší množství halogenidů.
- ▶ Se_2F_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 Se_2Cl_2 , ten obsahuje vazbu $\text{Se}-\text{Se}$.
- ▶ Sloučeninu Te_4I_4 lze připravit reakcí telluru s nadbytkem jodu v křemenné trubici za teploty $950\text{ }^\circ\text{C}$.⁸⁰ 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.

⁸⁰High-temperature synthesis and structure redetermination of Te_4I_4

Sloučeniny

Halogenidy



Krystalová struktura Te₄I₄

- ▶ **Fluorid seleničitý**, 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 SF_4 :⁸¹
- ▶ $\text{SeO}_2 + \text{SF}_4 \longrightarrow \text{SeF}_4 + \text{SO}_2$
- ▶ Využívá se jako fluorační činidlo.
- ▶ V souladu s teorií VSEPR má molekula tvar houpačky.
- ▶ Reakcí s CsF poskytuje pentafluoroseleničitany:⁸²
- ▶ $\text{SeF}_4 + \text{CsF} \longrightarrow \text{Cs}[\text{SeF}_5]$

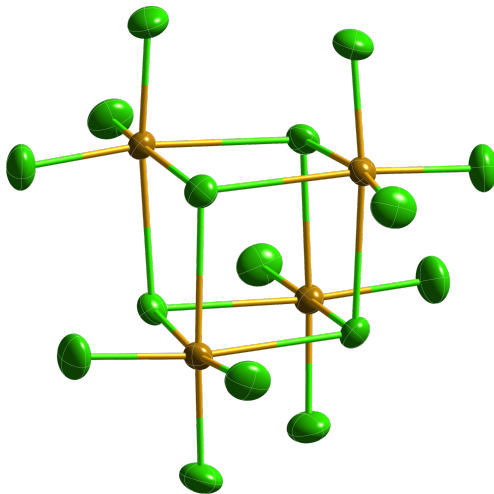
⁸¹Selenium Tetrafluoride, Selenium Difluoride Oxide (Seleninyl Fluoride), and Xenon Bis[Pentafluorooxoselenate(VI)]

⁸²Vibrational spectra nad force constants of the square-pyramidal anions SF_5^- , SeF_5^- , and TeF_5^-

- ▶ **Chlorid seleničitý**, SeCl_4 , je žlutá pevná látka. Sublimuje při teplotě $191\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ 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 SeCl_6 .⁸³
- ▶ Hydrolýzou vzniká kyselina seleničitá.⁸⁴
- ▶ $\text{SeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HCl}$
- ▶ V prostředí koncentrované HCl poskytuje s chloridy alkalických kovů komplexní ionty:
- ▶ $\text{SeCl}_4 + 2\text{KCl} \longrightarrow \text{K}_2[\text{SeCl}_6]$

⁸³Crystal Structure of the Stable Modification of SeCl_4

⁸⁴Synthesis of pure selenium tetrachloride and its hydrolysis to selenium oxychloride



Kubická jednotka chloridu seleničitého.⁸⁵

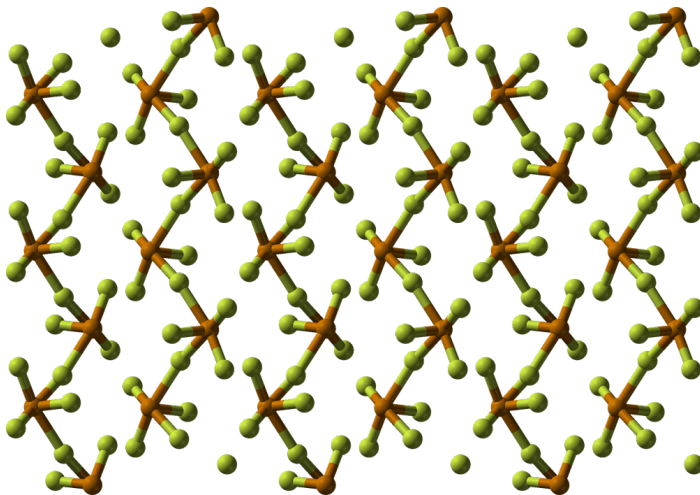
⁸⁵Zdroj: Ben Mills/Commons

- ▶ **Fluorid telluričitý**, TeF_4 , je bílá, hygroskopická látka ($T_t = 129\text{ }^\circ\text{C}$).
- ▶ Připravuje se fluorací TeO_2 , příp. opatrnou 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 $100\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ V plynné fázi je monomerní.
- ▶ V krystalickém stavu vytváří řetězce tvořené tetragonálními pyramidami TeF_5 , ty jsou propojeny můstkovými fluoridy v poloze *cis*.⁸⁶
- ▶ Úhel $\text{Te}-\text{F}-\text{Te}$ je 159° .
- ▶ Volná pozice oktaedru je obsazena nevazebným elektronovým párem.

⁸⁶Fluoride crystal structures. Part IV. Tellurium tetrafluoride

Sloučeniny

Halogenidy

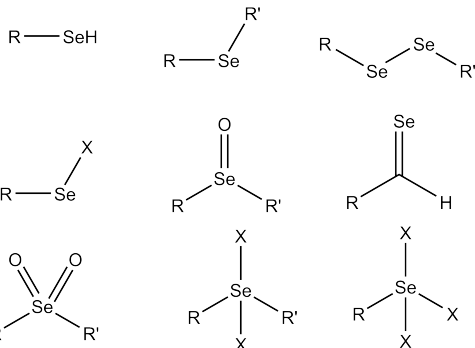


Krystalová struktura TeF_4 .⁸⁷

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny selenu

- ▶ Oxidační číslo selenu je převážně II a selen nese dva ne vazebné elektronové páry.
- ▶ Sloučeniny jsou nukleofilnější a kyselejší než odpovídající sloučeniny síry.
- ▶ První připravenou organokovovou sloučeninou selenu byl diethylselan (Et_2Se).⁸⁸



| XH | H ₂ O | H ₂ S | H ₂ Se |
|---------------|------------------|------------------|-------------------|
| $\text{p}K_a$ | 14 | 7 | 3,8 |

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny telluru

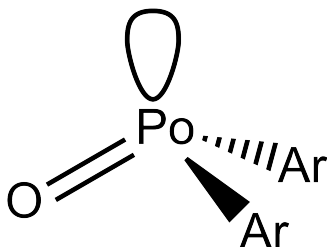
- ▶ Struktury organokovových sloučenin telluru jsou podobné jako v případě selenu.
- ▶ Běžnými reagenty jsou tellan, hydrogentellurid sodný a fenyltellurid lithný (PhTeLi).
- ▶ Kovový tellur je nerozpustný, proto není ideální výchozí látkou. Reaguje ale s komplexními hydridy:
- ▶ $\text{Te} + 2 \text{LiBHEt}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{Te} + \text{H}_2 + 2 \text{Et}_3\text{B}$
- ▶ nebo s organolitnými sloučeninami:
- ▶ $\text{Te} + \text{PhLi} \longrightarrow \text{PhTeLi}$
- ▶ Dimethyltellurid se používá jako těkavý prekurzor Te.
- ▶ Me_2Te , stejně jako Me_2Se tvoří ochotně adukty:⁸⁹
- ▶ $\text{Me}_2\text{Te} + \text{BCl}_3 \xrightarrow{\text{hexan}} \text{Me}_2\text{Te} \cdot \text{BCl}_3$
- ▶ $\text{Me}_2\text{Te} + \text{BF}_3 \xrightarrow{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{Me}_2\text{Te} \cdot \text{BF}_3$

⁸⁹Complexes of BX_3 with EMe_2

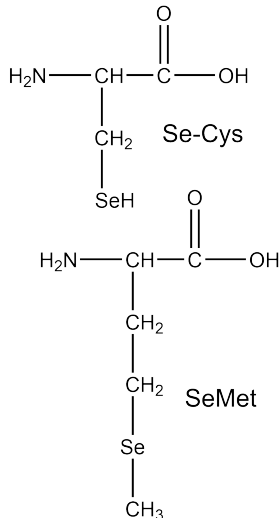
Sloučeniny

Organokovové sloučeniny polonia

- ▶ U polonia jsou znalosti o organokovových sloučeninách menší.⁹⁰
- ▶ Problémem je nejen radiolýza organokovových sloučenin, ale i problémy se získáním dostatečného množství kovového polonia.
- ▶ Známe následující typy sloučenin:
 - ▶ Dialkyl a diarylpolonidy
 - ▶ Halogenidy triarylpolonia (Ar_3PoCl)
 - ▶ Dihalogenidy diarylpolonia (Ar_2PoCl_2)
 - ▶ Diarylpoloniumoxydy ($(\text{C}_9\text{H}_{11})_2\text{Po}=\text{O}$)



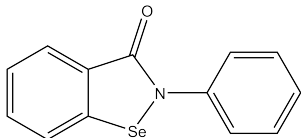
- ▶ Selen je větším množstvím toxický, ale ve stopovém množství je pro živočichy nezbytný.⁹¹
- ▶ Je součástí aminokyselin selenocysteinu a selenomethioninu.
- ▶ Komerčně jsou dostupné doplňky stravy obsahující selen.⁹²
- ▶ Doporučená denní dávka selenu pro člověka je $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.⁹³
- ▶ Přírodným 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.



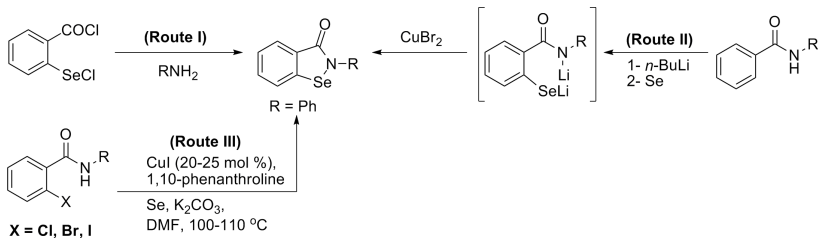
⁹¹Acute Selenium Toxicity Associated With a Dietary Supplement

⁹²Selen – zdroje, účinky a zásobování

⁹³Selen



- ▶ Syntetické léčivo *ebsele*n má anti-oxidační účinky a zdá se být slibným léčivem proti COVID-19.⁹⁴
- ▶ Syntéza ebselenu a jeho derivátů probíhá podle schématu:⁹⁵



⁹⁴Structure of Mpro from SARS-CoV-2 and discovery of its inhibitors

⁹⁵Synthesis and Antioxidant Activities of Novel Chiral Ebselen Analogues

- ▶ Tellur není příliš rozšířený v biologických systémech a jeho toxikologie není dosud příliš prozkoumána.⁹⁶
- ▶ Lidem a zvířatům je po expozici, i velmi malým množstvím telluru, cítit dech po česneku. Tento efekt je způsoben vznikem těkavého Me_2Te .⁹⁷
- ▶ Některé houby (např. *Aspergillus fumigatus* a *Aspergillus terreus*) dokáží místo síry využívat tellur.⁹⁸



Obrázek: Plíseň *Aspergillus* na rajčeti.⁹⁹

⁹⁶Tellurium in Nature

⁹⁷Tellurium: an element with great biological potency and potential

⁹⁸Incorporation of tellurium into amino acids and proteins in a tellurium-tolerant

fungi

⁹⁹Zdroj: Multimotyl/Commons

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`