

**Vodík**

# Vodík

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

První prvek periodického systému;

el. konfigurace:  $1s^1$

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

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

$H_2$

$H^+$  = proton

$H^-$

- oxidační číslo: +I, 0 a -I,
- typická tvorba kovalentní vazby jako u p-prvků ze středu 2. periody
- **vysoká ionizační energie:** + 13.6 eV (1312 kJ / mol) srovnatelná s nejelektronegativnějšími prvky (důsledek nepatrného rozměru atomu)  $\Rightarrow$  kovalentní vazby
- **izotopy:** (lehký) vodík  $^1H$ ; deuterium (těžký vodík)  $^2H$  či D; tritium  $^3H$  či T (radioaktivní).

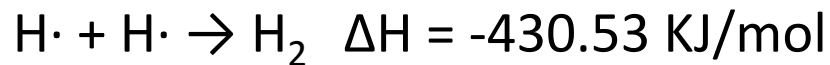


# Svařování atomárním vodíkem

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

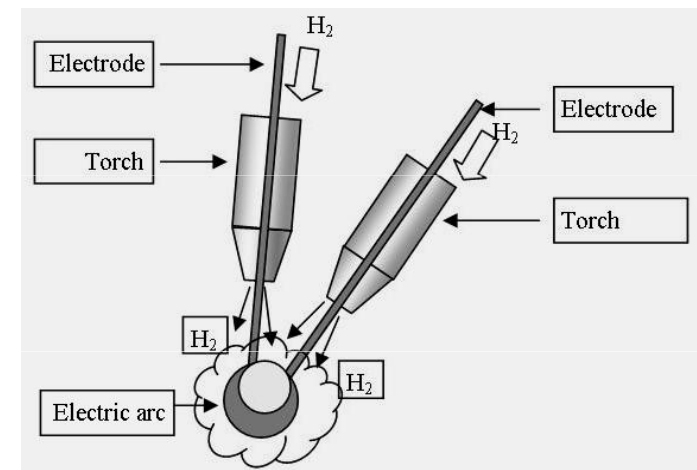


V okamžiku kdy atomy vodíku dopadnou na relativně chladný podklad (např. svarový kov), dojde k jejich rekombinaci :



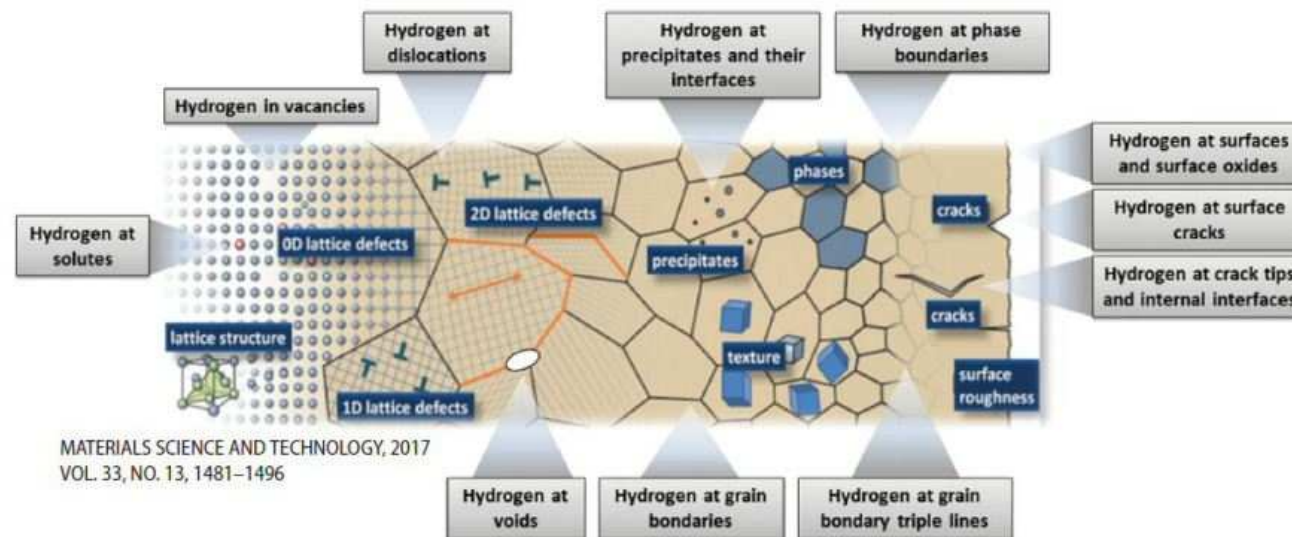
Teplota plamene dosahuje 3400 - 4000 °C. Dosahovaná teplota je postačující pro tavení wolframu a jiných těžkotavitelných prvků. Vodík také působí mj. jako ochranná atmosféra, která chrání roztavený kov před kontaminací nežádoucími prvky, zejména uhlíkem, dusíkem a kyslíkem.

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



## Vodíkové křehnutí

= proces, kdy se kovy, zejména ocel, stávají křehkými následkem difuze vodíku do krystalové mřížky kovu, například při svařování (tzv. fish eye vada). Při svařování dojde k difuzi vodíku do svaru (ať nedostatečnou ochranou atmosférou svaru, nebo špatným technologickým postupem) a jeho uvěznění v mřížce kovu. Po čase dojde k rekombinaci vodíku a vodík se změní z  $2\text{H}$  na  $\text{H}_2$ , a tím zvětší svůj objem, takže vzniknou vnitřní napětí. Při zatížení svaru pak dojde k jeho prasknutí.



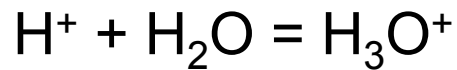
## Vodík „ve stavu zrodu“ ("in statu nascendi")

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

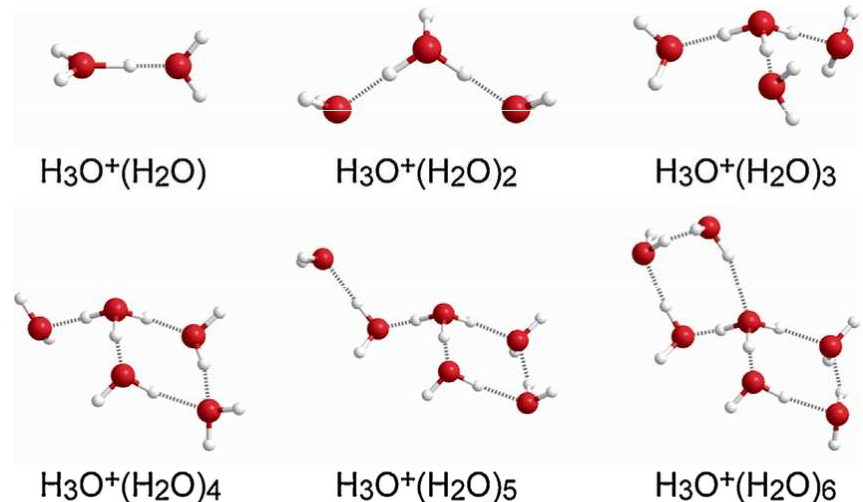
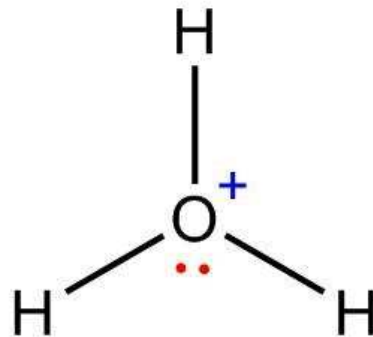
# Vodíkový kation $H^+$ ( $1s^0$ )

Vzniká ztrátou valenčního elektronu (podobně vznikají kationty alkalických kovů)

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



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



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

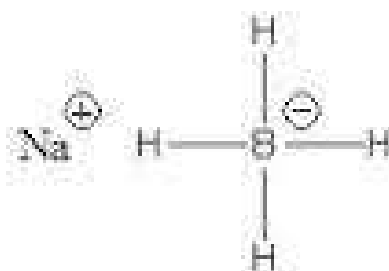
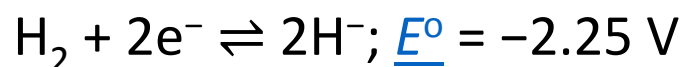
# Hydridový anion $\text{H}^-$ ( $1s^2$ )

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

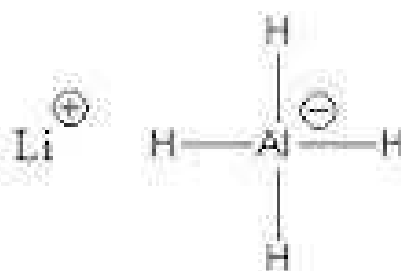
Vodík má poměrně nízkou elektronovou afinitu (72.77 kJ/mol) a jako silná Lewisova báze reaguje exotermicky s protonem



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



Sodium Borohydride



Lithium Aluminum Hydride



Hydride Nucleophile



# Molekulární vodík (H<sub>2</sub>)

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

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

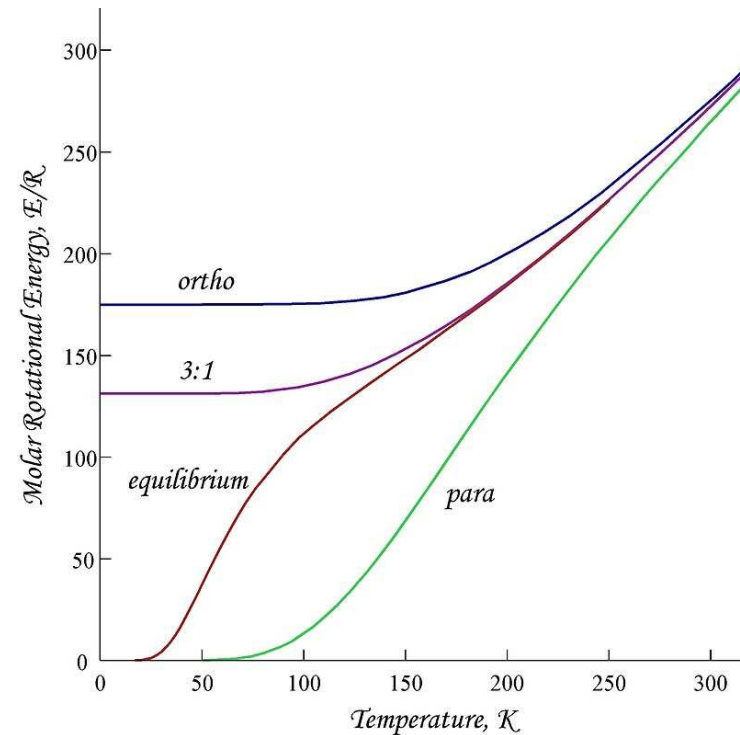
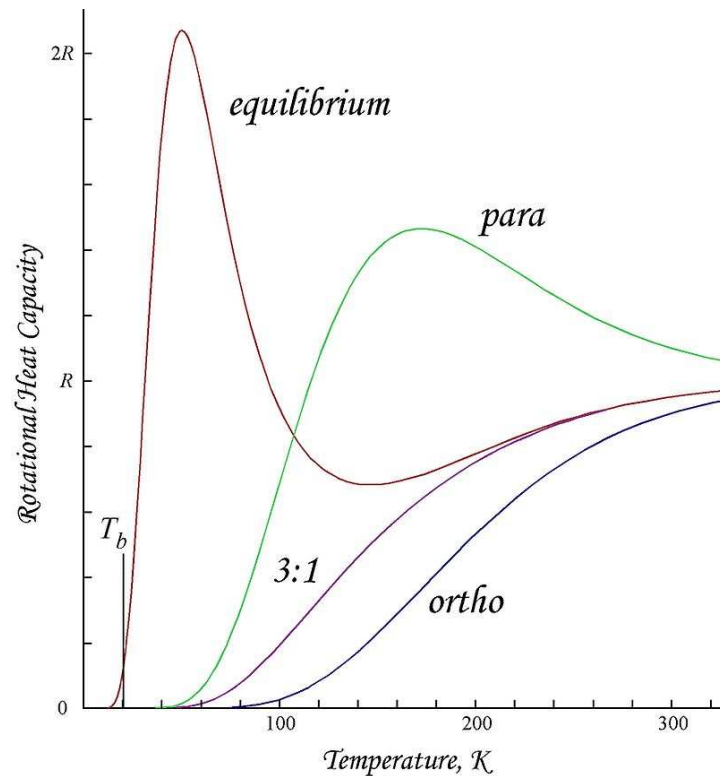
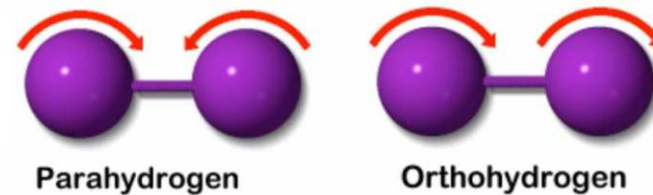
Vodík je velmi málo rozpustný ve vodě, ale některé kovy ho pohlcují (nejlépe palladium nebo platina), které poté fungují jako katalyzátory chemických reakcí. Je to způsobeno tím, že má vodík velmi malé molekuly, které jsou schopny procházet různými materiály.

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

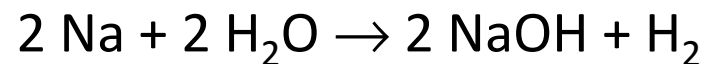
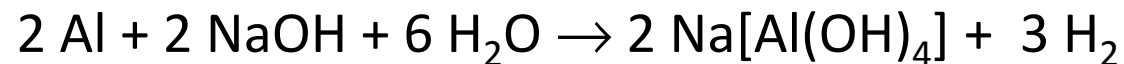
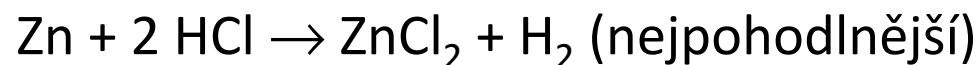
# Spinové izomery vodíku

Molekulový vodík existuje ve 2 izomerních formách:

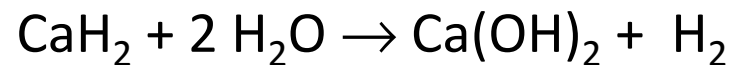
*ortho*-vodík  $\uparrow\uparrow$  a *para*-vodík  $\uparrow\downarrow$  (dle spinu jader), za laboratorní teploty cca 75% orthovodíku a 25% paravodíku.



## Příprava

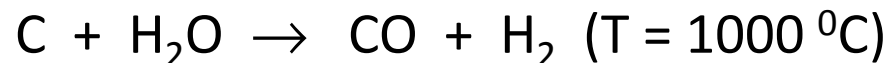


(vzhledem k bouřlivému průběhu je třeba užít sodíkový amalgám místo kovového Na)

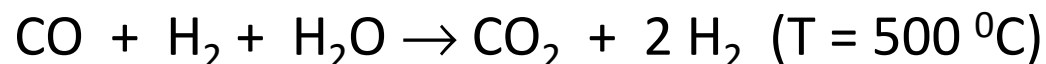


## Výroba

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



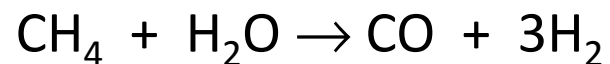
- vzniklý vodní plyn se nechá reagovat s vodní párou za katalýzy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



-  $\text{CO}_2$  se odstraňuje vypíráním vodou

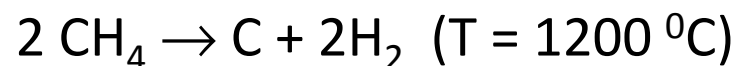
## 2) Výroba z ropných produktů:

### a) parním reformováním

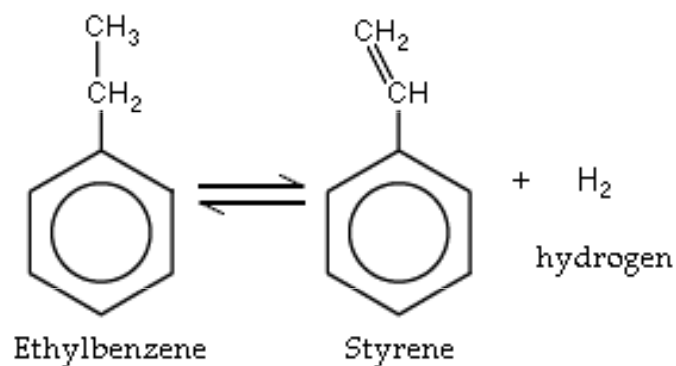


-katalýza Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T = 900 °C, p = 3 MPa

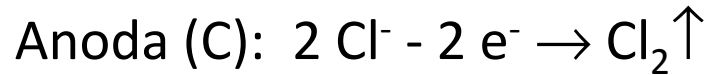
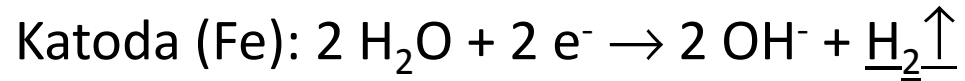
### b) tepelným štěpením



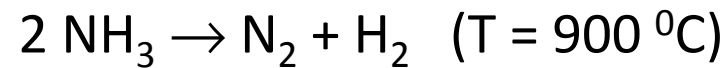
### c) katalytickou (Pt) dehydrogenací - např. při konverzi ethylbenzenu na styren



### 3) vedlejší produkt při výrobě NaOH elektrolýzou vodného roztoku NaCl

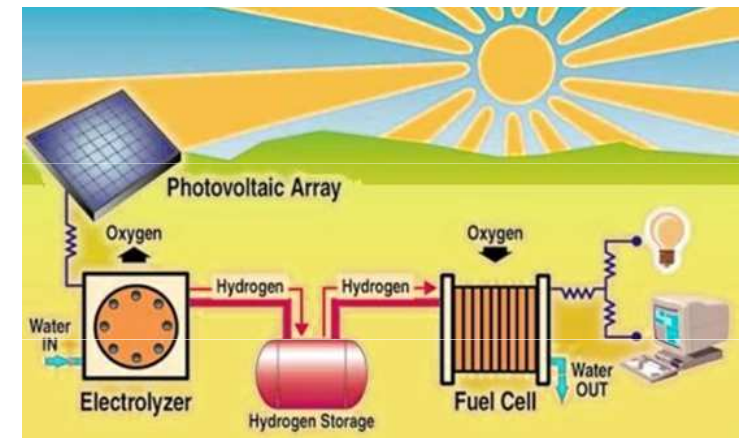
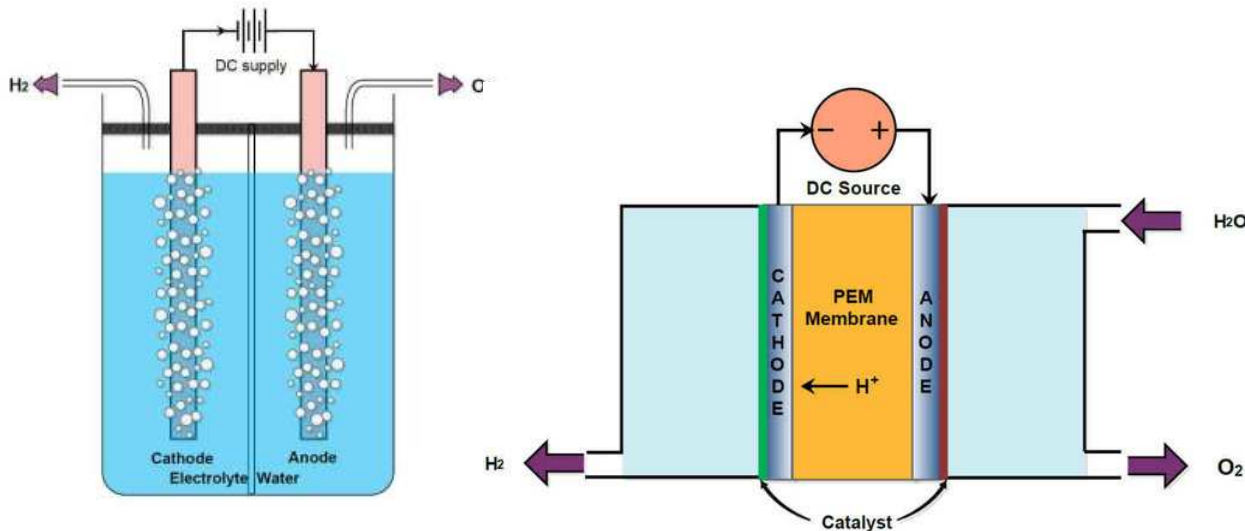


### 4) Tepelné štěpení NH<sub>3</sub>



### 5) Elektrolýza vody

(pouze jako vedlejší produkt - drahé)



## Biotechnologická příprava vodíku

Fotobiologické štěpení vody pomocí řas

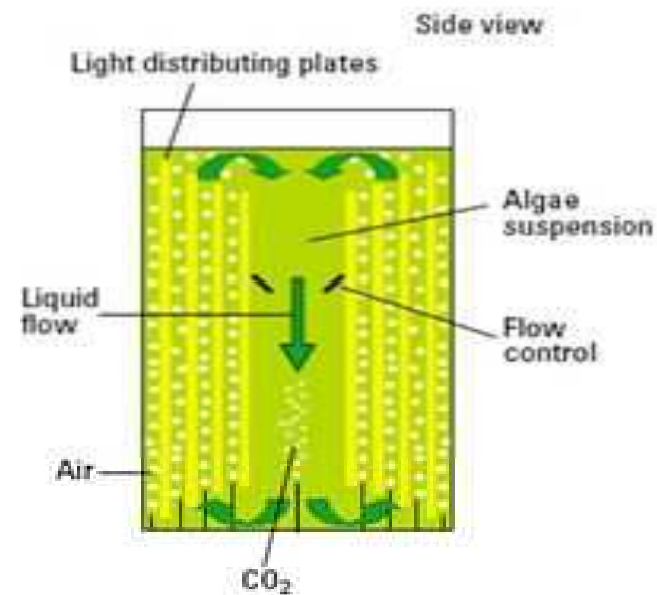
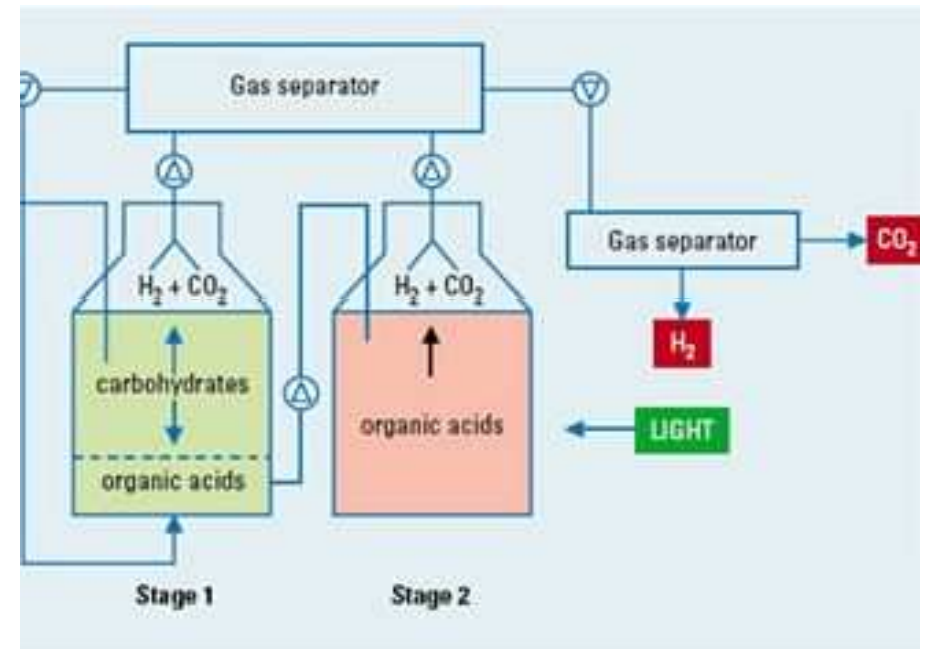
Fermentace resp. fotofermentace biomasy pomocí anaerobních bakterií

Enzymatický rozklad celulózy

Biokatalytická elektrolýza

## Další metody

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

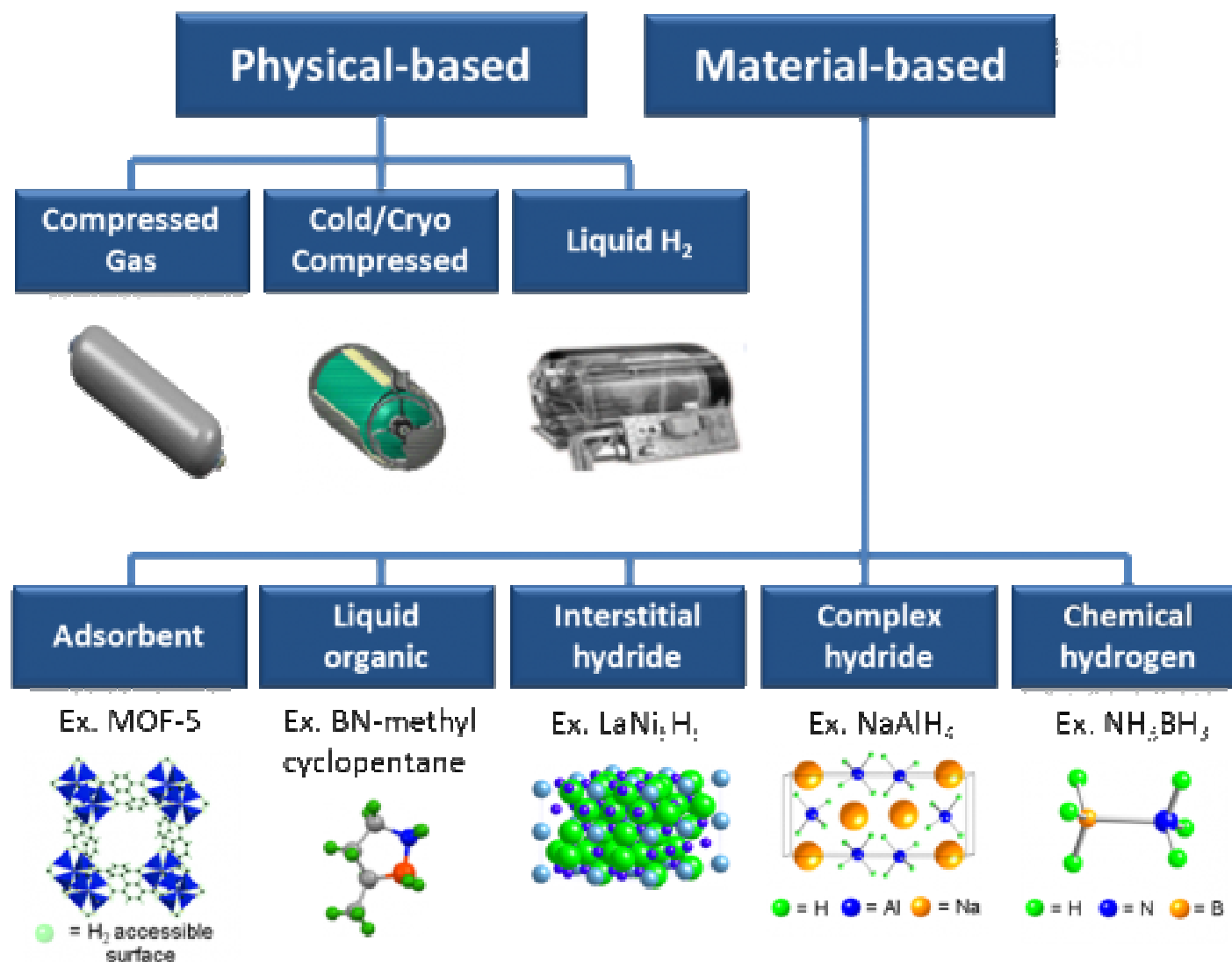


# Skladování vodíku

Komerčně se  $H_2$  dodává v tlakových lahvích označených **červeným** pruhem

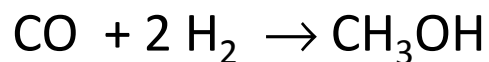


## How is hydrogen stored?

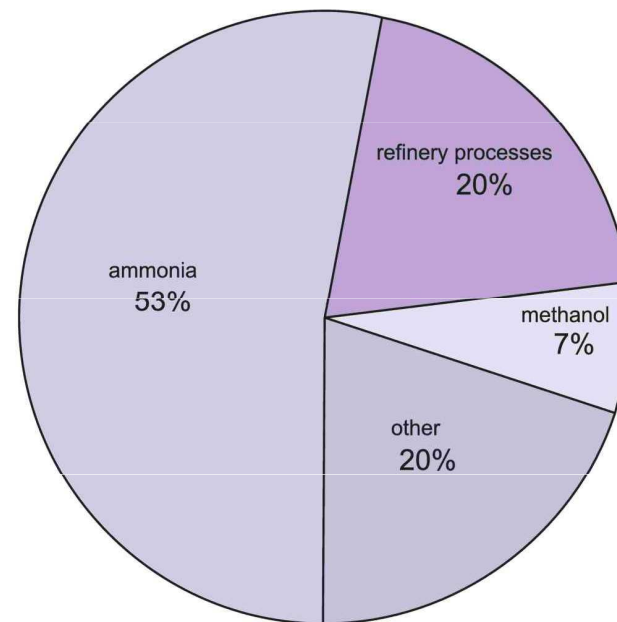
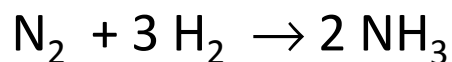


# Průmyslové využití vodíku

## Syntéza methanolu:



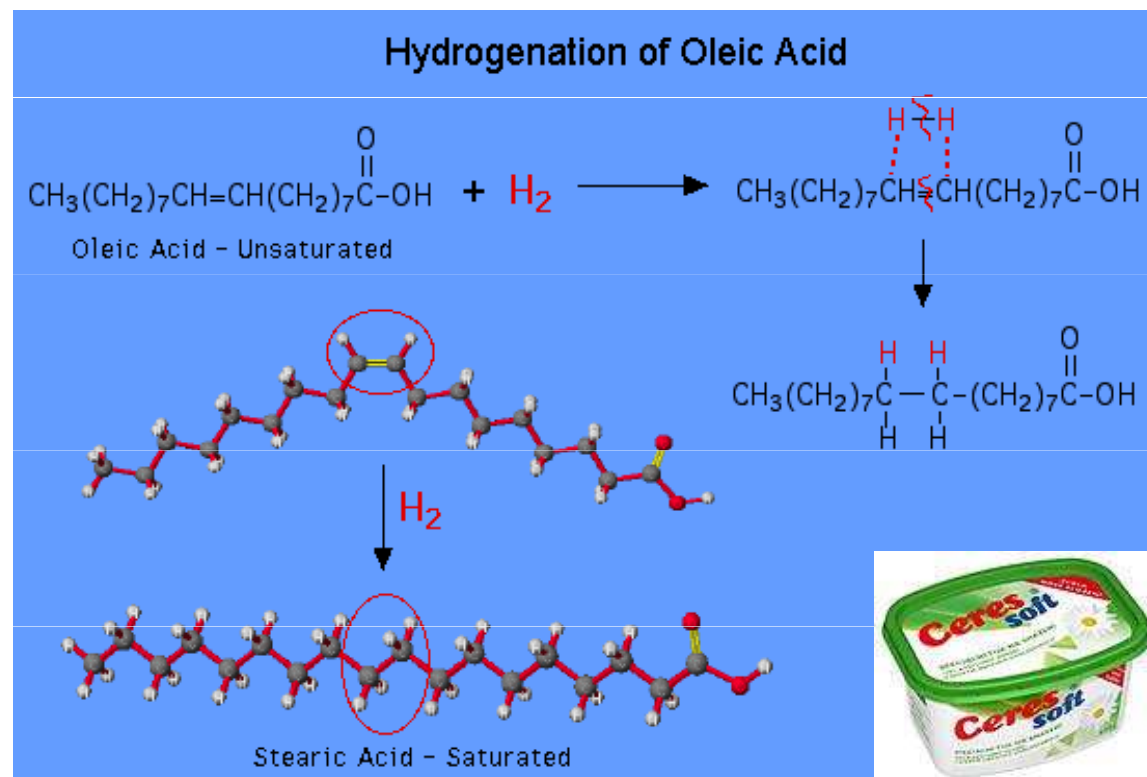
## Syntéza amoniaku z prvků (Haber – Boschův proces)



## Hydrogenace (např. ztužování tuků)

## Hydrokrakování těžkých ropných frakcí

## Svařování a řezání kovů





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



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



## Kapalný vodík

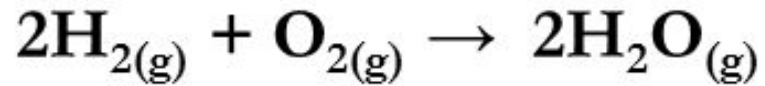
Aby byl vodík v přítomen tekuté formě (70.99 g/L při 20 K) za atmosférického tlaku musí být ochlazen na 20.28 K (-252.87 °C). Uchovává se v tlakových tepelně izolovaných nádobách.

Za pokojové teploty je plynný vodí tvořen hlavně v *ortho* formou, která ve zkapalněné formě podléhá pomalé exotermické přeměně na *para* isomer. Uvolňované teplo způsobuje var kapalného vodíku a tím i jeho ztráty. Z tohoto důvodu se před zkapalněním provádí přeměna ortho na para formu katalyzovaná např. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aktivní uhlí, REE, sloučeniny uranu, niklu a chromu).

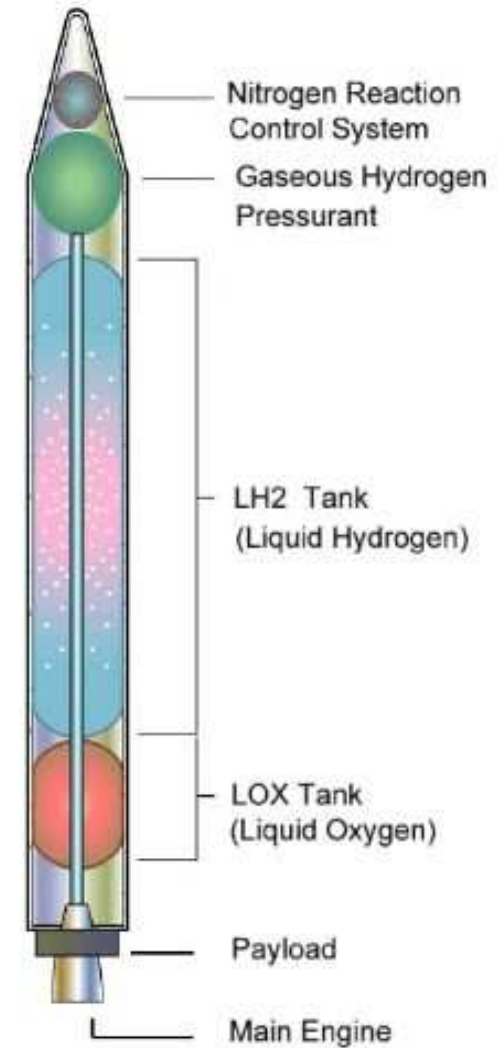
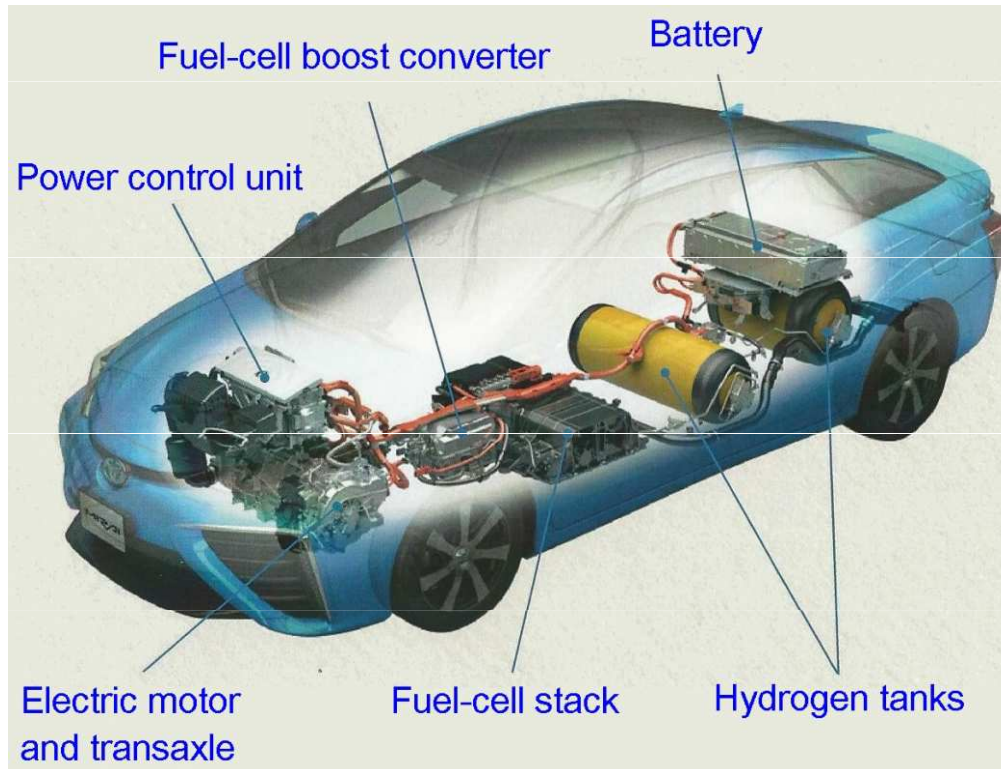
Kapalný vodík slouží jako **palivo do raketových motorů**. Při hoření vodíku se uvolňuje obrovské množství tepla, které slouží k pohonu.



# Kapalný vodík



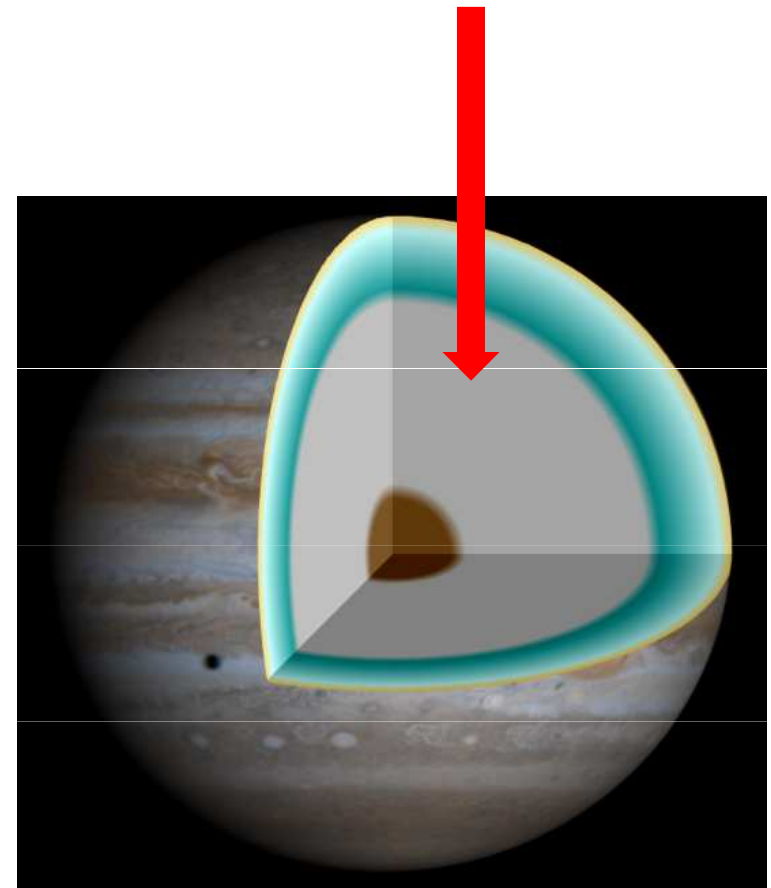
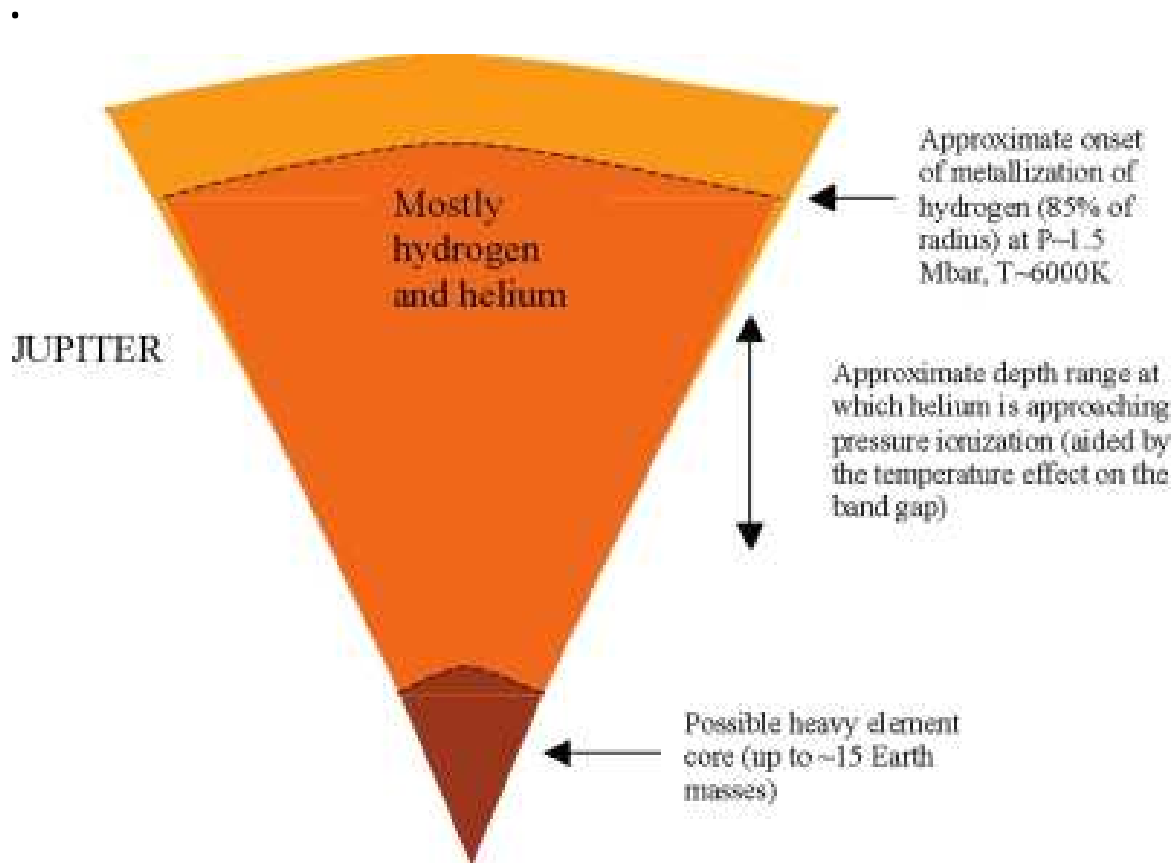
$$\Delta H^\circ = -484 \text{ kJ}$$



Při hoření vodíku vzniká pouze voda, která nijak nezatěžuje životní prostředí (x vodní pára je významný skleníkový plyn !!!).

# „Kovový“ vodík

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



## Reakce vodíku

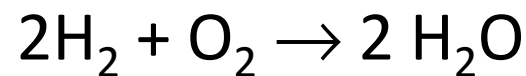
- vodík se slučuje s mnohými prvky, ve sloučeninách vodíku převažuje kovalentní charakter vazeb.

- přímo se slučuje se všemi halogeny,

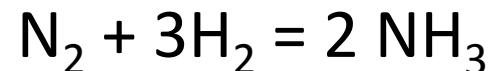


(zejména u lehkých halogenů je průběh často explozivní, radikálová reakce)

- směs s kyslíkem tvoří třaskavý plyn:

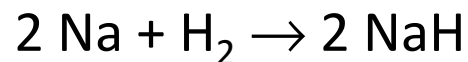


- s dusíkem se slučuje za vysokého tlaku a teploty:



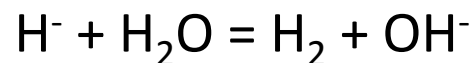
(Haber -Boschova metoda výroby amoniaku)

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

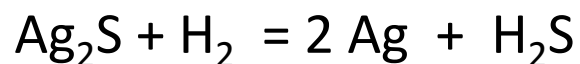
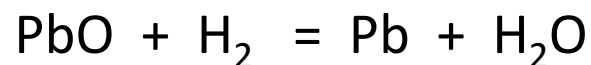


(jediný případ oxidačního působení vodíku)

$\text{H}^-$  velmi silná zásada:



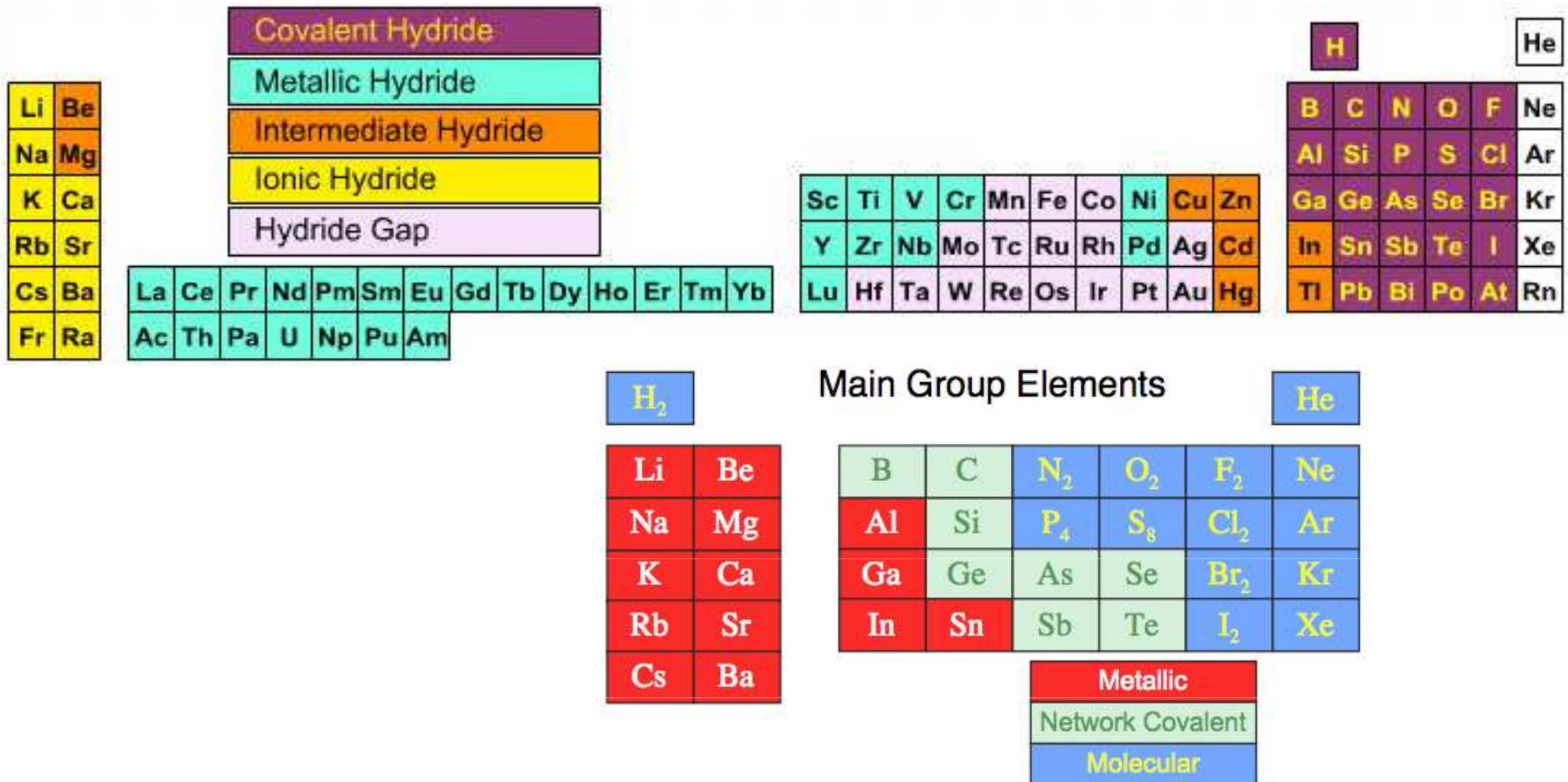
- vůči většině látek (s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin) vystupuje vodík jako redukční činidlo (mimořádně reaktivní je atomární H); např.:



- významná je schopnost adice  $\text{H}_2$  na nenasycené vazby - hydrogenace nenasycených uhlovodíků, resp. mastných kyselin (ztužování tuků)

# Hydridy

= binární sloučeniny prvků s vodíkem



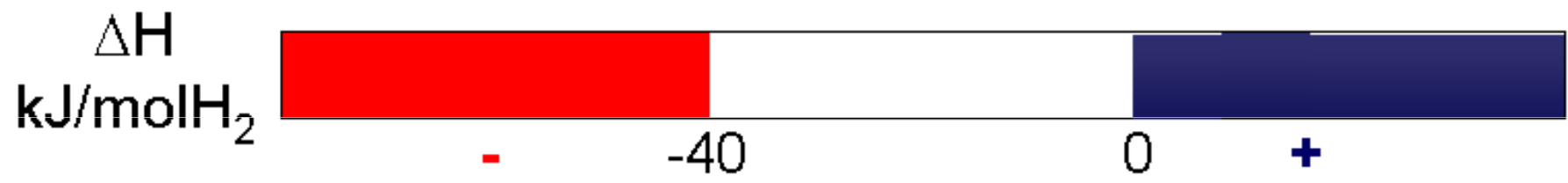




**A**: hydride forming element; **B**: non hydride forming element

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

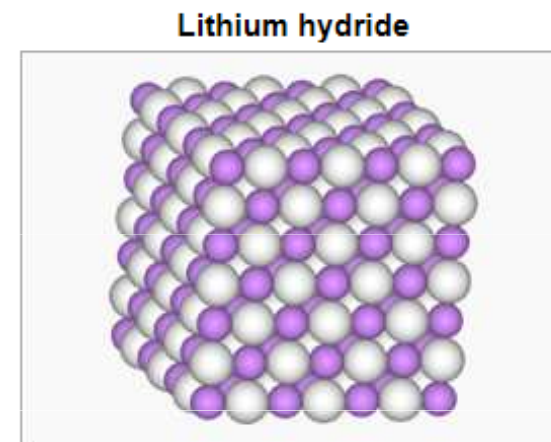
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No



# 1. Iontové hydridy

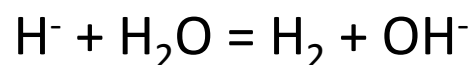
(kation kovu a anion  $\text{H}^-$ )

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



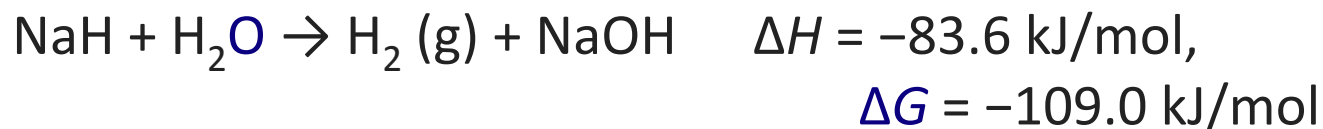
- bezbarvé, krystalické látky, silná redukční činidla.

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



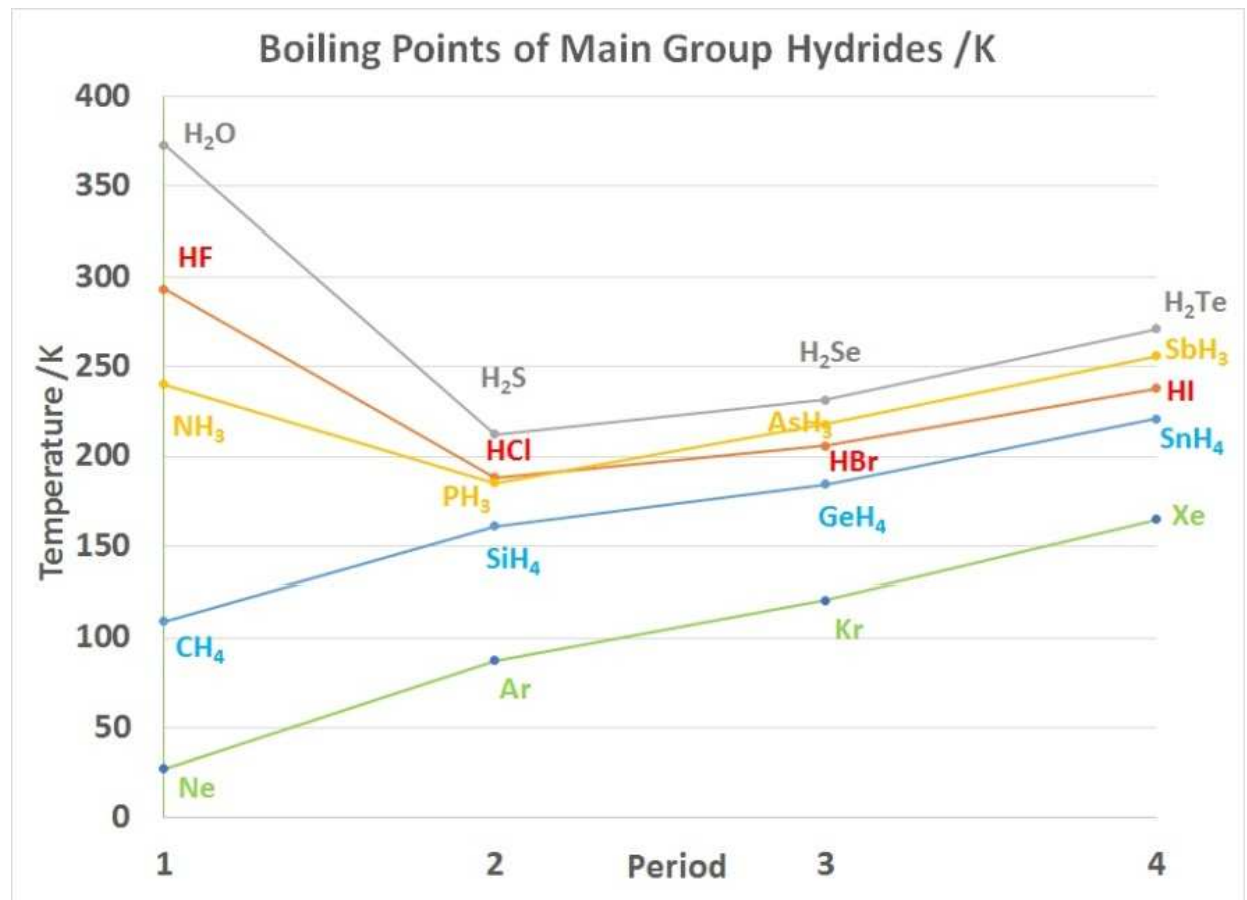
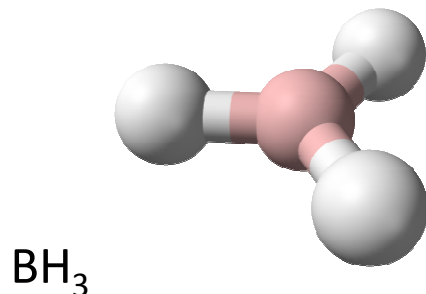
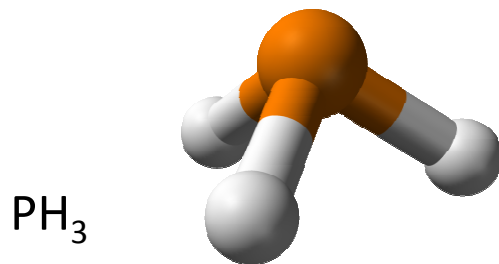
(NaH se explozivně rozkládá vodou, RbH a CsH jsou samozápalné i na suchém vzduchu)

Hydridový ion je silnější báze než  $\text{OH}^-$ .



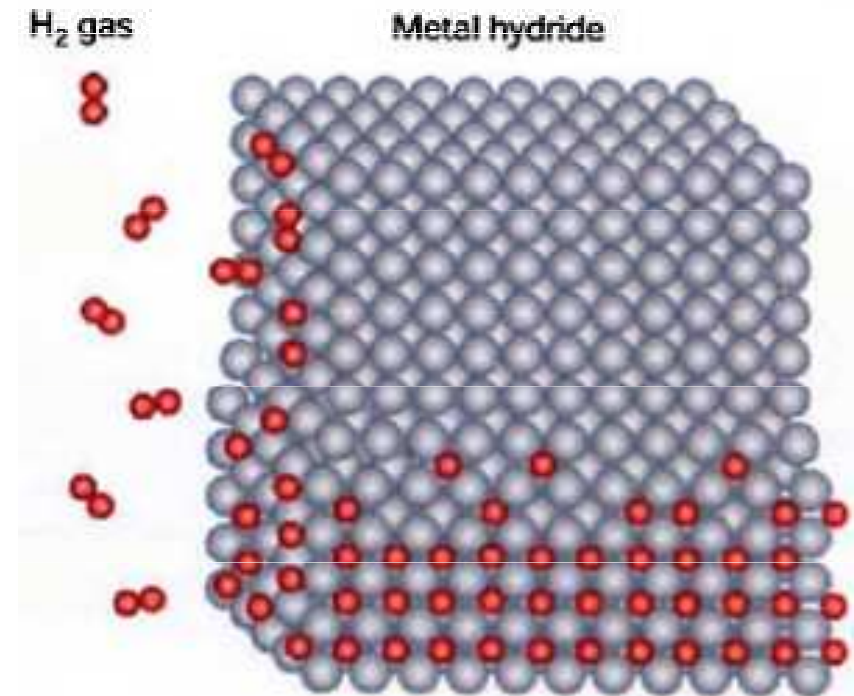
## 2. Kovalentní hydridy

- u sloučenin vodíku se všemi nekovy a polokovy
- atomy vázané polárními kovalentními vazbami v přesně definovaných molekulách; tvoří je halogeny, chalkogeny, prvky 5. a 4. hlavní podskupiny
- vodíku přísluší kladné oxidační číslo +1

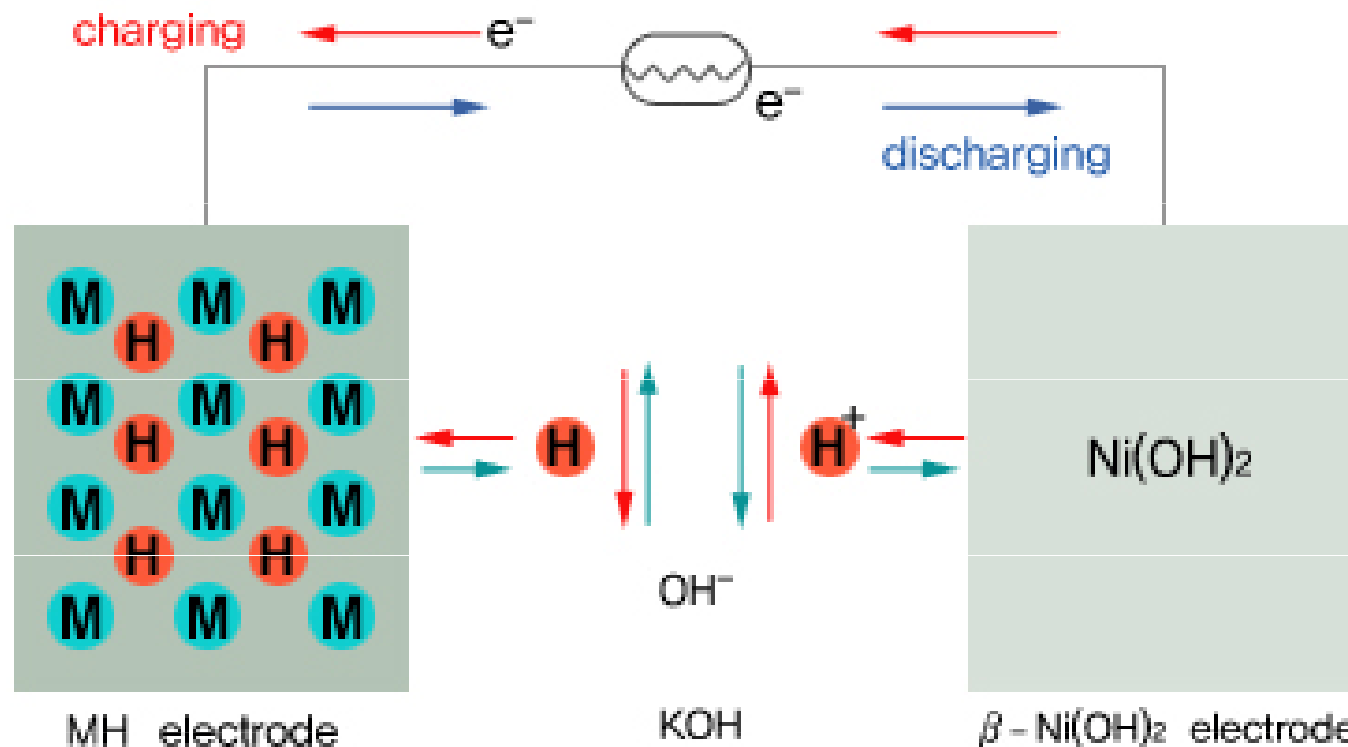


### 3. Kovové hydridy

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

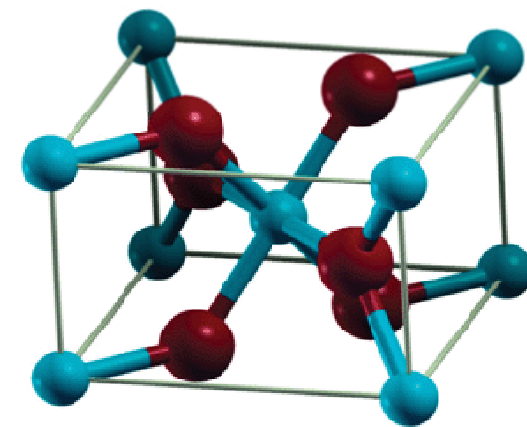


# Ni-hydridový článek (Nickel–metal hydride battery)

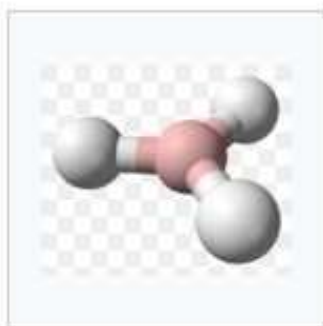


## 4. Polymerní hydridy

- přechodný, iontově kovalentní charakter vazby, polymerní molekuly
- tyto hydridy tvoří Be, Mg, B, Al a Ga (prvky II. a III. skupiny)
- většinou tuhé látky



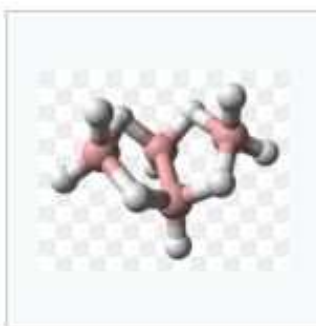
MgH<sub>2</sub>



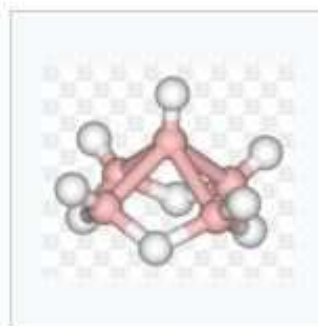
Borane, BH<sub>3</sub>, a highly reactive and rarely observed borane.



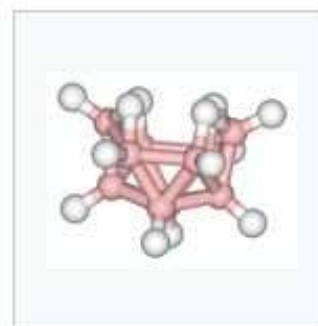
Diborane, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>



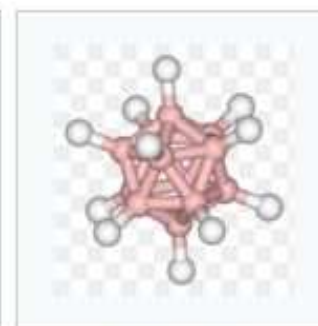
Tetraborane, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>



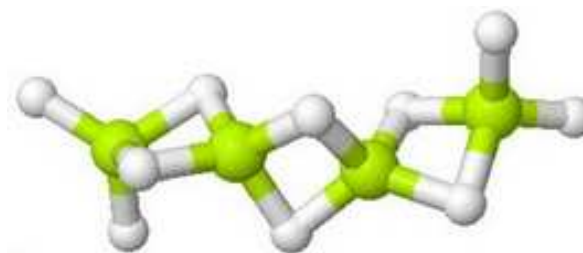
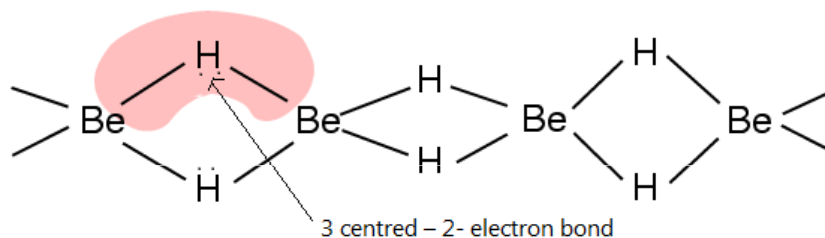
Pentaborane-[9], B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>



Decaborane-[14], B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>

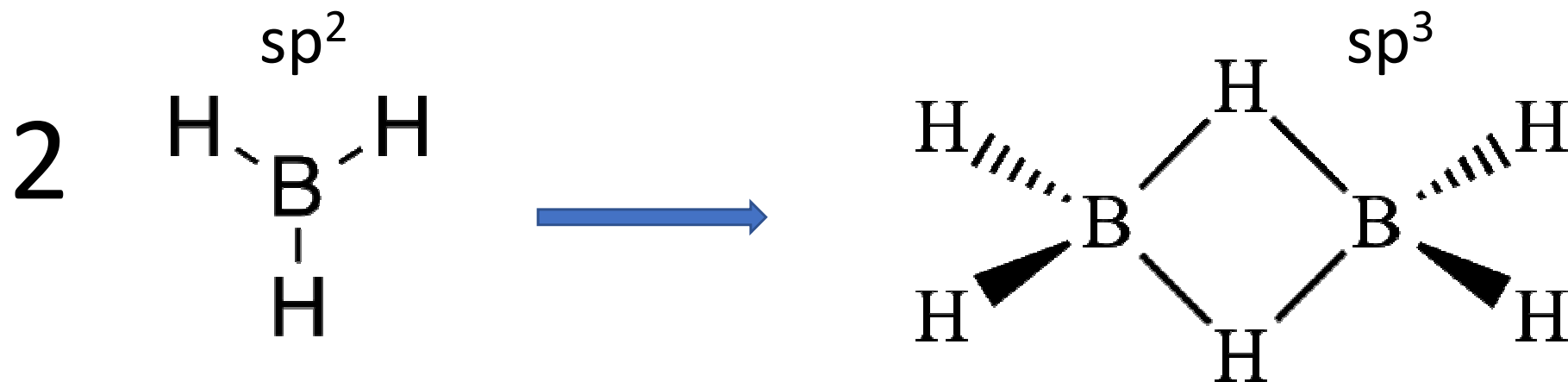
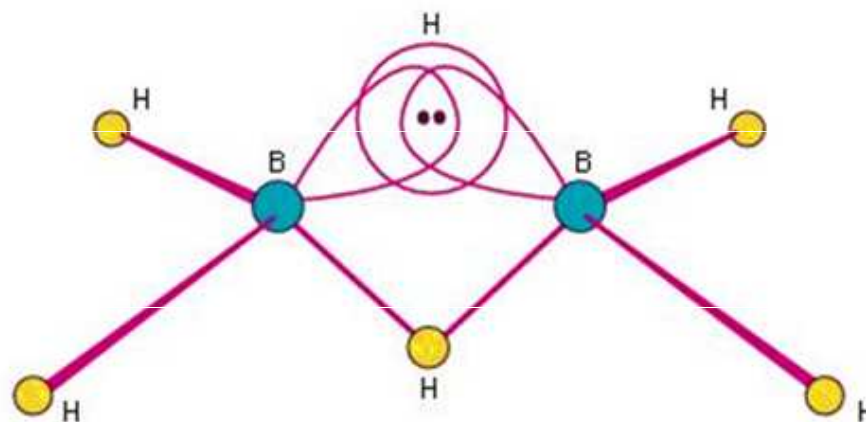


B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>

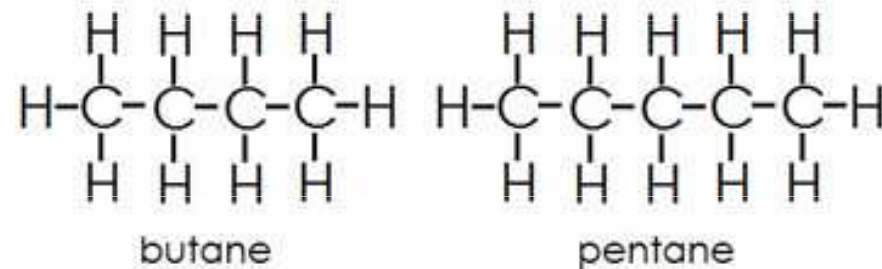
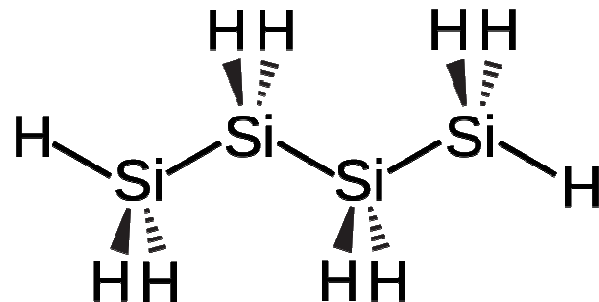
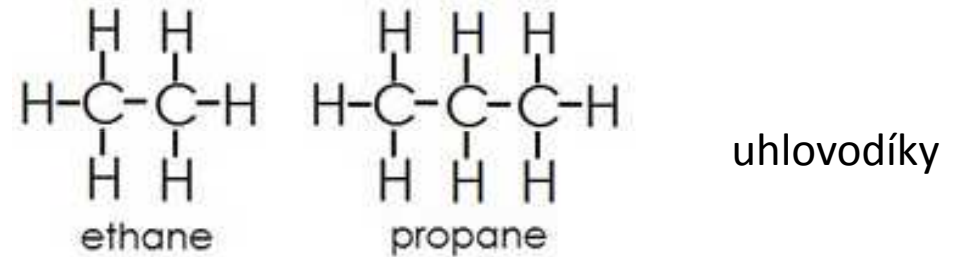
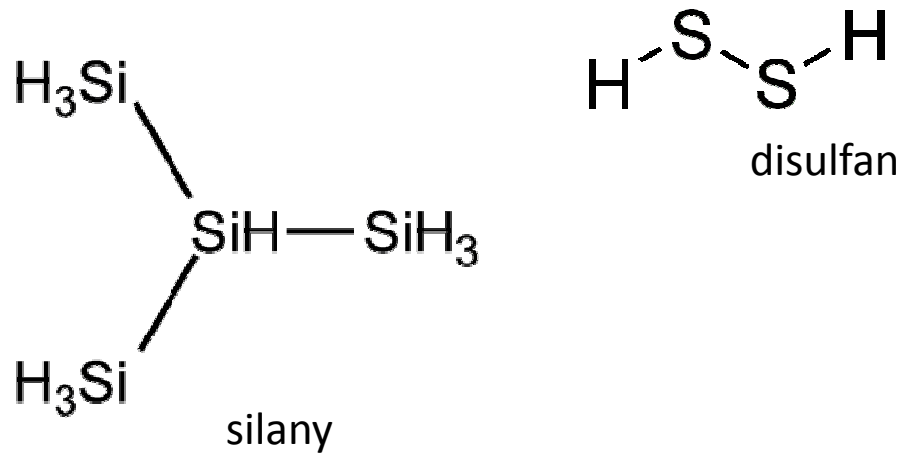
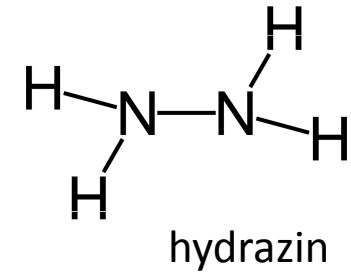
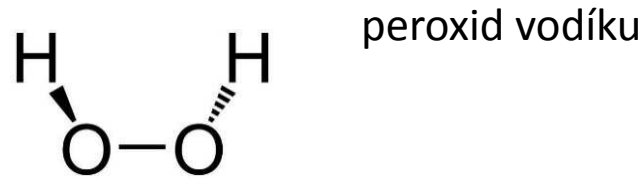
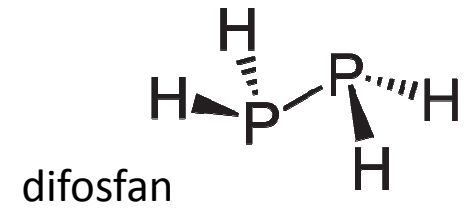


## Třístředová dvouelektronová vazba

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



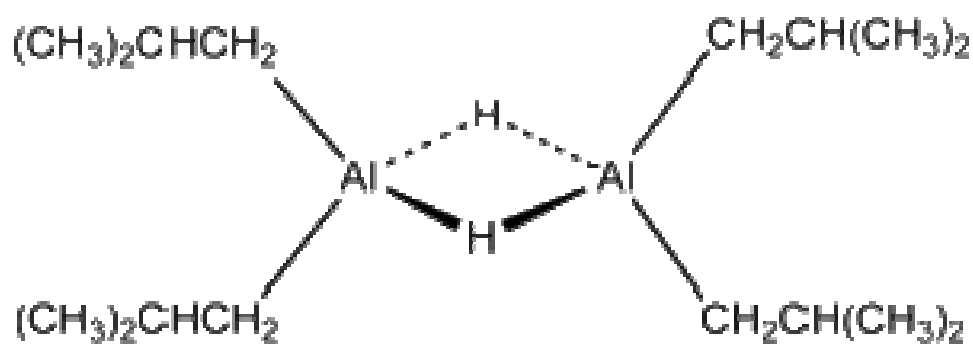
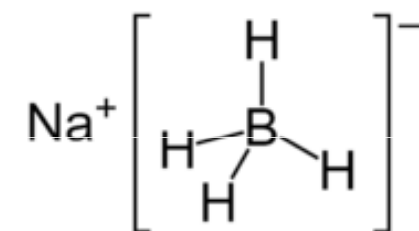
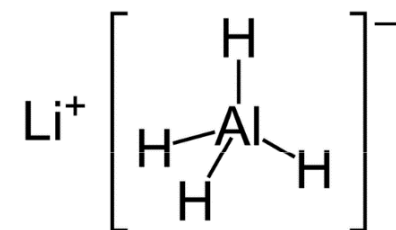
# Polymerní hydridy (prvky IV. –VI. skupiny)



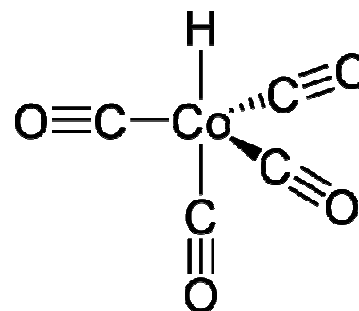


## 5. Komplexní hydridy:

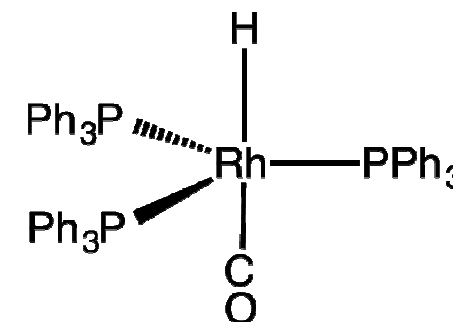
- typ  $[XH_4]^-$  (X= B, Al, Ga),  $H^-$  koordinované na ionty kovů
- nejběžnější jsou hydridové komplexy B a Al, např.:  $Na[BH_4]$ ,  $Li[AlH_4]$
- většinou rozpustné v org.rozpouštědlech
- krystalické nebo kapalné látky
- silná redukční činidla
- bouřlivá reakce s vodou:  $[XH_4]^- + 4 H_2O \rightarrow 4H_2 + X(OH)_3 + OH^-$



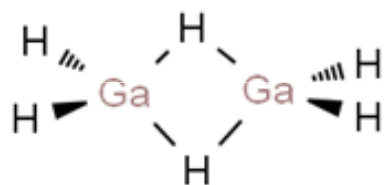
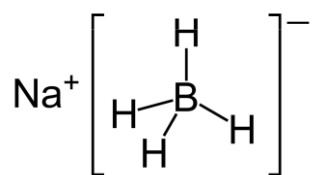
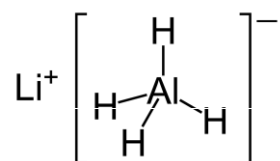
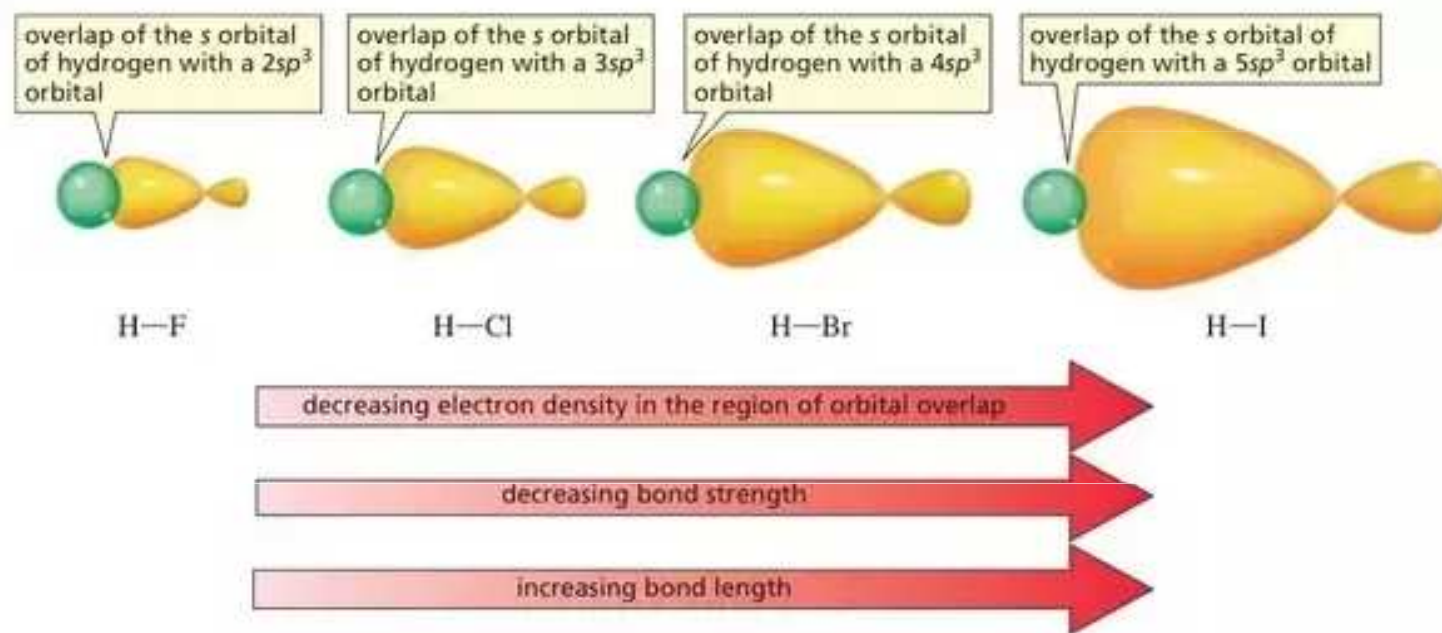
Diisobutylaluminium hydrid



tetrakarbonyl  
hydrid kobaltu



tris(triphenylphosphin)  
carbonyl hydride rhodia



**H<sub>2</sub>**      Main Group Elemental Hydrides      **He**

LiH	BeH <sub>2</sub>
NaH	MgH <sub>2</sub>
KH	CaH <sub>2</sub>
RbH	SrH <sub>2</sub>
CsH	BaH <sub>2</sub>

BH <sub>3</sub>
AlH <sub>3</sub>
GaH <sub>3</sub>
InH <sub>3</sub>

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

Lewis Acids
Lewis Bases
Lewis Acid/Base Complexes

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

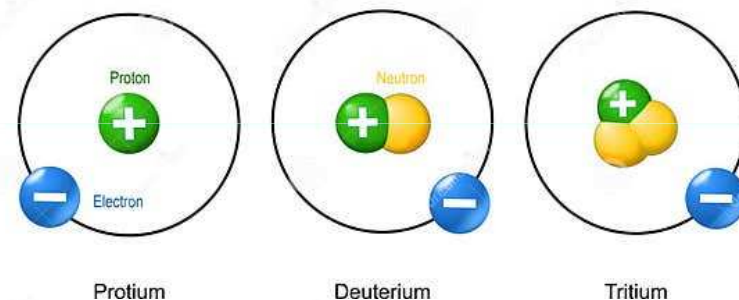
## Periodic Table of Elemental Hydride Types

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

# Deuterium $^2\text{H}$

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

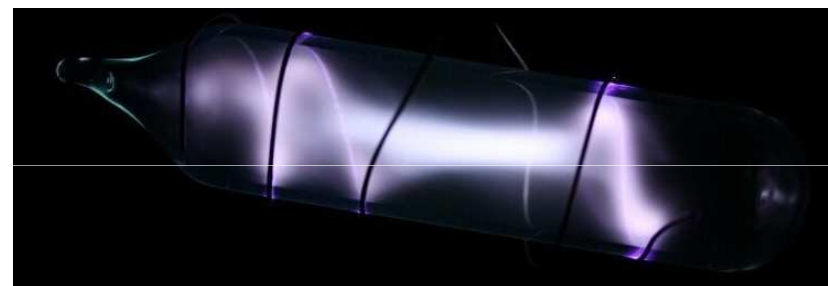
## ISOTOPES OF HYDROGEN



Ve spojení s kyslíkem tvoří deuterium tzv. těžkou vodu,  $\text{D}_2\text{O}$ . Tato sloučenina má významné využití v jaderném průmyslu. Je velmi účinným moderátorem, tedy látkou zpomalující rychlost neutronů. Této vlastnosti se již od druhé světové války využívá v určitém typu jaderných reaktorů k přípravě plutonia z uranu.

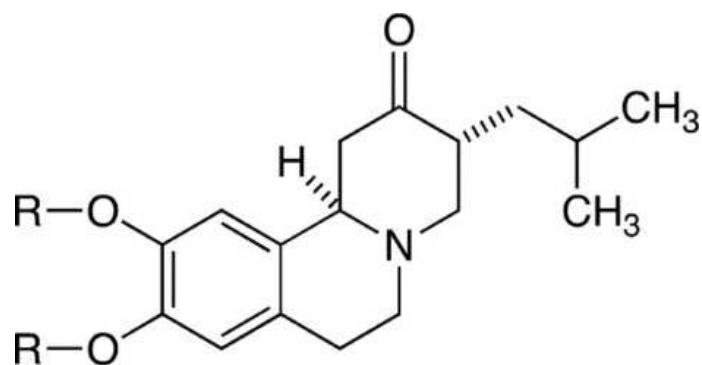
Deuterium je využíváno také jako účinný stopovač (tracer) biochemických reakcí. Pokud je k výzkumu distribuce určité sloučeniny v organismu použita látka, která má atomy vodíku nahrazeny deuteriem, lze vysledovat její biochemické přeměny analýzou vzniklých metabolitů. Nevýhodou je pomalejší kinetika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

*Deuteriová výbojka*: produkuje světlo o vlnové délce 160-360 nm.



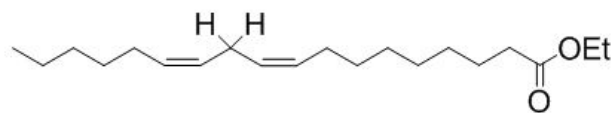
# Deuterovaná léčiva

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

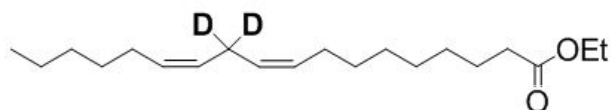


Deuterovaná forma tetrabenazinu, používaná k léčbě tardivní dyskinesie a Huntingtonovy chorey.

- 1 R = CD<sub>3</sub> (deutetetrabenazine; Austedo)
- 2 R = CH<sub>3</sub> (tetrabenazine)



Ethyl Linoleate



Ethyl 11,11-D<sub>2</sub>-Linoleate

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

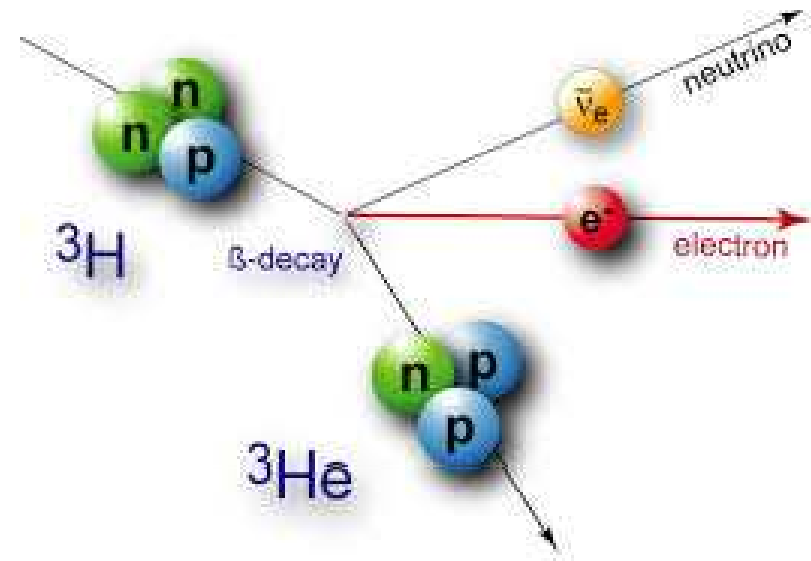
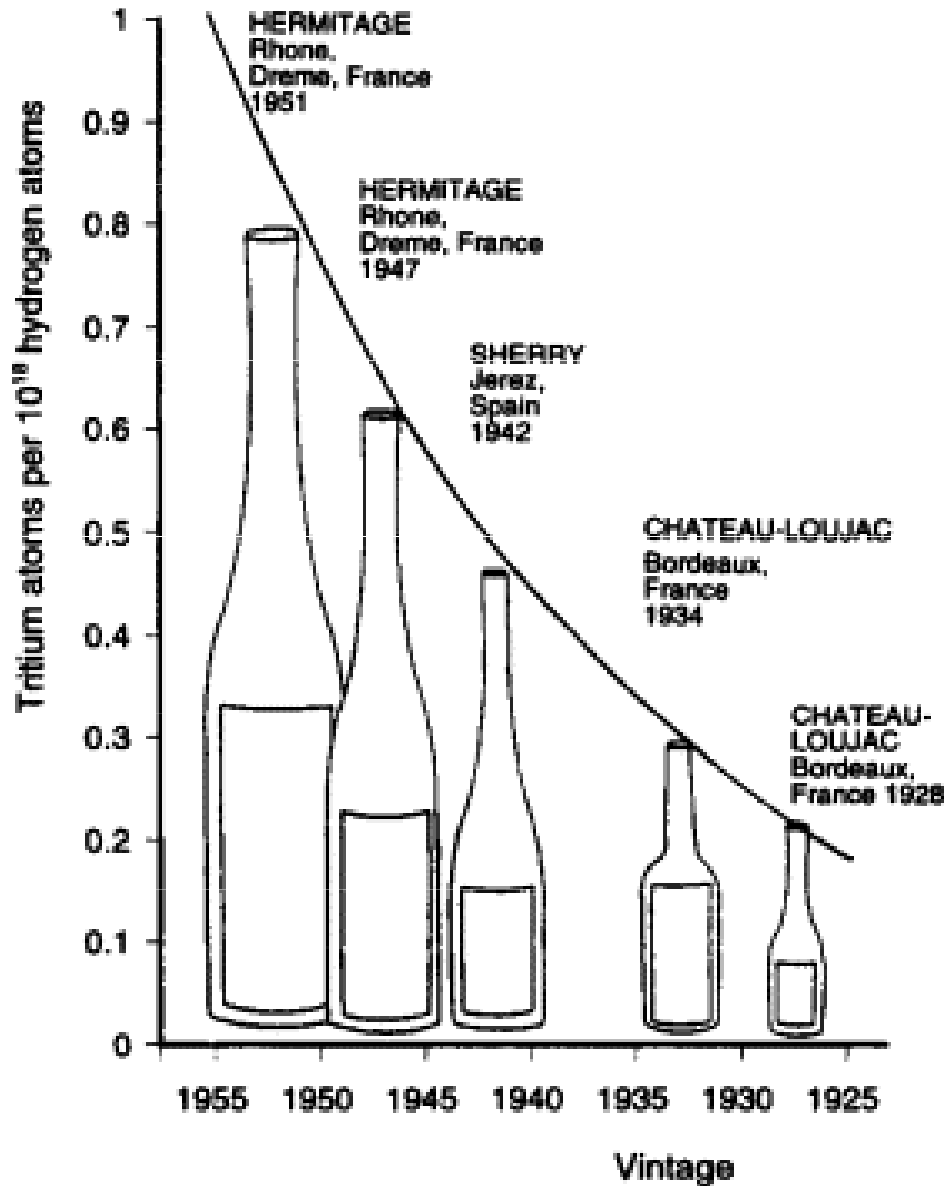
# Tritium $^3\text{H}$

- vzniká v přírodě působením kosmického záření. Tvoří asi  $10^{-17}$  -  $10^{-18}$  % přírodního vodíku

- používá se jako značkovací izotop v medicíně

Vlastnost	Normální voda ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Těžká voda ( $\text{D}_2\text{O}$ )	Tritiová voda ( $\text{T}_2\text{O}$ )
Molární hmotnost	18,0153 g/mol	20,0294 g/mol	22,0315 g/mol
Teplota tání	0 °C	3,82 °C	4,48 °C
Teplota varu (při normálním tlaku)	100 °C	101,42 °C	101,51 °C
Maximální hustota	0,9997 g/cm <sup>3</sup>	1,1072 g/cm <sup>3</sup>	1,85 g/cm <sup>3</sup>
Maximální hustota je při	3,98 °C	11,2 °C	
Hodnota pK <sub>w</sub> při 25 °C	14,000	14,869	
pH (při 25 °C)	7,00	7,41	

# Tritium



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

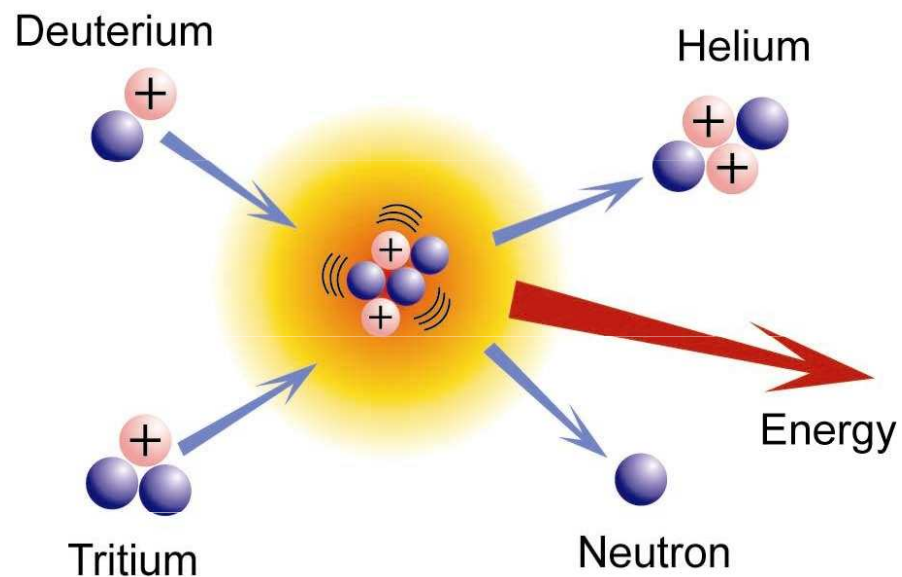
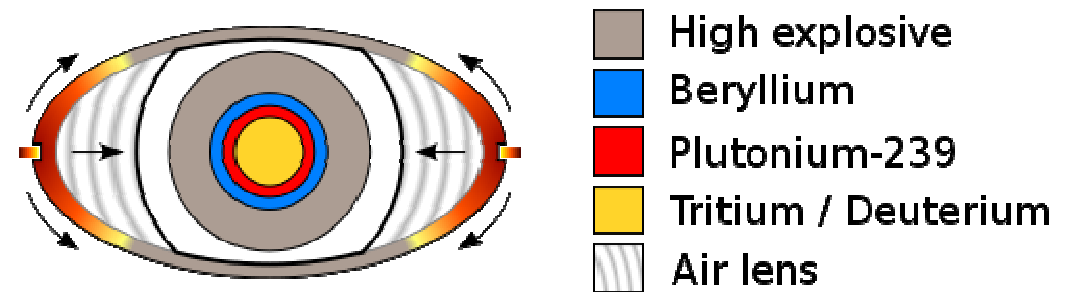
Datování vína a koňaku.

# Vodíková bomba

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

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

## U.S. Swan Device - 1956





# Vodíková bomba

## Primary Reactions in a Fusion Bomb



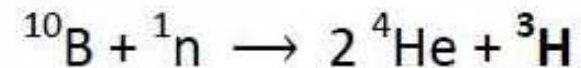
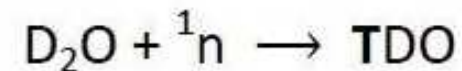
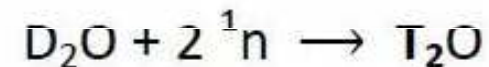
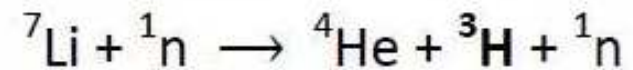
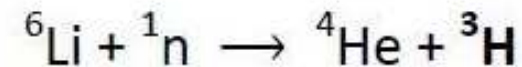
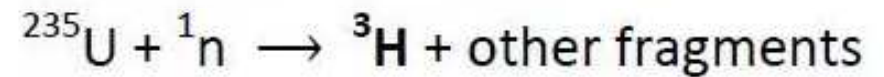
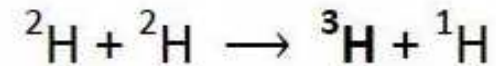
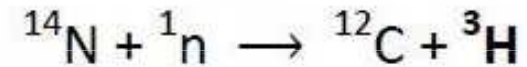
The temperature and pressure in a fusion bomb can be as high as 100 million K and 64 billion atm.

# Jaderná fúze

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

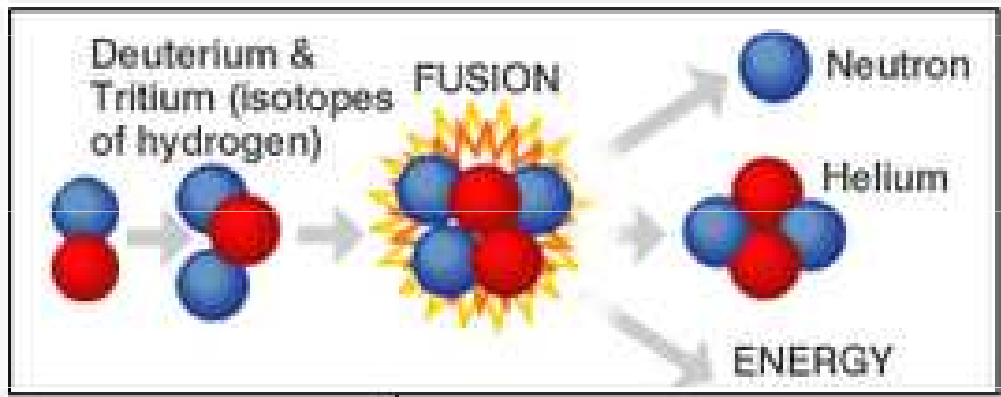
V **chladivu** vzniká přímo záchytem na deuteriu (u současných lehkovodných reaktorů zanedbatelný), nebo reakcí na atomech bóru, který se používá k regulaci výkonu reaktoru ve formě kyseliny borité.

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

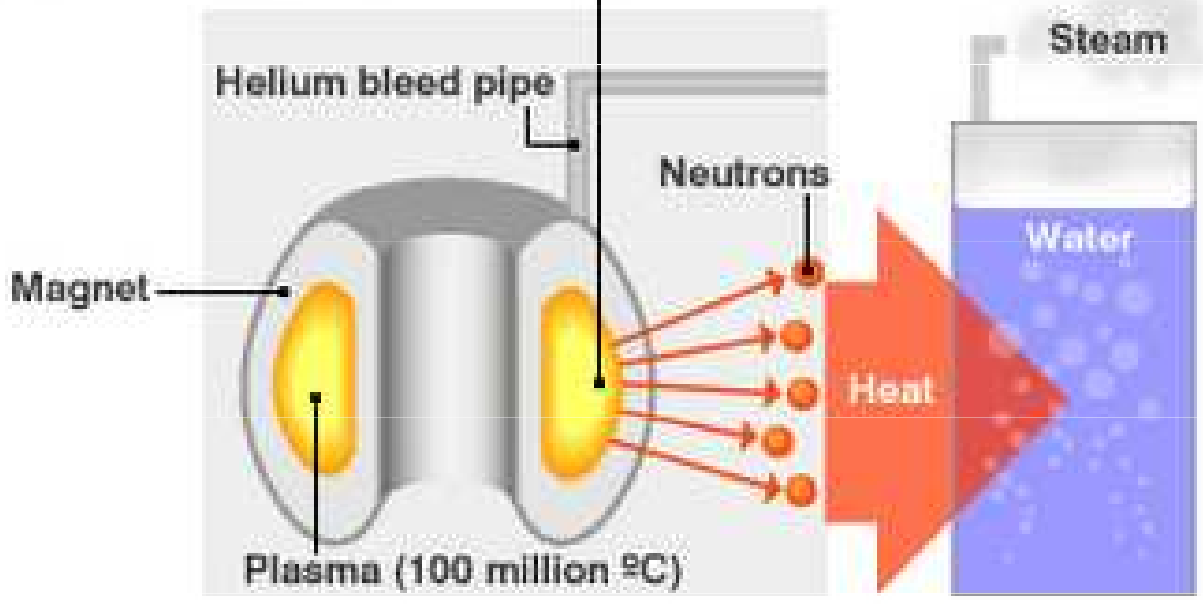


# Jaderná fúze

## NUCLEAR FUSION



## Thermonuclear reactor



# **Vzácné plyny**

## He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

konfigurace  $ns^2 np^6$  - velmi stálá

velmi vysoké ionizační energie

málo deformabilní, diamagnetické, monoatomické plyny

slabé van der Waalsovy síly  $\Rightarrow$  plyny se obtížně zkapalňují

všechny vlastnosti se mění monotónně:

- velikost atomů roste se stoupajícím protonovým číslem (Z).
- ionizační energie (IE) klesá se stoupajícím protonovým číslem (Z).
- body tání a varu se zvyšují se stoupajícím protonovým číslem (Z).

S velikostí atomů roste polarizovatelnost a schopnost interakce atomů navzájem, nebo s jinými atomy  $\Rightarrow$  zvyšování bodu varu a tání.

málo rozpustné v polárních i nepolárních rozpouštědlech

malá adsorpční schopnost

bez chuti, zápachu, bezbarvé

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

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

# Helium

1s<sup>2</sup>

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

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

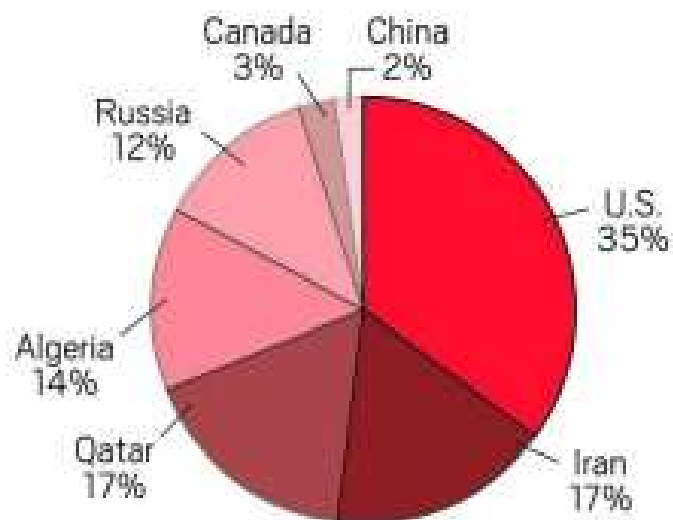
Helium a i ostatní vzácné plyny mají malé elektrické průrazné napětí, snadno se ionizují a dobře vedou elektrický proud. Toho se využívá při výrobě výbojek. Helium září intenzivně žlutě.

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

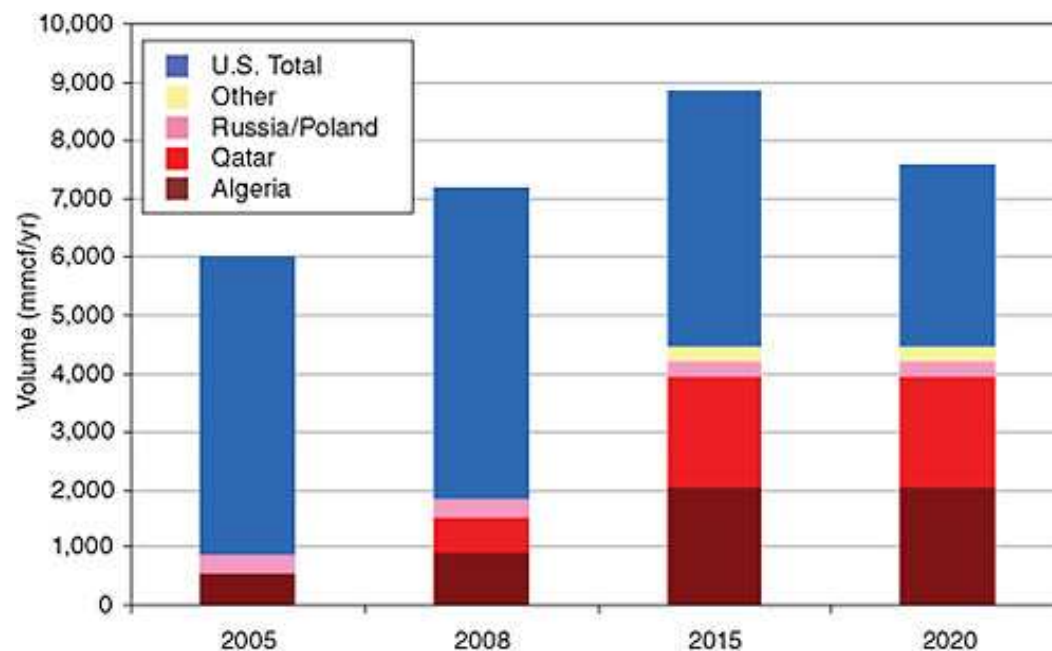
V menším množství až 9 % se nachází v zemním plynu, z něhož se také získává vymrazováním. Vzácně vyvěrá helium i trhlinami v zemi, nejznámější oblasti těchto vývěrů leží ve Skalistých horách v USA a v Kanadě. Předpokládá se, že veškeré toto helium je produktem jaderného rozpadu prvků v zemské kůře (částice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

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

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



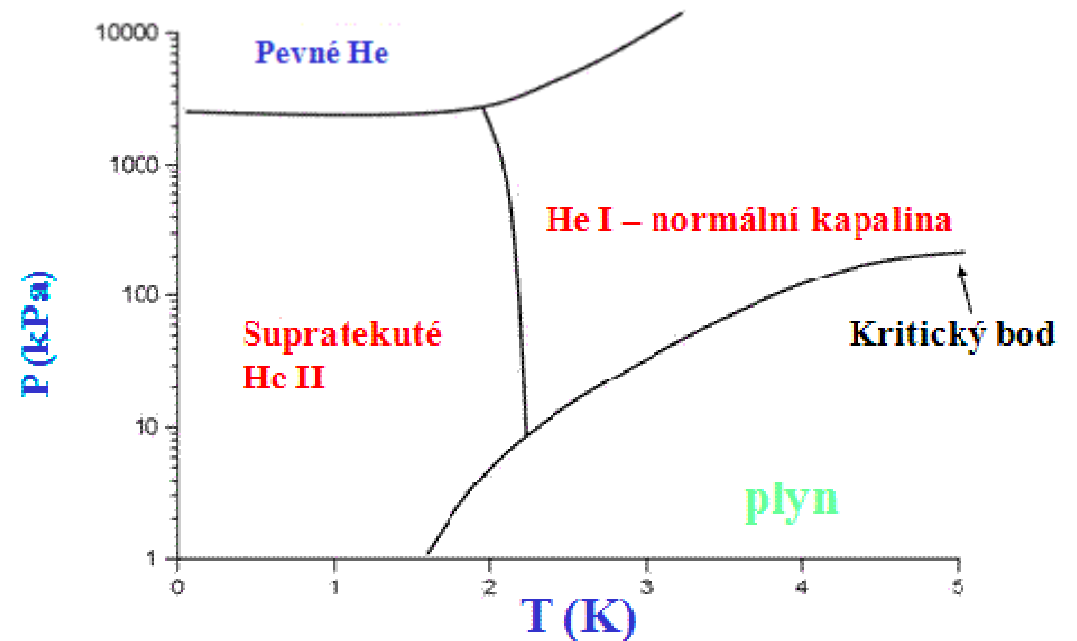
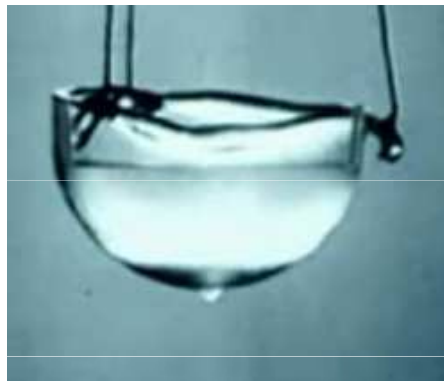
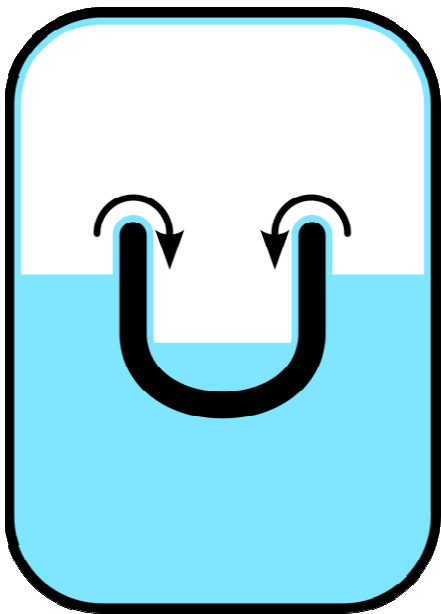
**Global helium resources = 59 billion m<sup>3</sup>**





# Kapalné helium

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



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

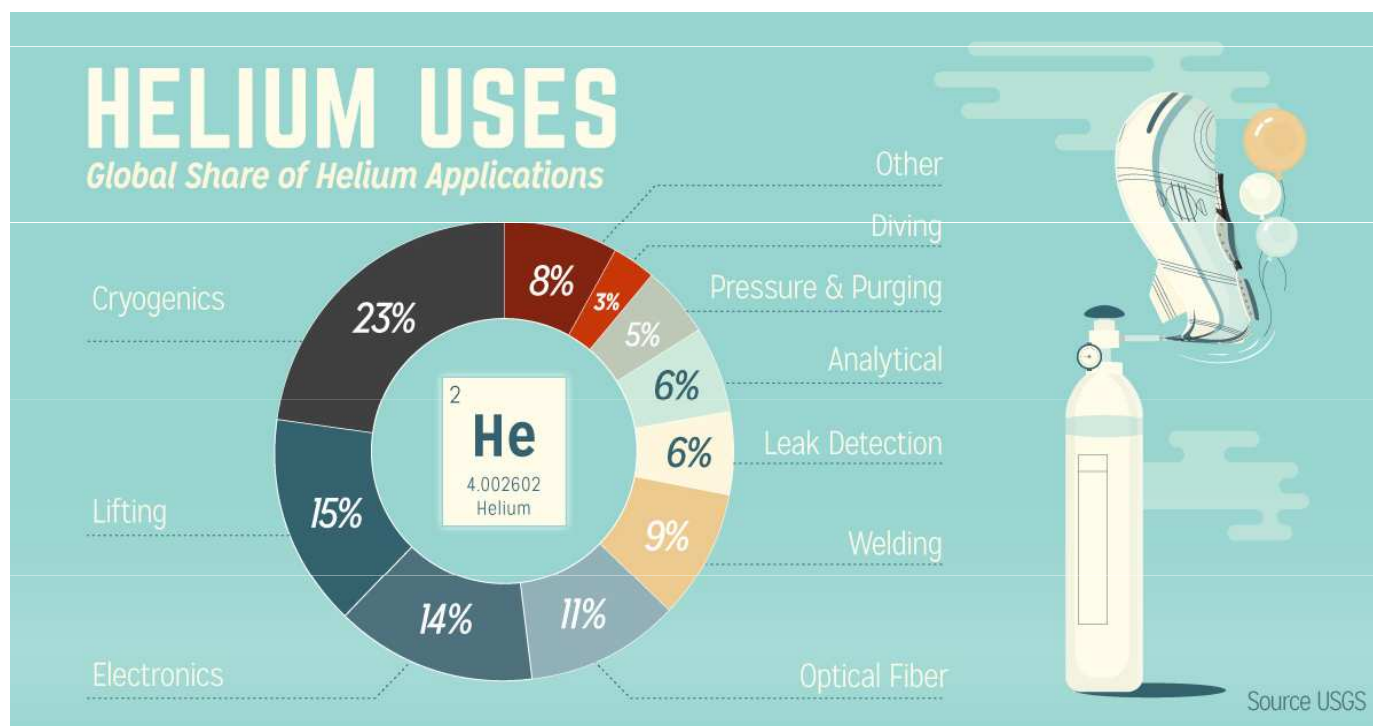
Směsí helia, kyslíku a dusíku se plní **tlakové láhve** s dýchací směsí (helox), určenou **pro potápění do velkých hloubek**. Na rozdíl od dusíku totiž ani pod velkým tlakem nezpůsobuje tzv. hloubkové opojení, omezuje vznik otravy kyslíkem a současně zmenšuje riziko kesonové nemoci.



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

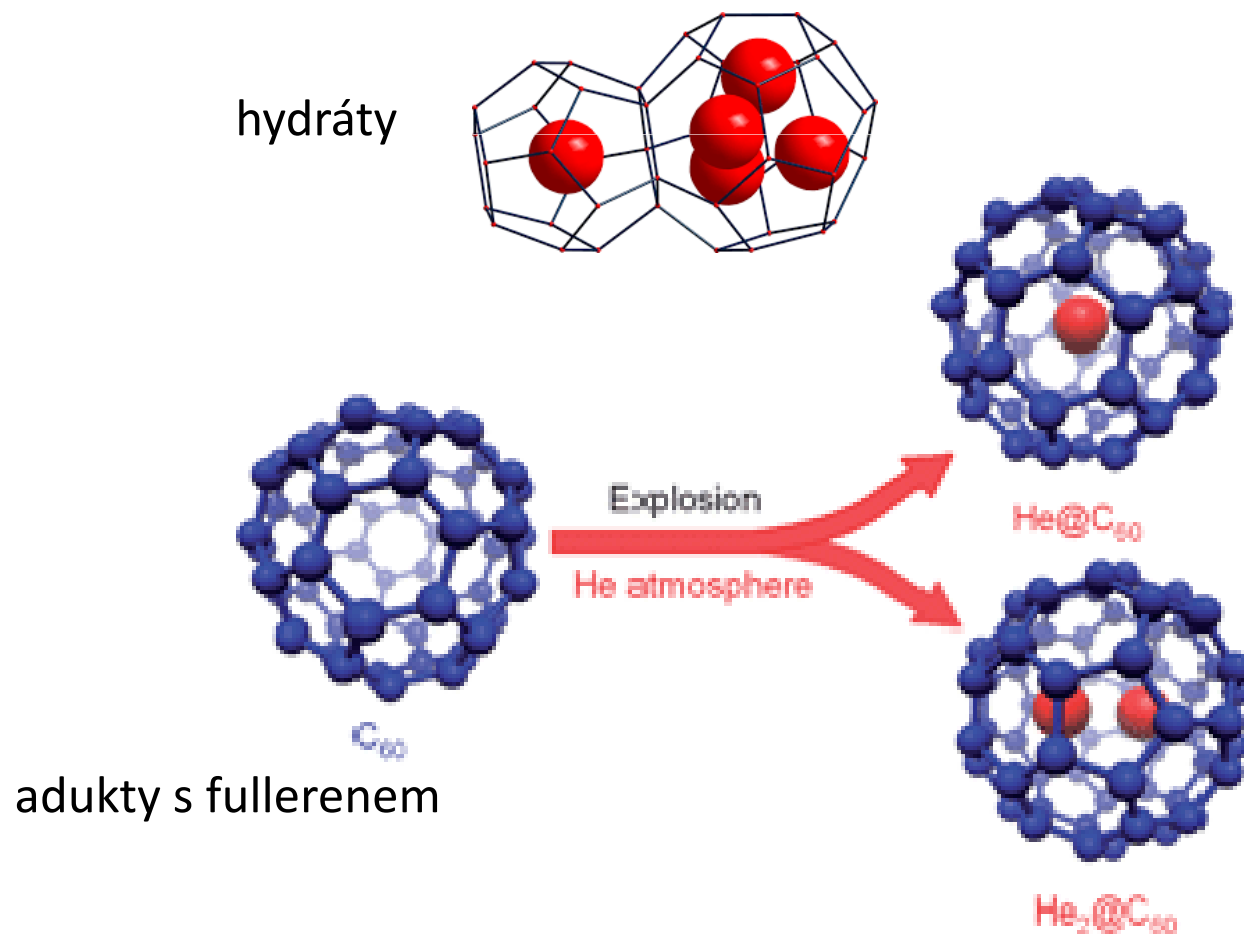
Mimořádně nízká teplota varu předurčuje kapalné helium jako jedno ze základních médií pro **kryogenní techniky**, především pro výzkum i praktické využití supravodivosti a supratekutosti různých materiálů.

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



# Sloučeniny helia

He nevytváří klasické sloučeniny.



He proniká také do struktury silikátů a perovskitů

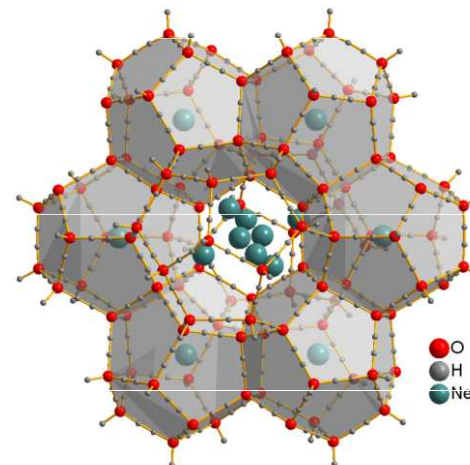
# Neon



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

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

Klasické chemické sloučeniny neonu nejsou známy, podobně jako He vytváří hydráty.



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

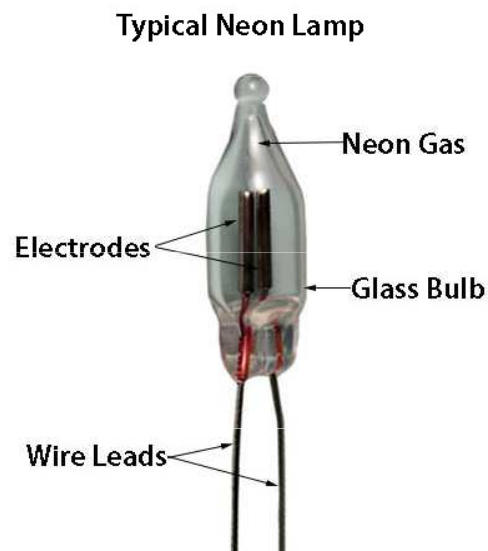
Je získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu nebo frakční adsorpcí na aktivní uhlí, při teplotách kapalného vzduchu.

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

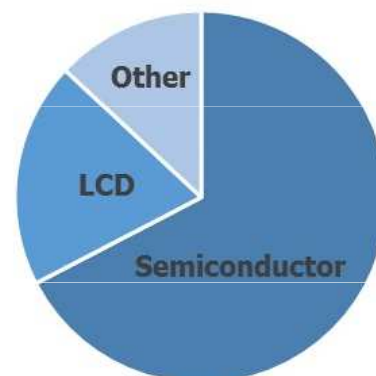
**Neonové trubice** se používají v různých oblastech elektrotechniky (usměrňovače, pojistky, reduktory napětí...).

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

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



Neon Demand by Application



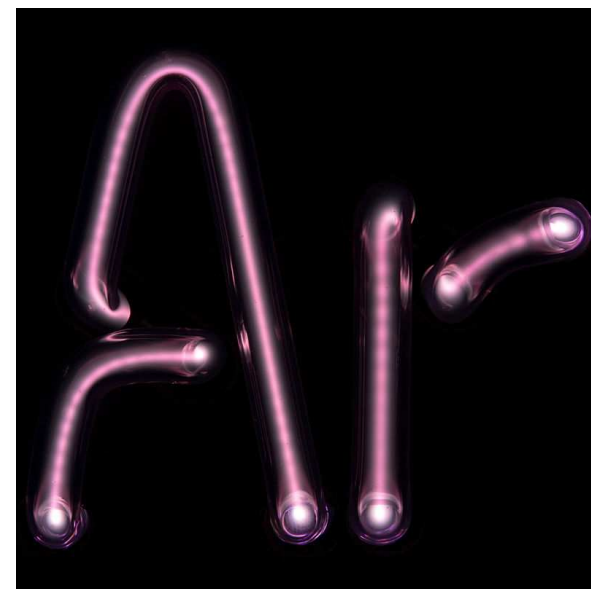
# Argon



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

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

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



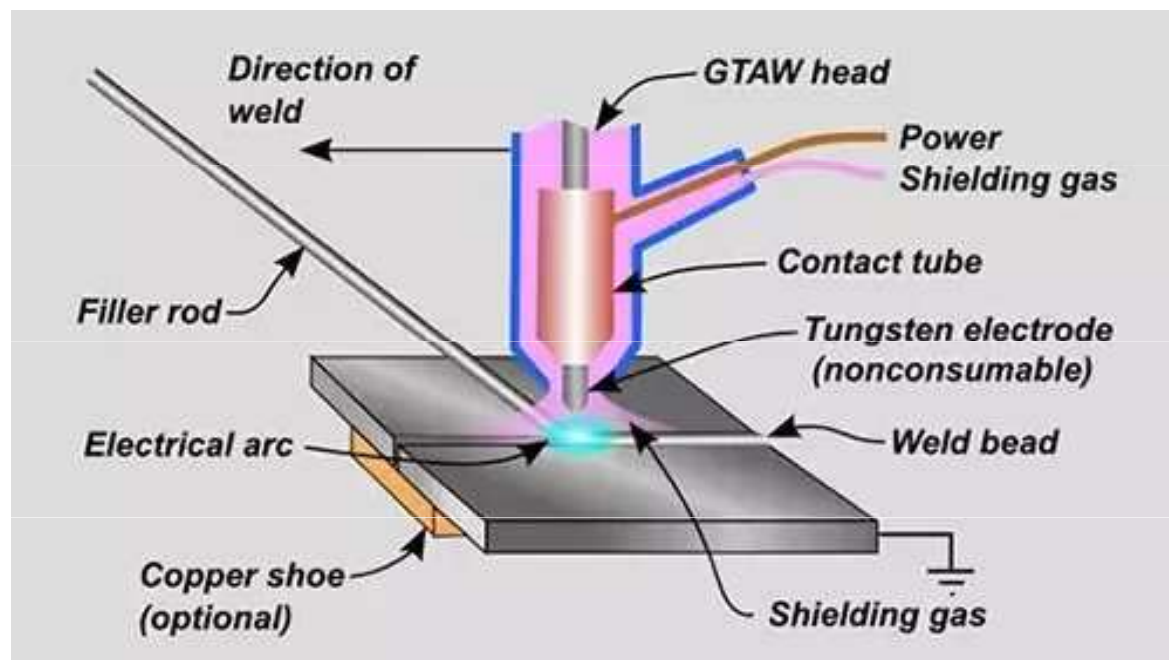
Jedinou sloučeninou argonu je **HArF**. Vzniká reakcí Ar s fluorovodíkem při teplotě 8 K. Je stabilní do teploty 40 K.

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

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

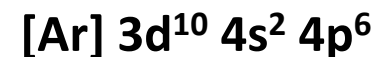
Argon se ve směsi s dusíkem používá jako **ochranná atmosféra žárovek** a jako prostředí pro **uchovávání potravin**. V této směsi se také používá k plnění sáčků (například brambůrek), které jsou takto ochráněny před zvlhnutím a před rozmačkáním.

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





# Krypton



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

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

$\text{KrF}_2$ , bílá krystalická látka, silné fluorační činidlo

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

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

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

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

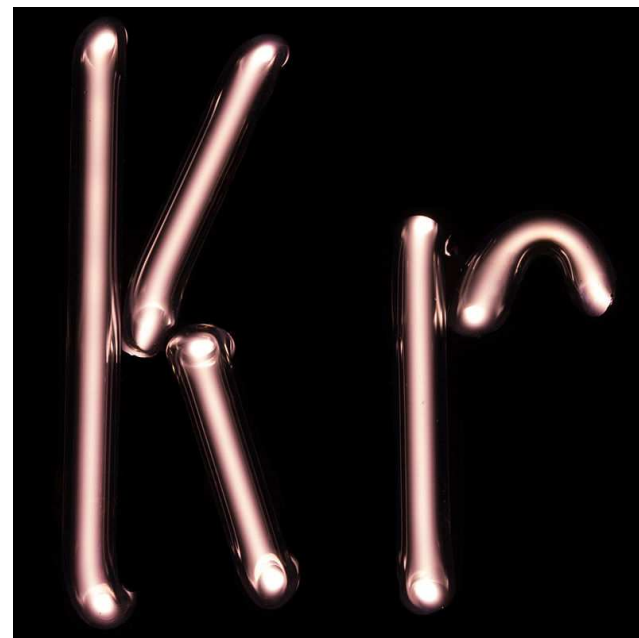
Protože izotopy kryptonu vznikají i při výbuchu nukleárních bomb, výzkum zastoupení vybraných izotopů lze použít k posouzení velikosti depozice produktů jaderných zkoušek ve zkoumaných lokalitách.

Krypton-83 ( $^{83}\text{Kr}$ ) se používá při zobrazování dýchacích cest magnetickou rezonancí (MRI)

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

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

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



# Xenon

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

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

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

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

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

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

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

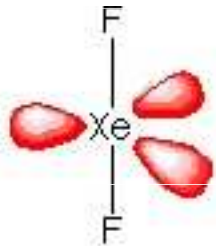
Ruští sportovci na Zimních olympijských hrách 2014 údajně inhalovali xenon jako doping.



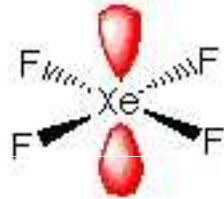
# Sloučeniny Xe

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

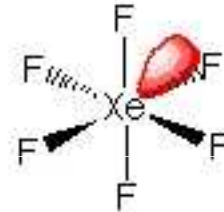
Fluoridy xenonu  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  - vznikají přímou reakcí prvků



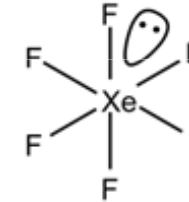
*pseudo-trigonal-bipyramidal*



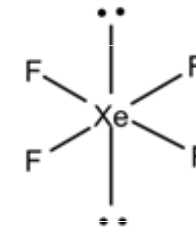
*pseudo-octahedral*



*distorted octahedron (fluxional)*

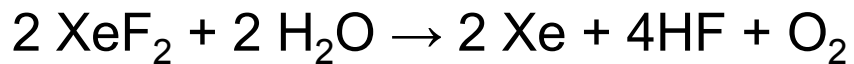


Distorted Octahedral

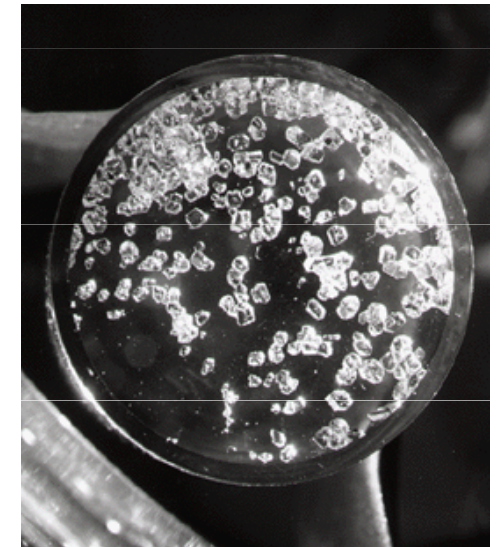
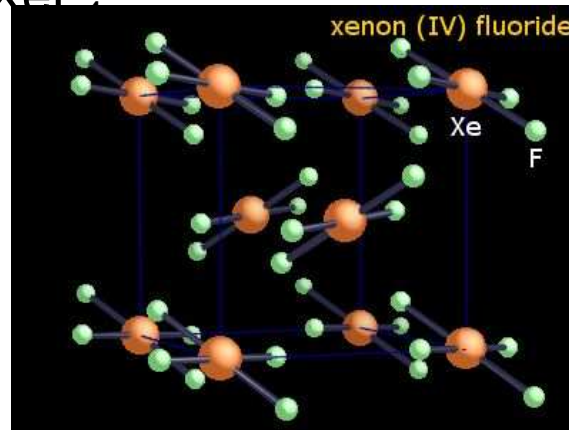


Square planar

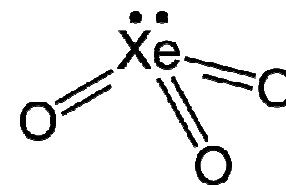
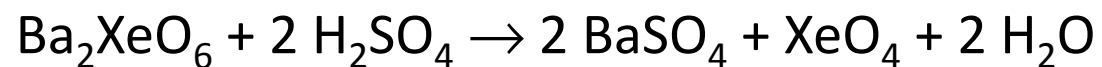
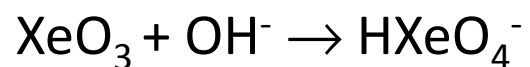
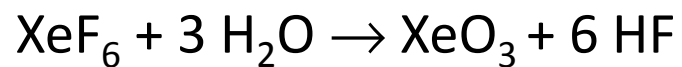
Difluorid xenonu  $\text{XeF}_2$



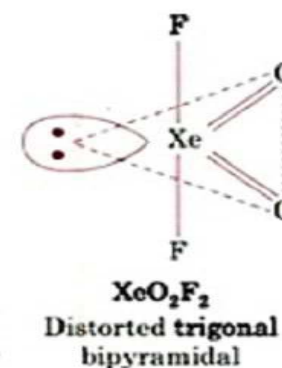
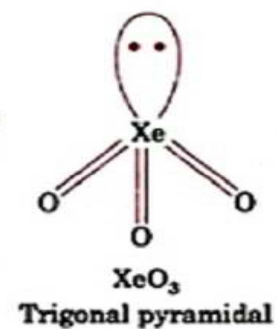
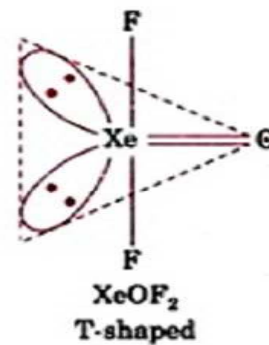
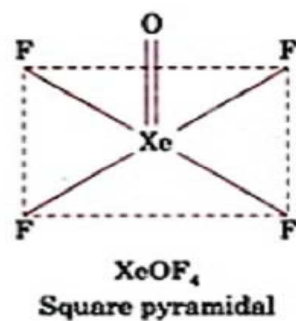
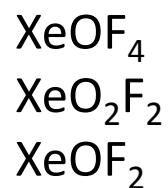
Tetrafluorid xenonu  $\text{XeF}_4$



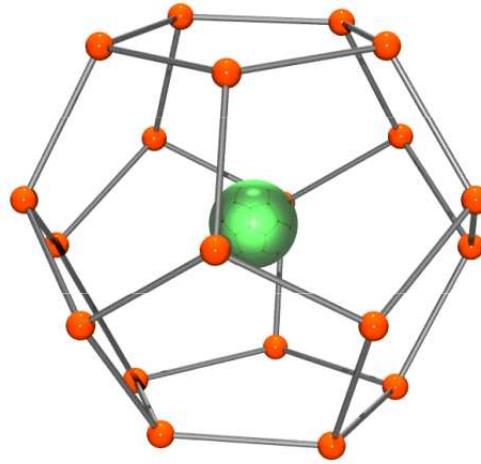
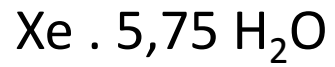
*Trioxid xenonu* (oxid xenonový) je silně explozivní.



### *Oxofluoridy xenonu*

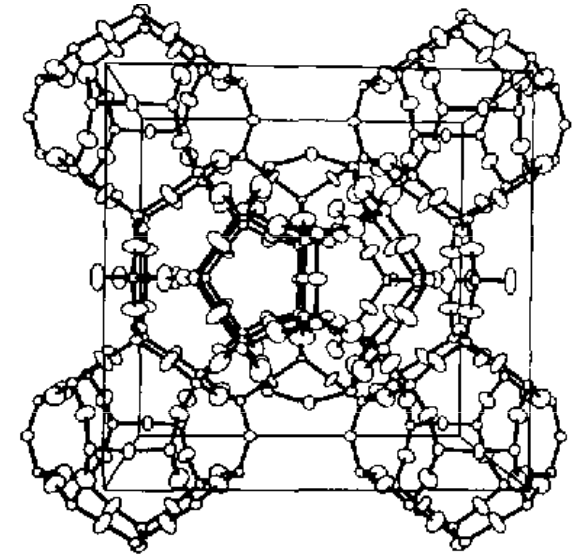
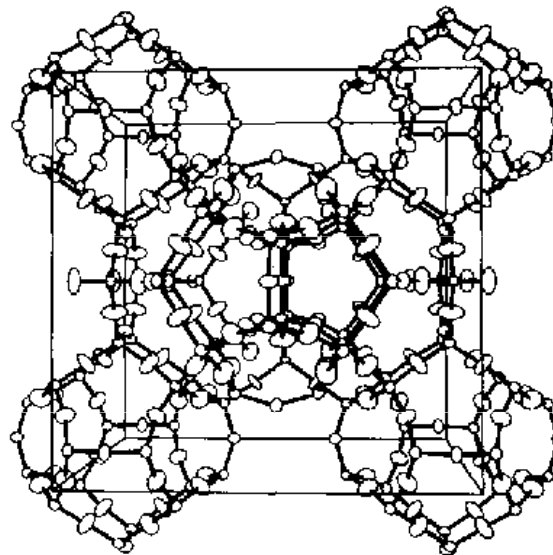
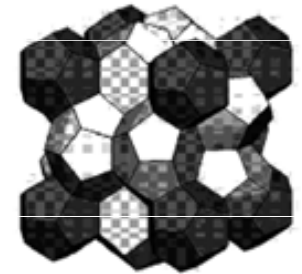


## Hydráty xenonu:



## Klathráty:

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





# Radon

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

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

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

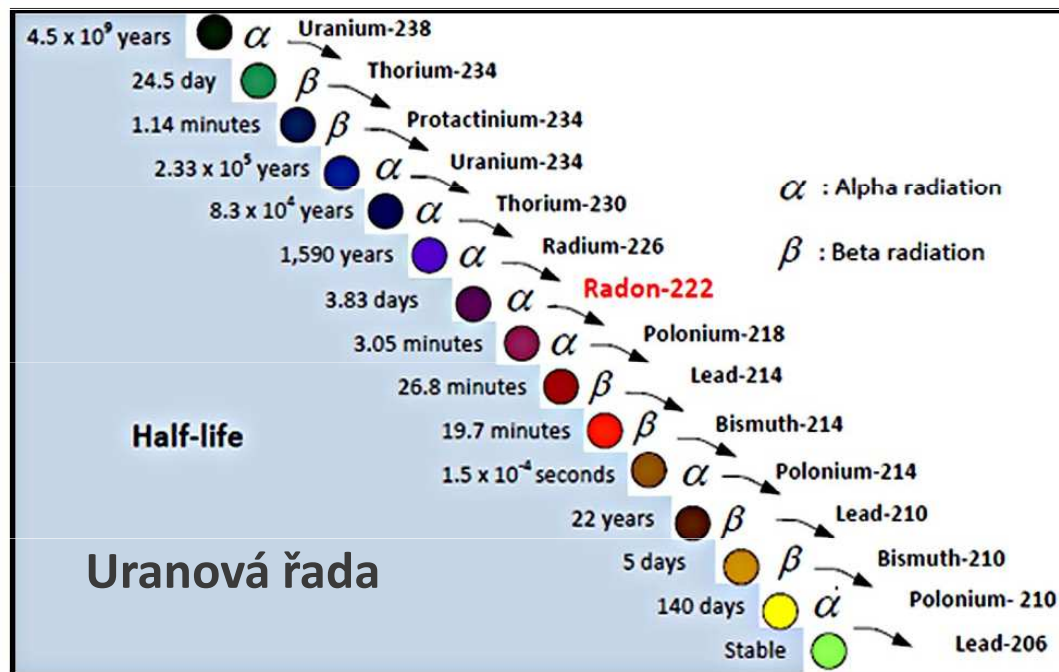
Chemické sloučeniny tvoří stejně jako krypton a xenon pouze vzácně s fluorem ( $\text{RnF}_2$ ,  $\text{RnF}_4$ ) a kyslíkem ( $\text{RnO}_3$ ), všechny jsou velmi nestálé a jsou mimořádně silnými oxidačními činidly.

# Radon

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

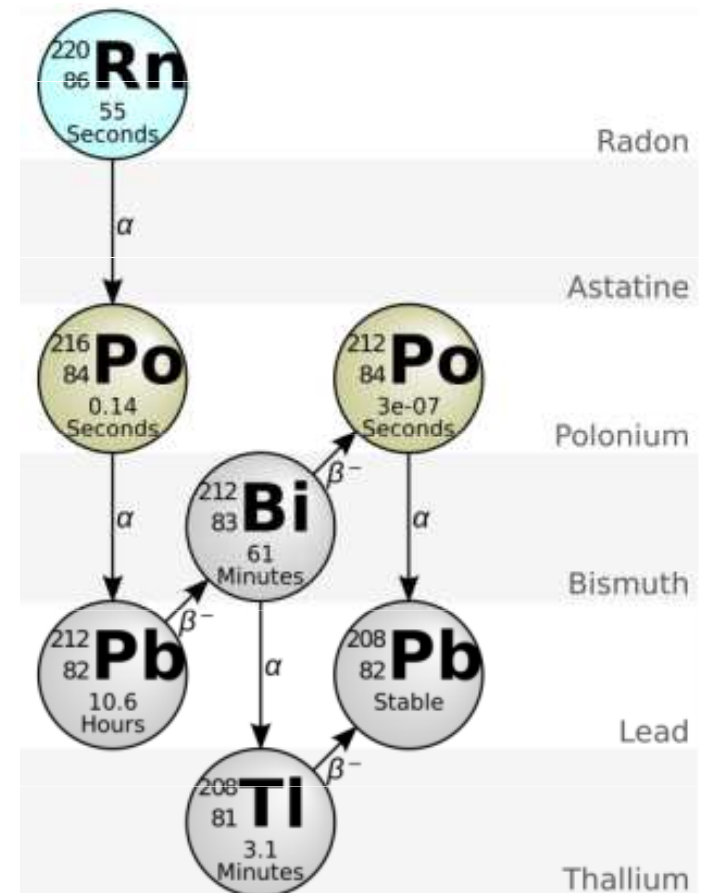
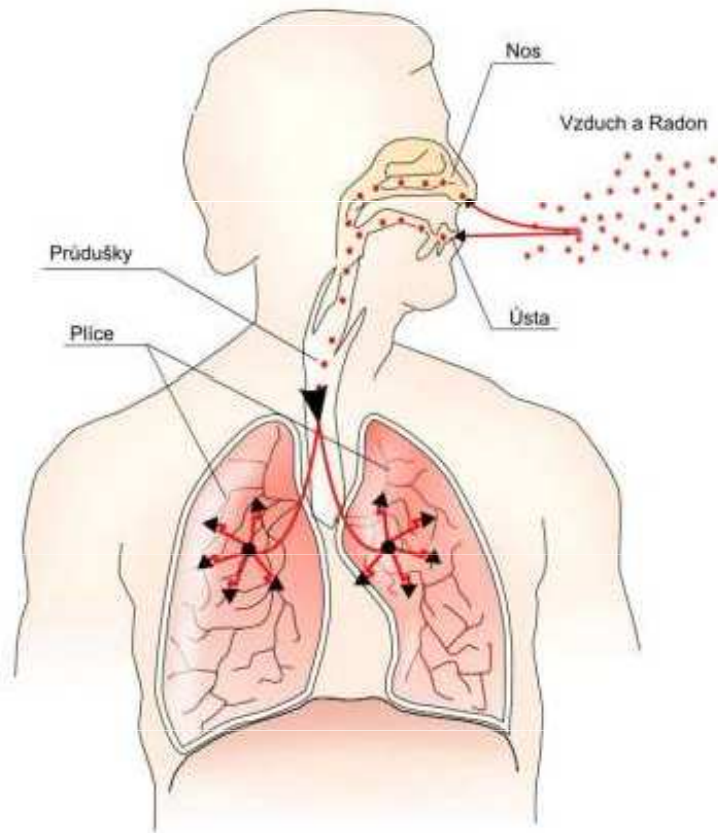
Radonová voda (voda obsahující rozpuštěný radon) se používá rovněž v balneologii, například v jáchymovských lázních, kam je dopravována potrubím z bývalého uranového dolu Svornost.

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



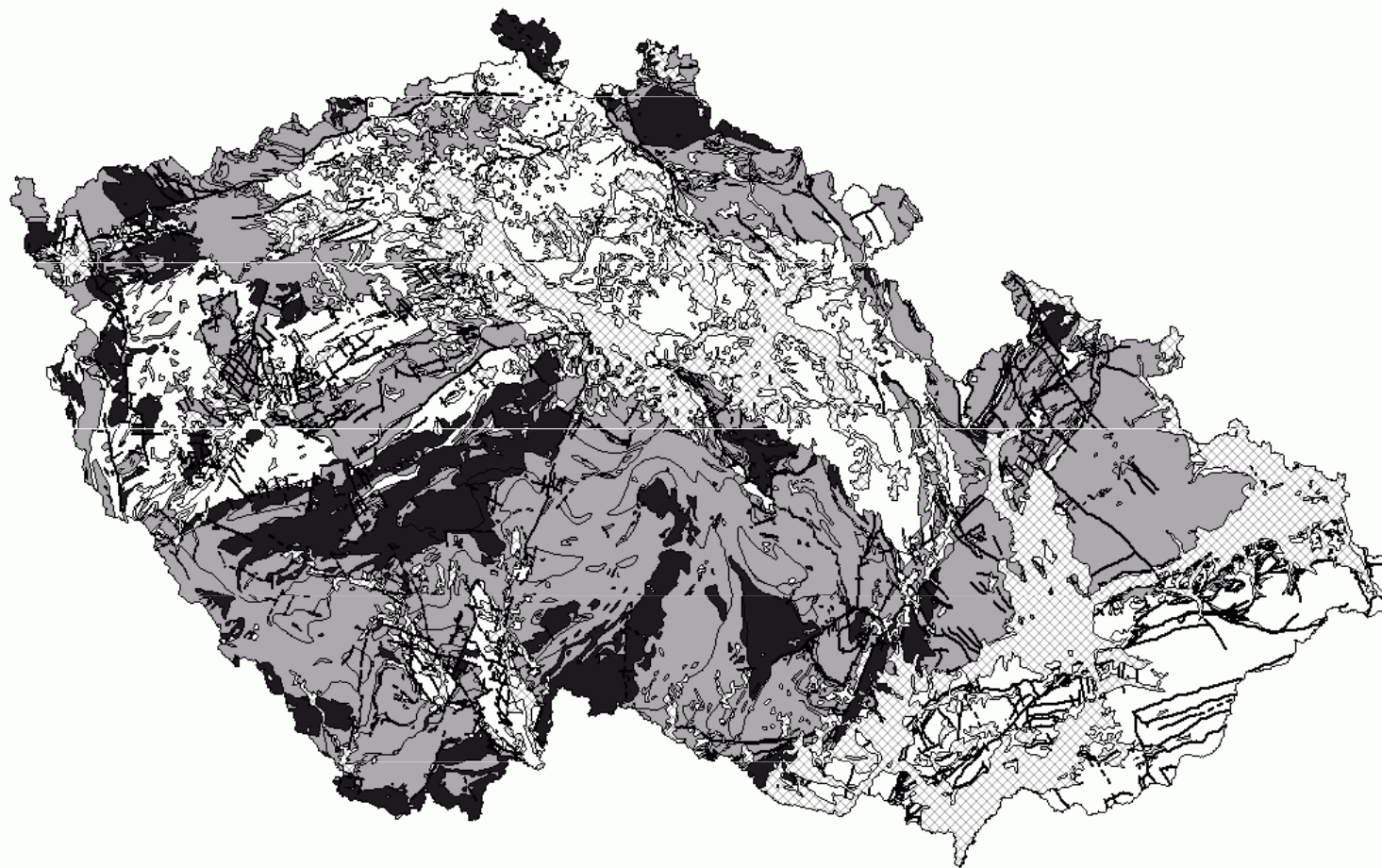
# Radon

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



# Radonová mapa ČR

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



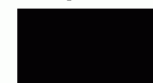
Převažující kategorie radonového rizika z geologického podloží

nízké riziko

přechodné

střední

vysoké




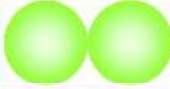

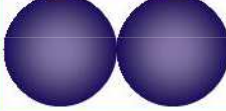
# Halogeny

# F, Cl, Br, I

všechny jsou nekovy,

tvorí biatomické molekuly, nízká vazebná energie, max.

u  $\text{Cl}_2$ , naopak nejnanežji disociuje  $\text{I}_2$

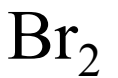
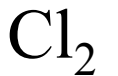
Halogen	Relative size	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	State
fluorine		-220	-118	gas
chlorine		-101	-34	gas
bromine		-7	59	liquid
iodine		114	184	solid

$\text{F}_2$  - plyn (slabě zelený)

$\text{Cl}_2$  - plyn (žlutý)

$\text{Br}_2$  - kapalina (červenohnědé páry)

$\text{I}_2$  - krystal. sublimující látka (fialové páry)



# Vlastnosti halogenů

*odstupňování bodů varu* = důsledek van der Waalsových mezimolekulárních sil

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

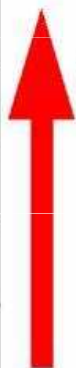
*snadná tvorba aniontů*; zejména s prvky o nízké elektronegativitě přecházejí za uvolnění velkého množství energie do stavu  $X^-$  se stálou konfigurací vzácného plynu  $\Rightarrow$  ox. číslo  $-1$

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

*schopnost vytvářet s kovy přímo soli*  $\rightarrow$  solitvorné prvky

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

F
Cl
Br
I
At



**most reactive**  
attracts electrons easily

**least reactive**  
has great difficulty  
attracting electrons

halogen	molecule	structure	model	$d(X-X)$ / pm (gas phase)	$d(X-X)$ / pm (solid phase)
fluorine	F <sub>2</sub>	$F-F$ 143 pm		143	149
chlorine	Cl <sub>2</sub>	$Cl-Cl$ 199 pm		199	198
bromine	Br <sub>2</sub>	$Br-Br$ 228 pm		228	227
iodine	I <sub>2</sub>	$I-I$ 266 pm		266	272
astatine	At <sub>2</sub>				

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



## Oxidační čísla:

F<sub>2</sub> jako jediný prvek nemůže mít jiné ox. číslo než – I X ostatní halogeny další ox. čísla:

I, III, (IV), V, VII

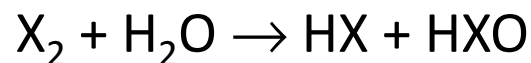
**ox. č. VII** - uplatnění všech elektronů na orbitalech  $ns^2np^5$

**ox. č. V** - stálost ox. čísla stoupá podél podskupiny směrem k těžším homologům;  
stabilizace valenčních elektronů na orbitalech  $ns^2$  (tzv. inertní el.  $ns^2$  pár)  $\Rightarrow$  existuje stálý I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ale Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub> neexistují.

Halogeny s kovalentními biatomickými molekulami se lépe rozpouštějí v málo polárních rozpouštědlech (CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

1) vodné roztoky halogenů podléhají pomalé hydrolýze:

pro  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  platí:



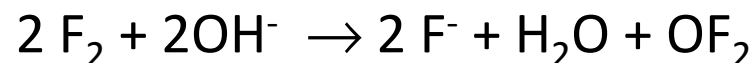
(viz např. chlorování pitné vody)

pro  $\text{F}_2$  platí:

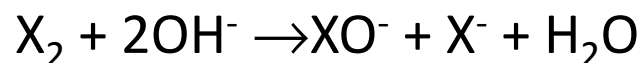


hydrolytická konstanta klesá od  $\text{F}_2$  k  $\text{I}_2$

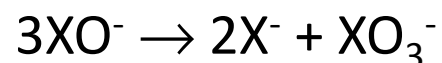
2) ve vod. roztoku alkalických hydroxidů se liší chování halogenů:



u ostatních halogenů:



hydrolýza

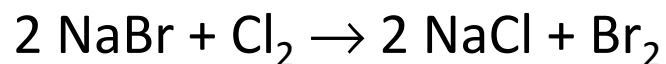


disproporcionace

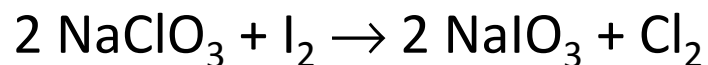
o produktech rozhodují rychlosti obou kompetitivních reakcí

# Obecné metody přípravy halogenů

## 1) Vzájemné vytěsňování ze svých sloučenin:

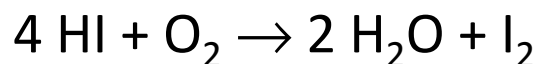
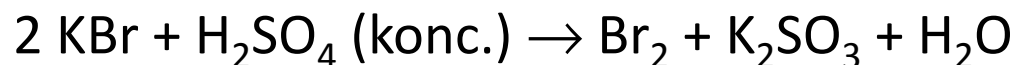


(u halogenidů lehčí halogen vytěsňuje těžší)

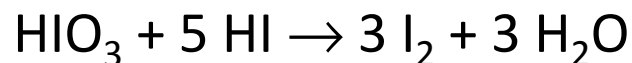


(ze sloučenin, v nichž halogeny mají kladné ox. číslo mohou být vytěsněny těžším halogenem)

## 2) Oxidací halogenvodíků nebo halogenidů:



## 3) Redukcí kyslíkatých sloučenin halogenů:



# Fluor

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

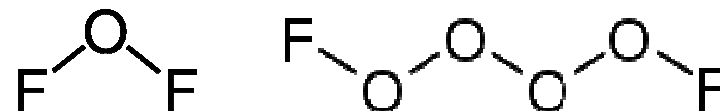
mimořádná reaktivita dána malou velikostí atomu  $\rightarrow$  max. elektronegativita.

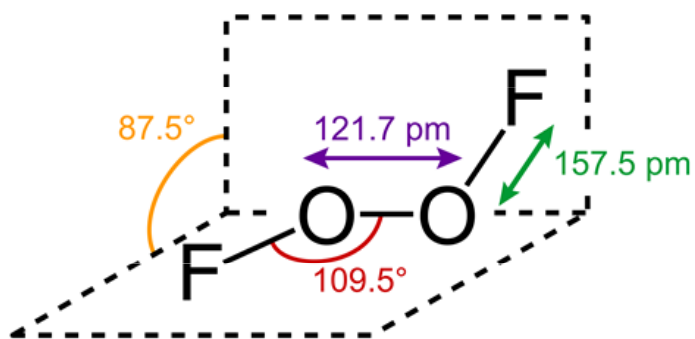
pevná kovalentní vazba v molekulách

např.: v molekulách  $\text{CX}_4$ : C-F (428 kJ/mol)

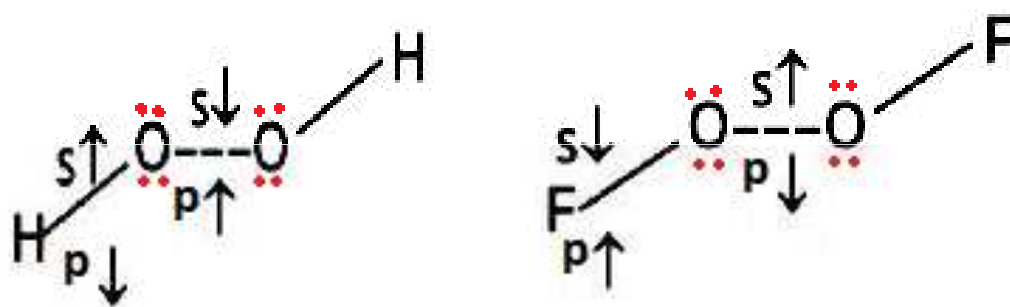
C-Cl (327 kJ/mol)

Kromě kyslíku, dusíku a chloru přímo reaguje téměř se všemi prvky. S vodíkem reaguje fluor explozivně za vzniku fluorovodíku, s ostatními nekovy za vývoje plamene. S kyslíkem se slučuje pouze nepřímo za vzniku několika různých fluoridů kyslíku, např.  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{O}_4\text{F}_2$  a dalších.



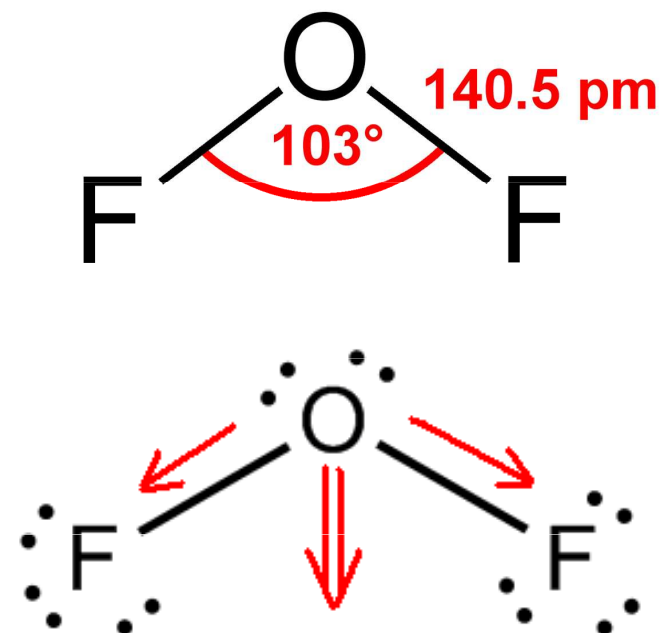


$O_2F_2$  reaguje explozivně s čímkoliv, s čím přijde do kontaktu.



**O-O Bond length of  $H_2O_2 > O_2F_2$**

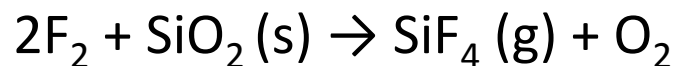
Elektronegativita F je mnohem vyšší než u vodíku, hybridizace of atomu kyslíku je stejná u  $H_2O_2$  a  $O_2F_2$  ( $sp^3$ ). Podle Bentova pravidla mají hybridní orbitály obsahující fluor menší s-charakter a větší p-charakter, zatímco u ostatních je tomu naopak. Tudíž délka vazby O-O je v  $O_2F_2$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



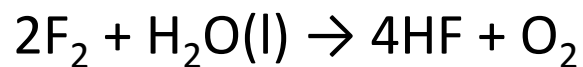
Fluor jako jediný známý prvek tvoří valenční sloučeniny s netečným plynem radonem. Elementární fluor i řada fluoridů patří mezi extrémně silná oxidační činidla, fluorid platinový PtF<sub>6</sub> oxiduje i netečný plyn xenon.

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

Sklo (tvořené oxidem křemičitým), reaguje s fluorem za vzniku plynného fluoridu křemičitého (SiF<sub>4</sub>) a kyslíku.



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



Reakce fluoru s ostatními halogeny probíhá za vzniku interhalogenů typu: XF, XF<sub>3</sub> a XF<sub>5</sub>, s jodem i XF<sub>7</sub>.

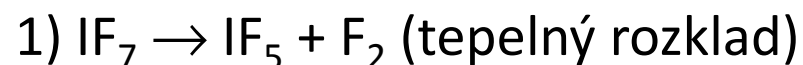
Průměrný obsah fluoru v zemské kůře je 0,0585 %. V přírodě se elementární fluor jako prvek, díky své značné reaktivitě, nevyskytuje.

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



Nejdůležitějšími užitkovými nerosty fluoru jsou minerály fluorit (kazivec)  $\text{CaF}_2$ , fluoroapatit  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  a kryolit  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Ze všech nerostů mají nejvyšší obsah fluoru minerál griceit  $\text{LiF}$  (73,24 % F), barberit  $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$  (72,5 % F) a ferucit  $\text{NaBF}_4$  (69,2% F). Celkem bylo popsáno přes 440 nerostů s obsahem fluoru.

### *Příprava:*



2) Tavná elektrolýza směsi fluoridů alkalických kovů

### *Výroba:*

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

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

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

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



# Chlor

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

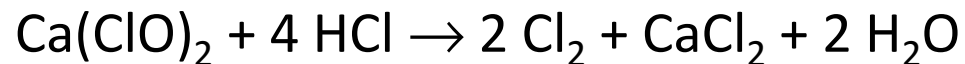
Stejně jako ostatní halogeny, je i chlor mimořádně chemicky reaktivní prvek. Reaktivita chloru je ale ve srovnání s fluorem poněkud nižší. Chlor reaguje s většinou prvku přímo, sloučeniny chloru s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem lze připravit nepřímo.

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

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

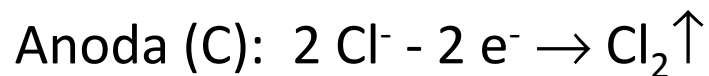
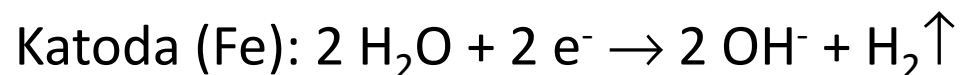
## *Příprava:*

oxidací chlorovodíku:

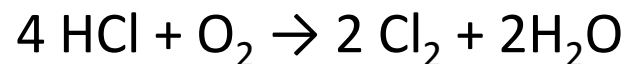


## *Výroba:*

vedlejší produkt při výrobě NaOH elektrolýzou vodného roztoku NaCl



katalytická oxidace chlorovodíku (různé postupy)



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

## Mechanismus sterilizace vody pomocí chloru

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

Reaction of chlorine with water



Reaction of calcium-hypochlorite with water



Reaction of sodium-hypochlorite with water



formation of hypochlorous-acid (HOCl) !!

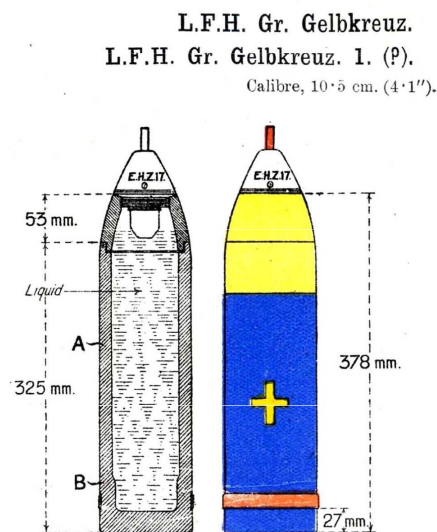
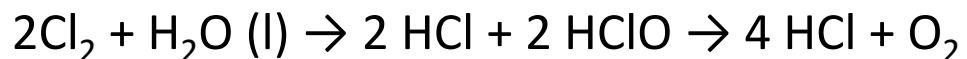
Addition of  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca(OCl)}_2$ ,  $\text{NaOCl}$

# Válečné použití chloru

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

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

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



# Brom

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

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

S kyslíkem se brom přímo neslučuje, ale nepřímým postupem lze připravit tři nestabilní oxidy bromu, oxid bromný  $\text{Br}_2\text{O}$ , oxid bromičitý  $\text{BrO}_2$  a oxid bromový  $\text{BrO}_3$ . Oxid bromičitý patří mezi jediné dva známé oxidy halogenů v sudém oxidačním stavu.

Brom, podobně jako chlor, tvoří čtyři jednosytné kyslíkaté kyseliny, velmi slabou kyselinu bromnou  $\text{HBrO}$ , nestálou kyselinu bromitou  $\text{HBrO}_2$ , silnou kyselinu bromičnou  $\text{HBrO}_3$  a silnou, nestálou kyselinu bromistou  $\text{HBrO}_4$ , všechny kyslíkaté kyseliny bromu jsou schopné existence pouze ve vodných roztocích.

Ve sloučeninách vystupuje brom nejčastěji v oxidačním stupni -I.

V přírodě se volný brom nevyskytuje, je obsažen v řadě sloučenin, většinou jako doprovod chloru. Obsah bromu v zemské kůře je 2,4 ppm.

Nejdůležitějším minerálem bromu je **bromkarnalit**  $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

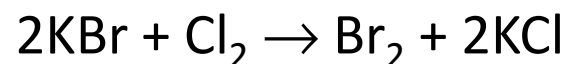
*Příprava:*

oxidací bromidů v kyselém prostředí:



*Výroba:*

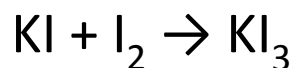
z matečných louhů po zpracování karnalitu, brom se vytěsňuje po okyselení chlorem za zvýšené teploty:



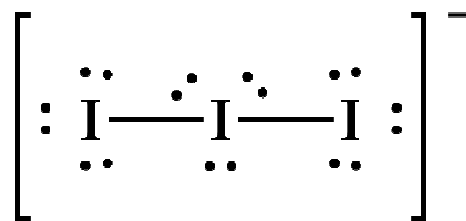
Brom se používá k přípravě řady anorganických a zejména organických sloučenin.

# Jod

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



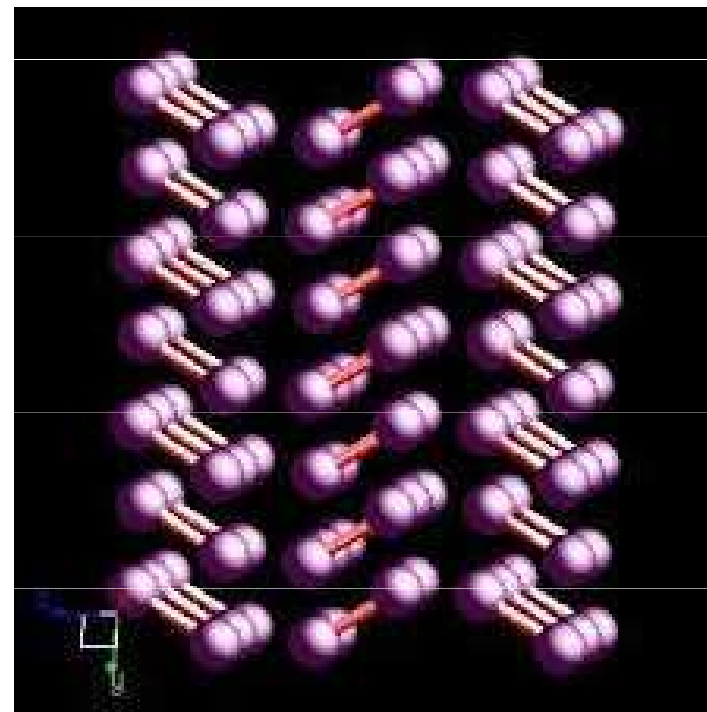
$\text{I}_3^-$ : žlutý až tmavohnědý  
"Lugolův roztok"



Strong covalent bonds within each  $\text{I}_2$  molecule



Weak van der Waals' forces between  $\text{I}_2$  molecules

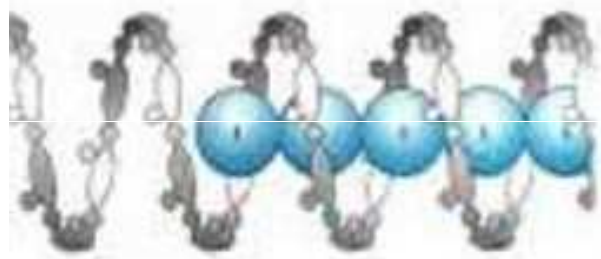
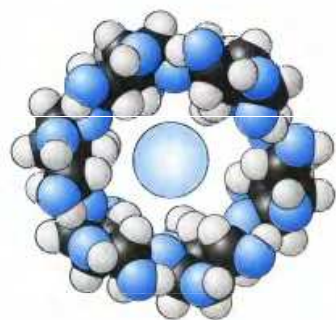


v nepolárních rozpouštědlech - fialové roztoky

v polárních rozpouštědlech hnědé roztoky,

důsledek solvatace → posun  $I_{\max}$  absorpčního pásu přenosem náboje

Se škrobem jod tvoří tmavě modrý komplex



Amylose-iodine complex



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



Jod je méně reaktivní než ostatní halogeny.

Snadno reaguje s fosforem, železem a rtutí.

S vodíkem reaguje jod neochotně.

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

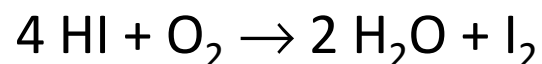
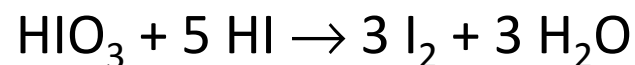
Ve sloučeninách se vyskytuje obvykle v oxidačním stavu -I jako jodidový anion  $I^-$ , v oxidačních stavech V a VII jako anion jodičný  $[IO_3]^-$  a jodistý  $[IO_6]^{-5}$ , v chloristanu jodném  $IClO_4$  vystupuje jod v kladném oxidačním stavu I jako kation jodný  $I^+$ .

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

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

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

*Příprava:*



*Výroba:*

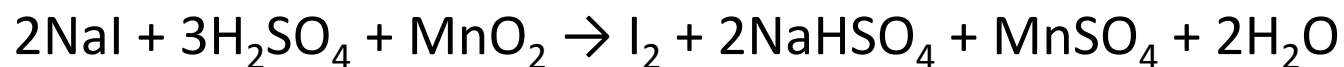
1) z matečných louhů po zpracování chilského ledku, přidáním směsi  $\text{HSO}_3^-$  a  $\text{SO}_3^{2-}$



( $\text{IO}_3^-$  se částečně redukuje na  $\text{I}^-$ , který reaguje s nezreagovaným  $\text{IO}_3^-$  na  $\text{I}_2$ )

2) z popela z mořských chaluh a některých naftových vod obsahujících jodidy.

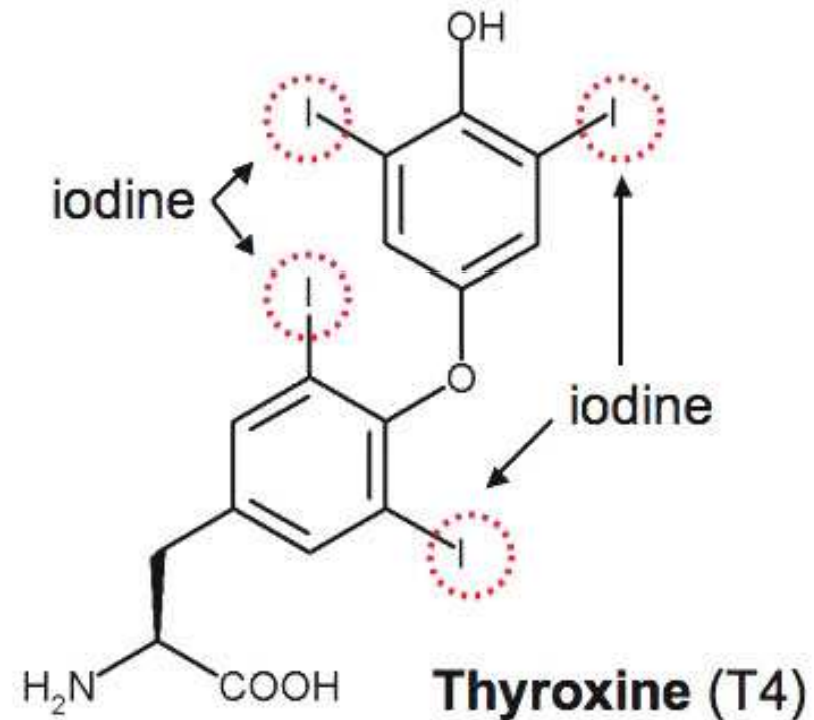
Výroba jodu z jodidů se provádí oxidací jodičnany, chromany nebo oxidem manganičitým v kyselém prostředí:



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

# Endemická struma

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



# Astat



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

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

Sloučeniny se velmi rychle rozpadají vlivem radioaktivity:

*Astatidy*  $\text{As}^-$  (astatid sodný  $\text{NaAt}$ , hořečnatý  $\text{MgAt}_2$  a astatovodík  $\text{HAt}$ ).

Silnými oxidačními činidly lze připravit *astatnany*  $\text{AtO}^-$ , *astatitany*  $\text{AtO}_2^-$  a *astatičnany*  $\text{AtO}_3^-$ .

S ostatními halogeny tvoří fluorid astatný  $\text{AtF}$ , chlorid astatný  $\text{AtCl}$  a jodid astatný  $\text{AtI}$ .

# Sloučeniny halogenů

## Halogenovodíky

HF, HCl, HBr, HI

snadno zkapalnitelné, fyziologicky dráždivé, leptající, jedovaté plyny

TABLE 22.3 Properties of the Hydrogen Halides

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

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

Table 3.4: General Properties:

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



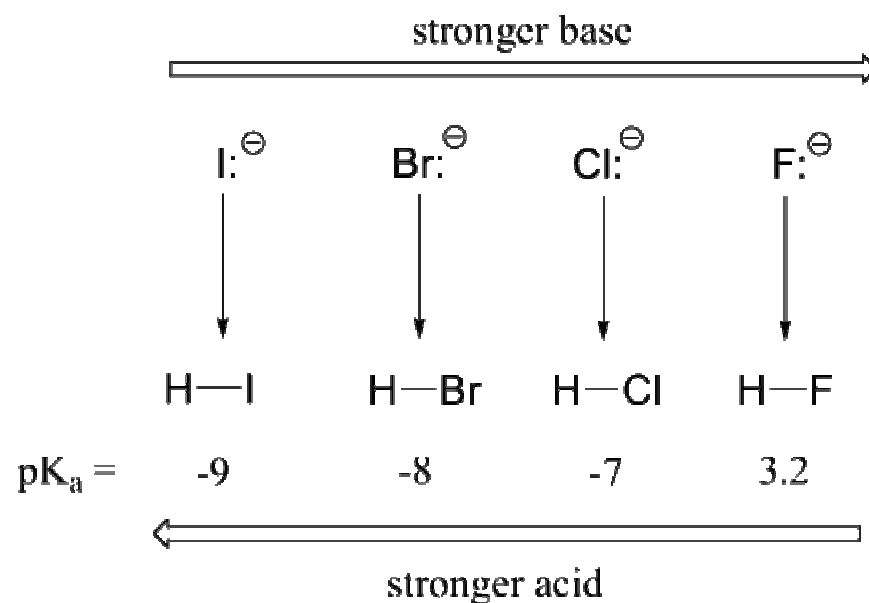
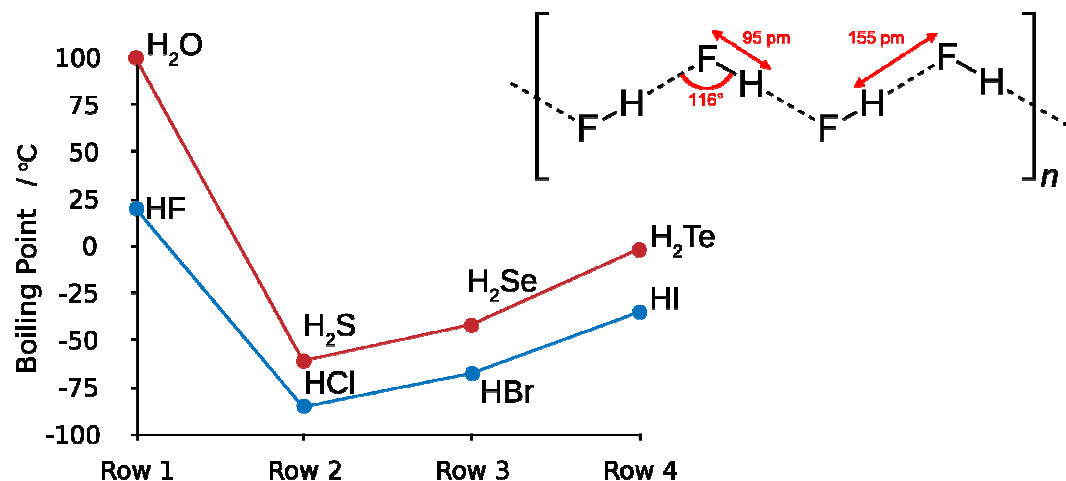
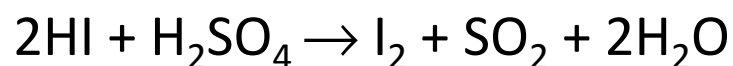
snadno se rozpouštějí v H<sub>2</sub>O na roztoky halogenvodíkových kyselin

**Halogenvodíkové kyseliny** - odstupňovanou kyselost (vliv velikosti aniontu)

HI je nejsilnější halogenvodíková kyselina

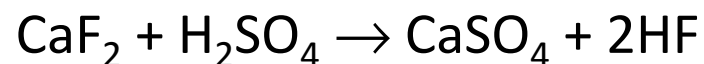
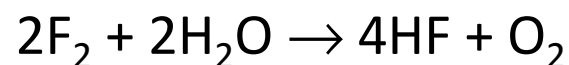
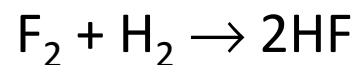
Klesající stálost vazby H-X se u HBr a HI projevuje též v snadném uvolnění halogenů a jejich redukční působení

HBr a HI nelze připravit rozkladem alkalických halogenidů např. konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vznikající HBr nebo HI redukuje H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

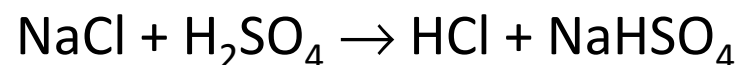


## Příprava halogenvodíků

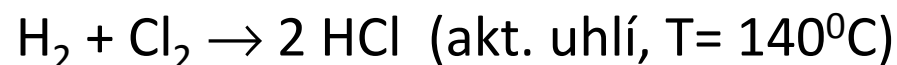
### Fluorovodík (HF):



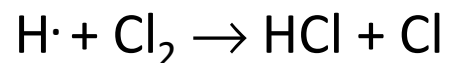
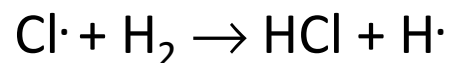
### Chlorovodík (HCl):



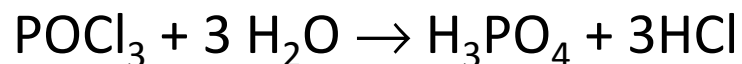
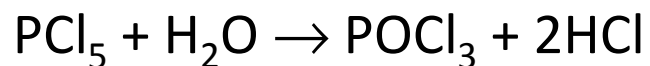
(vytěsněním z chloridům méně těkavou kyselinou)



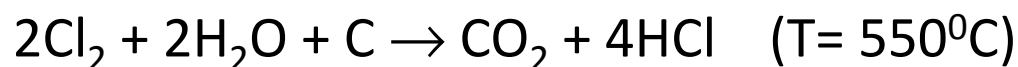
- nutná značná opatrnost, třaskavá chlorová směs, vybuchuje po ohřevu či UV světlem v důsledku řetězové reakce:



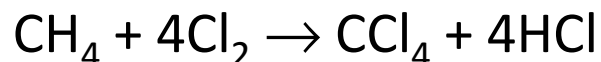
Rozkladem některých kovalentních chloridů vod. parou:



Reakcí chloru s vod. parou na rožhaveném koksu:

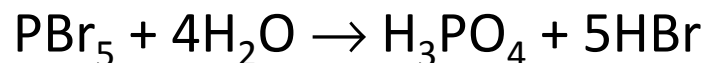
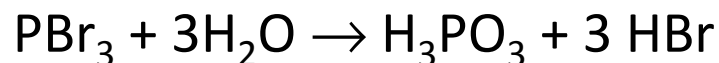


Chlorací org. sloučenin:

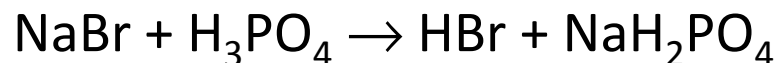


### **Bromovodík (HBr):**

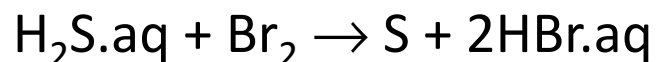
Hydrolýza kovalentních bromidů



Vytěsněním z bromidů méně těkavou kyselinou

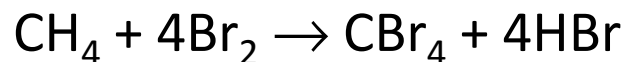


Oxidací kovalentních hydridů bromem ve vod. roztoku:





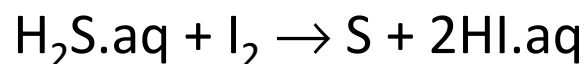
Bromací org. sloučenin:



**Jodovodík (HI):**

- příprava analogicky k HBr

Např:



**Halogenvodíkové kyseliny** – vznikají absorpcí halogenvodíku v H<sub>2</sub>O

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

*Použití*

**HF:** výroba fluor. derivátů, výroba polovodičů, F<sub>2</sub>, freonů, fluoroplastů (Teflon); významné nevodné ionizující rozpouštědlo

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

**HBr, HI:** příprava solí

## Halogenidy

- iontové
- kovalentní

## Iontové halogenidy

- halogenidy s elektropozitivními prvky, velký rozdíl elektronegativit (např. LiF)
- málo těkavé, pevné, stálé látky, většinou dobře rozpustné v H<sub>2</sub>O, výjimku tvoří některé fluoridy s vysokými mřížkovými energiemi (LiF, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, fluoridy lanthanoidů a aktinoidů)

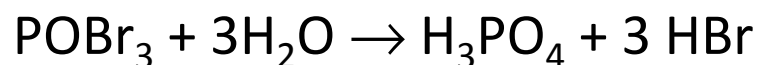
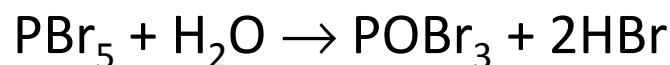
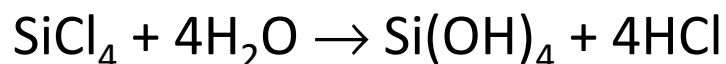
# Kovalentní halogenidy

- malý rozdíl elektronegativit

## Nízkomolekulární

*Halogenidy nekovů a polokovů*

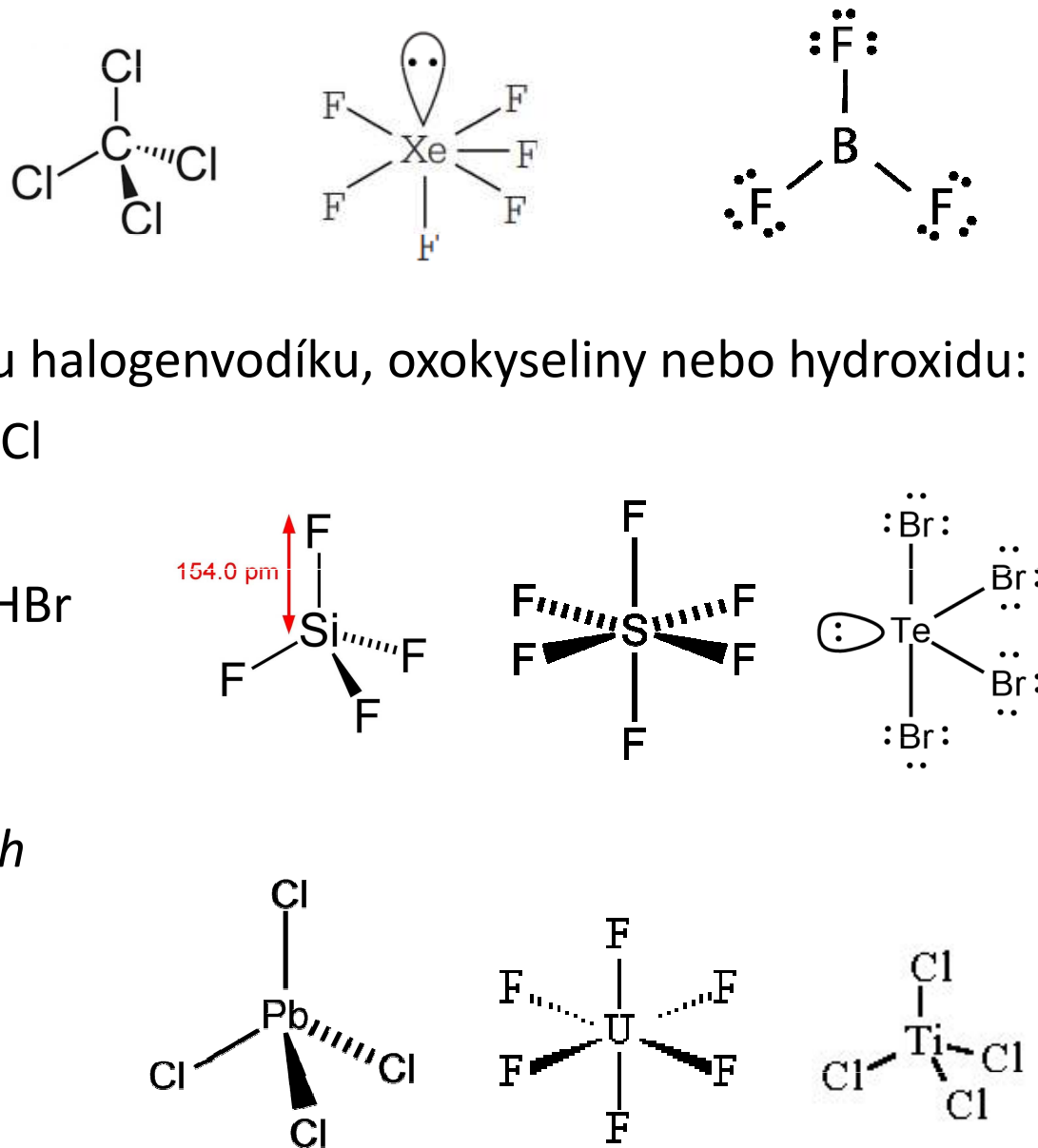
- obvykle snadná hydrolýza za vzniku halogenvodíku, oxokyseliny nebo hydroxidu:



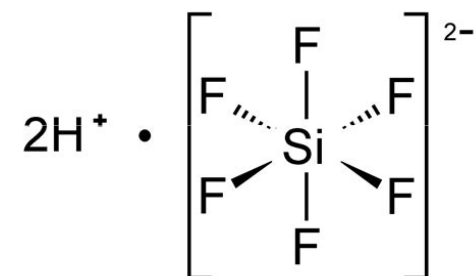
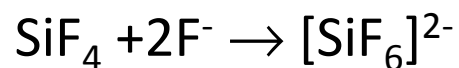
$\text{SF}_6$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{TeBr}_4$ , ...

*Halogenidy kovů ve vyšších oxidačních stavech*

$\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ , ...



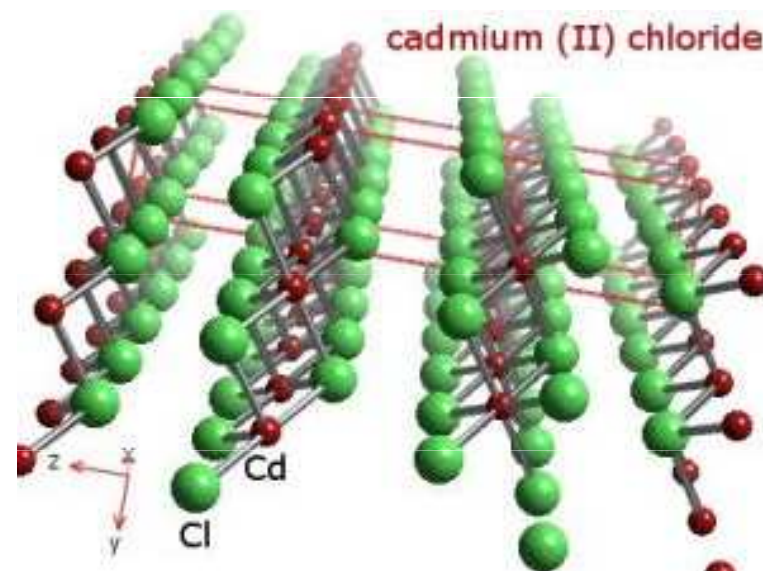
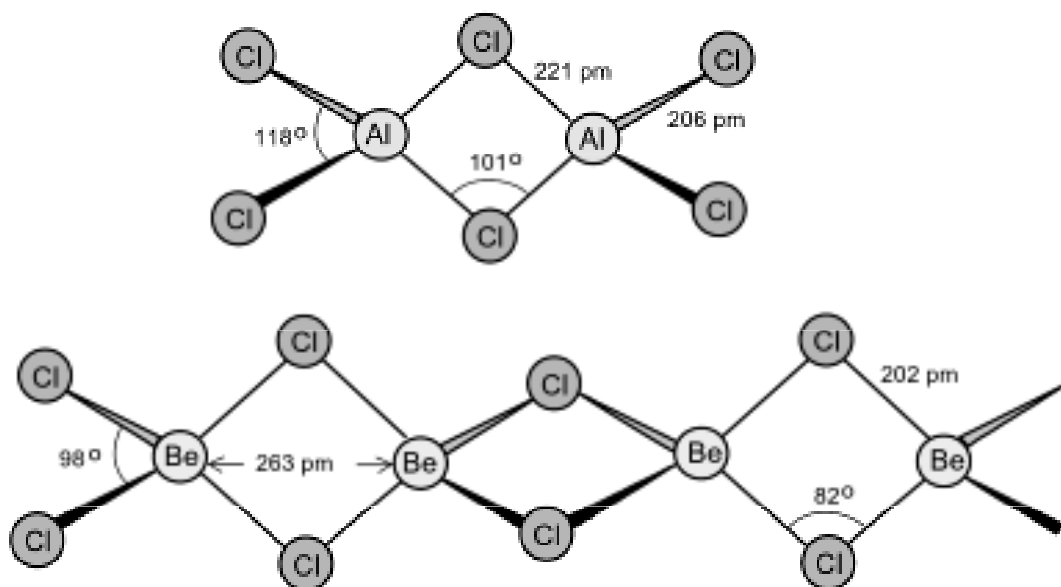
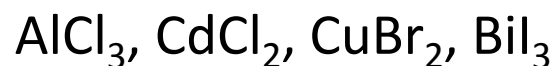
Halogenidové ionty mohou vystupovat jako ligandy a tvořit komplexy s přechodnými kovy nebo s kovalentními halogenidy:



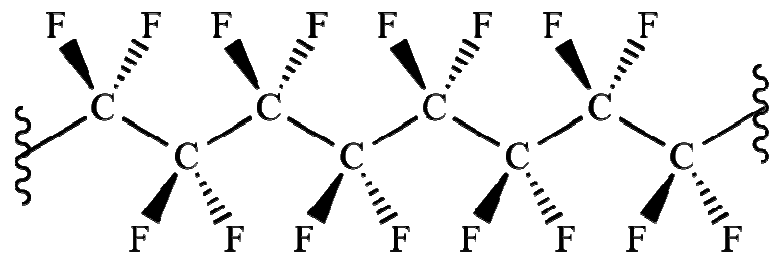
## Vysokomolekulární

s lineárními, rovinnými nebo prostorovými sítěmi kovalentních vazeb

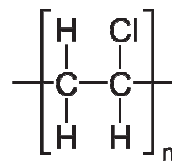
Atomy halogenů mají několik volných elektronových párů => mohou fungovat jako můstkové ligandy.



# Halogenované organické sloučeniny

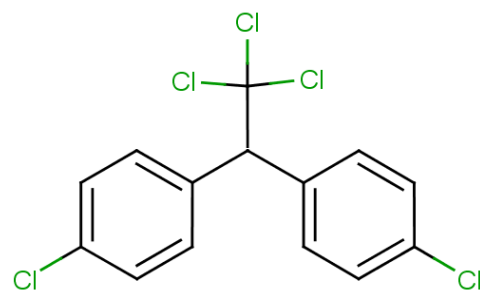
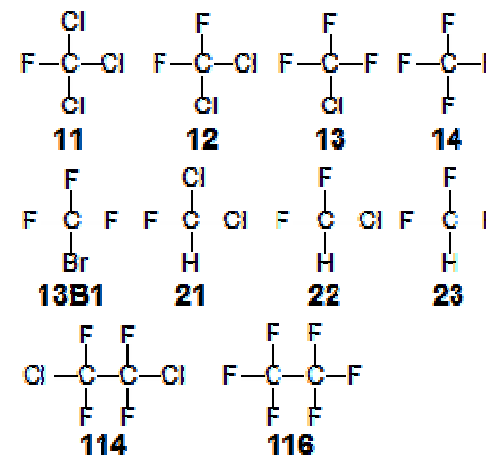


Polyperfluorethylen (PTFE, Teflon)

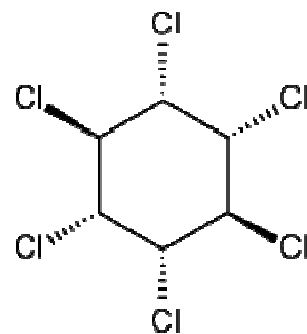


polyvinylchlorid (PVC)

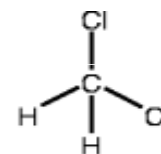
## Freons



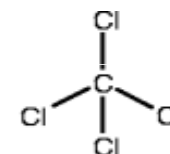
DDT



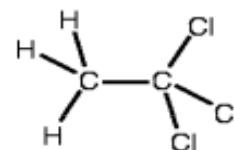
HCH



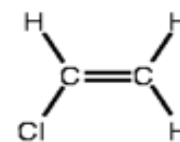
dichloromethane (DCM)



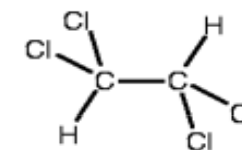
carbon tetrachloride (CT)



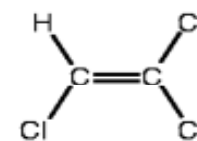
1,1,1 - trichloroethane (1,1,1-TCA)



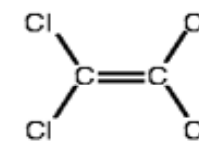
vinyl chloride (VC)



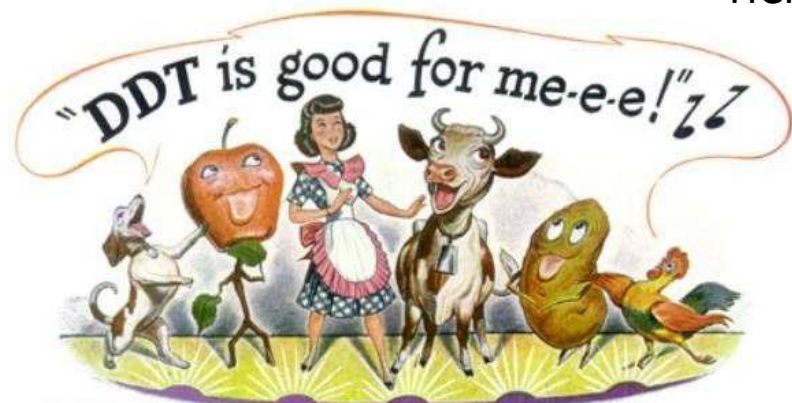
1,1,2,2 - tetrachloroethane (1,1,2,2-TeCA)



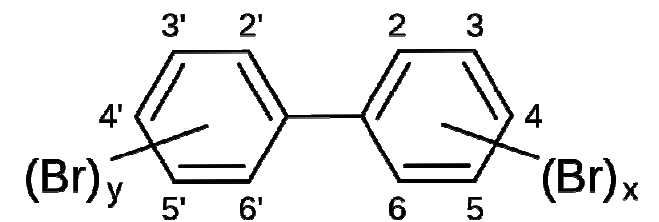
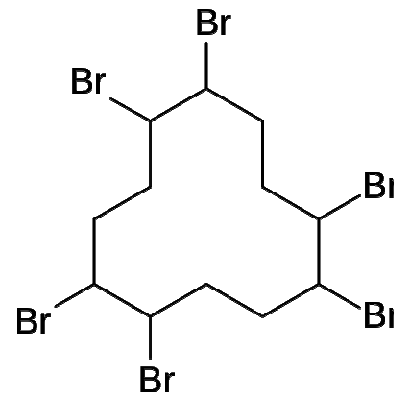
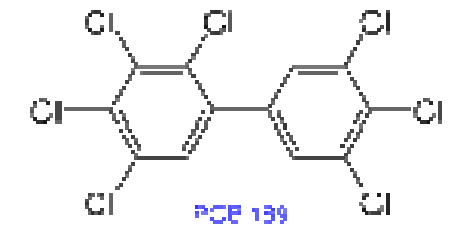
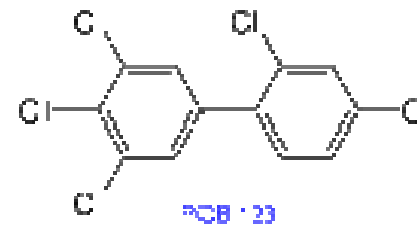
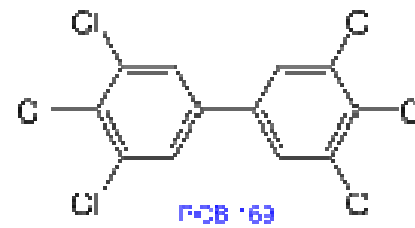
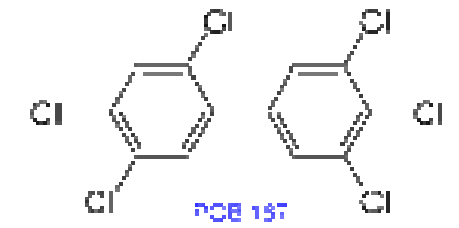
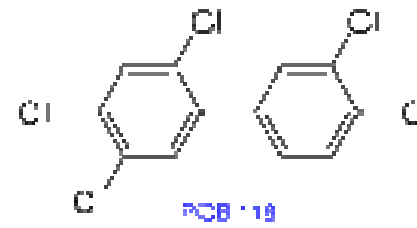
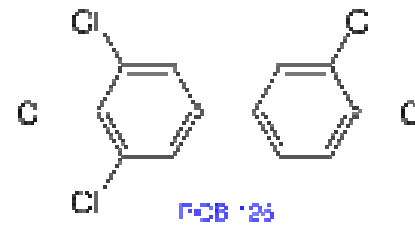
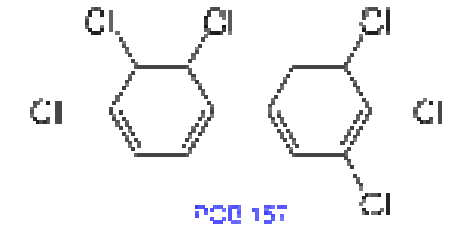
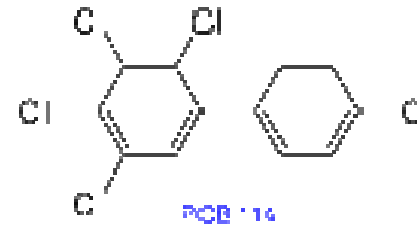
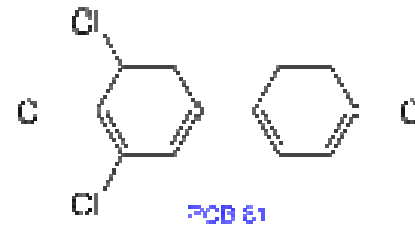
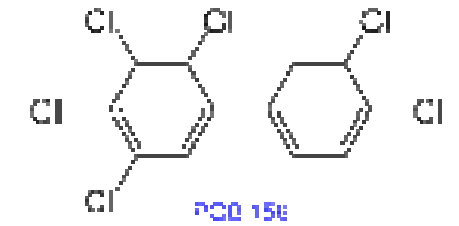
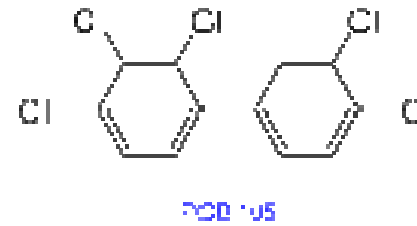
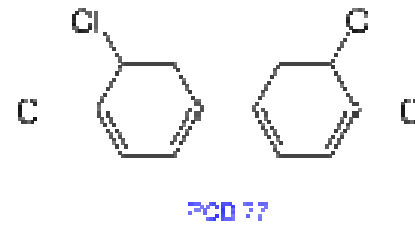
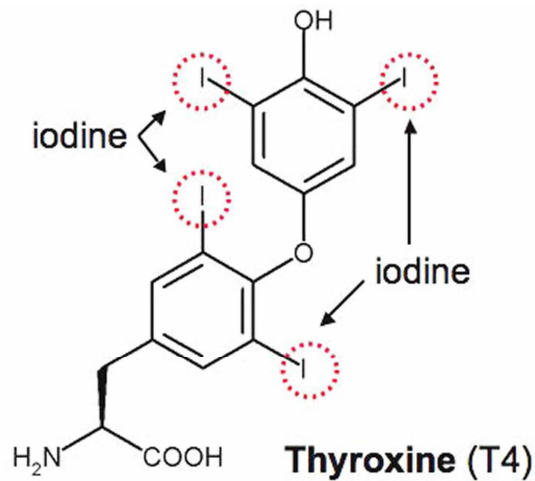
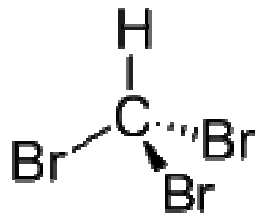
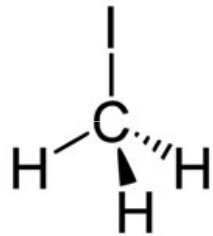
trichloroethene (TCE)



perchloroethene (PCE)



# Halogenované organické sloučeniny

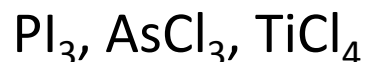


## Podle chování k vodě

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



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



3. *Halogenidy nereagující s vodou*



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

**Fluorid uranový** ( $\text{UF}_6$ , „hex“) je toxický a korozivní, slouží k rozdělení izotopů uranu pro použití v jaderných elektrárnách.



**Fluorid sodný** ( $\text{NaF}$ ) a **fluorid cínatý** ( $\text{SnF}_2$ ) se přidávají jako desinfekce do zubních past a slouží k ochraně dřeva před hnilobou.

**Fluorid sírový** ( $\text{SF}_6$ ) se využívá k přípravě inertní atmosféry při odlévání hořčíkových slitin, ve směsi s dusíkem nebo argonem slouží k odstraňování vodíku a dalších nežádoucích prvků, které způsobují poréznost hliníku a mědi.  $\text{SF}_6$  se také používá jako zvukově izolační plyn do dvojitých skel oken.

**Hydrofluorid amonný** ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) se používá jako desinfekční činidlo v lihovarnictví a k leptání skla.

**Fluorid boritý** ( $\text{BF}_3$ ) se používá jako katalyzátor iontových polymerací alkenů.

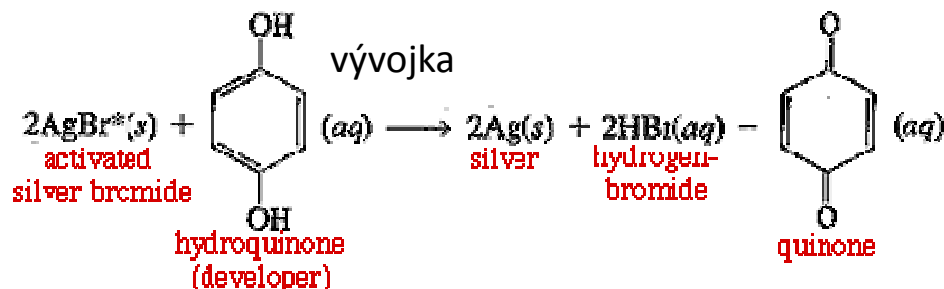
**Fluoridy stříbrnatý** ( $\text{AgF}_2$ ), **kobaltitý** ( $\text{CoF}_3$ ), **niklitý** ( $\text{NiF}_3$ ), **chloritý** ( $\text{ClF}_3$ ), **bromitý** ( $\text{BrF}_3$ ), **fosforečný** ( $\text{PF}_5$ ) a **siřičitý** ( $\text{SF}_4$ ) jsou důležitá fluorační činidla.



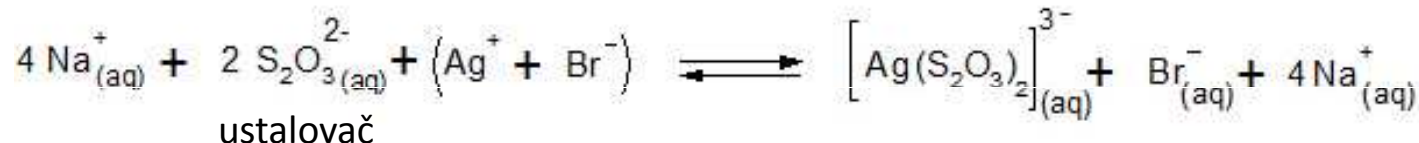
**Fluorid dusitý**  $\text{NF}_3$  selektivní leptací činidlo při výrobě polovodičů

**Jodid dusitý**  $\text{NI}_3$  třaskavina (jododusík)

**Bromid stříbrný**  $\text{AgBr}$  využití v černobílé fotografii.



zčernání fotografie  
vlivem světla



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

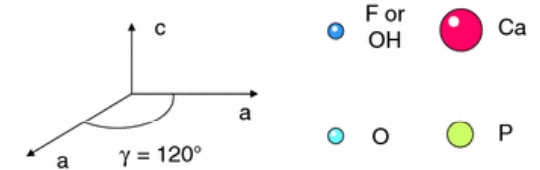
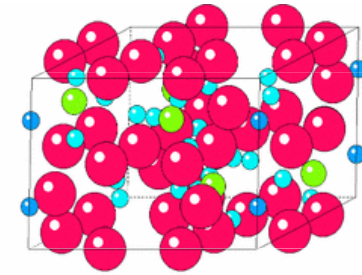
**Bromidy:**

hypotenzivní a sedativní účinky

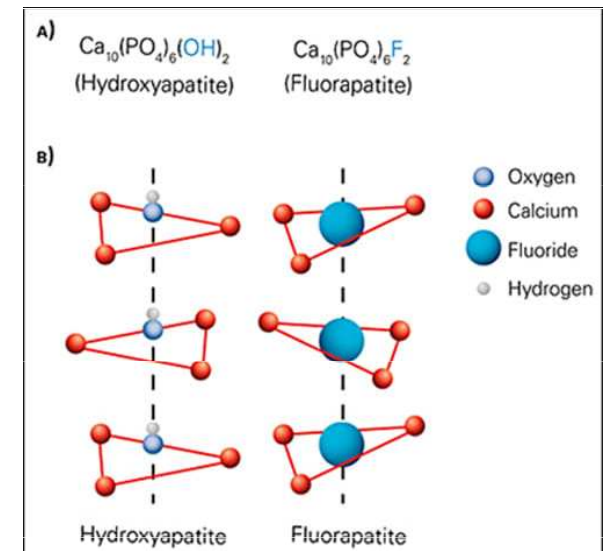
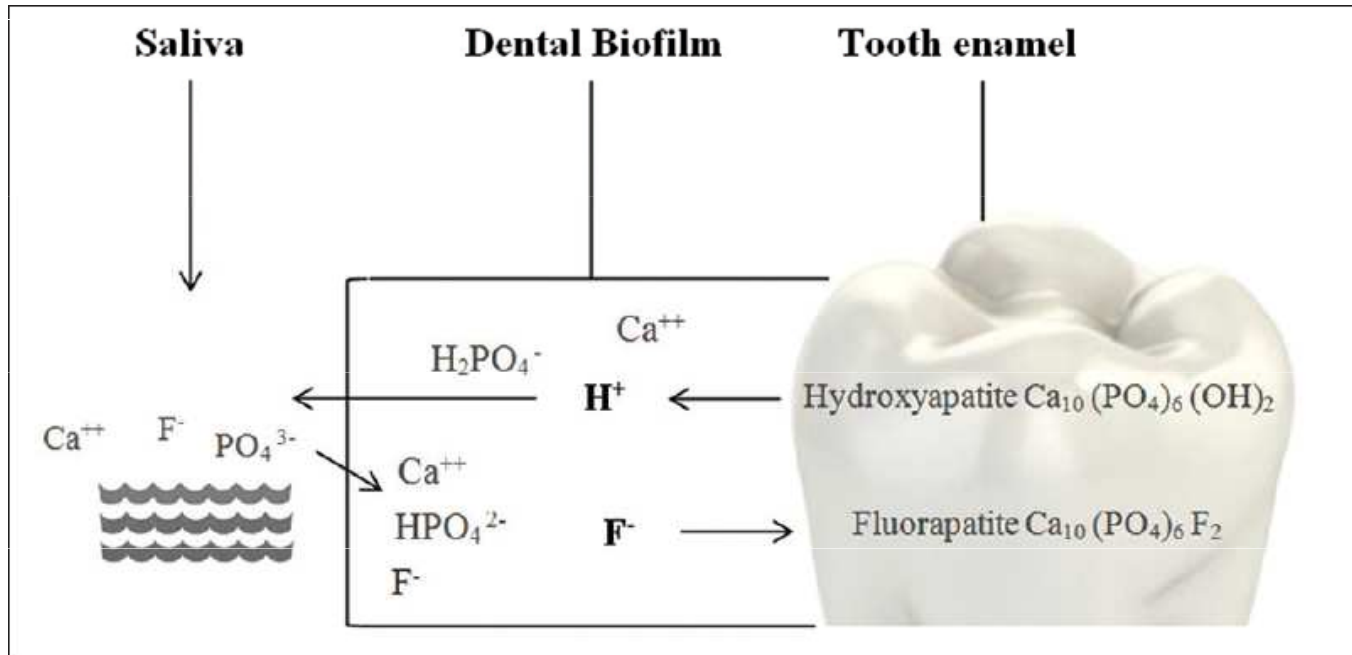
Ion	Silver Nitrate	Dilute Ammonia	Concentrated Ammonia
F	No visible change (clear solution)		
Cl	White Precipitate	Colourless Solution	
Br	Cream Precipitate	Cream Precipitate	Colourless Solution
I	Yellow Precipitate	Yellow Precipitate	Yellow Precipitate

# Fluoridy v zubní pastě

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



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



# Interhalogenové sloučeniny

skupina sloučenin, které tvoří halogeny mezi sebou

zákl. typy: AX, AX<sub>3</sub>, AX<sub>5</sub>, AX<sub>7</sub>

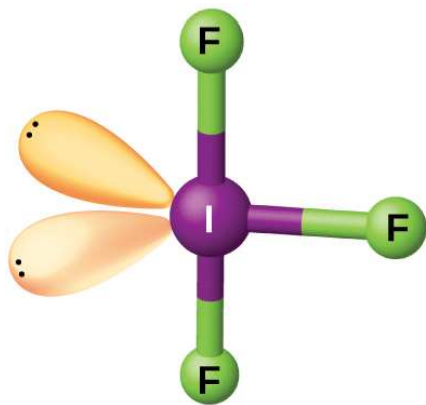
- halogen X vždy elektronegativnější než A
- nejobvyklejší typ AB
- stálost sloučenin AB klesá s rozdílem elektronegativit

XY	XY <sub>3</sub>	XY <sub>5</sub>	XY <sub>7</sub>
ClF(g) <sup>a</sup>	ClF <sub>3</sub> (g)	ClF <sub>5</sub> (g)	
BrF(g)	BrF <sub>3</sub> (l)	BrF <sub>5</sub> (l)	
BrCl(g)			
ICl(s)	ICl <sub>3</sub> (s)	IF <sub>5</sub> (l)	IF <sub>7</sub> (g)
IBr(s)			

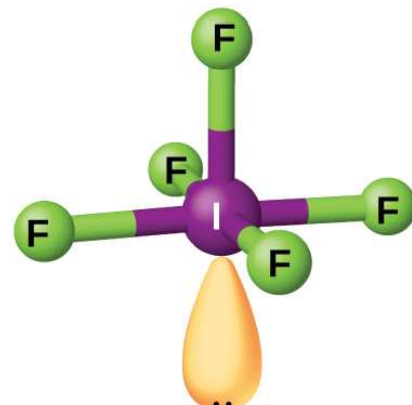
<sup>a</sup>The states of matter are given for 25 °C and 1 atm.

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

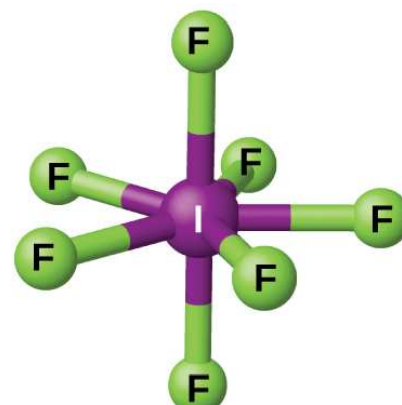
# Interhalogenové sloučeniny



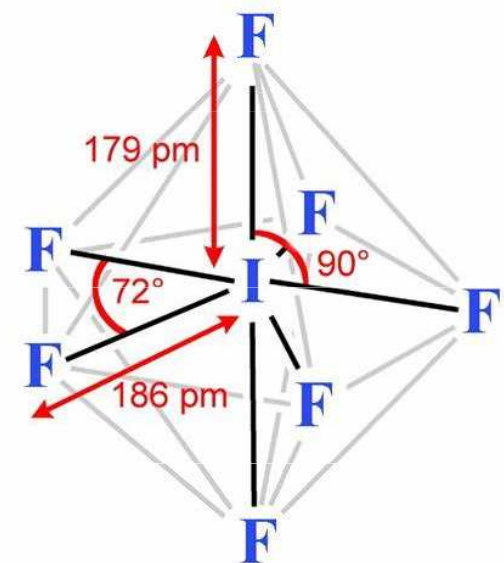
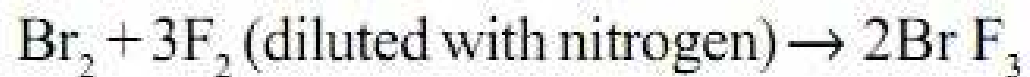
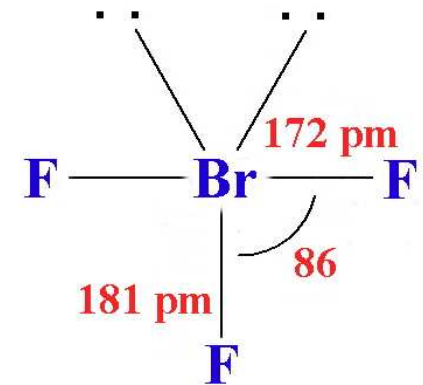
IF<sub>3</sub>



IF<sub>5</sub>



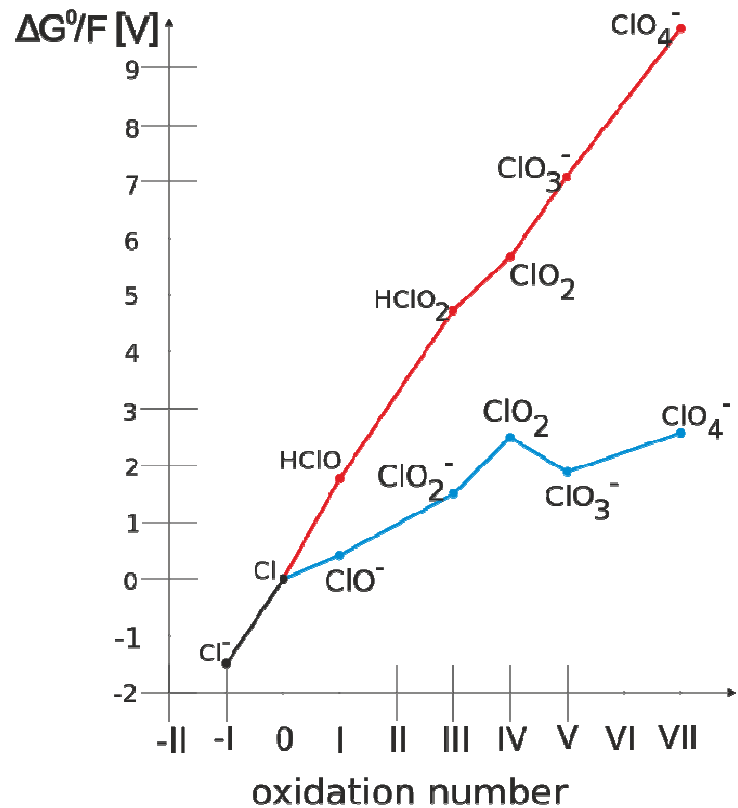
IF<sub>7</sub>



# Interhalogenové sloučeniny

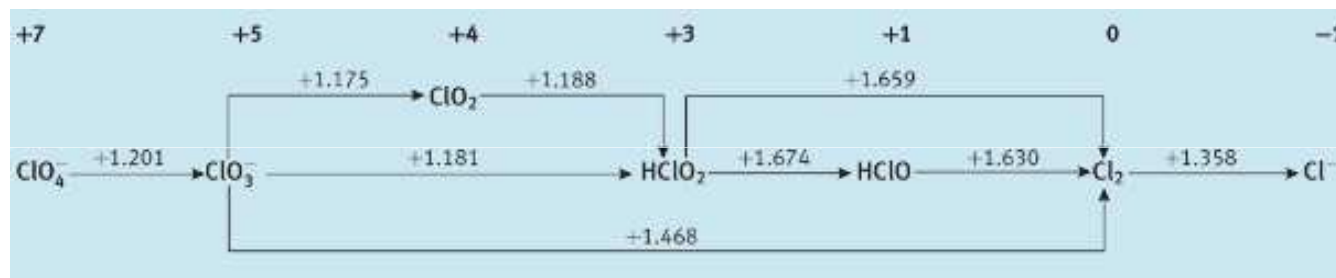
Compound	ClF	BrF	BrCl	ICl	IBr	ClF <sub>3</sub>	BrF <sub>3</sub>	IF <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	ClF <sub>5</sub>	BrF <sub>5</sub>	IF <sub>5</sub>	IF <sub>7</sub>
Appearance at 298K	Colorless gas	Pale brown gas	impure	Red solid	Black solid	Colorless gas	Yellow liquid	Yellow solid	Orange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

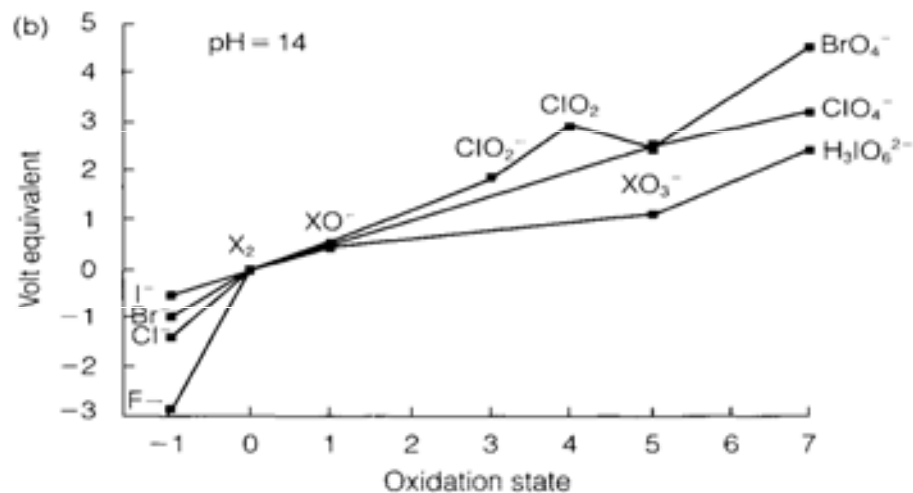
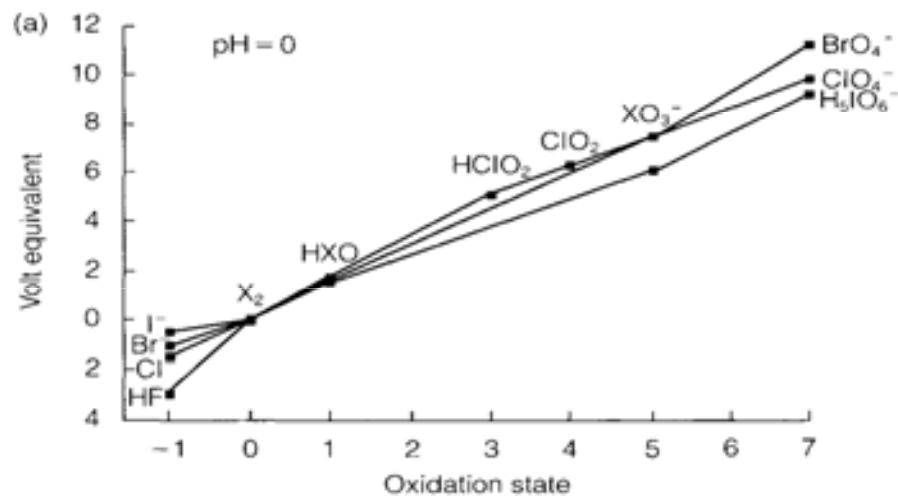
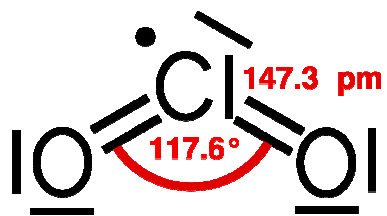
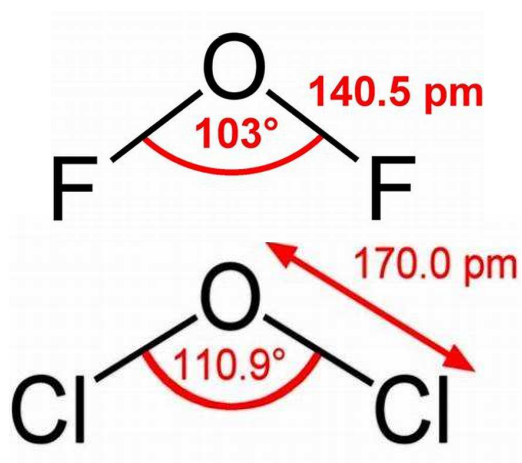
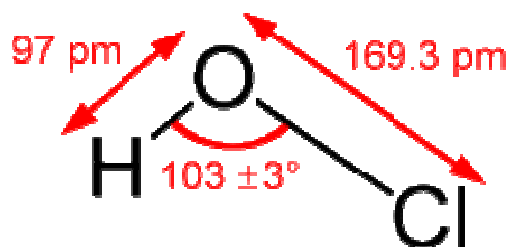
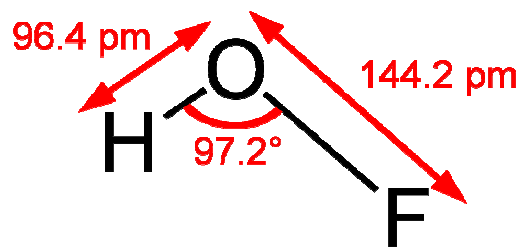
# Oxosloučeniny halogenů



Oxidation state of halogen	Ion / Compound
+4	ClO <sub>2</sub> BrO <sub>2</sub>
+5	HClO <sub>3</sub> HBrO <sub>3</sub> I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> HIO <sub>3</sub> IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
+6	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> BrO <sub>3</sub>
+7	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> HClO <sub>4</sub> HIO <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

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





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

+7	HClO <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>
+6	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
+5	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub> , I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
+4	ClO <sub>2</sub>	BrO <sub>2</sub>	IO <sub>2</sub>
+3	HClO <sub>2</sub>		
+2			
+1	HClO, Cl <sub>2</sub> O	HBrO, Br <sub>2</sub> O	HIO
0	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
-1	HF, F <sup>-</sup>	HCl, Cl <sup>-</sup>	HBr, Br <sup>-</sup>

# Oxosloučeniny halogenů

## Acidobazické chování oxokyselin

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

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

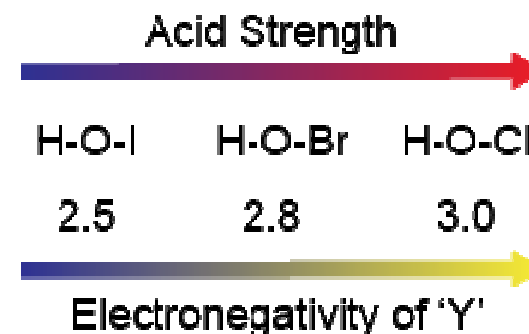


TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants ( $K_a$ ) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

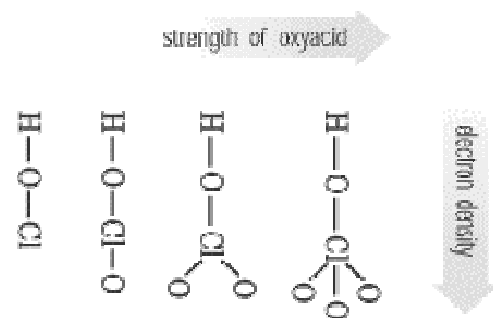
Acid	EN of Y	$K_a$
HClO	3.0	$3.0 \times 10^{-8}$
HBrO	2.8	$2.5 \times 10^{-9}$
HIO	2.5	$2.3 \times 10^{-11}$

TABLE 22.4 The Oxyacids of the Halogens

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

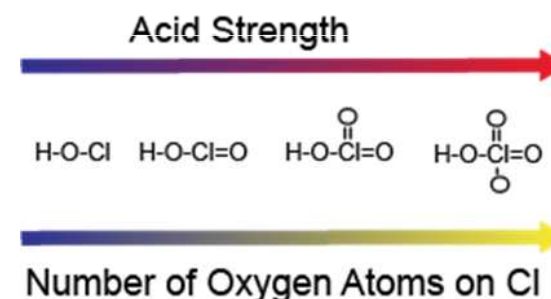
Acid	Formula	Chlorine oxidation state	pK <sub>a</sub>
Hypochlorous acid	HClO	+1	+7.5
Chlorous acid	HClO <sub>2</sub>	+3	+2.0
Chloric acid	HClO <sub>3</sub>	+5	-1.0
Perchloric acid	HClO <sub>4</sub>	+7	-10





	Oxidation State	Fluorine	Chlorine	Bromine	Iodine
Hypochalous acids	+1	HOF	HOCl	HOBr	HOI
Halous acids	+3	----	HOClO <sub>2</sub>	----	----
Halic acids	+5	----	HOClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
Perhalic acids	+7	----	HOClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub>

	HOX	HXO <sub>2</sub>	HXO <sub>3</sub>	HXO <sub>4</sub>
Oxidation State of Halogen	+1	+3	+5	+7
	HOF			
	HOCl	HOClO <sub>2</sub>	HOClO <sub>3</sub>	HOClO <sub>4</sub>
	HOBr	HOBrO <sub>2</sub>	HOBrO <sub>3</sub>	HOBrO <sub>4</sub>
	HOI		HOIO <sub>3</sub>	HOIO <sub>4</sub>

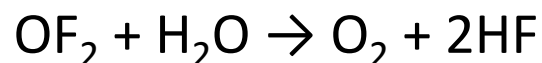


**TABLE 19.8** Oxoacids of the Halogens

Oxidation State	Generic Name (Formula)	Chlorine	Bromine	Iodine
+1	Hypohalous acid (HXO)	HOCl	HOBr	HOI
+3	Halous acid (HXO <sub>2</sub> )	HOClO <sub>2</sub>	—	—
+5	Halic acid (HXO <sub>3</sub> )	HOClO <sub>3</sub>	HOBrO <sub>3</sub>	HOIO <sub>3</sub>
+7	Perhalic acid (HXO <sub>4</sub> )	HOClO <sub>4</sub>	HOBrO <sub>4</sub>	HOIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>

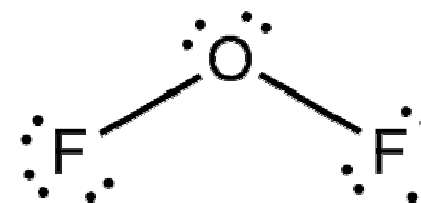
# Oxosloučeniny fluoru

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

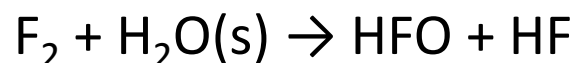


*Příprava:*

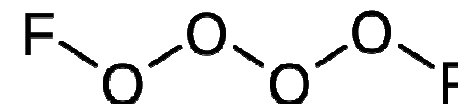
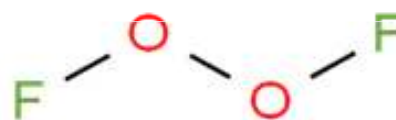
- 1) tavnou elektrolýzou hydrofluoridu draselného KHF<sub>2</sub>
- 2) reakcí fluoru se zředěným roztokem hydroxidu sodného:



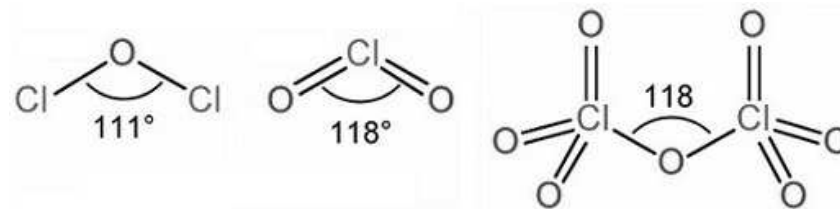
**HFO** - jediná známá kyslíkatá kyselina fluoru. Připravuje se reakcí fluoru s ledem:



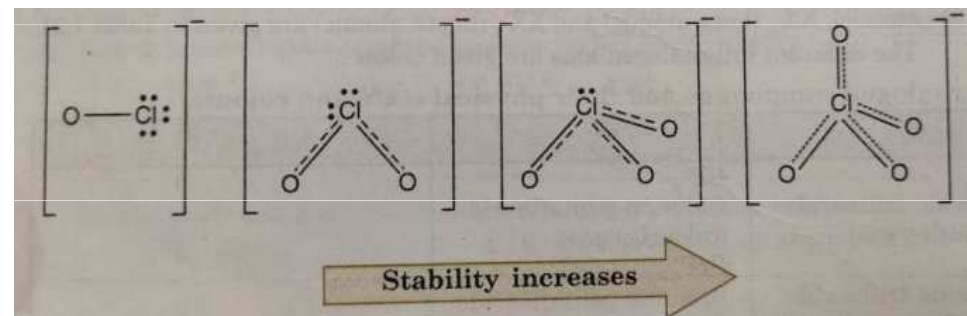
Další fluoridy kyslíku: O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>



## Oxosloučeniny chloru



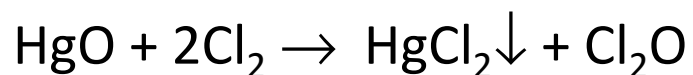
$\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  - vysoce reaktivní, nestálé, silné oxidační účinky.



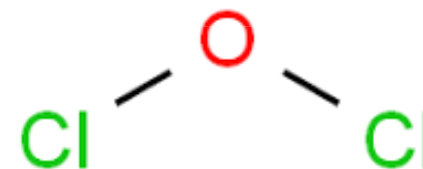
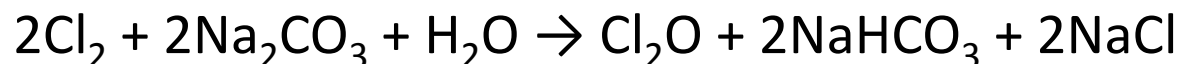
$\text{Cl}_2\text{O}$  - zelenožlutý plyn, lomená molekula, anhydrid kys.chlorné

*Příprava:*

1) disproportionace suchého chloru vlivem HgO



2) reakce chloru s uhličitanem sodným:

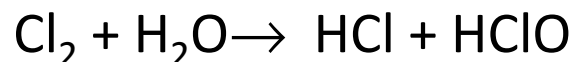


## Kyselina chlorná (HClO)

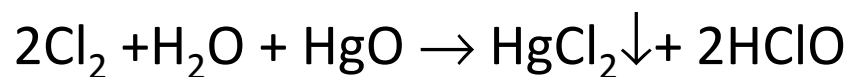
- nestálá látka, silné ox. účinky, slabá kyselina, existuje pouze ve vodných roztocích

*Příprava:*

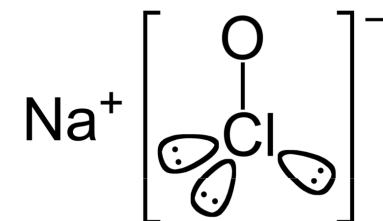
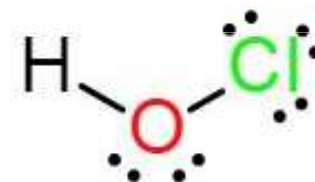
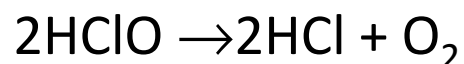
disproporcionace chloru v H<sub>2</sub>O



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



zahříváním HClO rozklad:



## Chlornany (M'ClO)

nestálé, silné ox. účinky, zahříváním disproportionují na Cl<sup>-</sup> a ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**Chlornan sodný (NaClO)** je součástí dezinfekčních přípravků (SAVO).

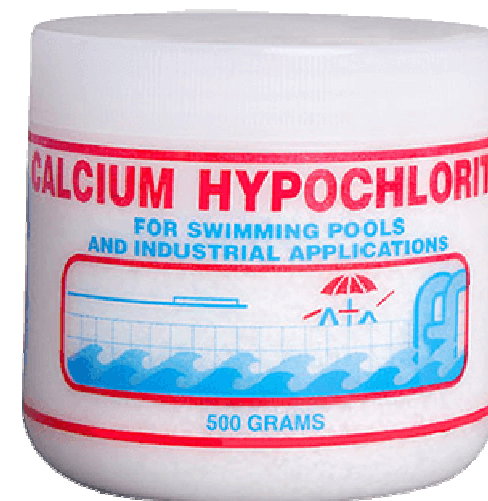




Technicky významné je také **chlorové vápno** (smíšený chlorid a chlornan vápenatý)

*Použití:*

bělící, dezinfekční, oxidační a chlorační činidla



## Oxid chloričitý (ClO<sub>2</sub>)

- zelenožlutý, explozivní plyn. Vyrábí se oxidací chloritanů v kyselém prostředí:

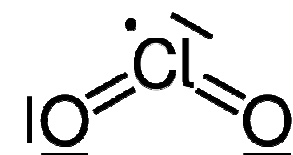


Reakce s hydroxidy:



*Použití*

bělení buničiny, dezinfekce vody

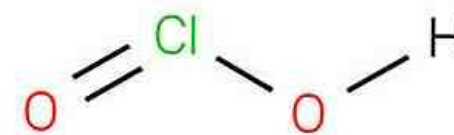


## Kyselina chloritá (HClO<sub>2</sub>)

- nestálá látka, stejně jako HClO existuje pouze ve vodných roztocích

## Chloritany (M'ClO<sub>2</sub>)

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

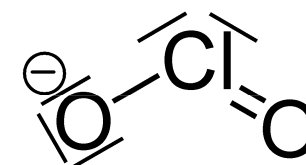
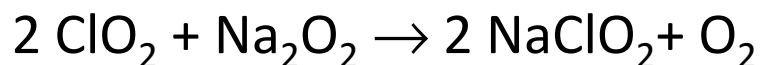


### Příprava:

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



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



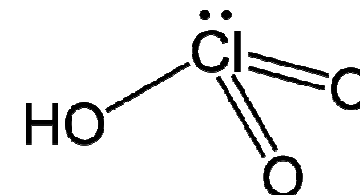
*Použití:* stejné jako u chlornanů (oxidační a dezinfekční činidla)

**Chloritan sodný (NaClO<sub>2</sub>)** – dezinfektant v papírenském průmyslu, příprava oxidu chloričitého (ClO<sub>2</sub>).

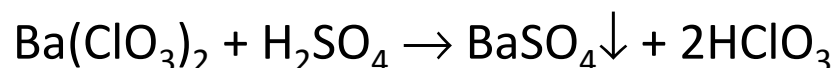
## Kyselina chlorečná (HClO<sub>3</sub>)

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

- snadný rozklad:



*Příprava:*



## Chlorečnany (M'ClO<sub>3</sub>)

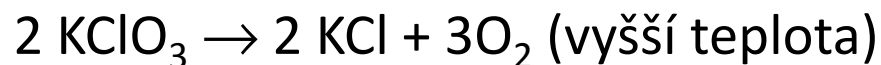
- důležité soli, dobře rozpustné ve vodě, relativně stálé, silné oxidační účinky (s redukujícími látkami až explozivní charakter)

*Příprava:*

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



Rozklad zahřátím:

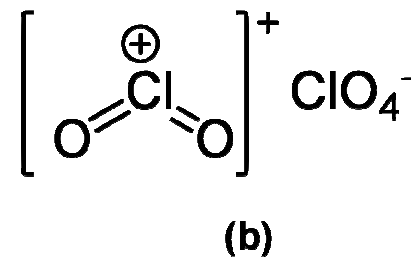
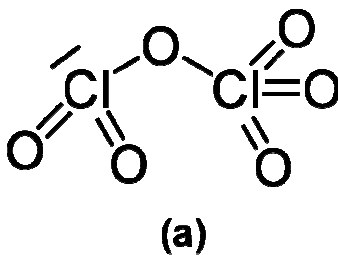


*Použití:*

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

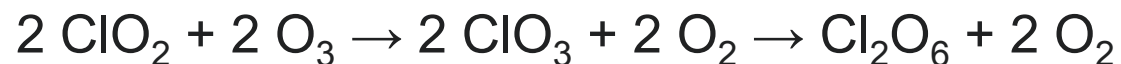
### „Oxid chlorový“ ( $\text{Cl}_2\text{O}_6$ )

Velmi silné oxidovadlo.



V plynném stavu se vyskytuje jako  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ , v kapalném a pevném stavu přechází na tmavě červený **chloristan chlorylu**  $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$

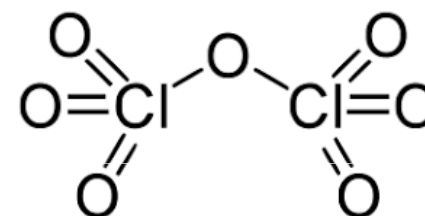
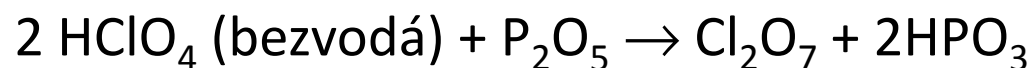
Vzniká reakcí oxidu chloričitého s nadbytkem ozonu:





## Oxid chloristý (Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

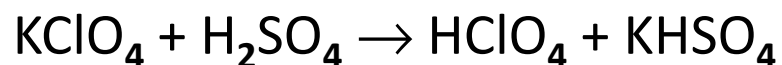
- bezbarvá olejovitá kapalina, explosivně se rozkládá zahřátím nebo úderem, ve styku s redukujícími látkami se explozivně redukuje.



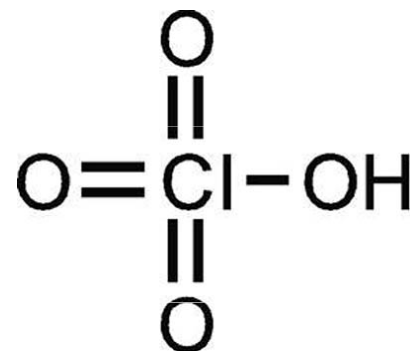
## Kyselina chloristá (HClO<sub>4</sub>)

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

*Příprava:*



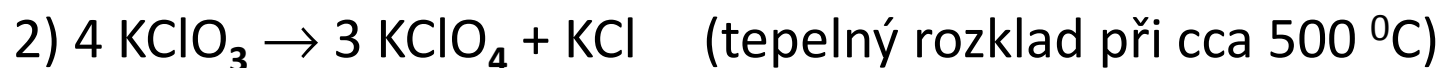
*Použití:* silné oxidační činidlo, činidlo k důkazu K<sup>+</sup>



## Chloristany ( $M^+ClO_4^-$ )

- nejstálější kyslíkaté sloučeniny chloru, iontové sloučeniny s tetraedrickými anionty  $ClO_4^-$ , málo komplexotvorné.

### *Příprava:*





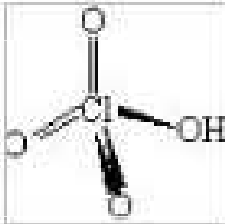
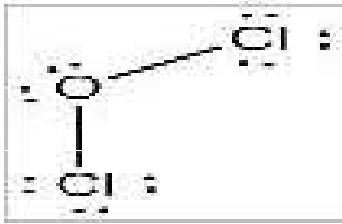
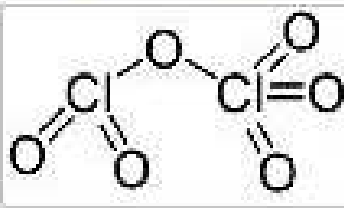
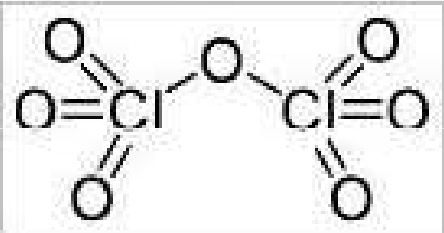
3) Anodickou oxidací  $ClO_3^-$  na Pt elektrodě

### *Použití:*

oxidační činidla, součást střeliva a pyrotechniky.

$NH_4ClO_4$  se používá jako okysličovadlo v raketových motorech na tuhá paliva.

$Mg(ClO_4)_2$  se v laboratorní praxi používá k sušení plynů.

$\text{HOCl}$	<b>hypochlorite</b>	$\text{Cl}-\text{OH}$
$\text{HOClO}$	<b>chlorite</b>	
$\text{HOClO}_2$ 2	<b>chlorate</b>	
$\text{HOClO}_3$ 3	<b>perchlorate</b>	
$\text{Cl}_2\text{O}$	<b>Dichlorine monoxide</b>	
$\text{ClO}_2$	<b>Chlorine oxide</b>	$\text{O}=\text{Cl}=\text{O}$
$\text{Cl}_2\text{O}_6$	<b>Dichlorine hexoxide</b>	
$\text{Cl}_2\text{O}_7$	<b>Dichlorine heptoxide</b>	

# Oxosloučeniny bromu

## Oxidy bromu

$\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{BrO}_2$ ,  $\text{BrO}_3$  - krajně nestálé látky, schopné existence jen hluboko pod  $0\text{ }^\circ\text{C}$

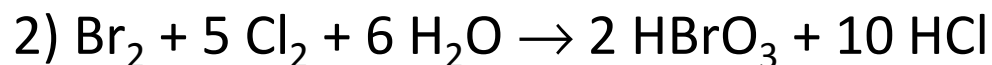
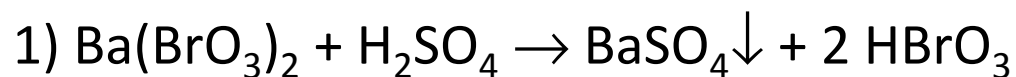
## Kyselina bromná a bromnany ( $\text{HBrO}$ a $\text{M}^{\text{I}}\text{BrO}$ )

- obdobné vlastnosti jako  $\text{HClO}$  a  $\text{M}^{\text{I}}\text{ClO}$
- bromnany mají větší sklon k disproportionaci na  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Br}^-$

## Kyselina bromičná ( $\text{HBrO}_3$ )

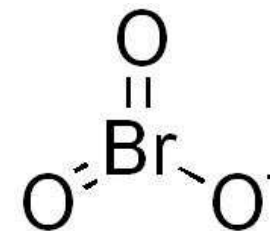
- analogické vlastnosti jako  $\text{HClO}_3$

*Příprava:*



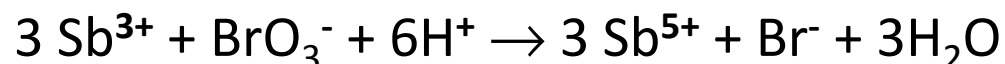
## Bromičnany (M'BrO<sub>3</sub>)

- analogické vlastnosti jako M'ClO<sub>3</sub>

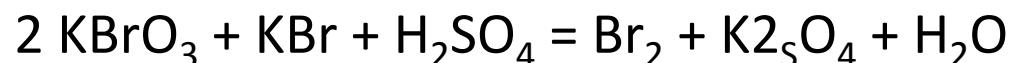


Bromičnany se teplem nerozkládají na BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ale přímo na Br<sup>-</sup> a O<sub>2</sub>

Jako oxidační činidla se používají v odměrné analýze, např.:



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



### *Příprava*

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

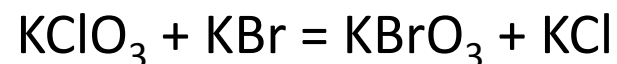


## *Příprava*

- rozkladem bromnanu draselného na bromičnan draselný a bromid draselný



- redoxní reakcí chlorečnanu draselného s bromidem draselným



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

## Oxosloučeniny jodu

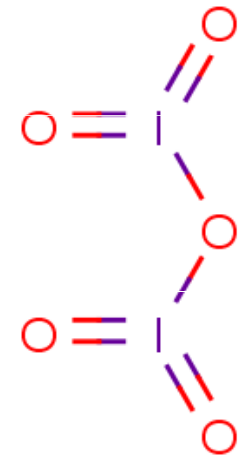
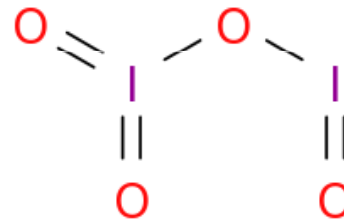
- na rozdíl od oxosloučenin chloru a bromu za lab. teploty většinou krystalické látky včetně oxidů a kyselin

- z oxidů existují:

$I_2O_4$  -  $IOIO_3$  jodičnan jodylu

$I_4O_9$  -  $I(IO_3)_3$  jodičnan joditý

$I_2O_5$  - bílá kryst. látka



Na rozdíl od analogických oxidů ostatních halogenů jsou stálé.

### Oxid jodičný ( $I_2O_5$ )

extrémně silné oxidační činidlo a používá se jako součást filtrů ochranných masek proti oxidu uhelnatému.

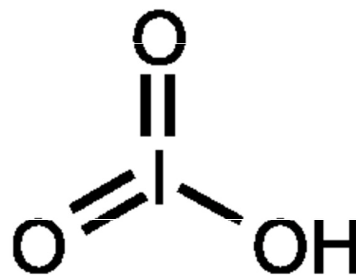
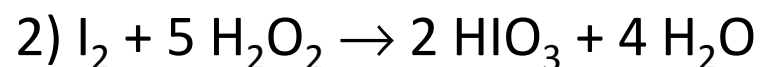
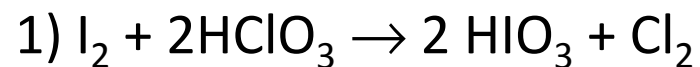
## Kyselina jodná a jodnany (HIO a M'IO)

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

## Kyselina jodičná (HIO<sub>3</sub>)

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

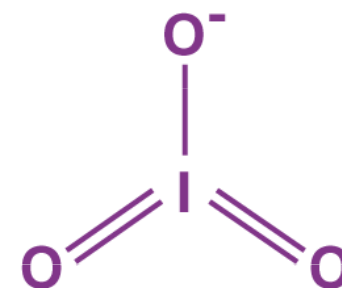
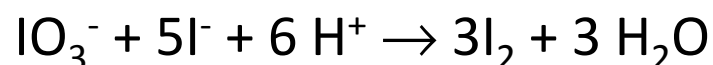
*Příprava:*



## Jodičnany (M'IO<sub>3</sub>)

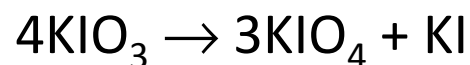
- kromě M'IO<sub>3</sub> existují i M'H(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a M'H<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

- jodičnany se v kyselém prostředí chovají jako oxidační činidla:





- tepelný rozklad jodičnanů:



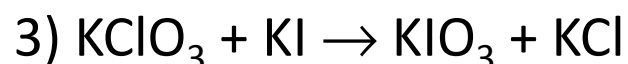
- jodičnany alkalických kovů jsou rozpustné v  $\text{H}_2\text{O}$

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

*Příprava:*

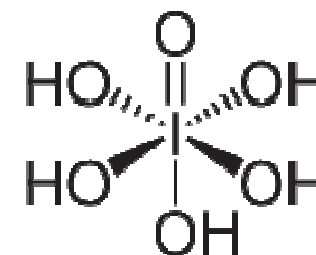
1) zavádění  $\text{I}_2$  do roztoku alkalického hydroxide

2) neutralizace  $\text{HIO}_3$

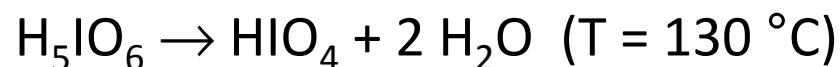


Použití jako oxidační činidla.

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

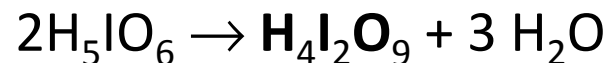


- středně silné kyseliny, bílé, krystalické, stálé látky, silné oxidační účinky



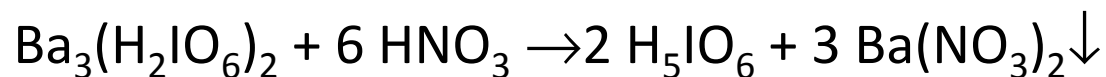
## Kyselina jodistá ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ , $(\text{HIO}_4)_n$ )

*Kyselina orthojodistá* ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) sklon k vytváření složitějších kondenzačních struktur např.:



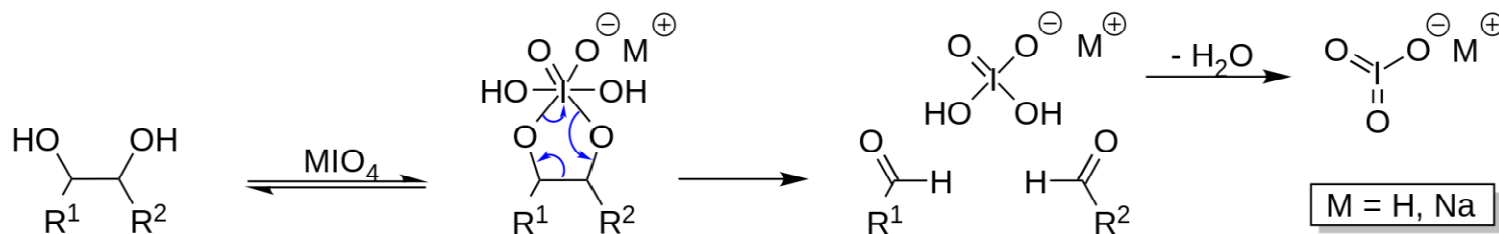
*Kyselina metajodistá* ( $\text{HIO}_4$ ) existuje pouze ve formě polymerní  $(\text{HIO}_4)_n$ , který je nestabilní.

### **Příprava:**



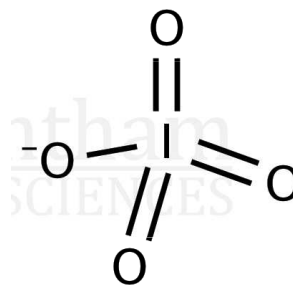
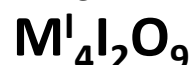
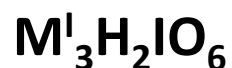
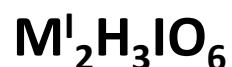
Používá se jako **oxidační činidlo**.

Oxidačně štěpí vicinální dioly za vzniku karbonylových sloučenin.

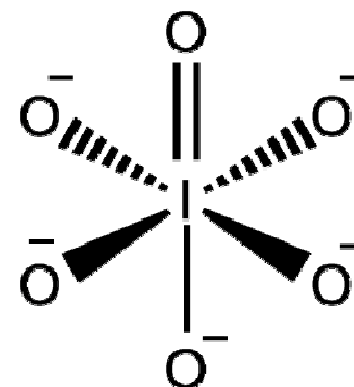


## Jodistany

- existují různé typy, nejběžnější:



metajodistan



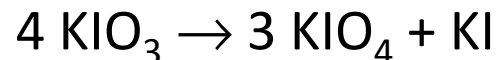
orthoiodistan

- bezbarvé látky s oxidačními schopnostmi, jsou málo rozpustné ve vodě – a to včetně většiny jodistanů alkalických kovů (kromě  $LiIO_4$  a  $NaIO_4$ )

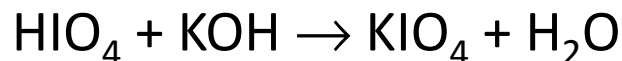
Jodistany v alkalickém prostředí existují pravděpodobně ve formě dimerního aniontu  $(O_4I-O-IO_4)^{4-}$

## ***Příprava jodistanů:***

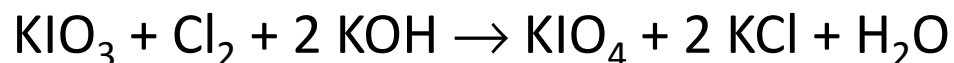
1) Tepelným rozkladem jodičnanů (analogie přípravy  $M^I\text{ClO}_4$ )



2) Neutralizací kyseliny jodisté



3) Oxidací jodičnanů v alkalickém prostředí



**$\text{NaIO}_4$**  se používá v organické chemii k rozštěpení diolů za vzniku dvou aldehydů.