

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

Obor: Jaderná chemie



Elektrochemické řízení oxidačního stavu homologů transaktinoidů

**Electrochemical adjustment of the oxidation state of homologues of
transactinoids**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Jakub Sochor
Vedoucí práce: doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.
Rok: 2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student:	Jakub Sochor
Studijní program:	Aplikace přírodních věd
Obor:	Jaderná chemie
Název práce: (česky)	Elektrochemické řízení oxidačního stavu homologů transaktinoidů
Název práce: (anglicky)	Electrochemical adjustment of the oxidation state of homologues of transactinoids

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracování literárního přehledu současného stavu uvedené problematiky, zejména nalezení studií o oxidačních stavech transaktinoidů a jejich predikcích včetně očekávaných trendů ve skupinách.
2. Sestavení přehledu elektrochemických metod, jejich principů a experimentálního uspořádání, vhodných pro nastavení redoxního potenciálu roztoku ve stacionárním i průtokovém uspořádání.
3. Vypracování přehledové rešerše aparatur používaných při elektrochemických studiích produktů jaderných reakcí nebo v mikromnožství.
4. Aktivní účast na cyklotronové kampani studia homologů transaktinoidů, provedení elektrochemického experimentu, přednostně měření z oblasti cyklické voltametrie.

Doporučená literatura:

- [1] Schädel, M.: Chemistry of the transactinide elements. *Radiochimica Acta* [online]. 1995, 70, 207-223 [cit. 2021-04-01]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:27040413

- [2] Kratz, J. V.: Aqueous-phase chemistry of the transactinides. *Radiochimica Acta* [online]. 2011, 99(7-8), 477-502 [cit. 2021-04-01]. ISSN 0033-8230. DOI: 10.1524/ract.2011.1856
- [3] Türler, A., Pershina, V.: Advances in the Production and Chemistry of the Heaviest Elements. *Chemical Reviews* [online]. 2012, 113(2), 1237-1312 [cit. 2021-05-25]. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/cr3002438
- [4] Gencoglu, A., Minerick, A.: Electrochemical detection techniques in micro- and nanofluidic devices. *Microfluidics and Nanofluidics* [online]. 2014, 17(5), 781-807 [cit. 2021-04-05]. ISSN 1613-4982. DOI:10.1007/s10404-014-1385-z

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Jméno a pracoviště konzultanta:

prof. Ing. Jan John, CSc., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2021

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

V Praze dne: 20. 10. 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Elektrochemické řízení oxidačního stavu homologů transaktinoidů* vypracoval pod vedením vedoucího bakalářské práce samostatně za použití v práci uvedených pramenů a literatury. Dále prohlašuji, že tato bakalářská práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

V Praze dne

.....

Jakub Sochor

Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat docentu Mojmíru Němcovi, profesoru Janu Johnovi a inženýru Pavlu Bartlovi za neocenitelné rady, podnětné návrhy a pomoc při tvorbě bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat doktorce Miroslavě Semelové a inženýru Tomáši Práškoví za praktickou pomoc v laboratoři a osazenstvu dílny Oddělení jaderných reakcí ÚJF AV ČR, v. v. i. a spolužáku Matěji Štíbrovi za nedocenitelnou pomoc při sestrojování mechanických částí elektrochemické aparatury. Za doporučení nejnovějších článků o chemických experimentech supertěžkých prvků patří poděkování profesoru Christophu Düllmannovi, v neposlední řadě také rodině, Ing. Jiřímu Sochorovi a Ing. Heleně Sochorové, Ph.D., za celoživotní pomoc a podporu, a promovanému filologovi Zdeňku Svitákovi za jazykovou korekturu textu.

Jakub Sochor

Název práce:

Elektrochemické řízení oxidačního stavu homologů transaktinoidů

Autor: Jakub Sochor

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.
Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.
Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze

Abstrakt: Výzkum transaktinoidů se v poslední době nezaměřuje již pouze na problematiku jejich syntézy a produkce, ale stále více i na analýzu jejich chemických charakteristik. Mezi hlavní patří oxidační čísla, díky jejichž znalosti je pak možné předpovídat existenci z chemického hlediska stabilních sloučenin. Tato práce se věnuje počátkům návrhu průtokové elektrochemické aparatury (se zapojením potenciostatu Gamry Reference 600) pro provádění cyklické voltametrie za účelem zjištění oxidačního stavu homologů transaktinoidů, konkrétně india a thallia, tedy homologů nihonia v roztocích o objemu nižších desítek mililitrů a při milimolárních koncentracích.

Klíčová slova: elektrochemie, cyklická voltametrie, oxidační stav, řízení oxidačního stavu, oxidační číslo, transaktinoidy

Title:

Electrochemical adjustment of the oxidation state of homologues of transactinoids

Author: Jakub Sochor

Abstract: Transactinoid research has recently focused not only on the issue of their synthesis and production but increasingly also on the analysis of their chemical characteristics. Among the main ones are the oxidation numbers, because of which it is then possible to predict the existence of chemically stable compounds. This work is devoted to the beginnings of the design of a flow electrochemical apparatus (with the inclusion of a Gamry Reference 600 potentiostat) for performing cyclic voltammetry in order to determine the oxidation state of transactinoid homologues, specifically indium and thallium, i.e. nihonium homologues in solutions with a volume of lower tens millilitres and at millimolar concentrations.

Key words: electrochemistry, cyclic voltammetry, oxidation state, oxidation state control, oxidation number, transactinoids

Obsah

Seznam použitých zkratk	x
Seznam konstant a veličin	xi
Seznam obrázků	xii
Seznam tabulek	xiv
Úvod	1
1 Vybraná elektrochemická problematika	3
1.1 Oxidační čísla	4
1.2 Elektrochemické analytické metody	4
1.2.1 Cyklická voltametrie	4
1.3 Vybrané elektrochemické vztahy	9
1.3.1 Nernstova rovnice	9
1.3.2 Butler–Volmerova rovnice	9
1.3.3 Randles–Ševčíkova rovnice	9
1.4 Potenciostat	10
1.4.1 Historie	10
1.4.2 Chyby potenciostatů	11
1.4.3 Další části aparatury	11
1.5 Elektrochemická analýza transaktinoidů	13
2 Transaktinoidy a jejich homology	15
2.1 Transaktinoidy	15
2.1.1 Rutherfordium ($Z = 104$)	16
2.1.2 Dubnium ($Z = 105$)	18
2.1.3 Seaborgium ($Z = 106$)	19
2.1.4 Bohrium ($Z = 107$)	20
2.1.5 Hassium ($Z = 108$)	21
2.1.6 Meitnerium ($Z = 109$)	22
2.1.7 Darmstadtium ($Z = 110$)	23
2.1.8 Roentgenium ($Z = 111$)	24
2.1.9 Copernicium ($Z = 112$)	25
2.1.10 Flerovium ($Z = 114$)	26
2.1.11 Moscovium ($Z = 115$)	27
2.1.12 Livermorium ($Z = 116$)	28
2.1.13 Tennessin ($Z = 117$)	29
2.1.14 Oganesson ($Z = 118$)	30
2.1.15 Zbývající transaktinoidy	31
2.2 Vybrané prvky 13. skupiny	32
2.2.1 Indium ($Z = 49$)	32
2.2.2 Thallium ($Z = 81$)	32
2.2.3 Nihonium ($Z = 113$)	33
3 Metodika	35
3.1 Použité vybavení	35
3.1.1 Gamry Reference 600	35

3.1.2	RDE 710	35
3.1.3	Elektrody	35
3.1.4	Elektrochemická cela	36
3.2	Aparatura pro první fázi experimentů	36
3.3	Aparatura pro druhou fázi experimentů	38
3.4	Zkušební experimenty	40
3.5	Metodika experimentů	40
3.5.1	Indium	40
3.5.2	Síran thallný Tl_2SO_4	40
3.5.3	Chlorid thallný $TlCl$	41
4	Výsledky	43
4.1	Indium	44
4.2	Síran thallný Tl_2SO_4	45
4.3	Chlorid thallný $TlCl$	47
5	Diskuse	51
5.1	Indium	51
5.2	Síran thallný	52
5.3	Chlorid thallný	52
5.4	Další postup	52
5.5	Použití aparatury k řízení	53
	Závěr	55
	Bibliografie	57
	Přílohy	65
A	Zkušební experimenty	65
B	Chlorid thallný	67

Seznam použitých zkratek

- CE** counter electrode (česky protielektroda nebo pomocná elektroda, viz kapitola 3.1.3)
- CV** cyklická voltametrie (anglicky *cyclic voltammetry*)
- ČSN EN** česká technická norma vytvořená dle převzaté evropské normy
- ČVUT** České vysoké učení technické v Praze
- DBC** Dr. Bob's Electrochemical Cell (výrobek firmy Gamry, viz kapitola 3.1.4)
- ESCA** Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
- FJFI** Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
- GC, GCE** glassy carbon electrode
- HIB** isomáseľnan amonný
- HEVI** The heavy element volatility instrument
- ITO** indium tin oxide
- IUPAC** International Union of Pure and Applied Chemistry
- LED** elektroluminiscenční dioda
- MCDF** Multi Configuration Dirac-Fock kalkulace
- n. p.** národní podnik
- OS** operační systém
- p. a.** pro analýzu (čistota chemikálie dle ČSN 65 0102)
- PBE-dyall-cvtz** Test calculation using Lévy–Leblond DFT
- PEEK** polyetherketonová vlákna
- PILS** Particle-into-Liquid Sampler
- RDE** rotating disk electrode
- RE, ref** referenční elektroda (viz kapitola 3.1.3)
- rms** root mean square
- rpm** otáčky za minutu
- SCE** nasycená kalomelová elektroda
- SHE** standardní vodíková elektroda, případně supertěžké prvky
- SISAK** Short-lived Isotopes Studied by the Akufve technique
- UV/VIS** ultrafialovo-viditelná oblast elektromagnetického spektra
- WE** pracovní elektroda (z anglického *working electrode*, viz kapitola 3.1.3)
- XANES** X-ray absorption near edge structure
- XPS** rentgenová fotoelektronová spektroskopie (anglicky *X-ray photoelectron spectroscopy*)
- ZORA-PBE-QZ4P** typ výpočtu elektronového obalu se započtením relativistických efektů

Seznam konstant a veličin

a aktivita látky

A plocha elektrody

c koncentrace

D difúzní koeficient

ΔE_p rozdíl potenciálů anodického a katodického peaku

$E_{p,a}$ potenciál anodického peaku

$E_{p,k}$ potenciál katodického peaku

E_{ref} potenciál referenční elektrody

E^0 standardní elektrodový potenciál

F Faradayova konstanta (96485,33289(59) C · mol⁻¹) [1]

I proud

$I_{p,a}$ proud v maximu anodického peaku

$I_{p,k}$ proud v maximu katodického peaku

k^0 konstanta přenosu elektronů (*standard rate of electron transfer*)

n látkové množství, případně počet elektronů vyměněných při reakci

R univerzální plynová konstanta (8,3144598(48) J · mol⁻¹ · K⁻¹) [1]

R² koeficient determinace

RMSE root-mean-square error (střední kvadratická chyba)

SSE sum of squared estimate of errors

T termodynamická teplota

$T_{1/2}$ poločas přeměny (také poločas rozpadu)

v rychlost polarizace elektrody (*scan rate*)

V napětí

Z protonové číslo

α koeficient přenosu v Butler-Volmerově rovnici

β koeficient přenosu v Butler-Volmerově rovnici

Ω oxidační číslo

V této práci je použito oficiálního názvosloví prvků dle Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii IUPAC (tedy dle [2]). Poločasy rozpadu jednotlivých radionuklidů jsou platné ke 1. 4. 2022 dle [3] a elektrodové potenciály dle zdroje [4]. V některých cyklických voltamogramech, které jsou v této práci uvedeny, je použito písmeno μ jako náhrada za minuskulní podobu řeckého písmena mí (μ) - to je však způsobeno samotným vyhodnocovacím softwarem a nelze tuto chybu opravit.

Seznam obrázků

1.1	Ukázka možného potenciálového programu pro provedení cyklické voltametrie, převzato z [22]	5
1.2	Ukázkový cyklický voltamogram, popis v textu; převzato z [22]	7
1.3	Cyklický voltamogram 1M \ominus H ₂ SO ₄ , Ag/AgCl RE, Pt CE, Pt WE	8
1.4	Schéma tříelektrodového systému potenciostatu, převzato z [22]	10
2.1	Rozšířená periodická tabulka pro Z = 1 – 172 [40], upraveno; transaktinoidy vyznačeny oranžově	15
2.2	Tabulka oxidačních stavů transaktinoidů; modré buňky představují předpokládané stavy, zelené experimentálně potvrzené	16
2.3	Tabulka oxidačních stavů rutherfordia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	17
2.4	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy rutherfordia	17
2.5	Tabulka oxidačních stavů dubnia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	18
2.6	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy dubnia	18
2.7	Tabulka oxidačních stavů seaborgia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	19
2.8	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy seaborgia	19
2.9	Tabulka oxidačních stavů bohria a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	20
2.10	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy bohria	20
2.11	Tabulka oxidačních stavů hassia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	21
2.12	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy hassia	21
2.13	Tabulka oxidačních stavů meitneria a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	22
2.14	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy meitneria	22
2.15	Tabulka oxidačních stavů darmstadtia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	23
2.16	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy darmstadtia	23
2.17	Tabulka oxidačních stavů roentgenia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	24
2.18	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy roentgenia	24
2.19	Predikované molekulové orbitály [Rg(CN) ₂] ⁻ vypočtené pomocí ZORA/PBE/QZ4P kalkulací, převzato z [58]	25
2.20	Predikované molekulové orbitály Ds(CN) ₂ vypočtené pomocí ZORA/PBE/QZ4P kalkulací, převzato z [58]	25
2.21	Tabulka oxidačních stavů copernicia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	25
2.22	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy copernicia	25
2.23	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy flerovia	26
2.24	Tabulka oxidačních stavů flerovia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	27
2.25	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy moscovia	27
2.26	Tabulka oxidačních stavů moscovia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	28
2.27	Tabulka oxidačních stavů livermorina a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	28
2.28	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy livermorina	29
2.29	Tabulka oxidačních stavů tennessinu a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	29
2.30	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy tennessinu	29
2.31	Tabulka oxidačních stavů oganessonu a jeho homologů; vytvořeno dle [18]	30
2.32	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy oganessonu	30

2.33	Tabulka oxidačních stavů nihonia a jeho homologů 13. skupiny, vytvořeno dle [18]	32
2.34	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy india	33
2.35	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy thallia	34
2.36	Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy nihonia	34
3.1	Dr. Bob's Glass Cell Jacketed	36
3.2	Dr. Bob's Glass Cell Jacketed	36
3.3	Schéma elektrochemické aparatury pro provádění zkušebních experimentů .	37
3.4	Reálný stav aparatury při provádění zkušebních experimentů	37
3.5	Schéma elektrochemické aparatury při provádění experimentů s indiem a thalliem	39
3.6	Reálný stav aparatury při provádění experimentů s indiem a thalliem	39
4.1	Cyklický voltamogram roztoku india v roztoku kyseliny dusičné (výřez), scan rate 100 mV/s, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE	44
4.2	Cyklický voltamogram roztoku 1mM síranu thallného v 0,5M síranu sodném, scan rate 30 mV/s, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE	45
4.3	Proložení získaných dat přímkovou závislostí pro oxidační a redukční peak roztoku síranu thallného (roztok 1mM síranu thallného v 0,5M síranu sodném jako pozadový elektrolyt, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)	46
4.4	Cyklický voltamogram 1mM chloridu thallného v 0,1M chloridu draselném, scan rate 55 mV/s, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE	47
4.5	Tvary redukčního peaku na potenciálu -0,7 V pro jednotlivé hodnoty scan rate při analýze 1mM TlCl v 0,2M roztoku KCl	48
4.6	Proložení získaných dat přímkovou závislostí pro oxidační a redukční peak chloridu thallného v PILS roztoku (1mM chlorid thallný v 3mM roztoku chloridu draselného, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)	49
4.7	Graf závislosti výšky redukčního peaku na koncentraci KCl v 1mM roztoku TlCl pro jednotlivé hodnoty scan rate (Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)	49
4.8	Graf závislosti potenciálu redukčního a oxidačního peaku v závislosti na odmocnině scan rate (1mM chlorid thallný v 3mM roztoku chloridu draselného, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)	50
1	Cyklický voltamogram kyseliny šťavelové získaný během zkušebních experimentů (0,03M kyselina šťavelová v 2M kyselině dusičné, scan rate 5 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 1000 RPM, Pt CE)	65
2	Cyklický voltamogram kyseliny askorbové získaný během zkušebních experimentů (6mM kyselina askorbová v 2M fosfátovém pufru, scan rate 100 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 100 RPM, Pt CE)	65
3	Cyklický voltamogram hexakynoželeznanatanu draselného získaný během zkušebních experimentů (neznámá koncentrace $K_4[Fe(CN)_6]$ v 0,1M $NaNO_3$, scan rate 100 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 0 RPM, Pt CE)	66
4	Cyklický voltamogram 1M H_2SO_4 s přidavkem methanolu získaný během zkušebních experimentů (scan rate 600 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 0 RPM, Pt CE)	66
5	Proložení výšky redukčních peaků thallia v závislosti na scan rate pro jednotlivé koncentrace pozadového KCl (1mM chlorid thallný, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)	67
6	Tvary redukčního peaku 1mM TlCl v 0,15M roztoku KCl (Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)	68

Seznam tabulek

3.1	Vybrané technické informace potenciostatu Reference 600 [72]	35
3.2	Přístrojové nastavení experimentu pro indium	40
3.3	Přístrojové nastavení experimentu pro síran thallný	41
3.4	Přístrojové nastavení experimentu pro chlorid thallný	41

SOCHOR, Jakub. *Elektrochemické řízení oxidačního stavu homologů transaktinoidů*. Praha, 2022. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. Vedoucí práce Mojmír NĚMEC.

Úvod

Studium chemických vlastností transaktinoidů (spolu se syntézou nových supertěžkých prvků) je v současné době jedním z nosných témat současného výzkumu v oblasti jaderné chemie. Tento výzkum má však svá specifika, ze kterých bývají [5] vyzdvihovány následující dvě. První je skutečnost, že množství (hmotnost, molární množství, objem...) analyzovaného vzorku je o mnoho řádů menší než v případě "klasické" chemie, a aparatury tak musí fungovat v pracovním módu "*one atom at a time*"; tedy že poskytují rozeznatelný výstupní signál i tehdy, pokud se v ní nachází pouze jeden atom analyzované látky. To souvisí s tím, že zájmové radionuklidy musí být syntetizovány v urychlovačích pomocí jaderných reakcí s velmi malými účinnými průřezy (průřezy v řádu jednotek μb či dokonce pb nejsou výjimkou). [6] [7]

Druhým specifikem jsou nízké poločasy přeměny jednotlivých radionuklidů. Ze 107 dosud blíže popsaných radionuklidů transaktinoidů má pouze 39 poločas rozpadu nad 1 sekundu, osm nad 1 minutu a pouze tři z nich nad jednu hodinu (izotopy dubnia – ^{267}Db s $T_{1/2} = 73$ minut, ^{268}Db s $T_{1/2} = 32$ h a ^{270}Db $T_{1/2} = 60$ minut). [3] Analytické metody tak musí být dostatečně rychlé, aby bylo možné analyzovat dostatečné množství vzorku před jeho přeměnou na jiné prvky.

Jednou ze základních chemických charakteristik prvků jsou oxidační čísla. Jejich předpoklady jsou získány z periodického zákona, případně z elektronové konfigurace (v případě supertěžkých prvků pak pomocí MCDF kalkulací – tedy *Multi Configuration Dirac-Fock* kalkulací). Znalost oxidačních stavů transaktinoidů pak může výrazně pomoci při kontrole a modelování jejich elektronových obalů.

Zároveň ale nelze – z důvodů vypsanych výše – použít klasické analytické metody (rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS/ESCA), komplexace komplexačními činidly, UV/VIS spektroskopie, XANES a další), alespoň ne s takovou metodikou, jaká je pro tyto metody obvyklá. Elektrochemická analýza vzorku by však mohla být vhodná nejen díky své velké citlivosti, ale i díky možnosti dalšího použití vzorku pro další analýzy prakticky v nezměněné formě (nebo změněné, ale přesně definované). V praxi totiž nejde změřit pouze přímo jediný atom; lze ale pozorovat změny chování vzorku vyvolané změnou prostředí.

Pro ověření možnosti použití elektrochemických analytických metod však není vhodné používat přímo krátkodobé radionuklidy transaktinoidů, a to hlavně z důvodu jejich náročné přípravy. Je tak naprosto běžným postupem (viz např. [8] nebo [9]) aparatury prověřovat na homolozích prvků, které budou předmětem zájmu při pokročilejších experimentech.

Práce byla ve své první půli realizována v rámci projektu "*Development of a method for radiochemical separation and identification of neutron-rich isotopes of heavy elements produced in heavy ion nuclear reactions at single atoms level*", na kterém spolupracovala KJCH FJFI ČVUT a Flerov Laboratory of Nuclear Reactions / Joint Institute for Nuclear Research.

Kapitola 1

Vybraná elektrochemická problematika

Elektrochemie je definována jako část fyzikální chemie zabývající se studiem soustav, ve kterých probíhají chemické děje spojené s tvorbou či přeměnou elektrické energie. Zároveň studuje rovnováhy v systémech s částicemi nesoucími elektrický náboj a studuje vztahy mezi chemickými přeměnami a energií, při kterých se vyskytuje elektrická energie, případně elektrické (elektromagnetické) pole. Typickými příklady zkoumaných jevů tak je například průchod elektrického proudu elektrolytem (ať už pevným, kapalným nebo plyným), chemické reakce produkující elektrickou energii (např. Danielův článek), případně některé části koloidních jevů. [10] Ve starší literatuře je pak elektrochemie popisována jako část chemie zabývající se vztahem elektrické a chemické energie. [11] [12] [13]

Pomineme-li nesystematické pokusy, které by se z dnešního pohledu daly za elektrochemické považovat (například výzkum Cesare Beccaria, [11] Williama Gilberta, Otta von Guerickeho, Benjamina Franklina nebo Charlese Coulomba), je považován za začátek elektrochemie jako takové rok 1800, kdy Alessandro Volta sestrojil první zdroj elektrického proudu a Nicholson s Carlisleem provedli elektrolýzu vody. Během celého 19. století pak bylo provedeno mnoho elektrochemických objevů – Michael Faraday a jeho zákon elektrolýzy (1830), galvanické pokovování (J. Ecklington, 1836), postupné vylepšování zdrojů (J. F. Daniell, 1836, W. R. Grove, 1839 a G. Planté, 1859), elektrolýza tavenin (R. W. Bunsen, 1852) a mnoho dalších. [14] Nejprve však byla elektrochemie (i přes výše zmíněné nesporné úspěchy), stejně jako celá fyzikální chemie, považována spíše za vědu pomocnou, avšak postupem doby se z ní stala plnohodnotná část chemie jako takové. [15]

V dalších letech se s vývojem dalších odvětví chemie rozšiřuje oblast výzkumu elektrochemie - od aktivit iontů v roztocích přes analýzu (například formou polarografických měření) a popis korozních dějů až po popis biochemických membránových procesů. [14] Zvláště ve výzkumu polarografie, jakožto jedné z analytických metod vycházející z elektrochemie, je významná česká stopa v osobnosti Jaroslava Heyrovského (Nobelova cena za chemii 1959). Mezi další významné české elektrochemiky pak patří Jiří Baborovský, Dionýz Ilkovič, Jiří Koryta a František Plzák. [16]

1.1 Oxidační čísla

Oxidační číslo (ve starší literatuře značeno Ω [17]) je definováno jako "*elektrický náboj, který by byl přítomen na atomu prvku, jestliže bychom elektrony v každé vazbě vycházející z tohoto prvku přiřadili elektronegativnějšímu z nich*" ([17], str. 40) a je používáno pro možnost vyjádření oxidačních (zvyšování oxidačního čísla) a/nebo redukčních (snížování oxidačního čísla) reakcí. Je však nutno podotknout, že v mnoha případech jsou tyto hodnoty čistě formálního charakteru a nereprezentují přesné rozložení náboje v molekule (například u zlomkových oxidačních čísel, jejichž používání IUPAC nedoporučuje). [18] Jako oxidační stav se pak označuje fyzický stav samotného atomu v určitém oxidačním čísle. [19]

Pro vyjádření oxidačních čísel (de facto valence daného atomu) je používáno římských číslic (tzv. Stockova nomenklatura) [18], a to za použití několika základních předpokladů (dle IUPAC): [18] [20] [21]

- oxidační číslo volného atomu je nula,
- pro monoatomický iont je oxidační číslo iontu rovno oxidačnímu číslu atomu,
- vodík má oxidační stav +I (s výjimkou hydridů),
- kyslík má oxidační stav -II (s výjimkou peroxidů a hyperoxidů),
- algebraická suma oxidačních čísel atomů v neutrální molekule musí být rovna nule,
- algebraická suma oxidačních čísel atomů v iontů se musí rovnat náboji iontu,
- alkalické kovy mají ve sloučeninách oxidační číslo +I, kovy alkalických zemin +II,
- fluor má ve sloučeninách oxidační číslo -I.

I když byl poprvé oxidační stav popsán německým chemikem Friedrichem Wöhlerem již v roce 1835, [21] problematika definice oxidačních čísel/stavů stále probíhá akademickou diskusí, a lze se tak setkat s mnoha různými názory a snahami o redefinice, např. [20] nebo [21].

1.2 Elektrochemické analytické metody

Spektrum **elektrochemických analytických metod** (také elektroanalytických metod) je velmi široké – od konduktometrie a dielektrimetrie přes potenciometrické titrace až po galvanostatickou elektrogravimetrii a coulometrii. Mezi elektrochemické metody také řadíme tzv. **voltametrické metody**, při nichž dochází ke sledování proudu v analyzovaném vzorku, a to v závislosti na napětí polarizované pracovní elektrody. [22] Například rozpouštěcí voltametrie je považována za jednu z nejcitlivějších analytických metod, neboť mez stanovitelnosti se pohybuje na úrovni pikomolárních koncentrací. [22]

1.2.1 Cyklická voltametrie

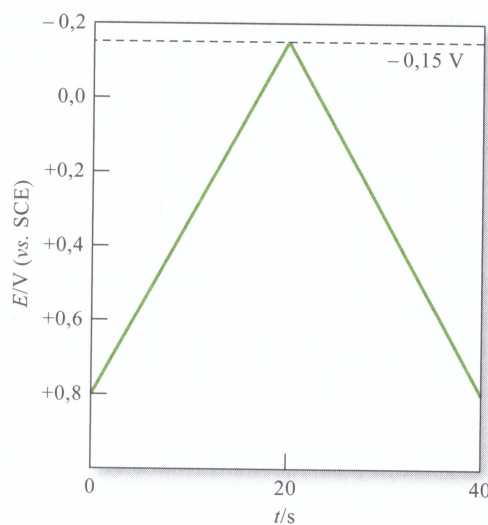
Mezi voltametrické metody (původně nazývány *polarografií s tuhými elektrodami* [23]) patří i **lineární** a **cyklická voltametrie**, kterou některé zdroje ([24]) považují za nejlépe zdokumentovanou voltametrickou techniku. Použití cyklické voltametrie pro kvantitativní analýzy není příliš rozsáhlé, [22] je používána spíše pro kvalitativní analýzy a studium

kinetiky elektrodoových reakcí, [23] přičemž v případě směsi se musí potenciály jednotlivých elektroaktivních látek lišit alespoň o 50 mV, aby mohlo dojít k jejich analýze. [22]

Při cyklické voltametii (anglicky *cyclic voltametry*, zkratka *CV*) je vkládán na (pracovní) elektrodu (na které probíhá studovaná reakce) proměnný potenciál s cyklickým trojúhelníkovým průběhem (viz obrázek 1.1, kde je zobrazena postupná změna potenciálu od +0,8 V do -0,15 V vzhledem k referenční nasycené kalomelové elektrodě (SCE); změna probíhá po dobu 20 sekund, což v daném případě odpovídá trvání poloviny cyklu (cyklus je symetrický). [22]

V praxi je také časté použití tzv. **základního elektrolytu** (také pomocný nebo indifferenční elektrolyt), který je součástí analyzovaného vzorku, avšak v daném rozmezí potenciálů nereaguje s elektrodou (tzv. potenciálové okno [22]), a je do roztoku přidáván za účelem zvýšení vodivosti roztoku (tedy snižování odporu), a tedy možnosti průchodu proudu (analyzované koncentrace jsou totiž většinou v desetinách či jednotkách mM); vedlejším jevem je také potlačení vlivu migrace. [18] [22]

Důležitým parametrem cyklické voltametrie je tzv. **rychlost polarizace elektrody** (častěji je ale používán anglický název *scan rate*, symbol ν). Jedná se o vyjádření rychlosti změny potenciálu, která je udávána většinou v mV/s. Větší rychlosti způsobují menší difúzní vrstvu kolem elektrod, což implikuje větší proudy. [25] Vztah scan rate s ostatními parametry a vlastnostmi analytu je uveden v Randles-Ševčíkově rovnici (vztah 1.7, resp. 1.8) v kapitole 1.3.3. Na obrázku 1.2a pak scan rate odpovídá směrnici přímk.

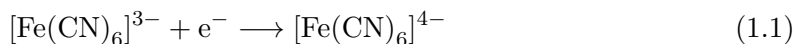


Obrázek 1.1: Ukázka možného potenciálového programu pro provedení cyklické voltametrie, převzato z [22]

Výsledkem cyklické voltametrie je tzv. **cyklický voltamogram** (tedy závislost proudu na napětí), kde nejdůležitějšími údaji je poměr anodického a katodického peaku v maximu a dále hodnota potenciálu v jednotlivých maximech. [23] Ukázkově popsany cyklický voltamogram je pak na obrázku 1.2. Horní část a) zobrazuje nastavený potenciálový program, dolní část b) pak přímo naměřenou křivku (konkrétně se jedná o analýzu 6mM \ominus $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v 1M \ominus KNO_3 jako základním elektrolytu). [22]

Popis obrázku 1.2, dle [22]: Cyklus je zahájen v bodě **A** při potenciálu +0,8 V, přičemž odchylka od nuly (ve formě anodického proudu) je způsobena oxidací vody (přítomné jako rozpouštědla) na kyslík; při snížení potenciálu dojde k zastavení oxidace a snížení protékajícího proudu na nulu. Mezi body **A** a **B** prakticky neprochází analytem žádný proud, neboť v rozmezí potenciálů +0,7 až +0,4 V nedochází k žádným redoxním reakcím.

V bodě B (+0,4 V) začíná docházet ke vzrůstu (katodického) proudu, a to vlivem redukce hexakynoželezitanu na hexakynoželezitan dle rovnice 1.1.



Mezi body **B** i **D** tedy dochází k reakci dle rovnice 1.1 (v systému nedochází k míchání a difúze je velmi pomalá; nedochází tedy k přísunu dalšího hexakynoželezitanu k elektrodě). Bod **D** tak znázorňuje maximum proudu, který je složen ze dvou částí – ze snahy dosažení rovnovážné povrchové koncentrace mezi hexakynoželezitanem a hexakynoželezitanem dle Nernstovy rovnice (viz kapitola 1.3.1) a z příspěvku normálního difúzního proudu. Mezi body **D** a **F** však dochází k postupnému snižování první ze složek, a to kvůli difúznímu příspěvku hexakynoželezitanu.

V bodě **F** (potenciál -0,15 V) je pak dokončena polovina cyklu a změní se směr polarizace elektrody a v bodě **H** dojde k zastavení katodického proudu a vzniku anodického (způsobeného redukcí $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ naabsorbovaného na elektrodě vlivem reakce 1.1). Stejně jako katodický proud, i anodický prochází maximem (bod **J**).

Na obrázku 1.2 jsou ještě důležité body $E_{p,a}$, resp. $E_{p,k}$, které vyjadřují potenciály odpovídající anodickému, resp. katodickému peaku. Výška peaku od základní linie, tzv. *baseline* (na grafu znázorněna černou čárkovanou přímkou), je shodná s maximálním proudem $I_{p,a}$, resp. $I_{p,k}$. Tato výška je přímo úměrná koncentraci analytu.

V případě dokonale reversibilního děje by tvar i výška anodického a katodického peaku měly být stejné a rozdíl potenciálů by měl odpovídat vztahu 1.2, kde R je univerzální plynová konstanta, T termodynamická teplota, F Faradayova konstanta a n počet elektronů vyměněných při reakci:

$$\Delta E_p = |E_{p,a} - E_{p,k}| = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (1.2)$$

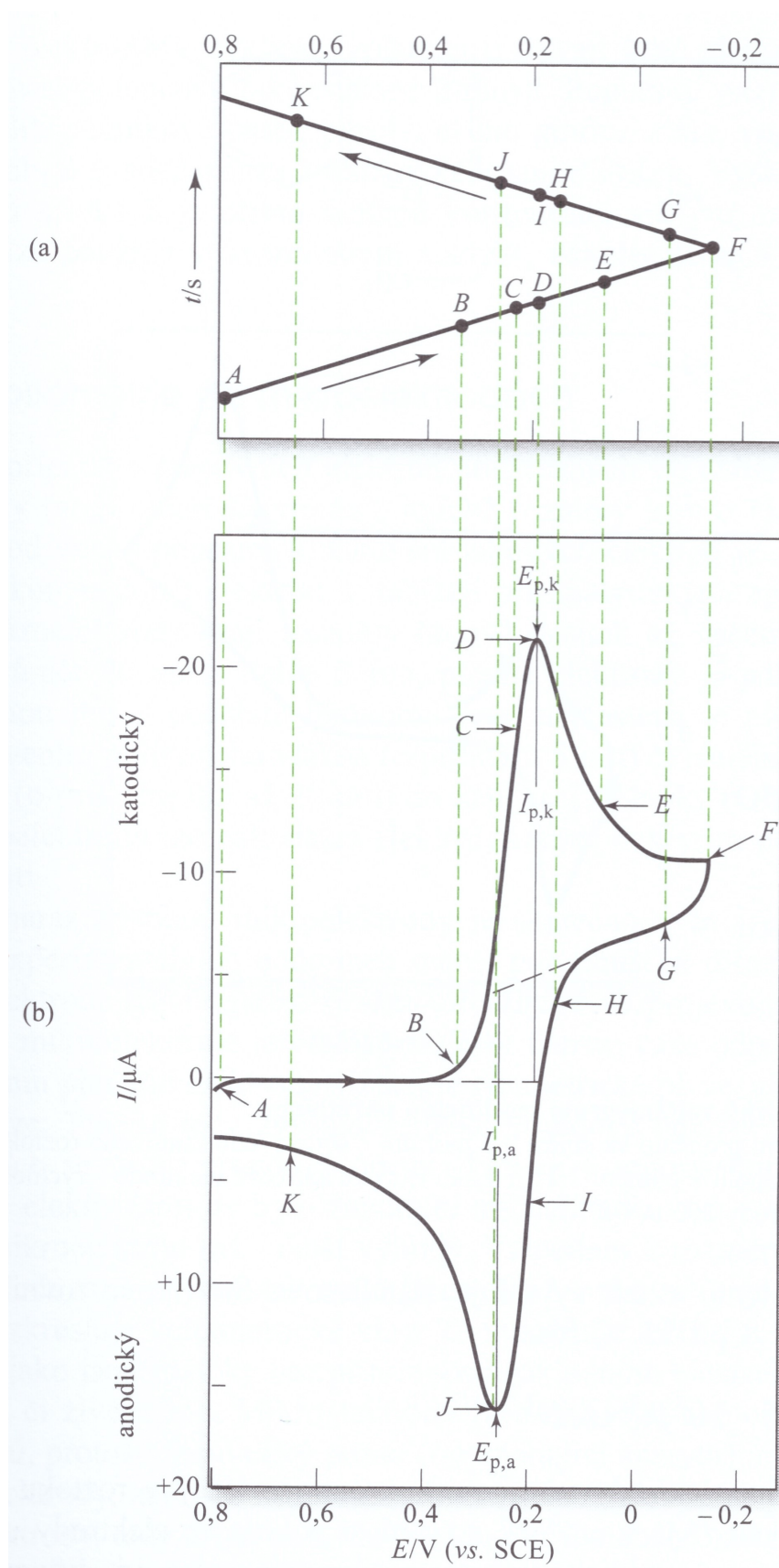
Pro standardní laboratorní teplotu 25°C tedy vztah 1.2 přechází na jednodušší vztah 1.3:

$$\Delta E_p = |E_{p,a} - E_{p,k}| = \frac{0,0592}{n} \quad (1.3)$$

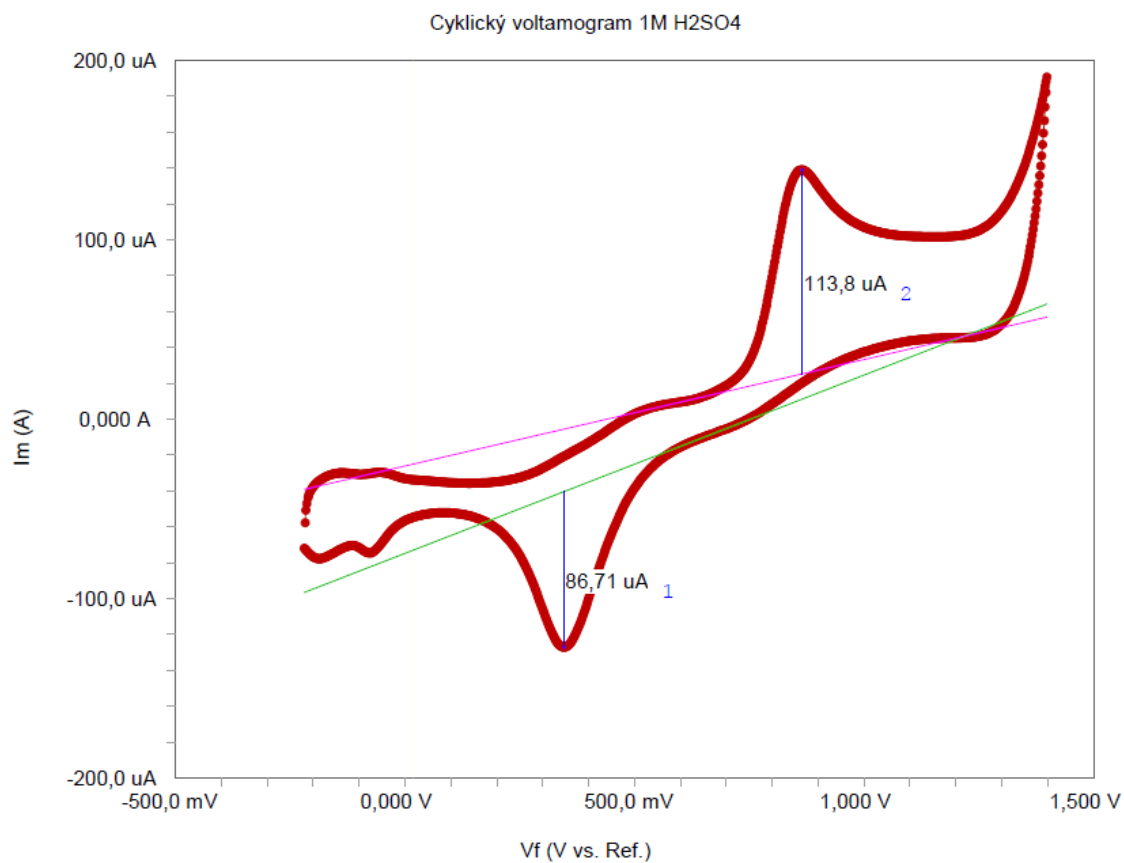
Při irreverzibilních dějích však rovnice 1.2 a 1.3 neplatí a reálná hodnota ΔE_p je větší. Důkazem irreverzibility procesu je pak postupné zvyšování ΔE_p při zvyšování rychlosti polarizace (tzv. *scan rate*).

Ukázkový cyklický voltamogram (s potenciálem na ose x a průchozím proudem na ose y) je pak na obrázku 1.3, jenž vznikl jako výsledek cyklické voltametrie jednomolárního roztoku kyseliny sírové (s použitím argentochloridové referenční elektrody a platinových pracovních a pomocných elektrod). Peak č. 2 znázorňuje vznik oxidů platiny na pracovní elektrodě, peak č. 1 pak redukcí těchto oxidů (vrchní část křivky tak zastupuje oxidaci, spodní redukcí). Málo znatelné dvě dvojice peaků v oblasti potenciálů -0,2 až 0 V jsou pak důsledkem desorpce, resp. adsorpce vodíku. Slabé světlé plné přímkové jsou baseline pro jednotlivé peaky (znázorňují kapacitní proud) tak, aby bylo možné odečíst výšku peaku a dle polohy maxima i potenciál.

Popis cyklických voltamogramů se může lišit, a to z důvodu odlišné americké a IUPAC konvence. Americká konvence vycházející z historických polarografických křivek má záporný anodický proud a kladný katodický; proti tomu IUPAC konvence má kladný anodický a záporný katodický. [26]



Obrázek 1.2: Ukázkový cyklický voltamogram, popis v textu; převzato z [22]



Obrázek 1.3: Cyklický voltamogram 1M \odot H₂SO₄, Ag/AgCl RE, Pt CE, Pt WE

Pro cyklickou voltametrii se většinou používají pracovní elektrody z platiny (pro negativní hodnoty potenciálů historicky také filmové rtuťové); lze se však setkat také s elektrodami ze skelného uhlíku (tzv. glassy carbon electrode, GCE), uhlíkové pasty, vodičem dopovaného diamantu a dalšími. [22]

1.3 Vybrané elektrochemické vztahy

Vztahů, které se alespoň okrajově dotýkají oblasti elektrochemie, je opravdu velké množství, namátkou rovnice Ilkovičova, Ansonova, Cottrellova, Pitzerova, Tafelova či Kouteckého-Levichova. V kapitolách 1.3.1, 1.3.2 a 1.3.3 jsou proto vybrány tři vztahy pro tuto oblast elektrochemie nejdůležitější.

1.3.1 Nernstova rovnice

Nernstova rovnice patří mezi základní vztahy fyzikální chemie a vyjadřuje závislost mezi potenciálem elektrody a aktivitou iontů v roztoku v blízkosti této elektrody. Pro reakci, při které dochází na elektrodě k výměně n elektronů, je Nernstova rovnice udána ve tvaru 1.4:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (1.4)$$

kde E je redoxní potenciál [V], E^0 je standardní elektrodový potenciál [V], R je (univerzální) plynová konstanta, T je termodynamická teplota [K], F je Faradayova konstanta a a_{ox} , resp. a_{red} jsou aktivity oxidované, resp. redukované látky. [27] V případě laboratorní teploty 25°C je dosazením konstant vztah 1.4 zjednodušen na vztah 1.5: [18]

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}. \quad (1.5)$$

1.3.2 Butler–Volmerova rovnice

Butler–Volmerova rovnice (někdy uváděna pod názvem *Erdey-Grúz-Volmerova rovnice* [28]) dává do souvislosti elektrický proud a koncentrace jednotlivých reagujících látek a je dána vztahem 1.6:

$$I = F \cdot A \cdot k^0 \left(\exp \left[\frac{-\alpha \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \cdot [A]_0 - \exp \left[\frac{+\beta \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \cdot [B]_0 \right), \quad (1.6)$$

kde I je proud [A], F je Faradayova konstanta, A je plocha elektrody [cm^2], k^0 je konstanta přenosu elektronů (*standard rate of electron transfer*) [cm s^{-1}], R je (univerzální) plynová konstanta, T je termodynamická teplota [K], α a β jsou transfer koeficienty a $[A]_0$, resp. $[B]_0$ jsou koncentrace látky A, resp. B na povrchu elektrody. [27] Těto (1.6) verzi rovnice se také někdy říká elektroanalytická verze Butler-Volmerovy rovnice. [28]

1.3.3 Randles–Ševčíkova rovnice

Randles–Ševčíkova rovnice, která je získána úpravou Butler-Volmerovy rovnice, má v případě laboratorní teploty 25°C pro reversibilní děj tvar 1.7 a pro irreversibilní tvar 1.8. [27]

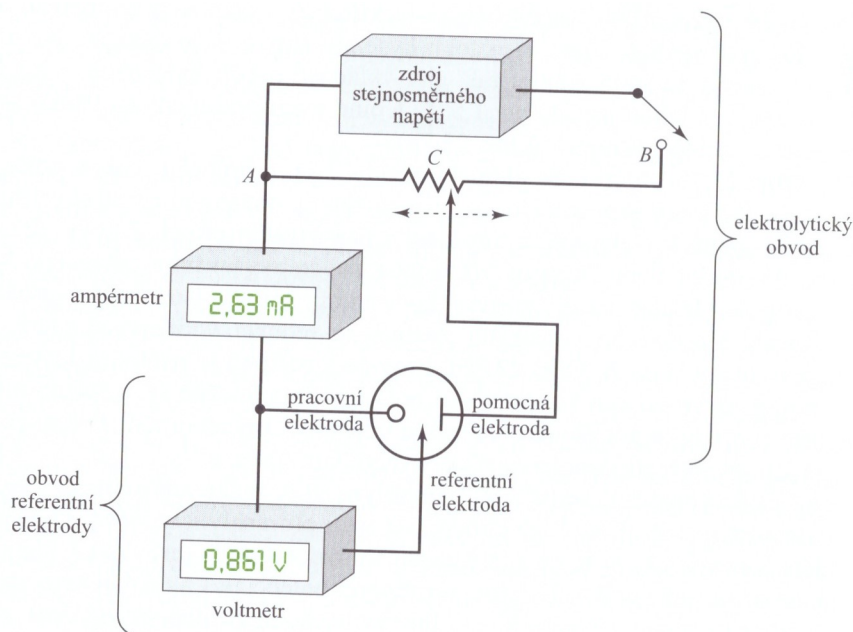
$$I_p = (2,686 \cdot 10^5) \cdot A \cdot c \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot n^{\frac{3}{2}} \quad (1.7)$$

$$I_p = (2,686 \cdot 10^5) \cdot A \cdot c \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot n \cdot (n' + \alpha_{RDS})^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

V obou vztazích (1.7 i 1.8) je A plocha elektrody [cm^2], c je koncentrace elektroaktivní analyzované látky v roztoku [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$], D je difúzní koeficient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], v je rychlost polarizace elektrody (tzv. *scan rate*, někdy také nazýváno jako rychlost gradientu potenciálu) [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$], n je počet elektronů vyměněných během reakce, n' počet elektronů vyměněných samovolně před reakcí a α je koeficient pro *rate determining step*. Při známé rychlosti polarizace a ploše elektrody tak lze určit difúzní koeficient. [22] [27]

1.4 Potenciostat

Potenciostat je definován jako elektrotechnické zařízení, které je schopno udržovat konstantní potenciál mezi pracovní elektrodou a analyzovaným roztokem (elektrolytem) na nastavené hodnotě měřené proti referentní elektrodě. [22] [29] Potenciostat lze zároveň používat jako galvanostat (zdroj konstantního proudu mezi elektrodami), [30] případně zapojit s druhým potenciostatem jako bipotenciostat (za použití dvou, většinou různých, pracovních elektrod). [29] Schéma zapojení jednotlivých součástí aparatury v případě potenciostatické elektrolýzy je na obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Schéma tříelektrodevého systému potenciostatu, převzato z [22]

Původně byl používán při měření tzv. **dvouelektrodevého systému**, tedy systém složený pouze z referenční a pracovní elektrody; při takovém zapojení však nebylo možné zajistit konstantní potenciál. Ve většině experimentů s potenciostatem je tak v dnešní době používán tzv. **tříelektrodevé systém**, jehož použití zabraňuje posunu potenciálu pracovní elektrody, který vzniká koncentrační polarizací. Při takovémto zapojení (obrázek 1.4) prochází proud mezi pracovní a pomocnou elektrodou; proud tak nijak neovlivňuje elektrodu referenční (přes kterou díky velkému odporu neprochází žádný proud), protože existují dva nezávislé elektrické obvody sdílející spolu pouze pracovní elektrodu a samotný elektrolyt (analyt). [22]

1.4.1 Historie

První potenciostat sestavený ze zesilovače, výkonového obvodu, tyratronu a nádobky (ve funkci elektrochemické cely) sestavil anglický fyzikální chemik Archie Hickling v roce 1941. [31] [32] Kvůli absenci vhodných zdrojů malých napětí však docházelo k velkému kolísání napětí, a proto nebylo toto technologické řešení dále v praxi využíváno. [29]

V dalších letech proto došlo k vývoji velkého množství potenciostatů založených na jiných principech – v roce 1948 byl například uveden Caldwellem, Linganem, Parkerem a Diehlem potenciostat, který používal regulační autotransformátor a usměrňovač jako zdroj proudu. I přes relativní komerční úspěch byly potenciostaty založené na tomto principu po roce

1955 pomalu vyřazovány z laboratorní praxe (a to z důvodu velmi pomalé reakce na změny proudu v elektrolytu). [29]

Po různých konstrukčních pokusech byly vyhodnoceny jako nejperspektivnější potenciostaty s proporcionální konstrukcí, který poprvé sestrojili Hodgkin, Huxley a Katz v roce 1952 pro použití v biologických systémech (i když Heyda podobný princip představil již o rok dříve). Na vývoji tohoto technologického řešení se podílelo velké množství vědců, mimo jiné i čeští – například M. Pražák, V. Klapka a M. Macháček. [29]

Postupně docházelo k implementaci dalších elektrotechnických součástí do vyvíjených potenciostatů, například rotačního magnetického zesilovače amplidyn (1950), symetrického diferenciálního zesilovače (1957), varikapových můstků (1957), transduktorů (1961), tyristorově řízených usměrňovačů (1964), dynam (1966), zesilovačů se samočinnou korekcí nuly pomocí modulačního zesilovače a velké škály různých elektronek a tranzistorů. [29]

1.4.2 Chyby potenciostatů

Chyba zahlcení nebo chyba přetížení (v anglické literatuře je používán termín *overload*) je stav měřicí aparatury, kdy přestávají platit pracovní rovnice v důsledku intenzivních dějů v systému, případně pokud dojde k přerušení obvodu (chyba kabeláže, vznik bubliny na elektrodě...) [29] Podle toho lze pak chyby rozdělit na proudové zahlcení (*current overload*), napětové zahlcení (*voltage overload*) a zahlcení řídicího zesilovače (*control amplifier overload*; hardware potenciostatu nedokáže zaznamenat proud mezi elektrodami, což může být způsobeno například malou vodivostí roztoku). [33]

1.4.3 Další části aparatury

Elektrochemická cela

Elektrochemická cela je povětšinou skleněná vodivostní nádobka, ve které probíhají děje elektrochemické povahy. Jsou do ní vkládány používané elektrody (včetně elektrolytu), případně další komponenty (teploměr, míchadlo...). Může být termostatována. Za nejjednodušší celu je považována kádinka. [32]

Při návrhu experimentální aparatury je nutné brát v potaz vnitřní objem cely, neboť velké cely mohou v kombinaci s nízkými koncentracemi poskytovat natolik velký odpor, že měření nepůjde provést (viz kapitola 1.4.2). Naopak malé objemy mohou za určitých okolností způsobit rychlý úbytek analyzované látky a vznik produktů, které mohou měření výrazně ovlivnit. Umístění elektrod v samotné cele je pak dalším důležitým parametrem ovlivňujícím kvalitu měření. [32]

Elektrody

V tříelektrodovém systému (viz sekce 1.4) jsou součástí tři typy elektrod – referentní, pracovní a pomocná.

Na **pracovní elektrodě** (angl. *working electrode*, zkratka *WE*, ve starší literatuře také indikační elektroda [34]) probíhají redoxní reakce analytu, které jsou předmětem analýzy. [29] Na této elektrodě dochází ke změně potenciálu s časem. Konstrukčně by se mělo jednat o elektrodu s co nejmenším povrchem za účelem maximalizace možnosti její polarizace. Typickým materiálem pracovní elektrody je platina. [22]

Referentní elektroda (také referenční [35] nebo srovnávací [34], anglicky *reference electrode*, zkratka *RE*) by měla poskytovat v daných podmínkách realizovatelné reverzibilní reakce

a zároveň se chovat vysoce reprodukovatelně (její potenciál E_{ref} je tedy známý a nemění se s koncentrací analytu ani jiných iontů v analyzovaném roztoku); dále by měl být tento potenciál nezávislý na teplotě. [32] Jako univerzální RE byla přijata standardní vodíková elektroda (SHE); kvůli její velké provozní náročnosti jsou však často používány tzv. elektrody druhého druhu, tedy elektrody tvořené kovem pokrytým vrstvou jeho málo rozpustné soli a ponořené v roztoku obsahující anion této soli. Příkladem může být elektroda argenticchloridová, kalomelová (*saturated calomel electrode*, zkratka SCE), merkurosulfátová nebo nasycená merkurosulfátová. [22]

Třetí elektrodou je **pomocná elektroda**, anglicky *auxiliary electrode* (někdy nesprávně [35] nazývaná jako **protielektróda**, angl. *counter electrode*, zkratka CE), která by měla mít co největší povrch, aby byla minimalizována její možná polarizace. [22]

Mikroelektrody

Jak je z názvu patrné, rozdíl mezi elektrodami a mikroelektrodami je hlavně ve velikosti, kterýžto rozdíl může být až o řád i více větší (průměry v řádu desítek nanometrů, délky v řádu mikrometrů a obsahy v řádu mikrometrů čtverečních). Kvůli takto malé velikosti mikroelektrod ale není možné použít analogické předpoklady chování jako u klasických elektrod – rozměry jsou totiž srovnatelné, nebo dokonce menší, než je tloušťka difúzní vrstvy. To ústí v postupné utlumení linární difúze na úkor sférické, čímž je na elektrodě zaznamenáván vyšší proud, než by se předpokládalo při použití difúzních modelů u "klasické" elektrody běžných rozměrů. [22]

Ale naopak výhodou je prakticky nulový vliv ohmického spádu na voltametrické vlny, což umožňuje měření i velmi malých proudů (řádově piko- až nanoampéry) v málo vodivých prostředích. Zároveň je proudová odezva zhruba o tři řády rychlejší než v případě velkých systémů (mikrosekundy oproti milisekundám) a šum (způsobený kapacitním proudem) je méně výrazný. [22]

Obecně jsou mikroelektrody považovány za vhodné pro experimenty zahrnující cyklickou voltametrii v malých objemech či pro experimenty *in-vivo* například v tkáních. Testuje se také jejich použití v čipových aparaturách, tzv. *lab-on-chip*. [22]

1.5 Elektrochemická analýza transaktinoidů

Pro provedení elektrochemických experimentů je nutné, aby měl analyzovaný radionuklid poločas přeměny delší než 10 sekund. [8] To množinu možných analytů velmi výrazně zužuje; ze 107 dosud známých se tak jedná pouze o 20 z nich [3] (^{261}Rf , ^{263}Rf , ^{265}Rf , ^{262}Db , ^{263}Db , ^{267}Db , ^{268}Db , ^{270}Db , ^{265}Sg , ^{266}Sg , ^{269}Sg , ^{271}Sg , ^{267}Bh , ^{272}Bh , ^{274}Bh , ^{270}Hs , ^{281}Ds , ^{281}Rg , ^{285}Cn , ^{286}Nh).

V roce 2007 byly provedeny elektrochemické experimenty s ^{212}Pb ($T_{1/2} = 10,6$ hodiny) jako homologem flerovia. Samotné experimenty probíhaly v tříelektrovém schématu s argentochloridovou referenční a platinovou pomocnou elektrodou (pracovní elektroda s plochou 3 cm^2 byla během experimentu měněna; byly tedy provedeny experimenty s platinou, niklem, zlatem, palladiem, mědí a stříbrem). Elektrochemická cela z PEEK měla objem 1 mL a jako elektrolyt byl ve většině případů použit 0,1M \ominus kyseliny chlorovodíkové HCl. Byla prováděna elektrodepozice ^{212}Pb na pracovní elektrodě za různých teplot i po různou dobu. Po řadě offline experimentů byla aparatura přenastavena na online mód a použity radionuklidy ^{190}Pb , ^{189}Pb , ^{188}Pb a ^{187}Pb (vzniklých ostřelováním gadoliniového terče argonem), které byly transportovány aerosolovým gas-jetem (helium s KCl). Experimentální kampaň byla zakončena s tím výsledkem, že sestavená aparatura bude pravděpodobně vhodná pro elektrodepozici supertěžkých prvků s tím, že vhodným kandidátem pro další experimenty by byl radionuklid ^{270}Hs ($T_{1/2} = 22\text{ s}$), u něhož se předpokládá podobné chemické chování jako u osmia. [8]

Nagame, Kratz a Schädel ve své práci ([9]) z roku 2015 uvádějí, že studium redoxních vlastností jednotlivých supertěžkých prvků je velmi podstatné už jen kvůli silnému vlivu relativistických efektů. Na druhou stranu však dodávají, že známé a zaběhnuté elektrochemické metody (jako například cyklická voltametrie) nebudou moci být pro tyto studie použity kvůli relativně malé citlivosti. Zároveň však uvádí, že je ve výrobě elektrochemická aparatura, která by byla napojitelná na systém SISAK, kde by docházelo k redukci šestimocného Sg^{+VI} na Sg^{+V} , případně Sg^{+IV} . Aparatura již byla vyzkoušena ([36]) na homolozích (nobelium, tedy $\text{No}^{+III} / \text{No}^{+II}$), tedy na molybdenu a wolframu s použitím 0,03M roztoku HCl, a to celé za zvýšené teploty mezi 60°C a 90°C (za laboratorní teploty totiž redukce neprobíhala). Pracovní elektrodou je GCE, která je umístěna do skleněné elektrochemické cely o objemu 0,54 mL. Pomocnou elektrodou je elektroda platinová, a referenční 1,0M LiCl-Ag/AgCl. [9]

Kapitola 2

Transaktinoidy a jejich homology

2.1 Transaktinoidy

Transaktinoidy (viz obrázek 2.1) je skupina obsahující 18 prvků s protonovým číslem 104 (rutherfordium) až 121 (eka-aktinium / unbiunium), kde na ní navazuje skupina prvků s názvem superaktinoidy. [37] Jako supertěžké prvky (SHE) se pak označují prvky s protonovým číslem 104 a větším. [38] [39] V současné době je syntetizováno prvních 15 prvků ($Z = 104 - 118$). [3]

Period 1 Periodic Table 1-172 18 Orbitals

1	1 H	2											13	14	15	16	17	2 He	1s
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2s2p
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3s3p
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4s3d4p
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5s4d5p
6	55 Cs	56 Ba	57- 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6s5d6p
7	87 Fr	88 Ra	89- 103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	7s6d7p
8	119	120	121-	156	157	158	159	160	161	162	163	164	139	140	169	170	171	172	8s7d8p
9	165	166											167	168			9s9p		

6	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	4f
7	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	5f
8	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	6f

8	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	5g
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

Obrázek 2.1: Rozšířená periodická tabulka pro $Z = 1 - 172$ [40], upraveno; transaktinoidy vyznačeny oranžově

Tabulka zjištěných oxidačních stavů jednotlivých transaktinoidů je na obrázku 2.2. Všechny další tabulky zobrazující oxidační stavy jednotlivých prvků se zobrazují dle stejné legendy: prokázaný stabilní oxidační stav světle zeleně, výrazně stabilní (příp. nejstabilnější) prokázaný oxidační stav tmavě zeleně a předpokládaný stabilní oxidační stav světle modře.

	oxidační stav									
	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Rf										
Db										
Sg										
Bh										
Hs										
Mt										
Ds										
Rg										
Cn										
Nh										
Fl										
Mc										
Lv										
Ts										
Og										
Uue										
Ubn										
Ubu										

Obrázek 2.2: Tabulka oxidačních stavů transaktinoidů; modré buňky představují předpokládané stavy, zelené experimentálně potvrzené

Chemické vlastnosti těchto prvků vycházejí ze silného coulombického pole silně nabitých atomových jader, a celková elektronová konfigurace obalu tak bude hrát podstatně větší roli než v případě lehčích prvků. Problematickými při předpovědi chemických vlastností se však staly relativistické efekty. [41]

2.1.1 Rutherfordium ($Z = 104$)

Homology rutherfordia jsou titan, zirkonium a hafnium (pseudohomologem je pak thorium). Titan dosahuje oxidačních stavů -I a 0 (v pyridinových komplexech), dále +II, +III a nejstabilnější +IV, který je dominantní. Zirkonium se pak vyskytuje ve stavech 0, +I, +II a +IV, který je opět nejstabilnější. Nejtěžší homolog – hafnium – pak má stabilní oxidační stavy +III a +IV (který má jednoznačnou převahu). Z těchto informací lze vyvodit závěr o trendu, že se zvyšujícím se protonovým číslem ve skupině dochází ke snižování stability nižších oxidačních stavů, zatímco nejvyšší oxidační stav +IV je stále tím nejstabilnějším. [18] [42]

Extrapolací (pomocí MCDF, tedy *Multi Configuration Dirac-Fock kalkulací*) byla předpovězena elektronová konfigurace rutherfordia $[Rn] 5f^{14}6d^27s^2$, která byla také následně experimentálně potvrzena (i přes teoreticky podložené pochybnosti). Z této predikce vyplývá pravděpodobně nejstabilnější oxidační stav +IV. [43] [44]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů rutherfordia ukazuje obrázek 2.4.

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Ti										
Zr										
Hf										
Th										
Rf										

Obrázek 2.3: Tabulka oxidačních stavů rutherfordia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

253Rf 48 μ s	254Rf 23 μ s	255Rf 1.68 s	256Rf 6.67 ms	257Rf 4.4 s	258Rf 14.7 ms	259Rf 2.4 s	260Rf 21 ms
SF \leq 100.00% $\alpha \approx$ 50.00% SF \approx 50.00%	SF \leq 100.00%	SF = 58.00% α = 42.00% $\epsilon <$ 1.00%	SF = 99.68% α = 0.32%	α = 79.30% SF = 1.30% ϵ = 19.4%	SF = 69.00% α = 31.00%	α = 92.00% ϵ = 15.00% SF = 8.00%	SF \leq 100.00% α ?
261Rf 68 s	262Rf 2.3 s	263Rf 10 m	264Rf	265Rf 1.0 m	266Rf	267Rf	268Rf
α = 100.00% SF = 73.00% α = 27.00%	SF \leq 100.00% $\alpha <$ 3.00%	SF = 100.00% α	α ?	SF \approx 100.00%	SF ?		α ?

Obrázek 2.4: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy rutherfordia

Oxidační stavy rutherfordia

Nejvyšší (a zároveň nejstabilnější) oxidační stav je +IV (sloučenina chloridu rutherfordičitého RfCl_4 byla v roce 1966 jednou z prvních izolovaných sloučenin transaktinoidů); [45] dále byly experimentálně připraveny RfBr_4 a RfH_4 . [46] [47] [48] Dalším prokázaným oxidačním stavem je pak +III. [38] Z chemického hlediska se rutherfordium chová stejně jako jeho homology. [41] [48] Trend stabilních vyšších oxidačních čísel, jak bylo nastíněno výše, tedy rutherfordium splňuje a z hlediska oxidačních stavů se tedy nejvíce podobá hafniu.

Chemický výzkum rutherfordia

První chemický výzkum rutherfordia byl proveden v 70. letech 20. století, a to studiem nuklidů ^{259}Rf a ^{260}Rf v plynné fázi. [44] Bylo při tom využito aparatury kombinující isotermní chromatografii s termochromatografií. V roce 1992 byla pak použita isotermní chromatografie k přímé analýze chloridů a bromidů ^{261}Rf . Výsledkem těchto experimentů bylo zjištění, že chemické chování ^{261}Rf ($T_{1/2} = 68$ s) je velmi podobné ^{162}Hf ($T_{1/2} = 41$ s). Další rozvoj výzkumu plynné fáze byl umožněn použitím transportu pomocí chloridu draselného a soupravy HEVI (další výzkum byl také proveden s aerosoly KBr a MoO_3). [44]

Experimenty s vodnou fází byly poprvé provedeny na začátku 70. letech 20. století. Po ostřelování terče ^{248}Cm jádru ^{18}O bylo vzniklé rutherfordium transportováno heliem na aerosolech chloridu amonného, který byl následně rozpuštěn v isomáselnanu amonném (α -HIB). Ve vodné fázi rutherfordium podléhá hydrolýze a v kyselých roztocích pravděpodobně vytváří komplexy. Jedná se však pouze o praxí neověřené teoretické předpoklady, přičemž samovolnost těchto procesů je menší než v případě jeho homologů. [44]

2.1.2 Dubnium ($Z = 105$)

Homology dubnia jsou vanad, niob a tantal (pseudohomologem je pak protaktinium). Nejlehčí homolog vanad má široké spektrum oxidačních stavů; od -I, přes 0, +I, +II, +III a +IV až po nejstabilnější a nejrozšířenější +V. Stejně jako v předchozím případě dochází ke stabilizaci vyšších oxidačních stavů na úkor nižších s rostoucím protonovým číslem; u niobu a tantalu se tak již jedná pouze o stavy +III, +IV a nejvíce stabilní +V. [42] [18]

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
V										
Nb										
Ta										
Pa										
Db										

Obrázek 2.5: Tabulka oxidačních stavů dubnia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

255Db 1.6 s $\alpha \approx 80.00\%$ SF $\approx 20.00\%$	256Db 1.6 s $\alpha \approx 70.00\%$ $\epsilon \approx 30.00\%$ SF $\approx 0.02\%$	257Db 2.3 s $\alpha \approx 94.00\%$ SF $\leq 6.00\%$	258Db 4.2 s $\alpha = 65.00\%$ $\epsilon = 35.00\%$ SF $< 1.00\%$	259Db 0.51 s α	260Db 1.52 s $\alpha \approx 90.40\%$ SF $\leq 9.60\%$ $\epsilon < 2.50\%$	261Db 1.8 s $\alpha \approx 82.00\%$ SF $\leq 18.00\%$	262Db 35 s $\alpha \approx 67.00\%$ SF
263Db 27 s SF = 57.00% $\alpha = 43.00\%$ $\epsilon = 3.00\%$	264Db $\alpha ?$	265Db $\alpha ?$	266Db $\alpha ?$	267Db 73 m SF = 100.00%	268Db 32 h SF = 100.00%	269Db $\alpha ?$	270Db 1.0 h $\alpha = 83.00\%$ $\alpha = 17.00\%$

Obrázek 2.6: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy dubnia

Na základě MCDF kalkulací je elektronová konfigurace dubnia $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^3 7s^2$. Z toho vyplývá nejpravděpodobněji nejstabilnější oxidační stav +V. [46] [47] [48] Oxidační stav dubnia +III je pak pokládán za pravděpodobný, ale za mnohem méně stabilní než v případě jeho homologů. [44]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů dubnia ukazuje obrázek 2.6.

Oxidační stavy dubnia

Prvními připravenými sloučeninami dubnia byla nestabilní směs různých chloridů v roce 1970. Během následujících dvou dekad došlo k připravení několika halogenidů: DbCl_5 , DbOCl_3 , DbBr_5 , DbOBr_3 (v rámci následných experimentů došlo pravděpodobně i ke vzniku různých komplexů jako $[\text{Db}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{DbOCl}_4]^-$, $[\text{DbOCl}_5]^{2-}$ nebo $[\text{DbCl}_6]^-$); [44] [49] přičemž ve všech má dubnium oxidační stav +V, což odpovídá předpokladu vycházejícímu z elektronové konfigurace. Sloučeniny dubnia s jinými prvky a v jiném oxidačním stavu se dosud nepodařilo připravit. Předpokládá se však možnost připravit oxid dubnatý DbO s dubniem v oxidačním stavu +II. [47] Z hlediska chemických vlastností bude dubnium podobné svým homologům; bude se tedy chovat jako typický přechodný kov. [44] [48] Trend menší stability nižších oxidačních čísel, jak bylo nastíněno výše, tedy dubnium splňuje; je totiž nejstabilnější v oxidačním stavu +V (alespoň dle dosud připravených sloučenin).

Chemický výzkum dubnia

První chemické experimenty s dubniem byly v roce 1970 vzhledem ke krátkému poločasu omezeny na rychlé experimenty v plynné fázi; až na konci 80. let 20. století bylo možné přejít k experimentům ve vodné fázi, při které bylo použito aerosolového transportu chloridem draselným, který se nachytával na skleněné destičce a byl následně rozpuštěn v kyselině dusičné. [44]

2.1.3 Seaborgium ($Z = 106$)

Homology seaborgia jsou chrom, molybden a wolfram (pseudohomologem je pak uran). Chrom má stabilní oxidační stavy +II, +III a +VI (+IV a +V jsou známy, avšak jsou nestabilní a rychle disproportionují). U dvou těžších homologů je výrazně nižší rozšíření nižších oxidačních stavů (např. +III), a to ve prospěch oxidačního stavu +VI; i tak jsou ale popsány stabilní oxidační stavy molybdenu a wolframu +II, +IV a +V. [18] [48]

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Cr										
Mo										
W										
U										
Sg										

Obrázek 2.7: Tabulka oxidačních stavů seaborgia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

258Sg 2.9 ms SF ≤ 100.00% α ?	259Sg 0.29 s α = 100% SF ? ε ?	260Sg 4.95 ms SF = 50.00% α = 50.00%	261Sg 178 ms α = 100.00% SF < 1.00%	262Sg 6.9 ms SF ≈ 78.00% α ≤ 22.00%	263Sg 1.0 s α ≈ 70.00% SF < 30.00%	264Sg 37 ms SF = 100.00% α < 36.00%	265Sg 14.4 s SF ≤ 51.00% SF ≤ 50.00% α ≈ 50.00%
266Sg 21 s SF ≈ 50.00% α ≈ 18.00%	267Sg	268Sg SF ?	269Sg 3.1 m α ≈ 100.00%	270Sg α ?	271Sg 2.4 m α ≈ 50.00% SF ≈ 50.00%	272Sg α ?	273Sg SF ?

Obrázek 2.8: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy seaborgia

Na základě MCDF kalkulací je elektronová konfigurace seaborgia $[Rn] 5f^{14} 6d^4 7s^2$, z čehož vyplývá předpoklad o nejstabilnějším oxidačním stavu +VI. [44] Z oxidačního stavu homologů rovněž plyne, že se zvyšujícím se protonovým číslem dochází k posuvu stability směrem k vyšším oxidačním stavům. Seaborgium se však nechová stejně jako jeho pseudohomolog uran, neboť zatím nebyl teoreticky ani experimentálně prokázán vznik seaborgylu (po vzoru uranylu UO_2^{2+}). [44] [50]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů seaborgia ukazuje obrázek 2.8.

Oxidační stavy seaborgia

V rámci experimentů (hlavně typu one-atom-at-the-time) byly prokázány sloučeniny SgO_3 , $SgO_2(OH)_2$, $[SgO_3F]^-$, $[SgO_2F_3]^-$, $[SgO_2F_4]^{2-}$, SgO_2F_2 [44] a SgH_6 ; [47] v minimálním množství pak $SgOCl_4$, SgO_2Cl_2 ; všechny tyto sloučeniny obsahují seaborgium v oxidačním

stavu +VI. Předpokládanými sloučeninami jsou pak $\text{Sg}(\text{CO})_6$, nestabilní SgCl_6 a SgOCl_4 . Na základě podoby elektronového obalu je také předpokládán oxidační stav +IV, který však dosud nebyl experimentálně prokázán a o němž se předpokládá, že bude ještě méně stabilní než W^{+IV} . [44] Tento fakt podporuje trend stability vyšších oxidačních čísel na úkor nižších se zvyšujícím se protonovým číslem ve skupině. Obecně sloučeniny, které seaborgium tvoří, a další chemické vlastnosti jsou analogické sloučeninám homologů. [49] Teoreticky jsou také možné oxidační stavy +V a +III. [51]

Chemický výzkum seaborgia

První experimenty v plynné fázi se seaborgiem (respektive s jeho oxochloridy) proběhly v roce 1993 pomocí termochromatografie. [44] Seaborgium by se mělo ve vodné fázi hydrolyzovat podobně, nebo dokonce ve větší míře jako jeho lehčí homology. [44] Na rozdíl od homologů ale seaborgium nehydrolyzuje do neutrálního stavu, neboť hydrolyza v kyselém prostředí končí na sloučenině $[\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$, (někdy také charakterizováno jako $[\text{SgO}(\text{OH})_3]^+$), případně $[\text{Sg}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, což bylo experimentálně prokázáno. [49]

2.1.4 Bohrium ($Z = 107$)

Homology bohria jsou mangan, technecium a rhenium (pseudohomologem je pak neptunium). Všechny tyto tři homology se vyznačují širokou škálou oxidačních stavů, a to od -I až po +VII. Trendem je zvyšování stability vyšších oxidačních čísel na úkor nižších se zvyšujícím se protonovým číslem – zatímco mangan se nejstabilněji vyskytuje ve formě Mn^{+IV} , u dvou těžších homologů se jedná již o stav +VII. [42] [18]

Elektronová konfigurace bohria je na základě MCDF kalkulací $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^5 7s^2$. [44] Tento stav elektronového obalu předpokládá nejstabilnější oxidační stav +VII.

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Mn										
Tc										
Re										
Np										
Bh										

Obrázek 2.9: Tabulka oxidačních stavů bohria a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

	260Bh 35 ms	261Bh 11.8 ms	262Bh 22 ms	263Bh	264Bh 0.44 s	265Bh 0.9 s	266Bh 1.7 s	267Bh 17 s		
	$\alpha \approx 100.00\%$ $\epsilon < 18.00\%$ SF < 18.00%	$\alpha = 95.00\%$ SF < 10.00%	$\alpha < 100.00\%$ $\alpha < 100.00\%$	$\alpha ?$	$\alpha \leq 100.00\%$	α	$\alpha = 100.00\%$	$\alpha = 100.00\%$		
268Bh	269Bh	270Bh 6E+1 s	271Bh	272Bh 10 s	273Bh	274Bh 0.9 m	275Bh	276Bh	277Bh	278Bh
		α	$\alpha ?$	$\alpha = 100.00\%$	$\alpha ?$	$\alpha = 100.00\%$ SF	SF ?			

Obrázek 2.10: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy bohria

Rozsah aktuálně (2022) známých radionuklidů bohria ukazuje obrázek 2.10.

Oxidační stavy bohria

Jedinou dosud syntetizovanou sloučeninou je BhO_3Cl s bohriem v oxidačním stavu +VII, který by měl být také nejstabilnější (navzdory tomu například BhCl_7 by neměl existovat [52]). Dalšími předpokládanými stavy jsou +V a +VI. [48] Tyto stavy korespondují s trendem ve skupině, kdy se stabilita přenáší na vyšší oxidační stavy se zvyšujícím se protonovým číslem. Z hlediska chemických vlastností bude bohrium podobné jeho homologům. [53]

Chemický výzkum bohria

Jediná dosud syntetizovaná sloučenina, BhO_3Cl , byla podrobena chemickým experimentům v plynné fázi. Při experimentech bylo zjištěno, že je stabilnější než jeho homolog, ReO_3Cl , a zároveň bylo vyloučeno chování podobné techneci. Jiné chemické experimenty nebyly provedeny. [52]

2.1.5 Hassium ($Z = 108$)

Homology hassia jsou železo, ruthenium a osmium (pseudohomologem je pak plutonium). Nejlehčí homolog železo nabývá oxidačních stavů 0 až +VI (feráty s oxidačním stavem +VI jsou silná oxidační činidla), přičemž nejstabilnějšími je +II a +III. U ruthenia dochází k podstatnému zvětšení počtu stabilních oxidačních stavů směrem k vyšším (až +VIII); stejně to je u osmia. Trendem ve skupině je tedy větší stabilita vyšších oxidačních stavů na úkor stavů nižších. [42] [18]

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Fe										
Ru										
Os										
Pu										
Hs										

Obrázek 2.11: Tabulka oxidačních stavů hassia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

263Hs 0.74 ms $\alpha \leq 100.00\%$ SF < 8.40%	264Hs ≈ 0.8 ms SF ≈ 50.00% $\alpha \approx 50.00\%$	265Hs 1.9 ms $\alpha < 100.00\%$ SF ≤ 1.00%	266Hs 2.3 ms $\alpha = 100.00\%$ SF < 1.40%	267Hs 52 ms $\alpha \approx 80.00\%$ SF < 20.00%	268Hs 0.4 s α	269Hs 9.7 s $\alpha \approx 100.00\%$	270Hs 22 s $\alpha = 100.00\%$		
271Hs SF ?	272Hs SF ?	273Hs 0.76 s $\alpha \approx 100.00\%$	274Hs SF ?	275Hs 0.15 s $\alpha = 100.00\%$	276Hs α ?	277Hs 3 ms $\alpha \approx 100.00\%$	278Hs	279Hs	280Hs

Obrázek 2.12: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy hassia

Elektronová konfigurace hassia (dle MCDF kalkulace) má tvar $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^6 7s^2$. Z tohoto stavu tedy vyplývá pravděpodobný oxidační stav +VIII, případně +VI. [6] Obecně má pak hassium velmi podobné chemické vlastnosti jako jeho homology. [54] [55]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů hassia ukazuje obrázek 2.12.

Oxidační stavy hassia

Hassium je jedním ze šesti prvků, který se stabilně vyskytuje v nejvyšším běžném oxidačním stavu, tedy +VIII. [38] Oxid hassičelý HsO_4 , který je dnes již relativně běžně syntetizován, vzniká prakticky okamžitě oxidací čistého hassia a je výrazně stabilnější (z čistě chemického hlediska) než jiné -ičelé oxidy homologů. Stav +VIII tedy bude nejstabilnější; dalšími teoreticky předpovězenými stavy je +IV a +VI. [48]

Chemický výzkum hassia

První experimenty v rámci plynné fáze byly provedeny v roce 2001. Během experimentů v kapalně fázi pak byla provedena reakce oxidu hassičelého HsO_4 s hydroxidem draselným za vzniku $\text{Na}_2[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]$. [44] [56]

2.1.6 Meitnerium ($Z = 109$)

Homology meitneria jsou kobalt, rhodium a iridium (pseudohomologem je pak americium). Kobalt se vyskytuje v oxidačních stavech 0 až +IV, přičemž nejstabilnějším je +II a +III. [42] U těžších homologů pak stabilní oxidační stavy dosahují až stavu +VI, přičemž nejstabilnější jsou +III. [18] Trendem skupiny je tedy stabilita vyšších oxidačních stavů na úkor nižších se zvyšujícím se protonovým číslem.

Elektronová konfigurace meitneria je $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^7 7s^2$. [44] Předpokládaným nejstabilnějším oxidačním stavem je tedy (z povahy elektronového obalu) +II.

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů meitneria ukazuje obrázek 2.14.

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Co										
Rh										
Ir										
Am										
Mt										

Obrázek 2.13: Tabulka oxidačních stavů meitneria a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

265Mt	266Mt 1.7 ms	267Mt	268Mt 21 ms	269Mt	270Mt 5.0 ms	271Mt	272Mt		
$\alpha ?$	$\alpha \leq 100.00\%$	$\alpha ?$	$\alpha = 100.00\%$		$\alpha = 100.00\%$	$\alpha ?$	$\alpha ?$		
273Mt	274Mt 0.44 s	275Mt 9.7 ms	276Mt 0.72 s	277Mt 5 s	278Mt 8 s	279Mt	280Mt	281Mt	282Mt
$\alpha ?$	$\alpha = 100.00\%$ SF	$\alpha = 100.00\%$	$\alpha = 100.00\%$	SF $\approx 100.00\%$ $\alpha ?$	$\alpha = 100.00\%$ SF	$\alpha ?$			

Obrázek 2.14: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy meitneria

Oxidační stavy meitneria

Je předpokládána existence sloučeniny hydridu meitneritého MtH_3 a iontu MtC^- (v obou případech s kovem v oxidačním stavu +III). [44] Další předpokládané oxidační stavy jsou +II, [44] +IV a +VI. [48]

Chemický výzkum meitneria

Do roku 2022 nebyly provedeny žádné chemické experimenty a žádné chemické sloučeniny tedy nebyly syntetizovány. [5] [44] [56] [57]

2.1.7 Darmstadtium ($Z = 110$)

Homology darmstadtia jsou nikl, palladium a platina (pseudohomologem je pak curium). Nikl i palladium se povětšinou vyskytují ve svém nejstabilnějším oxidačním stavu +II, zatímco u platiny je již výrazně stabilní i stav +IV. [18] Trendem ve skupině je tedy větší stabilita vyšších oxidačních stavů s rostoucím protonovým číslem.

Elektronová konfigurace darmstadtia je $[Rn] 5f^{14} 6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^4 7s^2$, [58] čímž se vymyká od elektronové konfigurace nejtěžšího homologu, tedy platiny, jehož konfigurace je $[Rn] 4f^{14} 5d^9 6s^1$. Stejná anomálie je pak v případě iontů: Ds^+ má konfiguraci $[Rn] 5f^{14} 6d^7 7s^2$, zatímco Pt^+ $[Rn] 4f^{14} 5d^9 7s^0$. [44]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů darmstadtia ukazuje obrázek 2.16.

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Ni										
Pd										
Pt										
Cm										
Ds										

Obrázek 2.15: Tabulka oxidačních stavů darmstadtia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

	267Ds 2.8 μ s $\alpha = 100.00\%$	268Ds α	269Ds 179 μ s $\alpha = 100.00\%$	270Ds 0.10 ms $\alpha = 100.00\%$ SF < 0.20%	271Ds 1.63 ms $\alpha = 100.00\%$	272Ds SF	273Ds 0.17 ms $\alpha = 100.00\%$	274Ds SF ?	
275Ds α ?	276Ds SF ?	277Ds 4.1 ms $\alpha \approx 100.00\%$	278Ds SF ?	279Ds 0.18 s SF $\approx 90.00\%$ $\alpha \approx 10.00\%$	280Ds	281Ds 13 s α ?	282Ds	283Ds	284Ds

Obrázek 2.16: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy darmstadtia

Oxidační stavy darmstadtia

Předpokládanými oxidačními stavy jsou +II, +III, +IV a +VI. [48] Na základě toho je předpoklad možnosti syntézy sloučenin DsH_2 , DsH_3 , DsF_6 , DsC , $Ds(CO)$ [44], $Ds(CN)_2$ (molekulové orbitály viz obrázek 2.20) a $DsCl_4$. [58] Existují však předpoklady, že i darmstadtium bude patřit do skupiny tzv. *noble metals*, tedy že nejstabilnější oxidační stav

bude Db^0 . Na základě PBE/dyall-cvtz výpočtů sloučenin kyanidů darmstadtia pak bylo zjištěno, že oxidační stav +I sice bude schopný existence, ale bude výrazně méně stabilní než 0 ($[\text{Ds}(\text{CN})]^-$, příp. $[\text{Ds}(\text{CN})_2]^{2-}$) a +II ($[\text{Ds}(\text{CN})]^{2+}$). [58]

Chemický výzkum darmstadtia

Do roku 2022 nebyly provedeny žádné chemické experimenty a žádné chemické sloučeniny tedy nebyly syntetizovány. [5] [44] [56] [57]

2.1.8 Roentgenium ($Z = 111$)

Homology roentgenia jsou měď, stříbro a zlato, které vystupují pouze v oxidačních stavech +I, +II a +III. [42] Pseudohomologem je pak berkelium existující v oxidačních stavech +III a +IV. [18]

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Cu										
Ag										
Au										
Bk										
Rg										

Obrázek 2.17: Tabulka oxidačních stavů roentgenia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

272Rg 3.8 ms $\alpha = 100.00\%$	273Rg $\alpha ?$	274Rg 6.4 ms $\alpha = 100.00\%$	275Rg $\alpha ?$	276Rg $\alpha ?$	277Rg SF ?	278Rg 4.2 ms $\alpha = 100.00\%$ SF	279Rg 0.17 s $\alpha = 100.00\%$
280Rg 3.6 s $\alpha = 100.00\%$	281Rg 17 s SF $\approx 100.00\%$ $\alpha = 13.00\%$	282Rg 0.5 s $\alpha = 100.00\%$ SF	283Rg SF ?	284Rg	285Rg	286Rg	

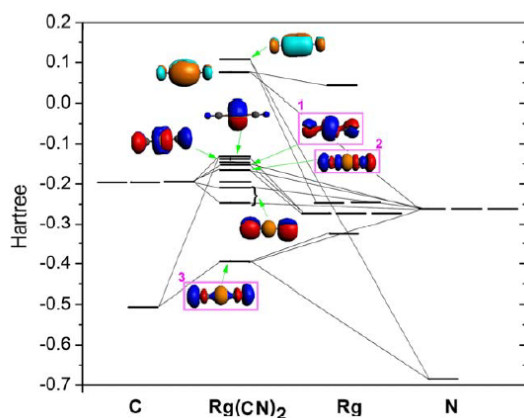
Obrázek 2.18: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy roentgenia

Elektronová konfigurace roentgenia je $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^5 7s^2$, což ukazuje na neexistenci elektronové anomálie oproti jeho nejtěžšímu homologu – zlatu ($[\text{Xe}] 5d^{10} 6s^1$). Stejná situace pak nastává u iontů: Rg^+ s konfigurací $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^8 7s^2$ a Au^+ s konfigurací $[\text{Xe}] 5d^{10} 6s^0$. [58]

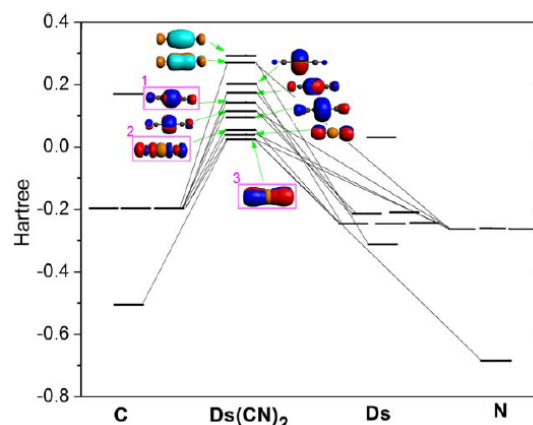
Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů roentgenia ukazuje obrázek 2.18.

Oxidační stavy roentgenia

Předpokládanými oxidačními stavy jsou -I, 0, +I, [47] +III (nejstabilnější) [48] a +V (díky relativistické destabilizaci $6d_{5/2}$ a relativistické stabilizaci $7s$ pravděpodobně také významně stabilní). [57] Je předpokládán vznik dvouatomových molekul Rg_2 (čímž by se roentgenium zařadilo mezi tzv. noble metals) a také existence oxidu roentgenatého RgO a RgAu . Ze sloučenin, kde má roentgenium oxidační číslo +I, je předpoklad existence RgH



Obrázek 2.19: Predikované molekulové orbitály $[\text{Rg}(\text{CN})_2]^-$ vypočtené pomocí ZORA/PBE/QZ4P kalkulací, převzato z [58]



Obrázek 2.20: Predikované molekulové orbitály $\text{Ds}(\text{CN})_2$ vypočtené pomocí ZORA/PBE/QZ4P kalkulací, převzato z [58]

(s velmi silnou vazbou), RgCN , $[\text{Rg}(\text{CN})_2]^-$ (molekulové orbitály viz obrázek 2.19), RgF , RgCl a RgBr . [58]

Chemický výzkum roentgenia

Do roku 2022 nebyly provedeny žádné chemické experimenty, a žádné chemické sloučeniny tedy nebyly syntetizovány. [5] [44] [56] [57]

2.1.9 Copernicium ($Z = 112$)

Homology copernicia jsou zinek, kadmium a rtuť (pseudohomologem je pak kalifornium). Zinek a kadmium jsou nejstabilnější v oxidačním stavu +II (vyskytují se také sloučeniny s +I), rtuť pak ve stavech +I a +II. Z toho tak lze usuzovat na trend stabilnějšího nižšího oxidačního čísla s rostoucím protonovým číslem ve skupině. [18] [46]

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
Zn										
Cd										
Hg										
Cf										
Cn										

Obrázek 2.21: Tabulka oxidačních stavů copernicia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

276Cn	277Cn	278Cn	279Cn	280Cn	281Cn 0.13 s	282Cn 0.50 ms	283Cn 4.0 s	284Cn 101 ms	285Cn 30 s	286Cn	287Cn	288Cn
		α?	SF?	α?	α ≈ 100.00%	SF = 100.00%	α ≈ 90.00% SF = 50.00% α = 50.00%	SF = 100.00%	α = 100.00%			

Obrázek 2.22: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy copernicia

Elektronová konfigurace copernicia je $[\text{Rn}] 5f_{14} 6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s^2$. [58] Vzhledem k relativistické $7s$ stabilizaci spolu s nepřímou $6d_{5/2}$ destabilizací se předpokládá výskyt oxidačních

stavů +II a +IV. [48] [57] [47] Objevují se však i takové názory, že copernicium je nejstabilnější v oxidačním stavu 0, tedy ve své elementární formě, což by podporovalo trend snižování stabilního oxidačního čísla ve skupině. [46] Tato myšlenka pochází ze skutečnosti, že část elektronového obalu bude mít tvar $6d^{10} 7s^2$ a bude mít tedy zaplněny všechny orbitály, které mohou do oxidačního stavu zasahovat a ovlivňovat. Z toho důvodu jsou také předpokládány takové chemické vlastnosti, které spíše přísluší vzácným plynům (tzv. noble metal), s nimiž by také mohl sdílet plynné skupenství za běžných podmínek. [38]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů copernicia ukazuje obrázek 2.22.

Oxidační stavy copernicia

Předpokládá se, že chemické vlastnosti včetně oxidačních stavů budou hodně podobné rtuti; tedy +I a +II (například $[\text{Cn}(\text{CN})]^+$). [8] Zároveň je ale teoreticky předpovězena existence pravděpodobně nestabilní sloučeniny CnF_4 a CnH (s disociační energií 0,42 eV [58]), tedy oxidačních stavů +IV, respektive +I. [44] [58]

Chemický výzkum copernicia

Jsou prováděny experimenty jak v plynné, tak kapalně fázi. V roce 2013 proběhly experimenty s adsorbí copernicia na pozlacené povrchy alfa detektorů za různých teplot (-196°C až 25°C), kdy byla sice dokázána velká těkavost Cn, ale na druhou stranu mechanismus adsorbce odpovídal lehčím homologům; z čehož lze usuzovat na podobné vlastnosti jako u ostatních členů 12. skupiny. Objevilo se také označení "plynný kov". [56] V roce 2016 pak byla realizována adsorpce i na selenové povrchy detektorů. [59]

Jedná se o první prvek, kde relativistické efekty znatelně ovlivňují chemické chování prvku. [56]

2.1.10 Flerovium ($Z = 114$)

Homology flerovia jsou uhlík, křemík, germanium, cín a olovo (pseudohomologem je pak fermium). U uhlíku jsou všeobecně známá oxidační čísla 0, +II a +IV, s křemíkem se lze běžně setkat v 0 a +IV. I těžší homology jsou nejstabilnější v oxidačním stavu +IV, a to s výjimkou olova, kde stabilita čísla +II převyšuje stabilitu +IV. Je tedy znatelný trend stabilnějších nižších oxidačních čísel s roustoucím protonovým číslem ve skupině. [42] [46]

Elektronová konfigurace flerovia je $[\text{Rn}] 7s^2 7p_{1/2}^2$, přičemž je předpokládán kovový charakter a malá reaktivita vzhledem k jeho homologům. [38]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů flerovia ukazuje obrázek 2.23.

284Fl 2.5 ms	285Fl 0.15 s	286Fl 0.16 s	287Fl 0.51 s	288Fl 0.52 s	289Fl 0.97 s	290Fl	291Fl
SF \approx 100.00%	$\alpha \approx$ 100.00%	SF \approx 60.00% $\alpha \approx$ 40.00%	$\alpha =$ 100.00%	$\alpha =$ 100.00%	$\alpha =$ 100.00%		

Obrázek 2.23: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy flerovia

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
C										
Si										
Ge										
Sn										
Pb										
Fm										
Fl										

Obrázek 2.24: Tabulka oxidačních stavů flerovia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

Oxidační stavy flerovia

Kvůli silné relativistické $7s$ stabilizaci se snižuje sp -interakce působící na chemické vazby a velmi pravděpodobně tedy nebudou stabilní vyšší oxidační stavy tohoto prvku; nejstabilnější by měl být $+II$. [57] Předpokládaný oxidační stav je $+III$ a dle MCDF kalkulací $+IV$ (odpovídá číslu skupiny). [48] Je však předpoklad, že oxidační stav $+IV$ nebude tím nejstabilnějším, což koresponduje s trendem celé skupiny (viz výše). Naopak elementární stav Fl^0 by měl být dokonce stabilnější než elementární stav olova. [44] Mezi predikované, avšak dosud nesyntetizované sloučeniny patří FlH , FlX , FlO_2 , FlO , FlX_2 a FlH_2 . [44]

Chemický výzkum flerovia

Stejně jako v případě copernicia byly i v případě flerovia provedeny experimenty adsorbce na pozlaceném povrchu alpha detektorů za různých teplot, čímž byla zjištěna poměrně velká těkavost (dokonce větší než v případě Cn), ale také mechanismus stále odpovídající adsorbci kovu. [60] Také je označován jako tzv. plynný kov. [56]

2.1.11 Moscovium ($Z = 115$)

Homology moscovia jsou dusík, fosfor, arsen, antimon a bismut (pseudohomologem je pak mendelevium). [18] Variabilita oxidačních čísel dusíku je velká; většinou se však lze setkat s 0 , $+II$ a $+IV$, u fosforu hlavně 0 , $+III$ a $+V$. Stejně tak u těžších dvou homologů – arsenu a antimonu – se setkáváme se stejnými oxidačními čísly. U bismutu pak převládá stav $+III$. Stejně jako u několika předchozích skupin tedy roste stabilita nižších oxidačních stavů. [42]

Elektronová konfigurace je $[Rn] 7s^2 7p^3 5f^{14} 6d^{10}$. Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů moscovia ukazuje obrázek 2.25.

287Mc 32 ms	288Mc 87 ms	289Mc 0.22 s	290Mc 16 ms	291Mc	292Mc
$\alpha = 100.00\%$	$\alpha = 100.00\%$	$\alpha = 100.00\%$ SF	$\alpha = 100.00\%$ SF	$\alpha ?$	

Obrázek 2.25: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy moscovia

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
N										
P										
As										
Sb										
Bi										
Md										
Mc										

Obrázek 2.26: Tabulka oxidačních stavů moscovia a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

Oxidační stavy moscovia

Kvůli silné relativistické 7s stabilizaci se snižuje sp-interakce působící na chemické vazby, a pravděpodobně tedy nebudou stabilní vyšší oxidační stavy tohoto prvku. [57] Nejstabilnějším by měl být stav +I (předpoklad vzniku McF a McCl [61]), dalším stabilním pak +III; naopak stav +V (na rozdíl od homologů) by stabilní být neměl. [44]

Chemický výzkum moscovia

Do roku 2020 se nepodařilo syntetizovat žádnou sloučeninu moscovia, a to kvůli krátkému poločasů všech dosud získaných nuklidů (nejstabilnější ^{289}Mc má $T_{1/2} = 0,22$ s). [3] Žádné chemické experimenty tedy zatím nebyly provedeny. [61]

2.1.12 Livermorium ($Z = 116$)

Homology livermoriuma jsou prvky skupiny chalcogenů, tedy kyslík, síra, selen, tellur a polonium (pseudohomologem je pak nobelium). Běžné oxidační stavy kyslíku jsou všeobecně známé – tedy -II, -I a 0; u síry je již rozmezí oxidačních čísel větší, a lze se tak setkat po nejvíce se stavy -II, +IV a +VI. Selen a tellur je +II, +IV a +VI. U polonia je vzhledem k jeho radioaktivnímu charakteru obtížné specifikovat stabilní oxidační stavy, ale nejběžnější sloučeniny obsahují polonium v oxidačních stavech +II a +IV. [18] Elektronová konfigurace livermoriuma je (dle MCDF) $[\text{Rn}] 6d^{10} 7s^2 7p^4$. [62]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů livermoriuma ukazuje obrázek 2.28.

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
O										
S										
Se										
Te										
Po										
No										
Lv										

Obrázek 2.27: Tabulka oxidačních stavů livermoriuma a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

289Lv	290Lv 15 ms $\alpha = 100.00\%$	291Lv 6.3 ms $\alpha = 100.00\%$	292Lv 18 ms $\alpha = 100.00\%$	293Lv 53 ms $\alpha = 100.00\%$
-------	---------------------------------------	--	---------------------------------------	---------------------------------------

Obrázek 2.28: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy livermorria

Oxidační stavy livermorria

Predikce nejstabilnějšího oxidačního stavu směřují k +II; dalším stabilním by měl být stav +IV, [44] což vychází z povahy elektronového obalu. [48] Objevují se také předpoklady stability +VI. [62]

Chemický výzkum livermorria

Do roku 2020 se nepodařilo syntetizovat žádnou sloučeninu livermorria, a to kvůli krátkému poločasu všech dosud získaných nuklidů (nejstabilnější ^{293}Lv má $T_{1/2} = 53$ ms). [3] Žádné chemické experimenty tedy nebyly provedeny. [62]

2.1.13 Tennessin ($Z = 117$)

Homology tennessinu jsou součástí skupiny halogenů, tedy fluor, chlor, brom, jod a astat (pseudohomologem je pak lawrencium). Nejčastější oxidační stav těchto prvků je -I, případně 0 (ve dvouatomových molekulách X_2). Další stabilní oxidační čísla (v drtivé většině ve sloučeninách s kyslíkem) jsou +I, +III, +V a +VII. [42]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů ukazuje obrázek 2.30.

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
F										
Cl										
Br										
I										
At										
Lr										
Ts										

Obrázek 2.29: Tabulka oxidačních stavů tennessinu a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

291Ts	292Ts	293Ts 14 ms $\alpha = 100.00\%$ SF	294Ts 0.08 s $\alpha = 100.00\%$
SF ?	SF ?		

Obrázek 2.30: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy tennessinu

Oxidační stavy tennessinu

Tennessine by měl dosahovat stejných oxidačních stavů jako ostatní halogeny, ale je předpoklad, že stabilnější budou nižší oxidační čísla, tedy +I, +III a -I (který bude ale poměrně vzácný). [48] Dalšími existujícími, avšak již ne příliš stabilními stavy bude pravděpodobně +V a +VII; naopak +II a +IV budou vysoce nestabilní. [44] Sloučenina s vodíkem ale nebude halogenvodík HX, jak je tvoří jeho homology, ale hydrid tennessinu TsH, a to kvůli vysoké elektropozitivitě prvku. Taktéž je zpochybňována stabilita dvouatomové molekuly Ts₂, ve které se předpokládá silný antivazebný charakter vznikajících π vazeb, což odpovídá trendu ve skupině (dvouatomová molekula astatu vykazuje také sníženou stabilitu). [63]

Předpokládá se také vznik interhalogenů, konkrétně TsCl, TsF a TsF₃. [44]

Chemický výzkum tennessinu

Do roku 2019 se nepodařilo syntetizovat žádnou sloučeninu tennessinu, a to kvůli krátkému poločasu všech dosud získaných nuklidů [63] (nejstabilnější ²⁹⁴Ts má $T_{1/2} = 0,08$ s). [3]

2.1.14 Oganesson (Z = 118)

Homology oganessonu jsou součástí skupiny vzácných plynů, tedy helium, neon, argon, krypton, xenon a radon. Ve skupině směrem dolů, tedy se zvyšujícím se protonovým číslem, dochází ke zvyšování počtu stabilních oxidačních stavů; xenon se tak vyskytuje v nejvíce oxidačních stavech, tedy +I, +II, +IV, +VI a +VIII. [42] [18]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů oganessonu ukazuje obrázek 2.32.

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
He										
Ne										
Ar										
Kr										
Xe										
Rn										
Og										

Obrázek 2.31: Tabulka oxidačních stavů oganessonu a jeho homologů; vytvořeno dle [18]

293Og	294Og	295Og
-------	-------	-------

Obrázek 2.32: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy oganessonu

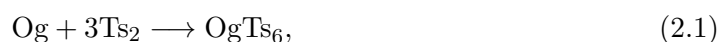
Oxidační stavy oganessonu

V prvních pracích na téma chemického chování oganessonu byl předpokládán výskyt oxidačních stavů +II, +IV, +VI a +VIII (po vzoru kryptonu s radonem), [44] [64] avšak kvůli

velkému rozdílu mezi energetickými hladinami $7p_{\frac{1}{2}}$ and $7p_{\frac{3}{2}}$ je předpokládán nejvyšší stabilní oxidační stav +IV (například ve formě OgF_4). [57] Výskyt elementárního oganessonů (tedy v oxidačním stavu 0) je předpokládán s ohledem na jeho zařazení do skupiny vzácných plynů a pravděpodobně se bude jednat o nejstabilnější oxidační stav. [48] Mimo to se může vyskytnout i hydrid OgH . [65] [44] Rozsah předpokládaných oxidačních stavů oganessonů tedy koresponduje s trendem zvyšujícího se počtu různých oxidačních stavů ve skupině.

Chemický výzkum oganessonů

Vzhledem k nízkému poločasů i počtu získaných nuklidů oganessonů zatím nedošlo ve větší míře k chemickým experimentům a všechna výše zmíněná oxidační čísla se tak pohybují v rovině předpokladů; jedním z nich je například reakce: [66]



kde díky přítomnosti 820 elektronů budou relativistické efekty hrát podstatnou roli.

2.1.15 Zbývající transaktinoidy

Ununennium ($Z = 119$)

Homology ununennia (značka Uue) jsou součástí skupiny alkalických kovů, tedy lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a francium (od toho také alternativní název eka-francium). Všechny tyto prvky se vyskytují téměř výhradně v oxidačním stupni +I. [42] Ve stejném oxidačním stupni by se mělo stabilně vyskytovat i ununennium. [48] Vzhledem ke skutečnosti, že zatím nedošlo k úspěšné syntéze tohoto prvku, [67] jedná se pouze o teoretickou predikci založenou na výpočtech.

Unbinilium ($Z = 120$)

Homology unbinilia (značka Ubn) jsou beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum a radium (od toho také alternativní název eka-radium). Prvky se běžně vyskytují v oxidačním čísle +II [42], a jsou tedy předpoklady, že i unbinilium se bude stabilně vyskytovat v oxidačním čísle +II. [48] Vzhledem ke skutečnosti, že zatím nedošlo k úspěšné syntéze tohoto prvku, [68] jedná se pouze o teoretickou predikci založenou na výpočtech.

Unbiunium ($Z = 121$)

Nejtěžším ze skupiny transaktinoidů je unbiunium (značka Ubu, protonové číslo 121, předpokládaná elektronová konfigurace $[\text{Og}] 8s^2 8p_{\frac{1}{2}}$), jehož homology jsou scandium, yttrium, lanthan a actinium (od toho také alternativní název eka-actinium). [69] Nejstabilnější oxidační stav těchto prvků je +III, přičemž u aktinia je znám i stav +IV. [42] U unbiunia jsou předpokládány stabilní oxidační stavy +I a +III. [69]

2.2 Vybrané prvky 13. skupiny

Jako perspektivní supertěžký prvek, jehož oxidační stavy by bylo možné řídit elektrochemickými procesy, bylo vybráno nihonium. Homology nihonia jsou bor, hliník, galium, indium a thallium (pseudohomologem je pak einsteinium). Vzhledem k elektronové konfiguraci obsahující tři valenční elektrony je u lehčích členů jasná stabilita oxidačního stavu +III. U thallia je pak častější stav +I. Ve skupině je tak pozorován trend stabilnějších nižších oxidačních čísel a větší stabilita elementárního stavu. [42] [46]

	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
B										
Al										
Ga										
In										
Tl										
Es										
Nh										

Obrázek 2.33: Tabulka oxidačních stavů nihonia a jeho homologů 13. skupiny, vytvořeno dle [18]

2.2.1 Indium ($Z = 49$)

Indium je nepřechodný bílý měkký kov s protonovým číslem 49 a elektronovou konfigurací $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$. V přírodě se vyskytuje jako příměs (maximálně 0,1 %) zinečnatého minerálu sfaleritu (ZnS) a jeho velmi významné použití je v současné době v elektrotechnice (například tenké vrstvy ITO, *indium-tin oxide*, spotřebovaly v roce 2008 více než 75 % celosvětové spotřeby). [18]

Indium se vyskytuje v oxidačních číslech +I, +II a +III, přičemž sloučeniny obsahující indium v oxidačním čísle +I jsou sice prokázány (např. InCl), ale nejsou považovány za stabilní. [42] Nejstabilnějším je stav +III. [18]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů india ukazuje obrázek 2.34.

2.2.2 Thallium ($Z = 81$)

Thallium je nepřechodný bílý měkký kov s protonovým číslem 81 a elektronovou konfigurací $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$. V praxi je získáváno jako vedlejší produkt při tavení měděných, zinečnatých a olovnatých rud. [18] Významnou vlastností je jeho vysoká toxicita, které bylo dříve využíváno v jedu na krysy (ve formě síranu thallného) či jako zbraně travičů. Nebezpečnost tkví v záměně thallného iontu za iont alkalického kovu (například draslíku nebo sodíku), což vede k zablokování transportních dějů v buňkách. [70]

Jeho další využití je ve výrobě elektrotechnických součástek, v dopování krystalů pro detektory ionizujícího záření a radionuklid ^{201}Tl je používán jako zobrazovací látka při kardiovaskulárních vyšetřeních. [18]

Oxidační stav thallia +I je mimořádně stabilní, a to z důvodu vysoké ionizační energie 6s elektronů (související s relativistickou kontrakcí s-elektronových orbitalů někdy označovanou jako termodynamický efekt inertního páru 6s). [18] Sloučeniny v oxidačním stavu +III jsou známé, ale jsou považovány za méně stabilní než +I. [70]

96In	97In ϵ ?	98In 32 ms ϵ	99In 3.0 s ϵ	100In 5.8 s $\epsilon = 100.00\%$ $\epsilon_p = 1.70\%$	101In 15.1 s ϵ ϵ_p	102In 23.3 s $\epsilon = 100.00\%$ $\epsilon_p = 9.3E-3\%$	103In 65 s $\epsilon = 100.00\%$
104In 1.80 m $\epsilon = 100.00\%$	105In 5.07 m $\epsilon = 100.00\%$	106In 6.2 m $\epsilon = 100.00\%$	107In 32.4 m $\epsilon = 100.00\%$	108In 58.0 m $\epsilon = 100.00\%$	109In 4.167 h $\epsilon = 100.00\%$	110In 4.9 h $\epsilon = 100.00\%$	111In 2.8047 d $\epsilon = 100.00\%$
112In 14.88 m $\epsilon = 57.40\%$ $\beta^- = 42.60\%$	113In STABLE 4.29%	114In 71.9 s $\beta^- = 99.50\%$ $\epsilon = 0.50\%$	115In 4.41E+14 y 95.71% $\beta^- = 100.00\%$	116In 14.10 s $\beta^- = 99.98\%$ $\epsilon = 0.02\%$	117In 43.2 m $\beta^- = 100.00\%$	118In 5.0 s $\beta^- = 100.00\%$	119In 2.4 m $\beta^- = 100.00\%$
120In 3.08 s $\beta^- = 100.00\%$	121In 23.1 s $\beta^- = 100.00\%$	122In 1.5 s $\beta^- = 100.00\%$	123In 6.17 s $\beta^- = 100.00\%$	124In 3.12 s $\beta^- = 100.00\%$	125In 2.36 s $\beta^- = 100.00\%$	126In 1.53 s $\beta^- = 100.00\%$	127In 1.09 s $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n \leq 0.03\%$
128In 0.84 s $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n < 0.46\%$	129In 611 ms $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n = 0.23\%$	130In 0.29 s $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n = 0.93\%$	131In 0.28 s $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n \leq 2.00\%$	132In 0.207 s $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n = 6.30\%$	133In 165 ms $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n = 85.00\%$	134In 140 ms $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n = 65.00\%$	135In 92 ms $\beta^- = 100.00\%$ β^-_n
			136In 85 ms $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n ?$ $\beta^-_{2n} ?$	137In 65 ms $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^-_n ?$ $\beta^-_{2n} ?$			

Obrázek 2.34: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy india

Thallium je snadno rozpustné v kyselinách za vzniku thallných solí, ve vodě pak thallité ionty vytvářejí rozsáhlé komplexní struktury. Thallité halogenidy (chlorid a bromid) jsou prokázány, ale spontánně se rozkládají na halogenidy thallné. Pomocí cyklické voltametrie byly zkoumány i pouze přechodně existující částice Tl^{+II} a Tl_2^{+IV} . [18]

Rozsah aktuálně (2022) známých radioizotopů ukazuje thallia obrázek 2.35.

2.2.3 Nihonium ($Z = 113$)

Elektronová konfigurace nihonia je $[Rn] 5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^1$, což nabízí stabilní oxidační čísla +I a +III (trend pak hovoří pro větší stabilitu nižšího z nich). [63]

Rozsah aktuálně (2022) známých radionuklidů nihonia ukazuje obrázek 2.36.

Oxidační stavy nihonia

Kvůli silné relativistické $7s$ stabilizaci se snižuje sp -interakce působící na chemické vazby a velmi pravděpodobně nebudou stabilní vyšší oxidační stavy tohoto prvku. [57] [63] Nejvyšší oxidační číslo odpovídá skupině, přičemž jsou stabilnější spíše nižší oxidační čísla, tedy +I (předpoklad existence sloučenin $NhOH$, NhH , NhF). [48] Dále se předpokládá existence stavu +III (předpoklad u NhF_3 , $NhCl_3$, NhH_3 , $NhBr_3$, NhI_3) a +V (například u NhF_5). [44] Do roku 2020 byl experimentálně vytvořen pouze hydroxid nihonný. [57]

176Tl 5.2 ms $p = 100.00\%$	177Tl 18 ms $\alpha = 73.00\%$ $p = 27.00\%$	178Tl 254 ms $\alpha \approx 53.00\%$ $\epsilon \approx 47.00\%$	179Tl 0.23 s $\alpha < 100.00\%$ ϵ p	180Tl 1.09 s $\epsilon = 94.00\%$ $\alpha = 6.00\%$ $\epsilon F = 0.0032\%$	181Tl 3.2 s $\alpha \leq 10.00\%$ ϵ	182Tl 3.1 s $\epsilon = 97.50\%$ $\alpha < 5.00\%$	183Tl 6.9 s $\epsilon \approx 0.00\%$ α
184Tl 10.1 s $\epsilon = 97.90\%$ $\alpha = 2.10\%$	185Tl 19.5 s ϵ	186Tl 27.5 s $\epsilon = 100.00\%$ $\alpha \approx 6.0E-3\%$	187Tl ≈ 51 s $\epsilon = 100.00\%$ $\alpha \approx 0.03\%$	188Tl 71 s $\epsilon = 100.00\%$	189Tl 2.3 m $\epsilon = 100.00\%$	190Tl 2.6 m $\epsilon = 100.00\%$	191Tl 5.22 m $\epsilon = 100.00\%$
192Tl 9.6 m $\epsilon = 100.00\%$	193Tl 21.6 m $\epsilon = 100.00\%$	194Tl 33.0 m $\epsilon = 100.00\%$ $\alpha < 1.0E-7\%$	195Tl 1.16 h $\epsilon = 100.00\%$	196Tl 1.84 h $\epsilon = 100.00\%$	197Tl 2.84 h $\epsilon = 100.00\%$	198Tl 5.3 h $\epsilon = 100.00\%$	199Tl 7.42 h $\epsilon = 100.00\%$
200Tl 26.1 h $\epsilon = 100.00\%$	201Tl 3.0421 d $\epsilon = 100.00\%$	202Tl 12.31 d $\epsilon = 100.00\%$	203Tl STABLE 29.524%	204Tl 3.783 y $\beta^- = 97.08\%$ $\epsilon = 2.92\%$	205Tl STABLE 70.48%	206Tl 4.202 m $\beta^- = 100.00\%$	207Tl 4.77 m $\beta^- = 100.00\%$
208Tl 3.053 m $\beta^- = 100.00\%$	209Tl 2.162 m $\beta^- = 100.00\%$	210Tl 1.30 m $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^- n = 7.0E-3\%$	211Tl 88 s $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^- n ?$	212Tl > 300 ns $\beta^- = 100.00\%$	213Tl 101 s $\beta^- = 100.00\%$	214Tl > 300 ns $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^- n$	215Tl > 300 ns $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^- n ?$
216Tl > 300 ns $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^- n$		217Tl > 300 ns $\beta^- = 100.00\%$ $\beta^- n$		218Tl			

Obrázek 2.35: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy thallia

278Nh 1.4 ms $\alpha = 100.00\%$	279Nh	280Nh	281Nh	282Nh 0.07 s $\alpha = 100.00\%$			
283Nh 100 ms $\alpha = 100.00\%$	284Nh 0.48 s $\alpha = 100.00\%$	285Nh 5.5 s $\alpha = 100.00\%$ SF	286Nh 20 s $\alpha = 100.00\%$ SF	287Nh $\alpha ?$	288Nh	289Nh	290Nh

Obrázek 2.36: Výřez z nuklidové tabulky ([3]) obsahující radioizotopy nihonia

Chemický výzkum nihonia

Do roku 2013 nebyly s nihoniem provedeny žádné chemické experimenty. [56] První experimenty nihonia byly provedeny v plynné termochromatografii, kdy byla zjištěna nestabilita NhOH, pouze velmi slabé interakce s inertními povrchy a naopak relativně velká reaktivita s povrchy zlatými. [71]

Kapitola 3

Metodika

3.1 Použité vybavení

3.1.1 Gamry Reference 600

Jako základ aparatury, zdroj elektrického proudu a zároveň analyzátor byl využit potenciostat Gamry Reference 600 (výrobní číslo #09061, vyroben v roce 2009, Gamry Instruments Inc.), který byl řízen stolním počítačem pomocí softwaru Gamry Framework (verze 7.9.0). Kalibrace byla zajištěna použitím Universal Dummy Cell 4 (Gamry Instruments Inc.) Výpis nejdůležitějších technických informací je v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Vybrané technické informace potenciostatu Reference 600 [72]

rozsah výstupních proudů	60 pA - 600 mA
proudové rozlišení	20 aA ($2 \cdot 10^{-17}$ A)
rozsah potenciálů	± 11 V
potenciálové rozlišení	12,5 μ V
časové rozlišení	3,3 μ s
šum	<10 μ V rms (garantováno výrobcem) <2 μ V rms (při dobrém nastavení)

3.1.2 RDE 710

Řídícím zdrojem rotační elektrody byl přístroj RDE 710 (Gamry Instruments Inc.), který byl napojen na potenciostat, a nebylo tak nutné nastavovat otáčky manuálně na řídicím panelu přístroje. V případě nepoužití rotační elektrody sloužil přístroj v aparatuře jako uzemnění. Přesnost uváděná výrobcem ([73]) je ± 2 rpm při nastavených otáčkách 100 - 200 rpm, při otáčkách 200 - 10 000 rpm je to pak ± 1 %.

3.1.3 Elektrody

Jako **referenční elektroda** byla použita argentochloridová Ag/AgCl/3M KCl elektroda (6.0733.100, Metrohm). Pro experimenty s thalliem pak bylo použito propojení skrz solný můstek naplněný 3M roztokem KCl, aby bylo zabráněno kontaminaci frity elektrody.

Platinová elektroda byla používána jako **pracovní** i jako **pomocná** elektroda, přičemž byly použity celkem tři různé kusy:

1. Pt - pro rotační elektrodu (#932-00024, Gamry Instruments Inc.), destička o průměru 3 mm v polyetherketonovém (PEEK) těle
2. Pt - platinový drátek (#935-00056, Gamry Instruments Inc.) o průměru 0,4 mm, obsah platinové elektrody v roztoku $0,33 \text{ cm}^2$
3. Pt - platinový plíšek (3.109.0790, Metrohm) o rozměrech 0,8 x 0,8 cm, obsah platinové elektrody $1,28 \text{ cm}^2$

V případě experimentů s indiem byla použita jako pracovní i glassy carbon elektroda (Gamry Instruments Inc., #932-00022, destička o průměru 3 mm v polyetherketonovém (PEEK) těle).

3.1.4 Elektrochemická cela

Pro první fázi experimentů, které jsou blíže rozvedeny v kapitole 3.4, byla používána velká elektrochemická cela (Metrohm, identifikační označení CORR.CELL.S) o pracovním objemu zhruba 500 mL (mrtvý objem pro výpust je pak cca 26 mL). Cela má možnost termostatování směsi, což však nebylo využito, a je zobrazena jako součást aparatury na obrázku 3.4.

Kvůli několika technickým problémům souvisejícím se stavem výše popsané cely (a zároveň potřebnému velkému objemu analyzované směsi, neboť cela byla určena primárně pro korozní experimenty) došlo k výměně za DBC celu (Dr. Bob's Glass Cell Jacketed, #930-00037, resp. #990-00200 pro celý set, Gamry Instruments Inc.), ve které byly provedeny dále popsané experimenty. Pracovní objem této cely z borosilikátového skla se pohybuje od 2 do 50 mL. [74]

3.2 Aparatura pro první fázi experimentů

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.1.4, pro provedení první fáze experimentů (tzv. zkušební, viz kapitola 3.4) byla použita větší skleněná cela o pracovním objemu zhruba 500 mL.

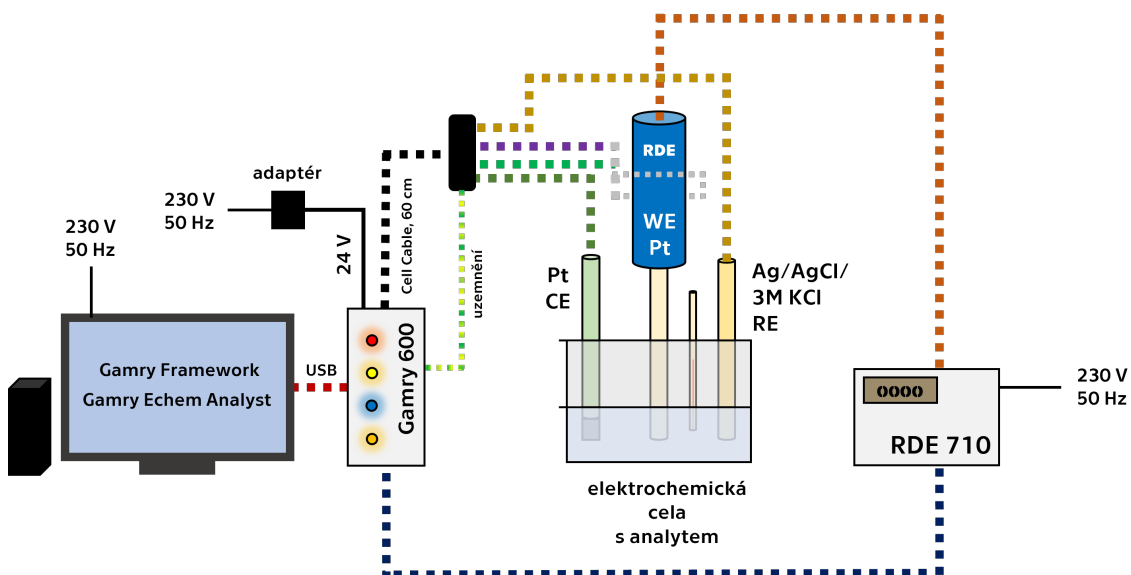


Obrázek 3.1: Dr. Bob's Glass Cell Jacketed

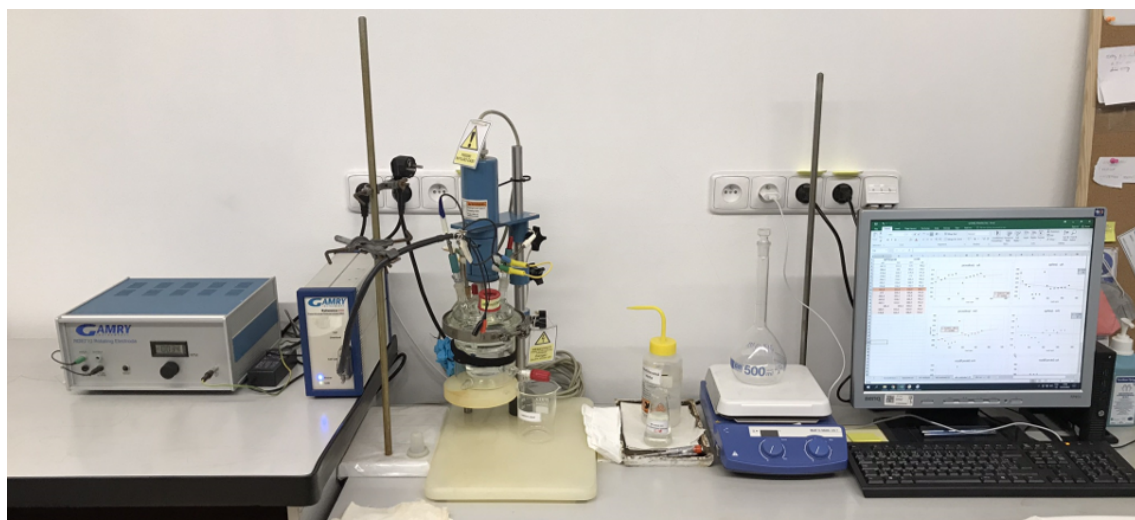


Obrázek 3.2: Dr. Bob's Glass Cell Jacketed

Jako pomocná elektroda sloužila elektroda platinová (platinový plíšek), jako referenční Ag/AgCl/3M KCl. Platinová pracovní elektroda byla zapojena do rotačního mechanismu řízeného RDE 710. V cele byl taktéž přítomen lihový teploměr, který však nebyl v praxi využit. Schéma aparatury je uvedeno na obrázku 3.3 a fotografie z reálného provozu pak na obrázku 3.4.



Obrázek 3.3: Schéma elektrochemické aparatury pro provádění zkušebních experimentů



Obrázek 3.4: Reálný stav aparatury při provádění zkušebních experimentů

3.3 Aparatura pro druhou fázi experimentů

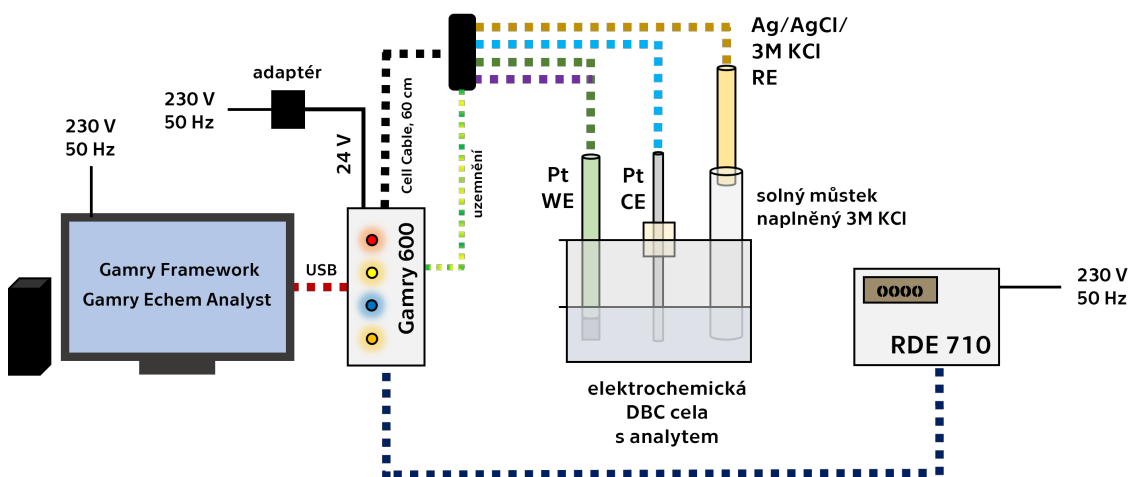
Aparatura pro druhou fázi experimentů (experimenty s roztoky india a thallia) prodělala několik zásadních změn - především došlo k výměně velké elektrochemické cely primárně určené pro korozní experimenty za DBC celu s řádově nižším pracovním objemem (v praxi byl využíván objem analyzovaného roztoku 20 mL). Z konstrukčních důvodů nebylo možné použít rotační platinovou elektrodu jako elektrodu pracovní, a proto došlo k jejímu nahrazení platinovým plíškem. Jako pomocná elektroda sloužil platinový drátek, který byl uchycen do polypropylenového držáku vlastní výroby tak, aby byl zajištěna stále stejná kontaktní plocha s roztokem.

Použití platinového plíšku o obsahu zhruba $1,3 \text{ cm}^2$ jako pracovní elektrody a platinového drátku o obsahu cca $0,3 \text{ cm}^2$ je v rozporu s tvrzením z kapitoly 3.1.3 o snahu o co nejmenší plochu pracovní elektrody. K tomuto kroku však muselo být přistoupeno z technických důvodů souvisejících s připojením elektrody k potenciostatu.

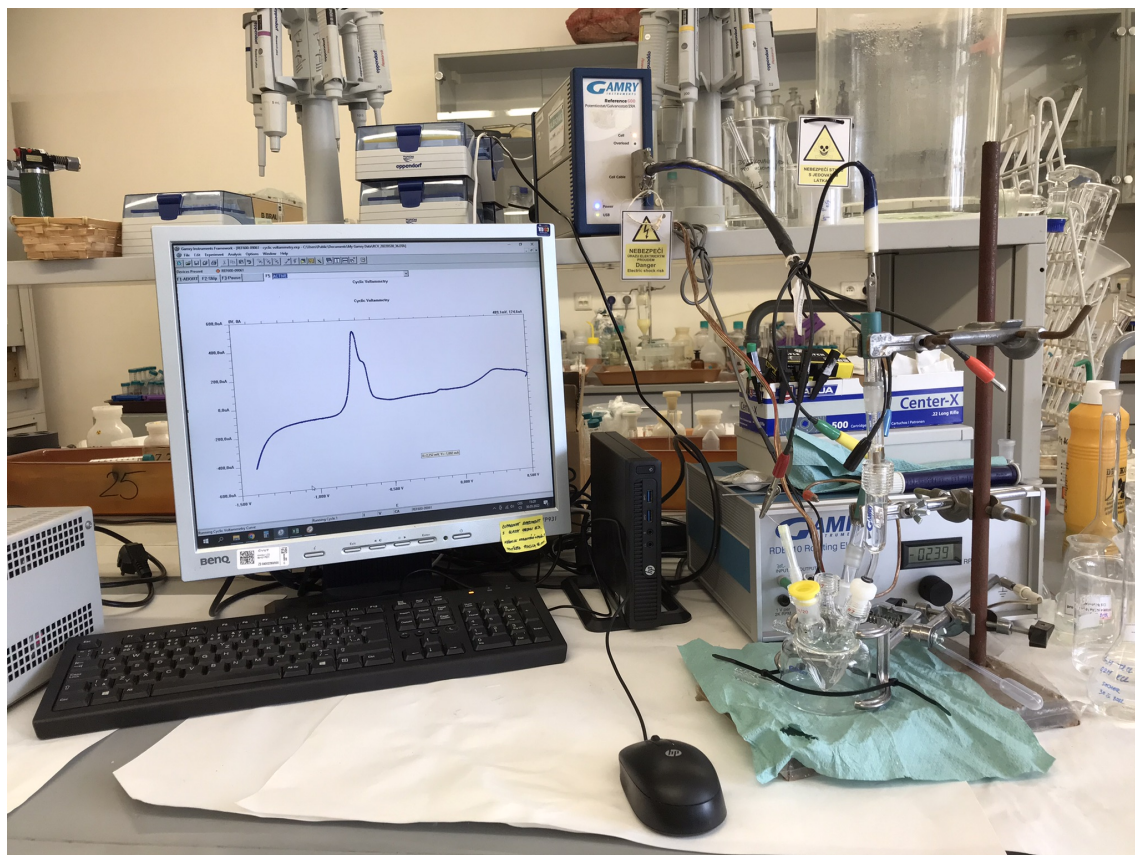
Referenční elektrodou zůstala elektroda argentochloridová, avšak došlo k jejímu vyjmutí z roztoku a vložení do solného můstku naplněného 3M KCl, a to z důvodu zamezení kontaminace frity a náplně elektrody toxickým thalliem.

Řídící jednotka RDE 710 byla ponechána v připojení k potenciostatu, a to za účelem uzemnění aparatury, a tedy snížením šumu.

Veškeré experimenty byly prováděny za přístupu vzduchu (kyslíku).



Obrázek 3.5: Schéma elektrochemické aparatury při provádění experimentů s indiem a thalliem



Obrázek 3.6: Reálný stav aparatury při provádění experimentů s indiem a thalliem

3.4 Zkušební experimenty

Vzhledem k dlouhodobému nepoužívání celé experimentální aparatury bylo nutné po jejím sestavení provést řadu experimentů potvrzujících funkčnost. Byly tedy realizovány experimenty s roztoky chloridu sodného NaCl, dusičnanu sodného NaNO₃, kyseliny šťavelové (COOH)₂ (dle metodiky v [75]), kyseliny sírové H₂SO₄ a methanolu CH₃OH (dle metodiky v [76], příklad získaného voltamogramu na obrázku 1.3), kyseliny gallové C₇H₆O₅ ([77]), kyseliny askorbové C₆H₈O₆ (dle metodiky v [78]) a hexakynoželeznatanu draselného K₄[Fe(CN)₆] v roztoku dusičnanu sodného NaNO₃ ([79]). Na základě výsledků zhruba 300 měření trvajících cca šest měsíců (a provedení řady oprav a úprav aparatury v rámci technologických pauz) byla aparatura shledána funkční.

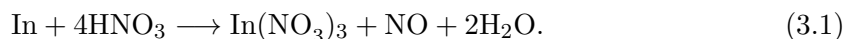
3.5 Metodika experimentů

V období března-června 2022 byly provedeny tři řady experimentů - s indiem, síranem thallným a chloridem thallným. Ve všech třech případech byla referenční elektrodou elektroda argentochloridová (spojená přes solný můstek naplněný 3M KCl), pracovní a pomocnou elektroda platinová.

Před každou sérií experimentů došlo ke kalibraci přístroje a omytí a vyleštění elektrod pomocí prášku oxidu hlinitého Al₂O₃ (velikost zrn 0,3 μm, Metrohm, 6.2802.000).

3.5.1 Indium

Indium bylo zvoleno k experimentům jako lehčí homolog nihonia, avšak kvůli absenci indiových solí bylo nutné přistoupit k jejich produkci v laboratorních podmínkách. Dusičnan inditý byl vytvořen dle metodiky [80] rozpuštěním indiové pájky (99,9% čistota) v koncentrované kyselině dusičné (68 %, VWR International) dle chemické rovnice (první pokus o syntézu byl proveden s indiem určeným pro katalýzu – to bylo však navázáno na měděném nosiči, čímž se výrazně zvětšil počet nečistot):



Pro experimenty byl použit 10mM roztok india (ve formě dusičnanu inditého) v kyselině dusičné o pH 0,7.

Tabulka 3.2: Přístrojové nastavení experimentu pro indium

scan rate [mV / s]	proměnné
step size [mV]	2
equil. time [s]	5
rozpětí potenciálů [V]	-2 - 2
objem analyzovaného roztoku [mL]	20

3.5.2 Síran thallný Tl₂SO₄

Druhá série experimentů byla provedena s těžším homologem india, tedy thalliem ve formě 1mM roztoku síranu thallného Tl₂SO₄ (p. a., výrobce Lachema n. p.). Požadovým elektrolytem byl 0,5M roztok síranu sodného Na₂SO₄ (p. a., výrobce Dorapis).

Tabulka 3.3: Přístrojové nastavení experimentu pro síran thallný

scan rate [mV / s]	proměnné
step size [mV]	2
equil. time [s]	5
rozpětí potenciálů [V]	-1,4 - 0,5
objem analyzovaného roztoku [mL]	20

3.5.3 Chlorid thallný TlCl

Největší množství experimentů bylo provedeno s chloridem thallným (čistý, výrobce Lachema n. p.), respektive s 1mM roztokem chloridu thallného ve směsi s chloridem draselným (p. a., výrobce Penta) jako pozadovým elektrolytem (v koncentracích 3, 51, 102, 152 a 200 mM KCl).

Výchozí třímilimolární koncentrace chloridu byla vybrána především kvůli podobnosti s roztokem používaným v metodě PILS (*Particle Into Liquid Sampler*), konkrétně 1 mg KCl v 3 mL destilované vody. Tento roztok je ve vyhodnocení dále označován jako PILS roztok.

Pro stěžejní část experimentů byl zvolen právě chlorid thallný, neboť v předpokládaném praktickém využití této aparatury (a metody) budou v roztoku přítomny transaktinoidy právě spolu s chloridy jako zbytky po aerosolovém transportu.

Tabulka 3.4: Přístrojové nastavení experimentu pro chlorid thallný

scan rate [mV / s]	proměnné
step size [mV]	0,5
equil. time [s]	5
rozpětí potenciálů [V]	-1,4 - 0,5
objem analyzovaného roztoku [mL]	20

Kapitola 4

Výsledky

Získaná data byla analyzována k tomu určeným softwarem Gamry Echem Analyst (Gamry Instruments, Inc., verze 7.9.0). Výšky a umístění jednotlivých peaků byly automaticky vyhodnoceny programem, ruční korekce (například navržených *baseline* pro jednotlivé peaky) byla ojedinělá. Pro každý druh experimentu bylo provedeno i měření samotného pozadového elektrolytu - ve všech případech ale byl v místě analyzovaného peaku přítomen pouze zanedbatelný signál, a odečet pozadí tedy nebyl realizován.

Stěžejní část vyhodnocování zaujímají grafy závislosti výšky peaku na odmocnině scan rate (vycházející ze vztahu 1.7, resp. 1.8) a proložení vynesných bodů lineární závislostí. Na základě informací uvedených ve zdrojích [81], [79] a [25] byl použit tvar lineární závislosti $y = a \cdot x + b$, tedy přímkové závislosti s nenulovým absolutním členem.

Vzhledem ke skutečnosti, že pro všechny experimenty byla použita Ag/AgCl referenční elektroda, jsou všechny potenciály uvedené ve vyhodnocení vztaženy pro tuto RE, tedy -0,210 V oproti SHE. [82] [83]

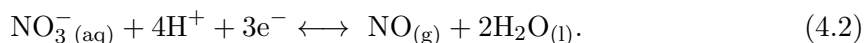
Vyhodnocování dat bylo realizováno v tabulkovém procesoru MS Office 365 (Microsoft Corporation) a MatLab R2021b (The MathWorks, Inc.)

4.1 Indium

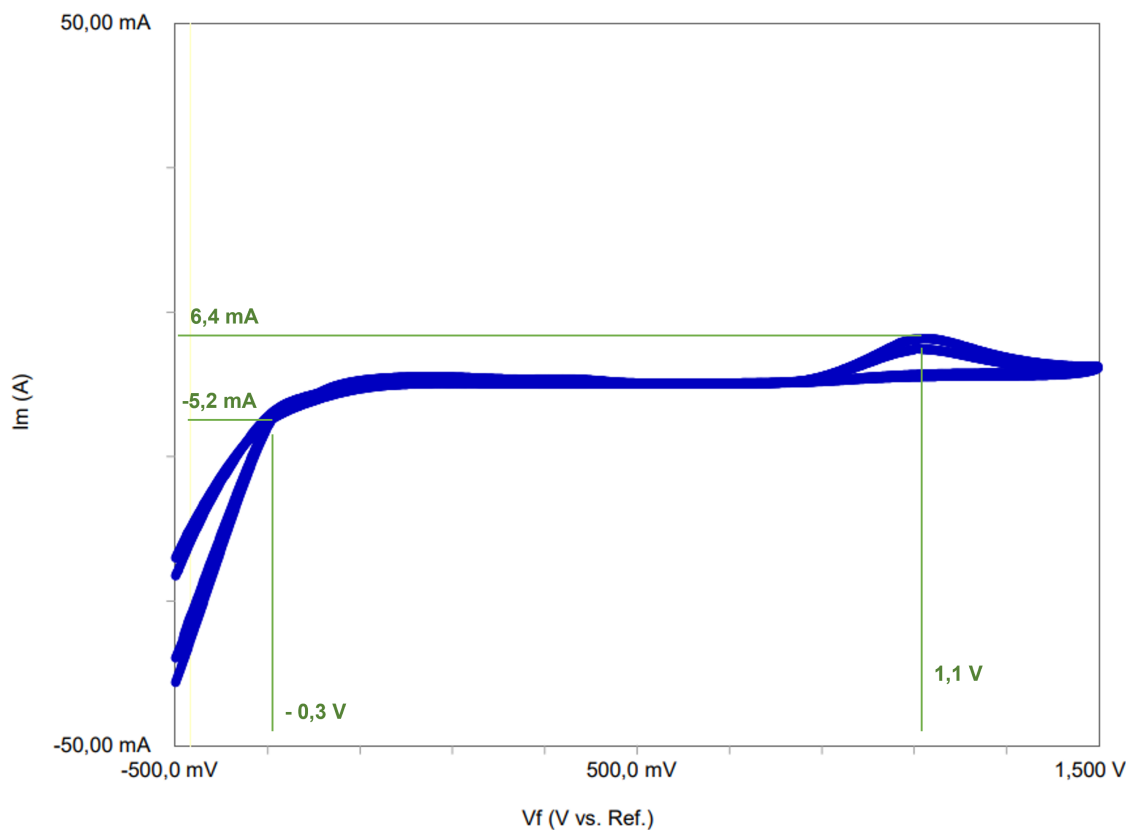
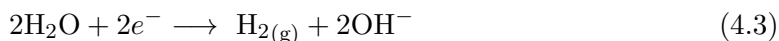
Bylo provedeno celkem 59 měření, a to podle lehce upravené metodiky uvedené v [84]. V získaných voltamogramech ale nebyl (ani při proměření spektra při různých scan rate v rozsahu 5 až 300 mV/s) viditelný redukční peak při potenciálu -0,5 V ([84]), který by odpovídal předpokládané reakci:



Při vyšších hodnotách scan rate (100 mV / s) byl viditelný redukční peak při potenciálu okolo +1,1 V (viz obrázek 4.1), což odpovídá rozkladu kyseliny dusičné:



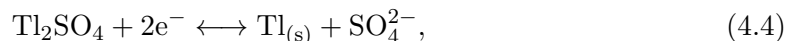
Oxidační peaky (s výjimkou peaku rozkladu vody dle reakce 4.3 při potenciálu nižším než -0,6 V) nebyly zaznamenány. Kvůli absenci jakýchkoliv dat nebylo vyhodnocení těchto experimentů provedeno. Při dalších experimentech je tedy nutný výběr jiného pozadového elektrolytu, který by umožňoval viditelnost těchto peaků, a to po důkladné rešerši chování india v různých vhodných systémech se speciálním zaměřením na chloridy.



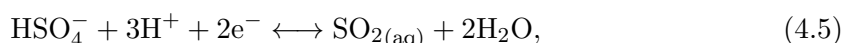
Obrázek 4.1: Cyklický voltamogram roztoku india v roztoku kyseliny dusičné (výřez), scan rate 100 mV/s, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE

4.2 Síran thallný Tl_2SO_4

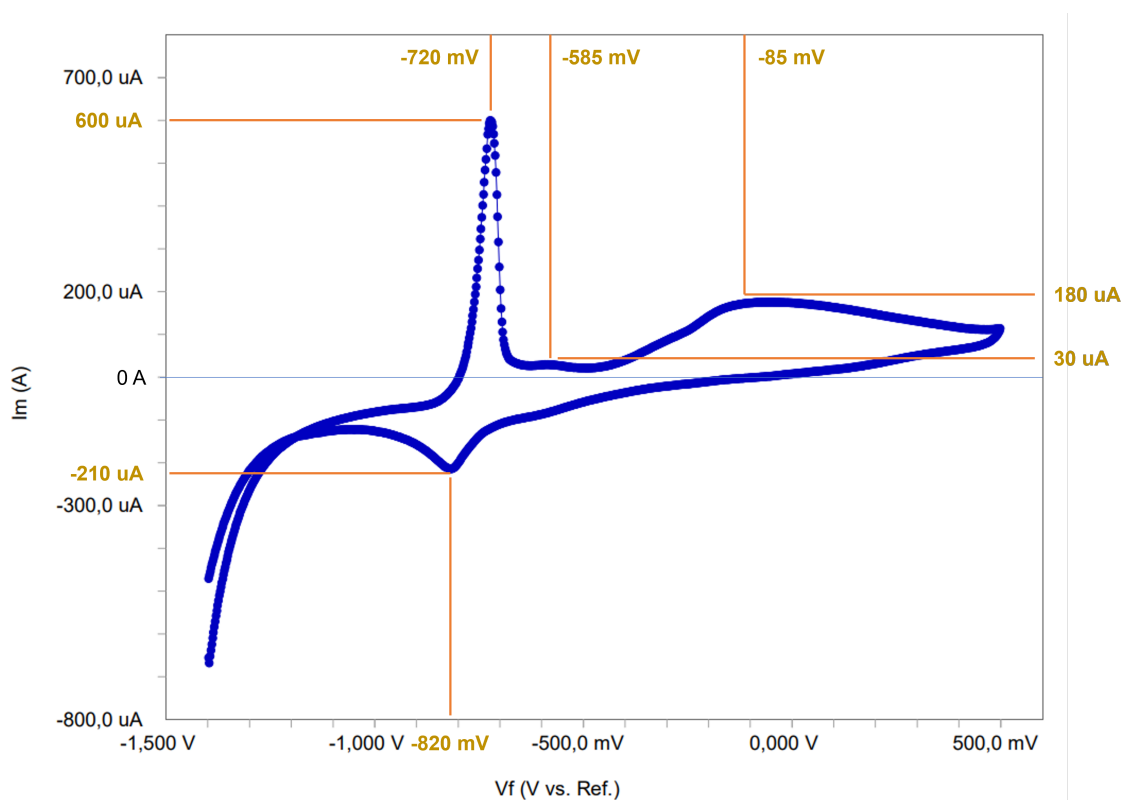
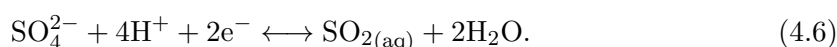
Bylo provedeno celkem 28 měření, a to podle upravené metodiky uvedené ve zdroji [83]. Zájmovým (redukčním) peakem byla oblast okolo potenciálu $-0,7$ V, která odpovídá ([4]) reakci:



oxidační peak byl taktéž viditelný (viz obrázek 4.2), a to v oblasti $-0,8$ V. Velikost peaků však nebyla srovnatelná (poměr 4:1 až 9:1), a jedná se tak bezpochyby o kvazireversibilní proces. Dále je znatelná velmi roztáhlá oblast nárůstu proudu od $-0,4$ V do zhruba 0 V. Zdrojem tohoto signálu mohou být reakce vycházející z přítomnosti síranů a jejich derivátů v roztoku (rovnice 4.5 pro $E^0 = -0,05$ V a pro 4.6 $E^0 = -0,04$ V):



případně



Obrázek 4.2: Cyklický voltamogram roztoku 1mM síranu thallného v 0,5M síranu sodném, scan rate 30 mV/s, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE

Vyhodnocování získaných dat proběhlo vynesemím hodnot výšky zájmových peaků (jak oxidačního, tak redukčního) v závislosti na odmocnině ze scan rate. Z rovnice 1.7, resp. 1.8 vychází, že tato závislost by měla být lineární. Grafy s proložením a statistickým vyhodnocením jsou uvedeny na obrázku 4.3. Pro redukční peak byl koeficient determinace R^2 lineární křivky 0,3949, pro peak oxidační 0,7438; v obou případech tedy nelze hovořit o vhodnosti tohoto proložení.

V případě oxidačního peaku je mezi hodnotami 6 a 10 $(\text{mV/s})^{1/2}$ znatelně viditelná S-závislost, jejíž důvod nebyl prozatím ani za použití literatury vysvětlen. U redukčního peaku byla také zaznamenána řada bodů zcela mimo předpokládanou závislost. Na současně

úrovni znalostí o aparatuře nebylo možné tyto hodnoty přisoudit konkrétnímu procesu - ať už se jednalo o parazitní jev nebo o interferenci, systém bude v navazujících experimentech detailně proměřen, aby bylo možné vyloučit nežádoucí jevy a získat koeficienty předpokládané lineární funkce s menšími nejistotami.

Redukční peak – TISO₄

Linear model:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 90.36 \quad (42.18, 138.5)$$

$$p2 = 131.3 \quad (-266.9, 529.6)$$

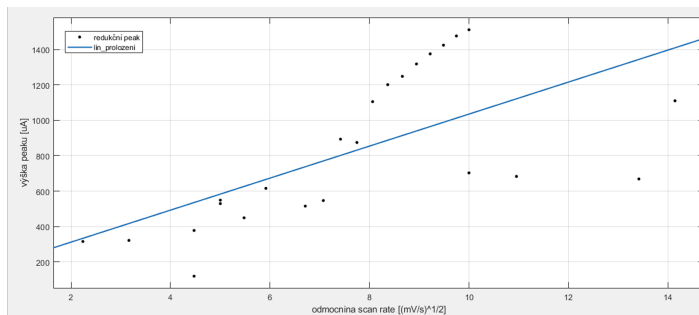
Goodness of fit:

SSE: 2.416e+06

R-square: 0.4075

Adjusted R-square: 0.3806

RMSE: 331.4



Oxidační peak – TISO₄

Linear model:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 16.98 \quad (12.46, 21.5)$$

$$p2 = -2.76 \quad (-38.88, 33.36)$$

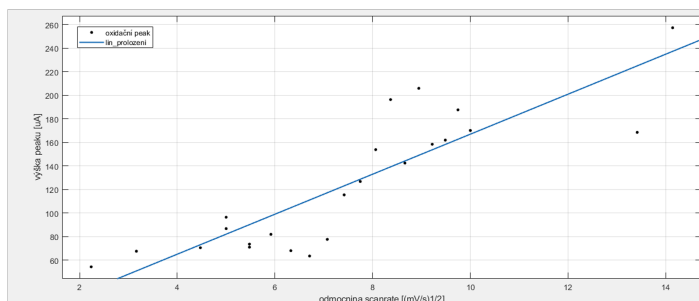
Goodness of fit:

SSE: 1.814e+04

R-square: 0.7441

Adjusted R-square: 0.7319

RMSE: 29.39



Obrázek 4.3: Proložení získaných dat přímkovou závislostí pro oxidační a redukční peak roztoku síranu thallného (roztok 1mM síranu thallného v 0,5M síranu sodném jako pozadový elektrolyt, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)

4.3 Chlorid thallný TlCl

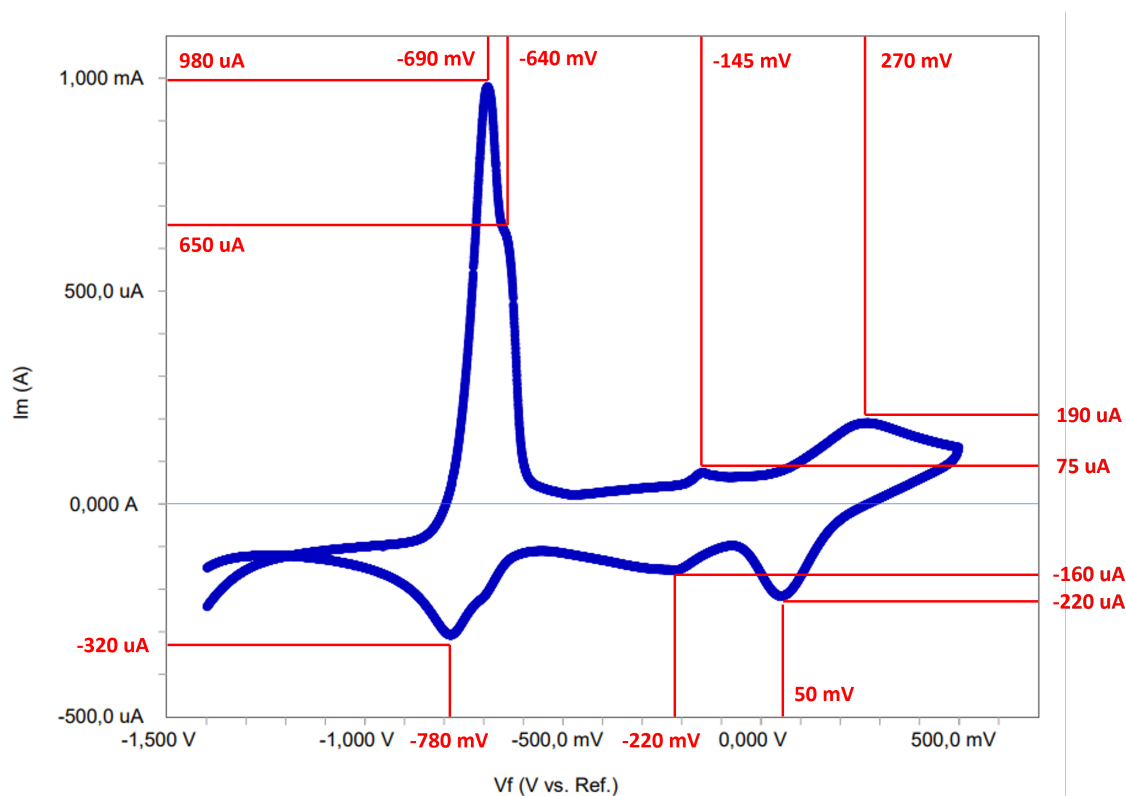
Experimenty s chloridem thallným jsou stěžejní částí této práce, a proto bylo provedeno celkem 140 měření. Zájmový peak (resp. oblast) je totožný s oblastí při experimentech se síranem thallným, tedy potenciál -0,7 V pro redukční peak a -0,8 V pro peak oxidační (viz obrázek 4.6), avšak tentokrát odpovídající ([4]) reakci:



Peak na potenciálu -0,7 V je však tzv. dubletem, kterážto skutečnost je tím viditelnější, čím víc se zvyšuje koncentrace KCl. Při zvyšování scan rate zároveň dochází k změně poměru velikostí těchto peaků, jak lze pozorovat při porovnání tvaru peaků při různých hodnotách scan rate pro 0,2M KCl na obrázku 4.5, případně pro 0,15 mol · L⁻¹ roztok (obrázek 6 v příloze). Přítomnost dubletu je (i když méně) rozpoznatelná i u oxidačního peaku na potenciálu -0,8 V.

Jak již bylo napsáno výše, dublet je viditelnější se zvyšující se koncentrací KCl v analyzovaném roztoku (u PILS roztoku například není ani náznak přítomnosti dubletu); je tedy předpokladem, že druhý z peaků je způsoben přítomností K⁺ a/nebo Cl⁻, případně jejich derivátů či nečistot (což je však vzhledem k minimální čistotě 99,5 % nepravděpodobné). Konkrétní reakce však nebyla zjištěna.

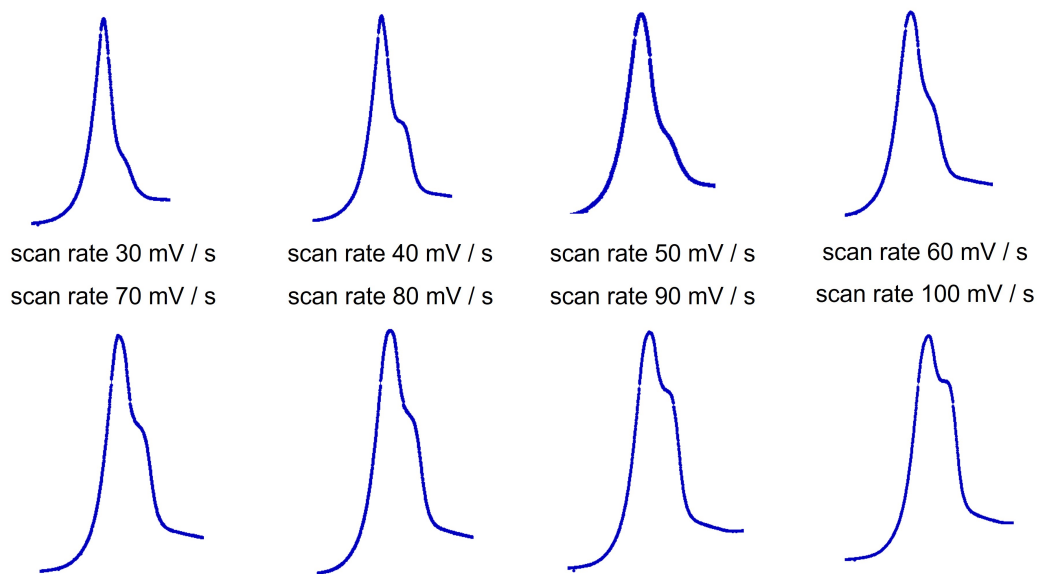
Další signál v redukční oblasti je peak odpovídající potenciálu zhruba -0,15 V; v oblasti oxidační pak -0,2 V (je předpoklad, že tyto peaky přísluší jedné a téže reakci). Tyto signály by teoreticky ([85]) mohly odpovídat reakci vzniku, resp. rozkladu kyseliny šťavelové (tabelovaný potenciál -0,22 V):



Obrázek 4.4: Cyklický voltamogram 1mM chloridu thallného v 0,1M chloridu draselném, scan rate 55 mV/s, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE

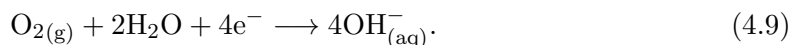
1mM TlCl v 0,2M roztoku KCl

redukční peak (obrázky nejsou v měřítku)



Obrázek 4.5: Tvary redukčního peaku na potenciálu -0,7 V pro jednotlivé hodnoty scan rate při analýze 1mM TlCl v 0,2M roztoku KCl

V oblasti oxidační je pak znatelný další signál při potenciálu +0,05 V, který může (teoreticky) příslušet reakci:



Vyhodnocení výšky redukčního a oxidačního peaku thallia pro 1mM TlCl v PILS roztoku je uvedeno na obrázku číslo 4.6. Oba dva soubory vynesných dat byly opět proloženy lineární závislostí; u redukčního peaku bylo dosaženo koeficientu determinace 0,9709, u oxidačního pak výrazně nižšího – 0,582. Opět (stejně jako u grafu na obrázku 4.3) bude nutné identifikovat procesy a případné parazitní jevy, aby bylo možné získat uvedenou závislost zatíženou menšími nejistotami.

Obdobné vyhodnocení pro redukční peaky při dalších koncentracích je uvedeno na obrázku číslo 5 v příloze. Oxidační peaky byly z dalšího vyhodnocení vyřazeny z důvodu nevyhodnotitelnosti většího množství těchto peaků.

Graf na obrázku číslo 4.7 obsahuje závislost výšky redukčního peaku na koncentraci KCl v 1mM roztoku TlCl pro jednotlivé hodnoty scan rate. Výška je odečtena absolutně; tedy bez rozložení dubletu na jednotlivé peaky. Body zároveň nejsou proloženy křivkou kvůli malému počtu bodů, ale pouze spojeny úsečkami, aby byl znázorněn velmi hrubě předpokládaný trend (pravděpodobně polynom druhého stupně). Zvyšující se výška se vzrůstající hodnotou scan rate odpovídá ostatním měřením i literatuře, například [86].

U parabolické závislosti však není jisté, jak se v uvedené závislosti projevuje chování druhého redukčního píku v dubletu - zda je výška odečtena správně v závislosti na poměru a blízkost obou píků a zda jsou procesy reprezentující tyto píky následné či paralelní. Bez detailní analýzy této části voltamogramu a rozložení dubletového peaku není možné získaný výsledek blíže popsat a dále diskutovat.

Redukční peak – 1mM TlCl v PILS roztoku**Linear model:**

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 41.4 (38.06, 44.75)$$

$$p2 = 183.5 (157.1, 209.9)$$

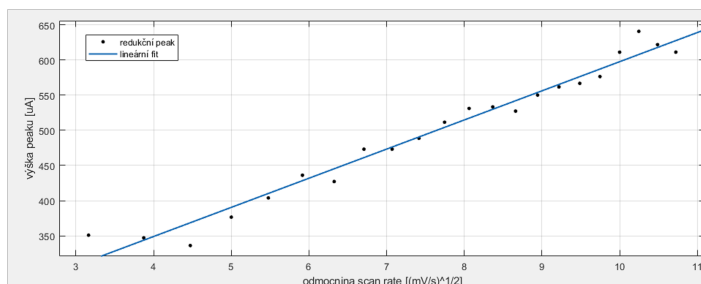
Goodness of fit:

SSE: 5430

R-square: 0.9709

Adjusted R-square: 0.9694

RMSE: 16.48

**Oxidační peak – 1mM TlCl v PILS roztoku****Linear model:**

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 12.18 (7.365, 17)$$

$$p2 = 39.4 (1.33, 77.47)$$

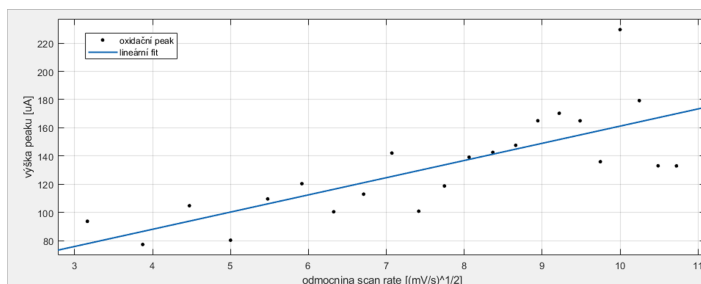
Goodness of fit:

SSE: 1.126e+04

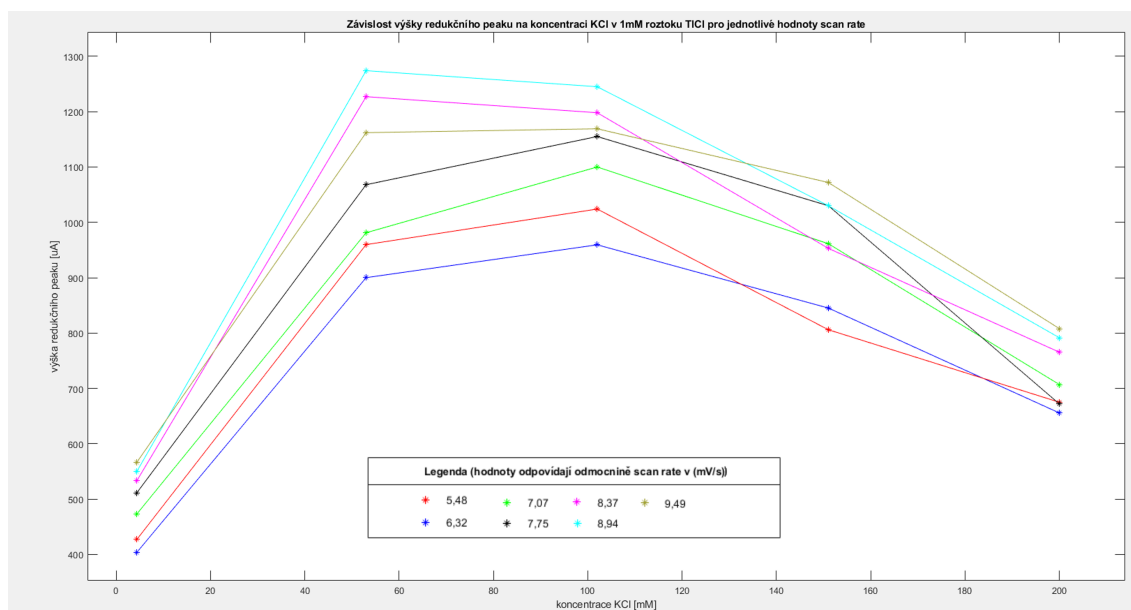
R-square: 0.582

Adjusted R-square: 0.561

RMSE: 23.72



Obrázek 4.6: Proložení získaných dat přímkovou závislostí pro oxidační a redukční peak chloridu thallného v PILS roztoku (1mM chlorid thallný v 3mM roztoku chloridu draselného, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)



Obrázek 4.7: Graf závislosti výšky redukčního peaku na koncentraci KCl v 1mM roztoku TlCl pro jednotlivé hodnoty scan rate (Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)

Redukční peak – 1mM TICI v PILS roztoku**Linear model:**

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 22.95 \text{ (20.83, 25.08)}$$

$$p2 = -633.3 \text{ (-650.1, -616.5)}$$

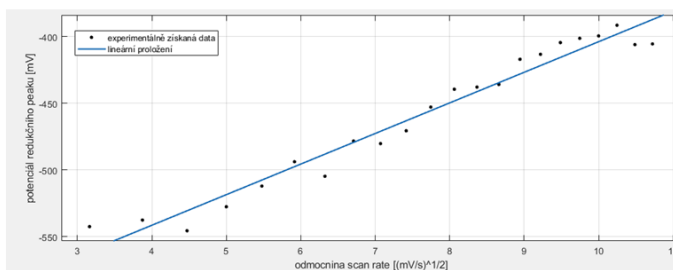
Goodness of fit:

SSE: 2198

R-square: 0.962

Adjusted R-square: 0.9601

RMSE: 10.48

**Oxidační peak – 1mM TICI v PILS roztoku****Linear model:**

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = -21.19 \text{ (-23.6, -18.79)}$$

$$p2 = -823.9 \text{ (-842.9, -805)}$$

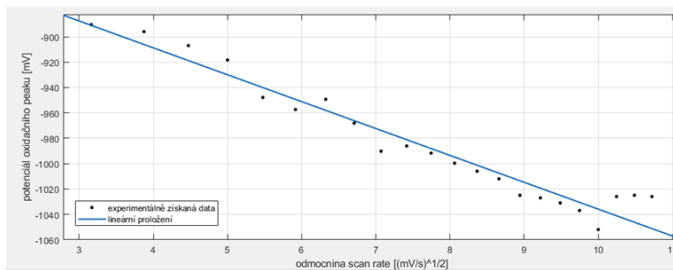
Goodness of fit:

SSE: 2798

R-square: 0.9443

Adjusted R-square: 0.9415

RMSE: 11.83



Obrázek 4.8: Graf závislosti potenciálu redukčního a oxidačního peaku v závislosti na odmocnině scan rate (1mM chlorid thallný v 3mM roztoku chloridu draselného, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)

Kapitola 5

Diskuse

Stěžejním problémem celé experimentální části této práce bylo velké množství technických problémů, které byly způsobeny dlouhodobým skladováním aparatury a absencí většího množství součástek a návodů. Během prvních šesti měsíců ale došlo ke zprovoznění celé aparatury a nákupu chybějících či poškozených součástí, tudíž pro experimenty s thalliem byla aparatura již v plném rozsahu použitelná.

Pro jednotlivé experimentální kampaně se stejným vzorkem nebyl připravován nový roztok pro každé měření, ale byl použit totožný roztok opakovaně, neboť byl předpoklad zanedbatelné změny koncentrace v průběhu opakovaných měření. Například v případě experimentu s 1mM TlCl (scan rate 35 mV/s) prošel roztokem elektrický náboj o velikosti 1,3 mC (údaj získán automaticky vyhodnocovacím softwarem), což odpovídá počtu $8,16 \cdot 10^{15}$ elektronů. Takové množství elektronů odpovídá přeměně $1,36 \cdot 10^{-8}$ molu Tl^{+I} na Tl^0 . Pro experimenty s DBC celou bylo použito 20 mL roztoku o $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ koncentraci, tedy celkem $2 \cdot 10^{-5}$ molu thallia Tl^{+I} . Jedním měřením tedy dojde (pokud zanedbáme opětovnou oxidaci Tl^0) ke ztrátě 0,07 % původního Tl^{+I} . K poklesu původní koncentrace o jedno procento tedy dojde až po 15 měřeních, v praxi však ještě později kvůli opětovné oxidaci. Takového počtu měření s jedním vzorkem bylo dosaženo pouze v několika případech.

Aparatura nebyla, na rozdíl od zadání práce, zkoušena přímo na cyklotronu, a to z důvodu dlouhodobé opravy zařízení U-120M v Ústavu jaderné fyziky AV ČR, v. v. i. Takzvané on-line experimenty jsou plánovány do navazujícího výzkumného úkolu a diplomové práce, a to podle stavu a dostupnosti urychlovačového času.

5.1 Indium

Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.1, peaky, které by odpovídaly elektrochemické reakci india, nebyly zaznamenány. Naopak peaky rozkladu vody a kyseliny dusičné byly viditelné i při měření čistého pozadového elektrolytu bez přítomnosti india. Použití jiné pracovní elektrody (GC místo Pt) také nemělo vliv na získaný signál.

Důvodem této absence signálu velmi pravděpodobně není nízká koncentrace analytu ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), jež je desetkrát vyšší než koncentrace, které byly v některých případech používány při zkušebních experimentech. V případě dalšího výzkumu elektrochemických vlastností by bylo proto vhodné použít jako výchozí sloučeninu přímo komerčně prodávanou inditou sůl.

Vliv na probíhající děje má jistě také případná hydrolýza či komplexace; tyto jevy ale byly v souladu s metodikou ve zdroji [84] dostatečně potlačeny použitím nízkého pH roztoku ($\text{pH} = 0,7$).

5.2 Síran thallný

Proložení získaných bodů v grafech závislosti výšky peaku na odmocnině scan rate není příliš kvalitní, a body tak nereprezentují lineární závislost, která by měla být dle rovnice 1.7. To však nebylo způsobeno metodikou experimentu nebo nevhodným sestavením aparatury, neboť stejná aparatura i metodika byly použity i pro experimenty s chloridem thallným, kde je proložení výrazně kvalitnější.

S-závislost, která je viditelná na grafu oxidačního peaku na obrázku 4.3, je lehce viditelná i na dalších grafech peaků vzniklých analýzou thallného roztoku. Je tedy předpoklad, že závislost není náhodná; její původ bude předmětem dalšího výzkumu.

5.3 Chlorid thallný

Velmi zajímavým výsledkem je získaná parabolická závislost výšky redukčního peaku na koncentraci pozadového elektrolytu (chloridu draselného) v 1mM roztoku chloridu thallného (graf na obrázku 4.7). Vzhledem k tomu, že se parabolická závislost (resp. závislost podobná parabolické) projevila u všech sedmi vyhodnocených datových souborů, nelze to pokládat pouze za náhodný jev. Také nelze tuto závislost přisuzovat například postupnému použití vzorku, neboť pro každou koncentraci byl použit zcela nový vzorek nevázaný na ten předchozí. Při výměně vzorků došlo k vyčištění cely i elektrod, tudíž ani eventuelní kontaminace nepřichází v úvahu. Důvod této závislosti nebyl ani po konzultaci s literaturou objasněn. V navazujícím výzkumu je tedy plánováno rozšíření rozsahu koncentrací i hodnot parametru scan rate tak, aby byla potvrzena parabolická závislost i na větším koncentračním rozsahu. Taktéž bude dubletový peak rozložen tak, aby byly zjištěny příspěvky obou peaků – hypotézou pro další výzkum této problematiky je, že parabolická závislost je způsobena lineárním růstem, resp. poklesem dílčích peaků.

Také bylo zjištěno, že se zvyšující se hodnotou scan rate dochází k posunu redukčního peaku směrem k vyšším potenciálům, u oxidačního je tomu naopak (jak je to vidět na grafech na obrázku 4.8). To je v souladu s literaturou ([86]) a jistou analogii lze spatřit například v metodě diferenční termické analýzy, kde se zvyšováním rychlosti nárůstu teploty dochází ke zvětšování peaku a jeho posunu k větším teplotám.

5.4 Další postup

Mnoho řešení problémů a technických vylepšení bylo implementováno do metodiky již v průběhu samotných experimentů. I tak je ale k dispozici několik podnětů pro úpravy metodiky dalších kampaní.

Pro získání přesnějších výsledků se nabízí provedení několika měření při stejných parametrech a jejich následné statistické vyhodnocení. Tato metodika však není v oblasti cyklické voltametrie běžná. [86]

Během samotné realizace experimentů byl několikrát zpochybněn dobrý technický stav argentochloridové referenční elektrody, a to hlavně vzhledem k jejím nevhodným skladovacím podmínkám během několika posledních let. Před zahájením další experimentální kampaně je tedy naplánována výměna této součásti aparatury.

Také je možnost použití dalších elektrod (GCE, antimonová, rtuťová...) a jejich kombinací za účelem zjištění optimální konstrukce aparatury. Zároveň je předpoklad použití mikroelektrod, které by měly poskytovat výsledky s menším šumem. [24]

Další kola experimentů budou prováděna s čím dál nižšími koncentracemi, a je tedy na místě uvažovat o použití ultračisté vody tak, aby byl maximálně potlačen šum vznikající signály ve vodě přítomných nečistot či rozpuštěných plynů (kyslík nebo oxid uhličitý; v úvahu tedy přichází i degasování analyzovaného roztoku). Také bude nutné zahájit termostatování aparatury a zjišťování konkrétních (ideálně konstantních) teplot. Pro maximální definovatelnost je také v plánu získání hodnot difúzních parametrů při různých zapojeních a také redoxních potenciálů.

Je také plánována experimentální kampaň za použití jiných elektrochemických technik, například coulometrie, díky níž dojde k přesně definované změně oxidačního stavu v celém analyzovaném roztoku. Ověření správnosti provedení pak půjde ověřit dalšími instrumentálními metodami (například spektrofotometricky nebo opět cyklickou voltametrií).

5.5 Použití aparatury k řízení

Sestrojená aparatura je určena pro řízení oxidačního stavu (homologů) transaktinoidů v průtokových extrakčních systémech. Při udržování konstantního potenciálu na elektrodách je řízení reálné - při provedených výše popsaných experimentech bylo přeměněno zhruba 10^{-8} molu Tl^{+I} , přičemž výstupní proud potenciostatu byl v těchto případech maximálně 1,5 mA. Při maximálním výstupním proudu potenciostatu 600 mA (viz tabulka 3.1) a při nastavení správného potenciálu je možné okamžitě přeměnit zhruba $4 \cdot 10^{-6}$ molu Tl^{+I} . Toto molární množství je srovnatelné s množstvím, které bude získáváno v extrakčních systémech, a lze tedy uvést, že tato elektrochemická aparatura bude použitelná i v oblasti řízení oxidačního stavu (homologů) transaktinoidů.

Závěr

Na základě zhruba 530 měření bylo shledáno, že elektrochemická aparatura (jejímž základem je potenciostat Gamry Reference 600) je schopna analyzovat oxidační stav milimolárních množství thallia jakožto homologu nihonia v roztocích o objemu 20 mL.

Je předpoklad, že při dalších experimentálních kampaních dojde k použití radionuklidů homologů nihonia, tedy primárně ^{201}Tl ($T_{1/2} = 3,04$ d). Po ověření funkčnosti aparatury i pro tento radionuklid bude následně realizována kampaň na cyklotronu, kdy budou analyzovány krátkodobé homology vzniklé ostřelováním zlatého terče heliony. Z dostupných výsledků z minulých let je předpoklad vzniku ^{193}Tl ($T_{1/2} = 21,6$ min), ^{194}Tl ($T_{1/2} = 33$ min), ^{195}Tl ($T_{1/2} = 1,16$ h), ^{196}Tl ($T_{1/2} = 1,84$ hod), ^{197}Tl ($T_{1/2} = 2,84$ hod) a ^{199}Tl ($T_{1/2} = 7,42$ hod); viz obrázek 2.35. V této kampani bude elektrochemická aparatura zařazena za PILS aparaturu a před mikrofluidní extrakční aparaturu, nicméně minimálně v první fázi provozu bude aparatura provozována vsázkovým systémem za účelem ověření správné funkčnosti.

Bibliografie

1. MOHR, Peter J.; NEWELL, David B.; TAYLOR, Barry N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014. *Reviews of Modern Physics*. 2016, roč. 88, č. 3. Dostupné z DOI: 10.1103/revmodphys.88.035009.
2. *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Research Triangle Park: Nakladem vlastním, 2022. Dostupné také z: <https://iupac.org/>.
3. *NuDat 3.0: Search and plot nuclear structure and decay data interactively*. Upton: National Nuclear Data Center (NNDC) at Brookhaven National Laboratory, 2021. Dostupné také z: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>.
4. LIDE, David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 89th Edition. Boca Raton: CRC, 2008. ISBN 978-1420066791.
5. DÜLLMANN, Christoph; ARTES, Ernst; DRAGON, Andreas; HAAS, Raphael; JÄGER, Egon; KINDLER, Birgit; LOMMEL, Bettina; MANGOLD, Klaus-Michael; MEYER, Carl-Christian; MOKRY, Christoph; MUNNIK, Frans; RAPPS, Maximilian; RENISCH, Dennis; RUNKE, Jörg; SIEBERT, Alice; STÖCKL, Markus. Advancements in the fabrication and characterization of actinide targets for superheavy element production. In: *Czech Chemical Society Symposium Series, vol. 20, no. 2: RadChem 2022*. Praha: Česká společnost chemická, 2022, s. 150. ISSN 2336-7202.
6. ZAGREBAEV, V.I.; GREINER, W. Cross sections for the production of superheavy nuclei. *Nuclear Physics A*. 2015, roč. 944, s. 257–307. ISSN 03759474. Dostupné z DOI: 10.1016/j.nuclphysa.2015.02.010.
7. LV, Xing-Jian; YUE, Zi-Yang; ZHAO, Wei-Juan; WANG, Bing. Theoretical study of evaporation-residue cross sections of superheavy nuclei. *Phys. Rev. C*. 2021, roč. 103, s. 064616. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevC.103.064616.
8. HUMMICH, H.; BANIK, N. L.; BRECKHEIMER, M.; BRÜCHLE, W.; BUDA, R.; FEIST, F.; JÄGER, E.; KRATZ, Jens Volker; KUCZEWSKI, B.; LIEBE, D.; NIEWISCH, L.; SCHÄDEL, M.; SCHAUSTEN, B.; SCHIMPF, E.; WIEHL, N. Electrodeposition methods in superheavy element chemistry. *Radiochimica Acta*. 2008, roč. 96, č. 2. ISSN 0033-8230. Dostupné z DOI: 10.1524/ract.2008.1473.
9. NAGAME, Yuichiro; KRATZ, Jens Volker; SCHÄDEL, Matthias. Chemical studies of elements with Z104 in liquid phase. *Nuclear Physics A*. 2015, roč. 944, s. 614–639. ISSN 0375-9474. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2015.07.013>. Special Issue on Superheavy Elements.
10. DRTINOVÁ, Barbora; PASTOREK, Adam. *Úvod do elektrochemie: Studijní materiály předmětu Fyzikální chemie 2 pro třetí ročník oboru JCH (FJFI ČVUT)*. Praha, 2021.
11. BABOROVSKÝ, Jiří; PLZÁK, František. *Elektrochemie*. První. Praha: Česká akademie císaře Františka Josefa pro vědy, slovesnost a umění, 1905. ISBN není.
12. KAVINA, Karel. *Naučný slovník přírodních věd pro školu a dům: 1. A-F*. První. Praha: Slovanské nakladatelství Josef Elstner, 1937. ISBN není.

13. WICHTERLE, Otto; PETRŮ, František. *Anorganická chemie*. První. Praha: ČSAV, 1956. ISBN není.
14. HADZI-JORDANOV, Svetomir. The third century of electrochemistry: Lowering the horizon or raising it further? *Journal of the Serbian Chemical Society* [online]. 2013, roč. 78, č. 12, s. 2165–2177 [cit. 2022-04-23]. ISSN 0352-5139. Dostupné z DOI: 10.2298/JSC131104126H.
15. BRDIČKA, Rudolf. *Základy fyzikální chemie*. První. Praha: Přírodovědecké vydavatelství, 1952. ISBN není.
16. DVOŘÁK, Jiří; KORYTA, Jiří; BOHÁČKOVÁ, Vlasta. *Elektrochemie*. 2., doplněné vydání. Praha: Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 1975. ISBN není.
17. PUMPR, Václav; BENEŠ, Pavel. *Názvosloví, výpočty a kvantitativní pokusy v chemii*. První. Praha: SPN, 1982. ISBN není.
18. HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, A. G. *Anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
19. ATKINS, P. W.; PAULA, Julio De. *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.
20. LOOCK, Hans-Peter. Expanded Definition of the Oxidation State. *Journal of Chemical Education*. 2011, roč. 88, č. 3, s. 282–283. Dostupné z DOI: 10.1021/ed1005213.
21. KAREN, Pavel. Oxidation State, A Long-Standing Issue! *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2015-04-13, roč. 54, č. 16, s. 4716–4726 [cit. 2022-04-23]. ISSN 14337851. Dostupné z DOI: 10.1002/anie.201407561.
22. SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-043-0.
23. ZIMOVÁ, Naděžda; NĚMEC, Ivan. Voltametrie v nevodném prostředí. In: *Nové směry v analytické chemii*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989, s. 11–37. ISBN není. ISSN není.
24. GENCOGLU, Aytug; MINERICK, Adrienne R. Electrochemical detection techniques in micro- and nanofluidic devices. *Microfluidics and Nanofluidics*. 2014, roč. 17, č. 5, s. 781–807. ISSN 1613-4982. Dostupné z DOI: 10.1007/s10404-014-1385-z.
25. ELGRISHI, Noémie; ROUNTREE, Kelley J.; MCCARTHY, Brian D.; ROUNTREE, Eric S.; EISENHART, Thomas T.; DEMPSEY, Jillian L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 2018-02-13, roč. 95, č. 2, s. 197–206. ISSN 0021-9584. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
26. KRÍŽOVÁ, Hana. *Cyklická voltametrie polyfenolů (rešeršní práce)*. Praha, 2014.
27. BATCHELOR-MCAULEY, Christopher; COMPTON, Richard G. Voltammetry of multi-electron electrode processes of organic species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012, roč. 669, s. 73–81. ISSN 15726657. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.01.016.
28. DICKINSON, Edmund J.F.; WAIN, Andrew J. The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020, roč. 872, s. 114145. ISSN 1572-6657. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114145>. Dr. Richard Compton 65th birthday Special issue.
29. VONDRÁK, Jiří. *Potenciostaty, teorie, konstrukce a příslušenství*. První. Praha: Academia - nakladatelství Československé akademie věd, 1979. ISBN není.

30. VALENTA, Pavel. *Elektrické a elektronické přístroje v chemické laboratoři*. První. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971. ISBN není.
31. HICKLING, A. Studies in electrode polarisation. Part IV.—The automatic control of the potential of a working electrode. *Trans. Faraday Soc.* 1942, roč. 38, s. 27–33. Dostupné z DOI: 10.1039/TF9423800027.
32. VON FRAUNHOFER, J. A. (Joseph Anthony). *Potentiostat and its applications*. Potentiostat and its applications. London: Butterworths, 1972. ISBN 0408702397.
33. *Basic Explanation of Overloads* [online]. Warminster, 2022 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/support/technical-support/getting-started-with-gamry-software/basic-explanation-of-overloads/>.
34. TOMÍČEK, Oldřich. *Odměrná analýsa*. První. Praha: Československá chemická společnost pro vědu a průmysl, 1949. ISBN není.
35. *ČSN EN ISO 8044: Korozní kovy a slitin - Základní termíny a definice*. První. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
36. TOYOSHIMA, A.; KASAMATSU, Y.; KITATSUJI, Y.; TSUKADA, K.; HABA, H.; SHINOHARA, A.; NAGAME, Y. Development of an electrochemistry apparatus for the heaviest elements. *RADIOCHIMICA ACTA*. 2008, roč. 96, č. 6, s. 323–326. ISSN 0033-8230. Dostupné z DOI: 10.1524/ract.2008.1498.
37. MAJER, Vladimír. *Základy jaderné chemie: vysokoškolská příručka*. 2. přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. ISBN není.
38. SCHÄDEL, Matthias. Chemistry of the superheavy elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2015-03-13, roč. 373, č. 2037. ISSN 1364-503X. Dostupné z DOI: 10.1098/rsta.2014.0191.
39. KOSTYGHIN, V.; VASCHENKO, V.; LOZA, Yevhen. Superheavy elements: existence, classification and experiment. 2012.
40. PYYKKÖ, Pekka. A suggested periodic table up to Z 172, based on Dirac–Fock calculations on atoms and ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, roč. 13, č. 1, s. 161–168. ISSN 1463-9076. Dostupné z DOI: 10.1039/C0CP01575J.
41. SCHÄDEL, Matthias. Chemistry of the transactinide elements. *Radiochimica Acta*. 1995, roč. 70, s. 207–223. Dostupné také z: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:27040413.
42. HESLOP, R. B.; JONES, Kenneth. *Anorganická chemie: průvodce pro pokročilé studium*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1982.
43. KRATZ, Jens Volker. Aqueous-phase chemistry of the transactinides. *Radiochimica Acta*. 2011, roč. 99, č. 7-8, s. 477–502. Dostupné z DOI: doi:10.1524/ract.2011.1856.
44. TÜRRLER, Andreas; PERSHINA, Valeria. Advances in the Production and Chemistry of the Heaviest Elements. *Chemical Reviews*. 2012-10-24, roč. 113, č. 2, s. 1237–1312. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: 10.1021/cr3002438.
45. ZVARA, I.; CHUBURKOV, Yu. T.; TSALETKA, R.; ZVAROVA, T. S.; SHALAEVSKII, M. R.; SHILOV, B. V. Chemical properties of element 104. *Soviet Atomic Energy*. 1966, roč. 21, č. 2, s. 709–710. ISSN 0038-531X. Dostupné z DOI: 10.1007/BF01116584.
46. EICHLER, Robert. The periodic table – an experimenter’s guide to transactinide chemistry. *Radiochimica Acta*. 2019-09-25, roč. 107, č. 9-11, s. 865–877. ISSN 2193-3405. Dostupné z DOI: 10.1515/ract-2018-3080.

47. PERSHINA, V.; FRICKE, B. *Electronic structure and chemistry of the heaviest elements*. 1. vyd. Darmstadt, 1998. ISBN není. ISSN není.
48. FRICKE, B.; GREINER, W.; WABER, J. T. The continuation of the periodic table up to $Z = 172$. The chemistry of superheavy elements. *Theoretica Chimica Acta*. 1971, roč. 21, č. 3, s. 235–260. ISSN 0040-5744. Dostupné z DOI: 10.1007/BF01172015.
49. SCHÄDEL, M. Aqueous chemistry of transactinides. *Radiochimica Acta*. 2001-01-1, roč. 89, č. 11-12. ISSN 2193-3405. Dostupné z DOI: 10.1524/ract.2001.89.11-12.721.
50. NAGY, S. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry - Volume II*. Eolss Publishers Company Limited, 2009. Encyclopedia of life support systems. 6, Chemical sciences engineering and technology resources. ISBN 9781848261273. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=Qrm2CwAAQBAJ>.
51. MORSS, L. R.; EDELSTEIN, Norman M.; FUGER, Jean. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. 1. vyd. Dordrecht: Springer Science + Business Media B.V, 2006. ISBN 978-1-4020-3555-5.
52. SCHÄDEL, Matthias; SHAUGHNESSY, Dawn. *The Chemistry of Superheavy Elements* [online]. Druhé. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014 [cit. 2022-04-23]. ISBN 978-3-642-37466-1. Dostupné z: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-37466-1>.
53. EICHLER, R.; BRÜCHLE, W.; DRESSLER, R.; DÜLLMANN, Ch.E.; EICHLER, B.; AL., et. *Nature*. 2000, roč. 407, č. 6800. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/35024044.
54. DÜLLMANN, Ch. E.; BRÜCHLE, W.; DRESSLER, R.; EBERHARDT, K.; EICHLER, B.; EICHLER, R.; AL., et. Chemical investigation of hassium (element 108). *Nature*. 2002, roč. 418, č. 6900, s. 859–862. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/nature00980.
55. DÜLLMANN, Ch. E.; DRESSLER, R.; EICHLER, B.; AL., et. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2003, roč. 53, č. S1. ISSN 0011-4626. Dostupné z DOI: 10.1007/s10582-003-0037-4.
56. CHOPPIN, Gregory R.; LILJENZIN, Jan-Olov; RYDBERG, Jan; EKBERG, Christian. *Radiochemistry and nuclear chemistry*. Fourth edition. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2013. ISBN 978-0-12-405897-2.
57. STEINEGGER, Patrick; EICHLER, Robert. Radiochemical Research with Transactinide Elements in Switzerland. *CHIMIA International Journal for Chemistry*. 2020-12-23, roč. 74, č. 12, s. 924–931. ISSN 0009-4293. Dostupné z DOI: 10.2533/chimia.2020.924.
58. DEMISSIE, Taye B.; RUUD, Kenneth. Darmstadtium, roentgenium, and copernicium form strong bonds with cyanide. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2018-01-05, roč. 118, č. 1. ISSN 00207608. Dostupné z DOI: 10.1002/qua.25393.
59. CHERA, Nadine; EICHLER, Robert; STEINEGGER, Patrick; TÜRLER, Andreas; DRESSLER, R.; PIGUET, David; VÖGELE, A.; AKSENOV, Nikolay; ALBIN, Yu; BOZHIKOV, Gospodin; CHEPIGIN, V.; DMITRIEV, Sergey; LEBEDEV, V.; MADUMAROV, S.; OLEG, Malyshev; PETRUSHKIN, V.; POPOV, Y.A.; SABELNIKOV, Alexei; SVIRIKHIN, Alexandr; YEREMIN, A. Towards the selenides of copernicium and flerovium: copernicium-selenium bond formation observed. 2016, s. 3. Dostupné z DOI: 10.13140/RG.2.2.26757.35047.
60. YAKUSHEV, Alexander; EICHLER, Robert. Gas-phase chemistry of element 114, flerovium. *EPJ Web of Conferences*. 2016, roč. 131, s. 07003. Dostupné z DOI: 10.1051/epjconf/201613107003.

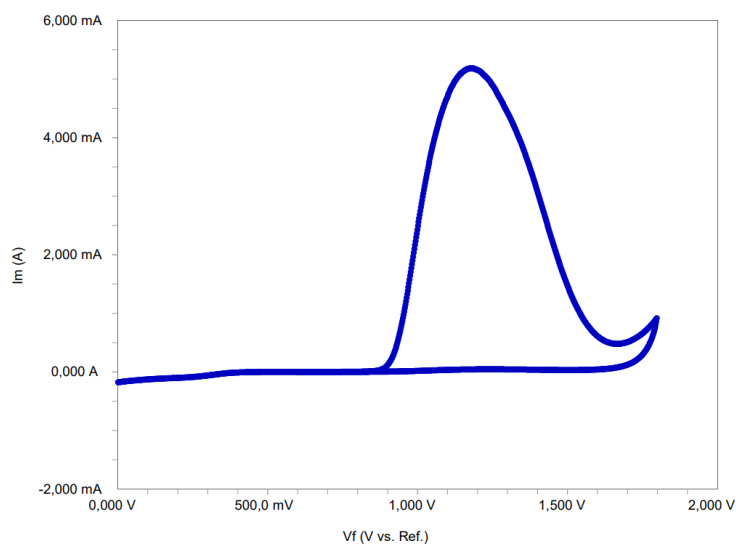
61. SANTIAGO, Regis T.; HAIDUKE, Roberto L. A. Determination of molecular properties for moscovium halides (McF and McCl). *THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS*. 2020, roč. 139, č. 3. ISSN 1432-881X. Dostupné z DOI: 10.1007/s00214-020-2573-4.
62. LIU, Juan; SHEN, Xiaozhi; WANG, Kai; SANG, Cuicui. Ionization potentials of the superheavy element livermorium ($Z = 116$). *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2020-05-29, roč. 152, č. 20 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/5.0007145.
63. GIULIANI, S. A.; MATHESON, Z.; NAZAREWICZ, W.; OLSEN, E.; REINHARD, P.-G.; SADHUKHAN, J.; SCHUETRUMPF, B.; SCHUNCK, N.; SCHWERDTFEGGER, P. Colloquium: Superheavy elements. In: *Reviews of Modern Physics*. Livermore: Lawrence Livermore National Lab., 2019, sv. 91. Č. 1. ISSN 0034-6861. Dostupné z DOI: 10.1103/RevModPhys.91.011001.
64. FRICKE, Burkhard. Superheavy elements a prediction of their chemical and physical properties. *Recent Impact of Physics on Inorganic Chemistry*. 1975, s. 89–144. ISBN 978-3-540-07109-9. Dostupné z DOI: 10.1007/BFb0116498.
65. GROSSE, A.V. Some physical and chemical properties of element 118 (Eka-Em) and element 86 (Em). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1965, roč. 27, č. 3, s. 509–519. ISSN 00221902. Dostupné z DOI: 10.1016/0022-1902(65)80255-X.
66. MALLI, Gulzari L.; DILABIO, Gino A.; LOVELAND, Walter; MACEDO, Luiz G. M. de; SIEGERT, Martin. Dramatic relativistic and magnetic Breit effects for the superheavy reaction $\text{Og}+3\text{Ts}(2) \rightarrow \text{OgTs}(6)$: prediction of atomization energy and the existence of the superheavy octahedral oganesson hexatennesside $\text{OgTs}(6)$. *THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS*. 2021, roč. 140, č. 10. ISSN 1432-881X. Dostupné z DOI: 10.1007/s00214-021-02832-y.
67. KAYUMOV, B. M.; GANIEV, O. K.; NASIROV, A. K.; YULDASHEVA, G. A. Analysis of the fusion mechanism in the synthesis of superheavy element 119 via the $\text{Cr } 54 \text{ Am } 243$ reaction. *Physical Review C*. 2022, roč. 105, č. 1. ISSN 2469-9985. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevC.105.014618.
68. CHOPRA, Sahila; SHARMA, Manoj K.; HESS, Peter Oto; BEDI, Jasleen. Possibility to form $Z = 120$ via the $^{64}\text{Ni}+^{238}\text{U}$ reaction using the dynamical cluster-decay model. *Phys. Rev. C*. 2022, roč. 105, s. 014610. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevC.105.014610.
69. AMADOR, Davi H.T.; OLIVEIRA, Heibbe C.B. de; SAMBRANO, Julio R.; GARGANO, Ricardo; MACEDO, Luiz Guilherme M. de. 4-Component correlated all-electron study on Eka-actinium Fluoride (E121F) including Gaunt interaction: Accurate analytical form, bonding and influence on rovibrational spectra. *Chemical Physics Letters*. 2016, roč. 662, s. 169–175. ISSN 00092614. Dostupné z DOI: 10.1016/j.cplett.2016.09.025.
70. *Toxicological profile for thallium*. Washington D. C., 1992. Dostupné také z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp54.pdf>.
71. AKSENOV, Nikolay V.; STEINEGGER, Patrick; ABDULLIN, Farid Sh.; ALBIN, Yury V.; BOZHIKOV, Gospodin A.; CHEPIGIN, Viktor I.; EICHLER, Robert; LEBEDEV, Vyacheslav Ya.; MADUMAROV, Alexander Sh.; MALYSHEV, Oleg N.; PETRUSHKIN, Oleg V.; POLYAKOV, Alexander N.; POPOV, Yury A.; SABEL'NIKOV, Alexey V.; SAGAIKAK, Roman N.; SHIROKOVSKY, Igor V.; SHUMEIKO, Maksim V.; STARODUB, Gennadii Ya.; TSYGANOV, Yury S.; UTYONKOV, Vladimir K.; VOINOV, Alexey A.; VOSTOKIN, Grigory K.; YEREMIN, Alexander V.; DMITRIEV, Sergey N. On the volatility of nihonium (Nh, $Z = 113$).

- The European Physical Journal A* [online]. 2017, roč. 53, č. 7 [cit. 2022-04-23]. ISSN 1434-6001. Dostupné z DOI: 10.1140/epja/i2017-12348-8.
72. *Reference 600™: Potentiostat/Galvanostat/ZRA Operator's Manual*. Warminster: Gamry Instruments, 2012.
73. *Instruction manual: RDE 710 - Rotating Electrode*. 2.0. vyd. Warminster: Gamry Instruments, 2011.
74. *Dr. Bob's Cell for Small-scale Electrochemistry: Operator's Manual*. 1.41. vyd. Warminster: Gamry Instruments, 2017.
75. ROCKOMBENY, L. C.; FÉRAUD, J. P.; QUEFFELEC, B.; ODE, D.; TZEDAKIS, T. Electrochemical oxidation of oxalic acid and hydrazinium nitrate on platinum in nitric acid media. *Electrochimica Acta*. 2012, roč. 66, s. 230–238. ISSN 00134686. Dostupné z DOI: 10.1016/j.electacta.2012.01.080.
76. *Cyklická voltametrie: laboratorní práce*. Praha, nevedeno. Dostupné také z: https://old.vscht.cz/kat/download/lab_cyklovoltametrie.pdf.
77. CHAISUKSANT, Rasamee; DAMWAN, K.; POOLKASEM, A. Simple electrochemical methods for antioxidant capacity test. *Acta Horticulturae*. 2012, roč. 943, s. 297–302. Dostupné z DOI: 10.17660/ActaHortic.2012.943.41.
78. SULIBORSKA, Klaudia; BARANOWSKA, Monika; BARTOSZEK, Agnieszka; CHRZANOWSKI, Wojciech; NAMIEŚNIK, Jacek. Determination of Antioxidant Activity of Vitamin C by Voltammetric Methods. In: *CA16112 - Luxemburg 2019*. Basel: MDPI, 2019, s. 23–26. Dostupné z DOI: 10.3390/proceedings2019011023.
79. BERTANA, Valentina; SCORDO, Giorgio; PARMEGGIANI, Matteo; SCALTRITO, Luciano; FERRERO, Sergio; GOMEZ, Manuel; COCUZZA, Matteo; VURRO, Davide; D'ANGELO, Pasquale; IANNOTTA, Salvatore; PIRRI, Candido; MARASSO, Simone. Rapid prototyping of 3D Organic Electrochemical Transistors by composite photocurable resin. *Scientific Reports*. 2020, roč. 10. Dostupné z DOI: 10.1038/s41598-020-70365-8.
80. GECKLER, Robert P.; MARCHI, Louis E. Indium. *Journal of Chemical Education*. 1944, roč. 21, č. 8. ISSN 0021-9584. Dostupné z DOI: 10.1021/ed021p407.
81. ZONG, Wansong; LIU, Rutao; SUN, Feng; WANG, Meijie; ZHANG, Pengjun; LIU, Yihong; TIAN, Yanmin. Cyclic voltammetry: A new strategy for the evaluation of oxidative damage to bovine insulin. *Protein Science*. 2010, roč. 19, č. 2, s. 263–268. ISSN 09618368. Dostupné z DOI: 10.1002/pro.313.
82. FRIIS, Esben P.; ANDERSEN, Jens E.T.; MADSEN, Lars L.; BONANDER, N.; MØLLER, Per; ULSTRUP, Jens. Dynamics of *Pseudomonas aeruginosa* azurin and its Cys3Ser mutant at single-crystal gold surfaces investigated by cyclic voltammetry and atomic force microscopy. *Electrochimica Acta*. 1998, roč. 43, č. 9, s. 1114–1122. ISSN 00134686. Dostupné z DOI: 10.1016/S0013-4686(98)99006-5.
83. USSIPBEKOVA, Ye. Zh.; SEILKHANOVA, G. A.; JEYABHARATHI, Ch.; SCHOLZ, F.; KURBATOV, A. P.; NAURYZBAEV, M. K.; BEREZOVSKIY, A. Electrochemical Deposition and Dissolution of Thallium from Sulfate Solutions. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2015, roč. 2015, s. 1–7. ISSN 1687-8760. Dostupné z DOI: 10.1155/2015/357514.
84. ASHWORTH, Charlotte; FRISCH, Gero. Complexation Equilibria of Indium in Aqueous Chloride, Sulfate and Nitrate Solutions: An Electrochemical Investigation. *Journal of Solution Chemistry*. 2017, roč. 46, č. 9-10, s. 1928–1940. ISSN 0095-9782. Dostupné z DOI: 10.1007/s10953-017-0675-y.

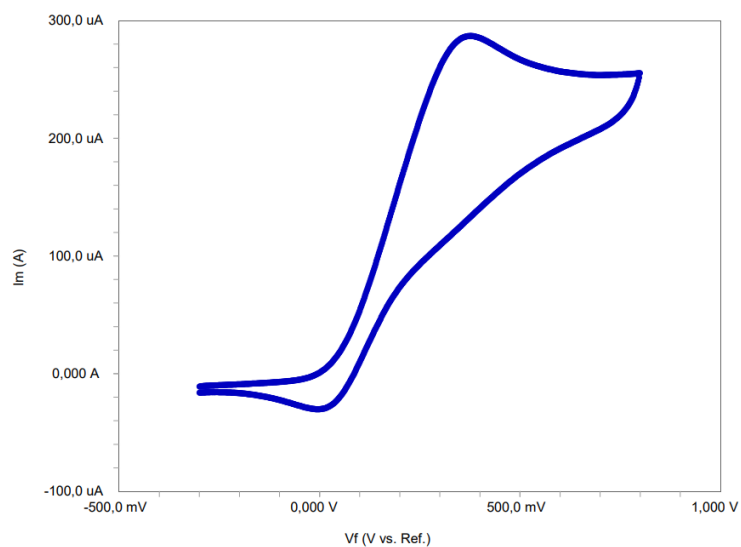
85. BOOR, V. S. *Electrochemical reduction of CO₂ to Oxalic Acid: Electrochemical conversion, downstream processing and techno-economic analysis*. Delft, 2020.
86. SINDAL, R. S.; MATHUR, K. C. K.; KAPOOR, R. C. Cyclic Voltammetry of Thallium(I) in Different Supporting Electrolytes. *Journal of Indian Chemical Society*. 1982, roč. Vol. 59, č. Nov-Dec 1982, s. 1313–1315. Dostupné z DOI: 10.5281/zenodo.6355031.

Přílohy

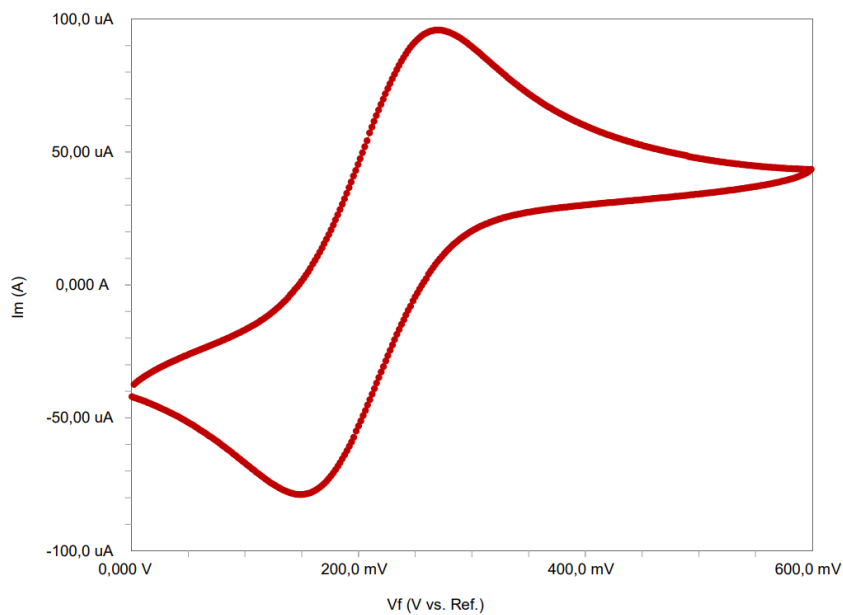
A Zkušební experimenty



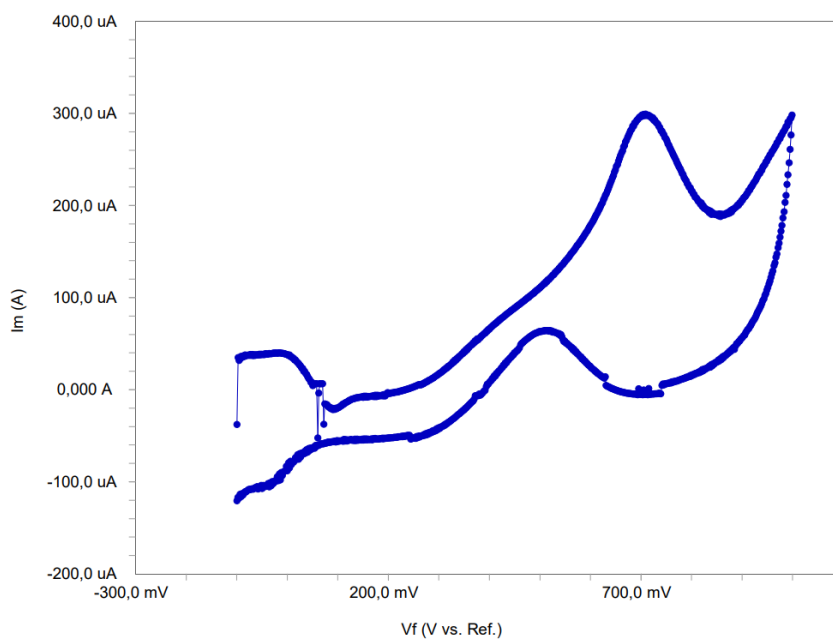
Obrázek 1: Cyklický voltamogram kyseliny šťavelové získaný během zkušebních experimentů (0,03M kyselina šťavelová v 2M kyselině dusičné, scan rate 5 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 1000 RPM, Pt CE)



Obrázek 2: Cyklický voltamogram kyseliny askorbové získaný během zkušebních experimentů (6mM kyselina askorbová v 2M fosfátovém pufru, scan rate 100 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 100 RPM, Pt CE)



Obrázek 3: Cyklický voltamogram hexakvanoželeznatanu draselného získaný během zkušebních experimentů (neznámá koncentrace $K_4[Fe(CN)_6]$ v 0,1M $NaNO_3$, scan rate 100 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 0 RPM, Pt CE)



Obrázek 4: Cyklický voltamogram 1M H_2SO_4 s přidavkem methanolu získaný během zkušebních experimentů (scan rate 600 mV/s, Ag/AgCl RE, RDE Pt WE - 0 RPM, Pt CE)

B Chlorid thallný

Redukční peak – 1mM TICI v 0,05M KCl

Linear model:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 82.61 \text{ (55.81, 109.4)}$$

$$p2 = 423.9 \text{ (225.1, 622.6)}$$

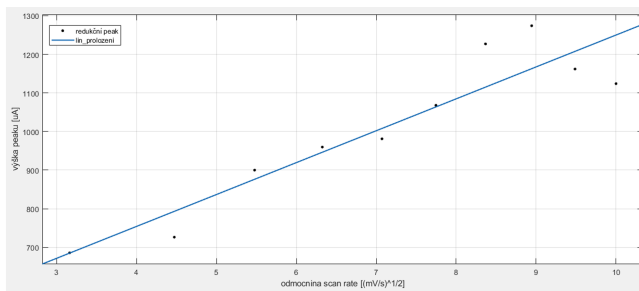
Goodness of fit:

SSE: 4.882e+04

R-square: 0.8633

Adjusted R-square: 0.8462

RMSE: 78.12



Redukční peak – 1mM TICI v 0,1M KCl

Linear model:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 91.72 \text{ (79.37, 104.1)}$$

$$p2 = 396.1 \text{ (306.6, 485.6)}$$

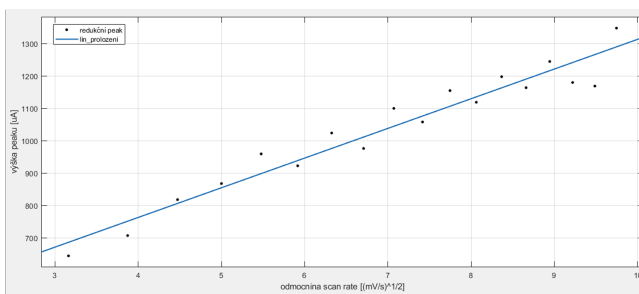
Goodness of fit:

SSE: 3.687e+04

R-square: 0.9393

Adjusted R-square: 0.9355

RMSE: 48



Redukční peak – 1mM TICI v 0,15M KCl

Linear model:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 83.02 \text{ (71.44, 94.59)}$$

$$p2 = 324.3 \text{ (236.5, 412.1)}$$

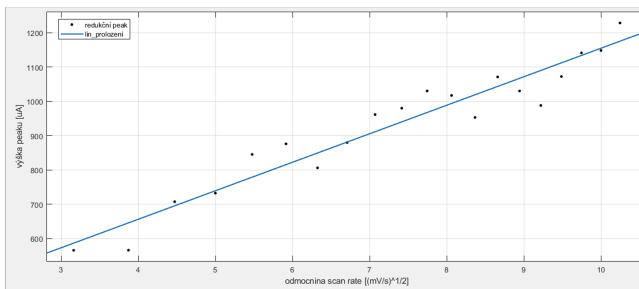
Goodness of fit:

SSE: 4.68e+04

R-square: 0.9265

Adjusted R-square: 0.9225

RMSE: 50.99



Redukční peak – 1mM TICI v 0,2M KCl

Linear model:

$$f(x) = p1 \cdot x + p2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p1 = 29.33 \text{ (-10.89, 69.55)}$$

$$p2 = 435.6 \text{ (117.6, 753.5)}$$

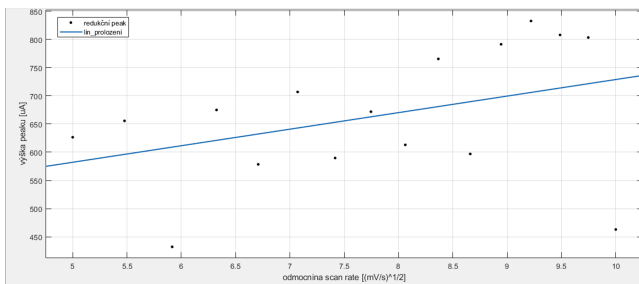
Goodness of fit:

SSE: 1.809e+05

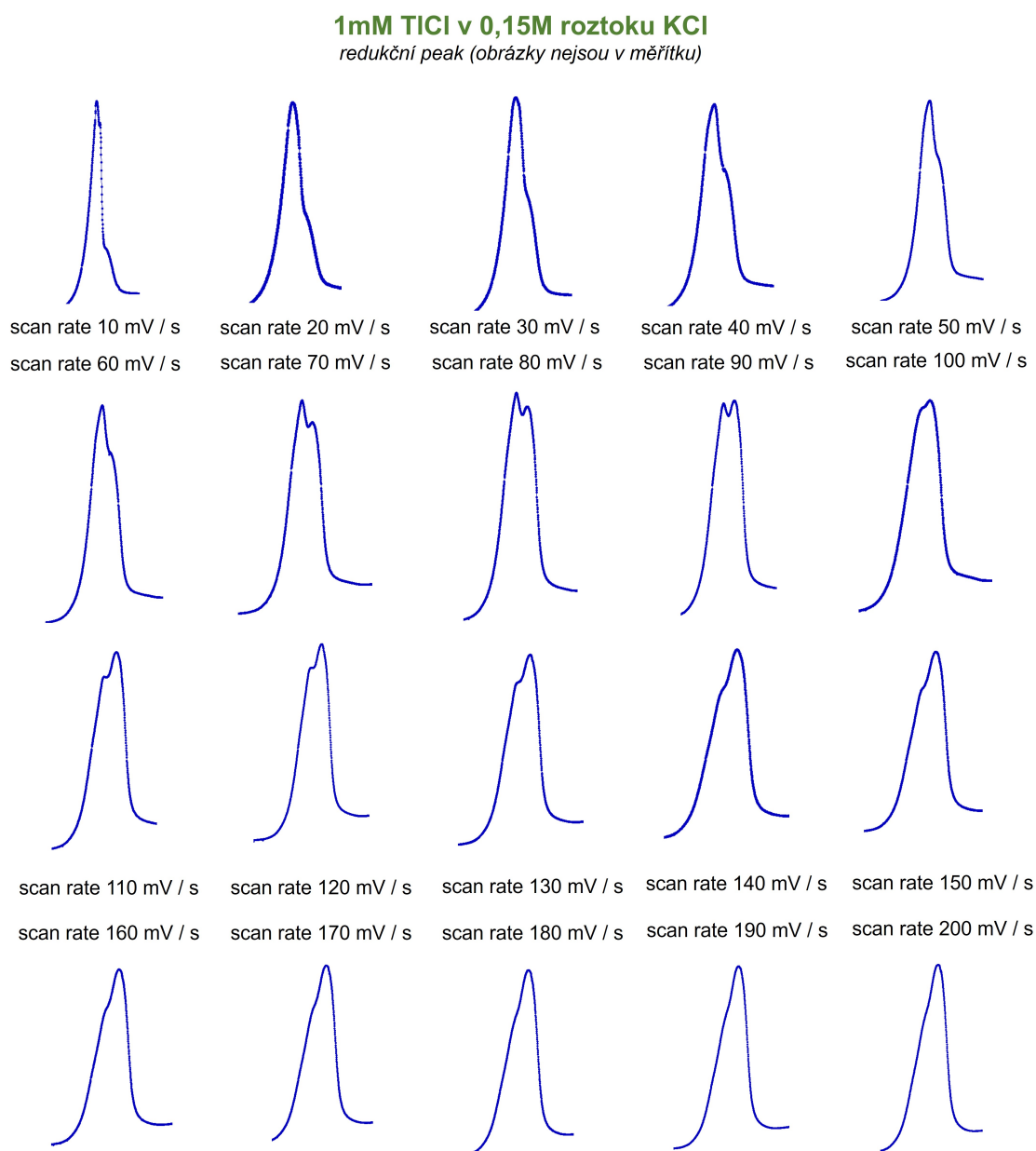
R-square: 0.1488

Adjusted R-square: 0.08796

RMSE: 113.7



Obrázek 5: Proložení výšky redukčních peaků thallia v závislosti na scan rate pro jednotlivé koncentrace pozadového KCl (1mM chlorid thallný, Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)



Obrázek 6: Tvary redukčního peaku 1mM TlCl v 0,15M roztoku KCl (Ag/AgCl RE, Pt WE, Pt CE)