

Deriváty kyselin

-OH

=O

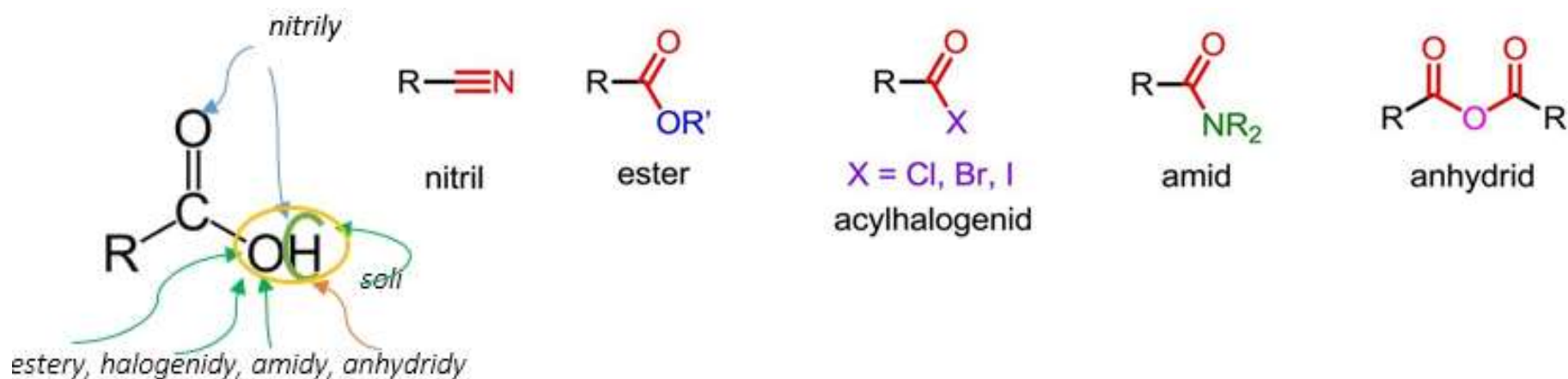
-OH + HO-

-X (F, Cl), -SH, -NH₂, -OR, -OOH

=S, =N-H

-O- (kondenzace)

Analogie derivátů organických kyselin



Chalkogeny

Chalkogenvodíky

H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te

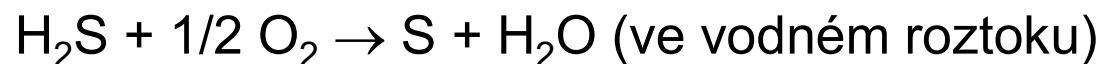
- lomené molekuly, s výjimkou H₂O plyny, snadno zkapalnitelné, jedovaté, nepříjemně páchnoucí

Oxidoredukční i tepelná stálost klesá od H₂O k H₂Te:

- z H₂O lze uvolnit O₂ pouze nejsilnějšími ox. činidly:



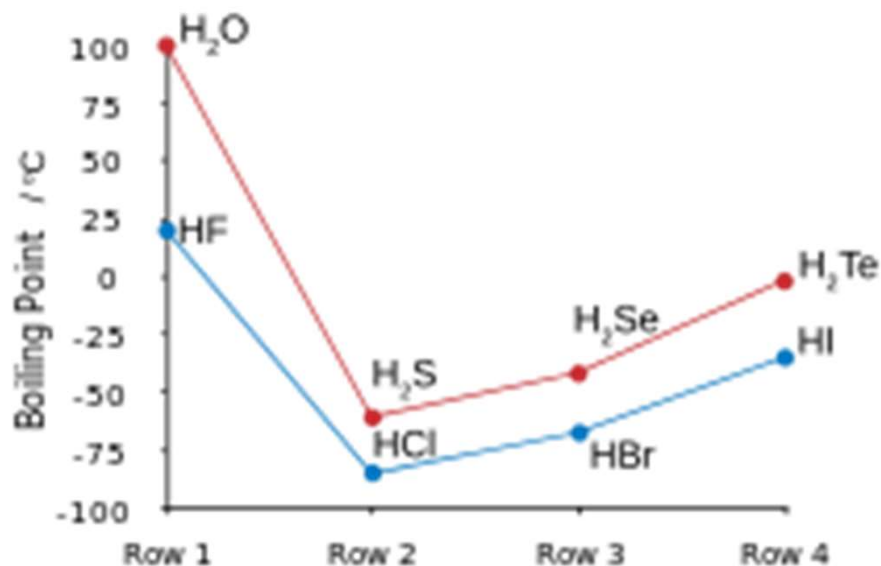
- ostatní chalkogenvodíky se chovají jako reduk. činidla:



H₂S, H₂Se a H₂Te

- dobře se rozpouštějí ve vodě, tvoří slabé až středně silné dvojsytné kyseliny
- disociace odstupňována, roste s velikostí atomu chalkogenu (H₂S → H₂Te)
- body tání a varu rostou od H₂S k H₂Te
- u vody b.v. a b.t. značně zvýšeny tvorbou vodíkových vazeb

| | b.v.: | b.t.: |
|-------------------|---------|--------|
| H ₂ O | 100 °C | 0 °C |
| H ₂ S | - 60 °C | -86 °C |
| H ₂ Se | - 42 °C | -60 °C |
| H ₂ Te | - 2 °C | -51 °C |



| 4A | 5A | 6A | 7A |
|---|--|---|--|
| CH₄ Neither acid nor base | NH₃ Weak base $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ | H₂O | HF Weak acid $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$ |
| SiH₄ Neither acid nor base | PH₃ Very weak base $K_b = 4 \times 10^{-28}$ | H₂S Weak acid $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$ | HCl Strong acid |
| | | H₂Se Weak acid $K_a = 1.3 \times 10^{-4}$ | HBr Strong acid |

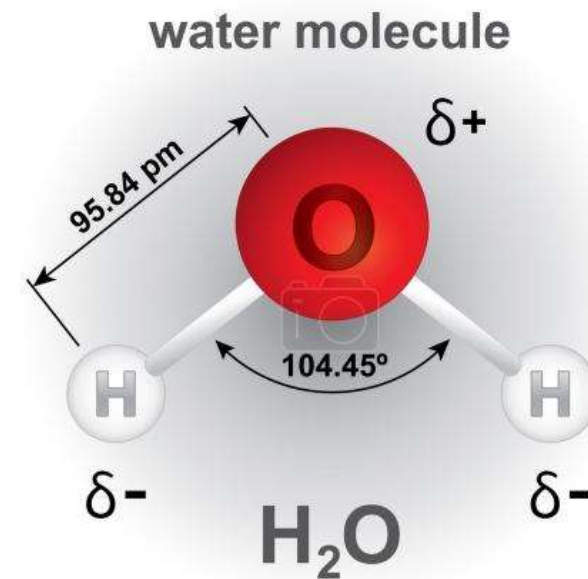
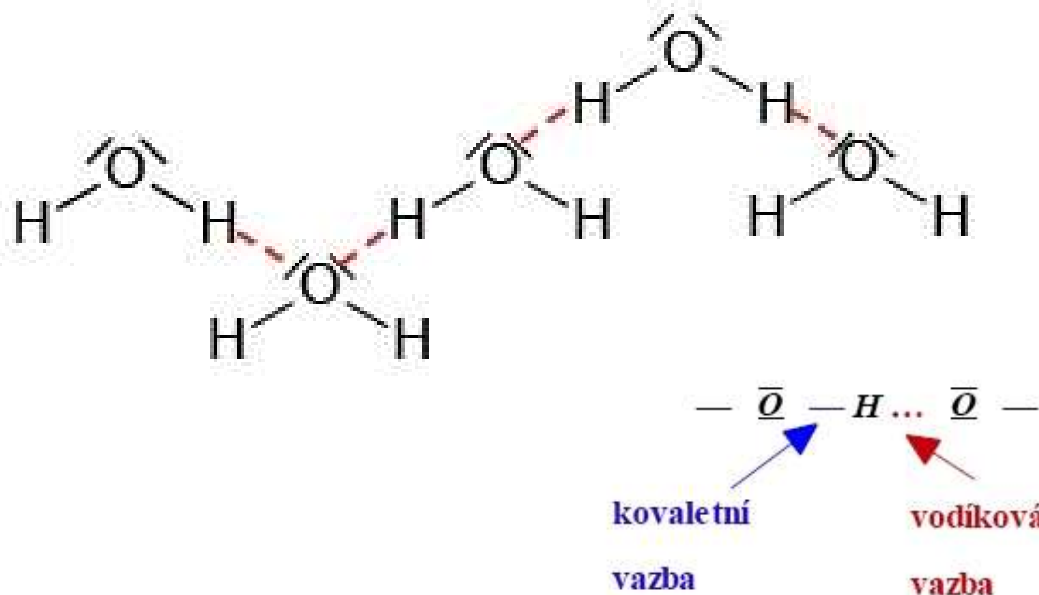
Increasing acid strength ↓

Increasing acid strength →

Voda H₂O

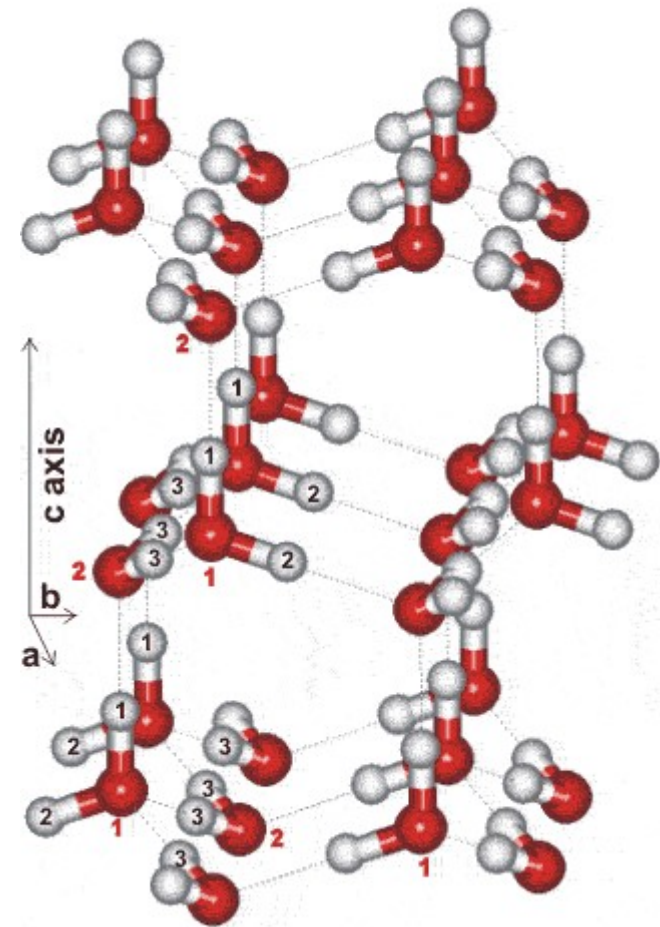
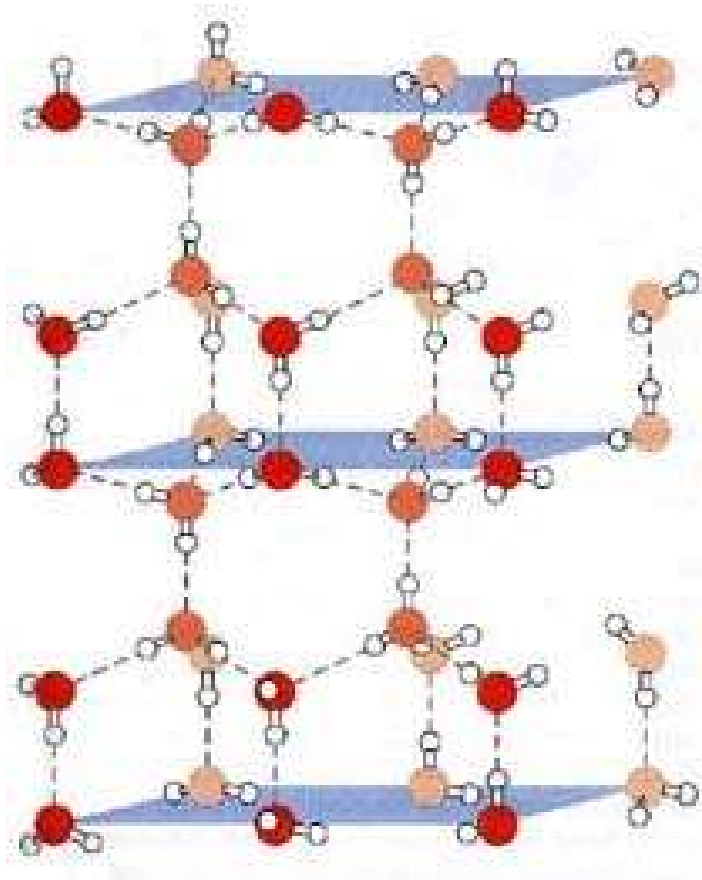
= jedna z nejdůležitějších látek pro existenci života na Zemi. Za normální teploty a tlaku je to bezbarvá, čirá kapalina bez zápachu, v silnější vrstvě namodralá.

- lomená molekula, vazebný úhel 105°, nejběžnější polární rozpouštědlo
- vzhledem k existenci vodíkových vazeb nezvyklé vlastnosti: zvýšený bod tání a bod varu.

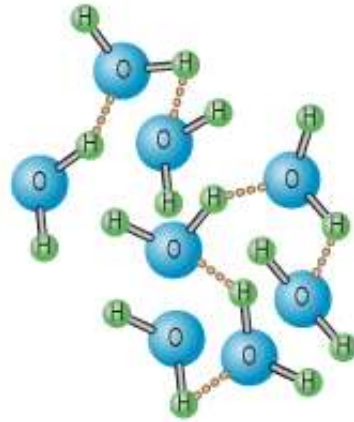


Struktura ledu

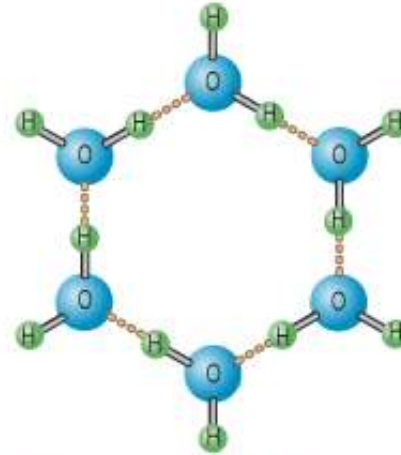
“otevřená struktura ledu” → led má nižší hustotu než voda



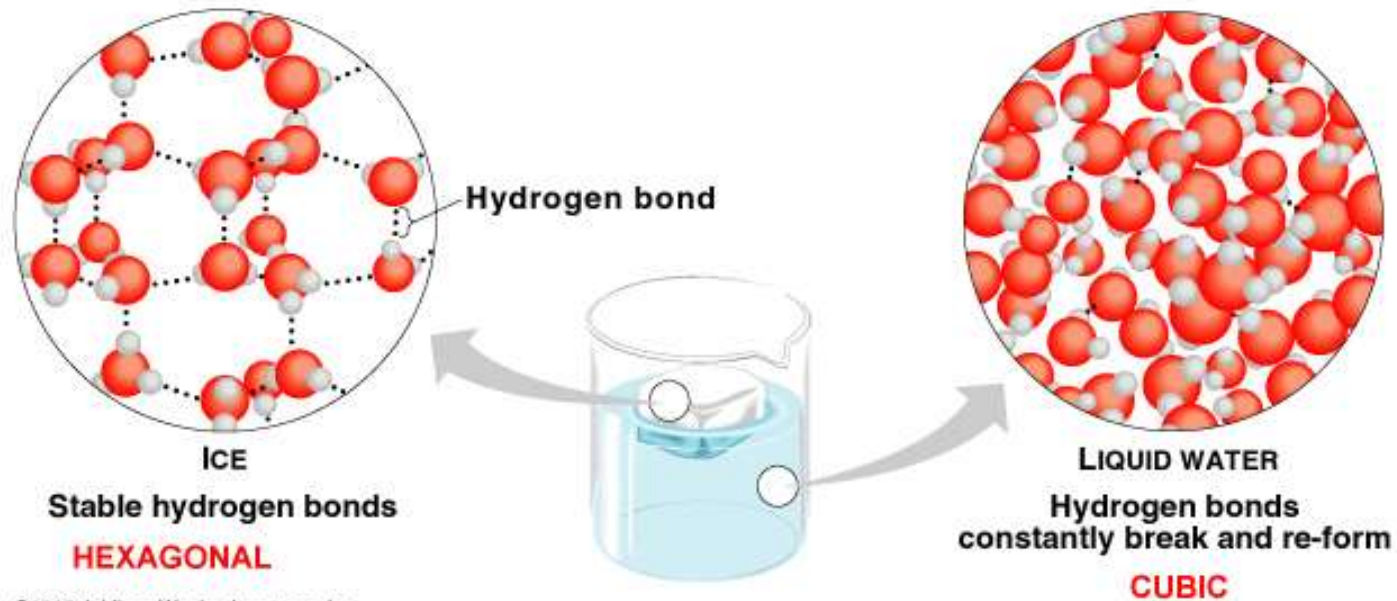
Led



Structure of molecules in water



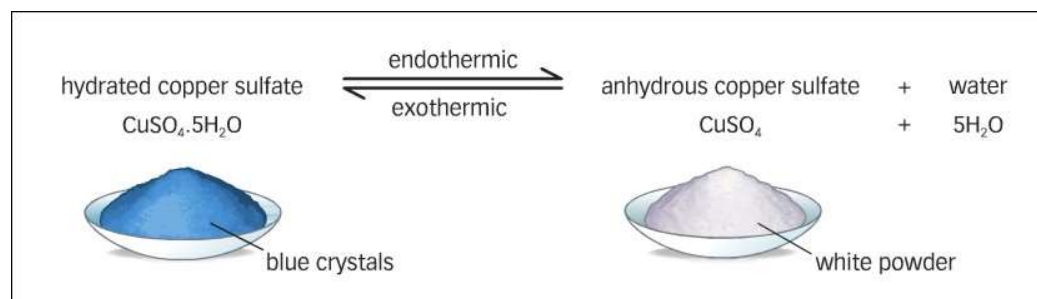
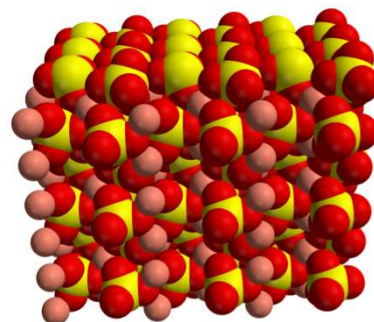
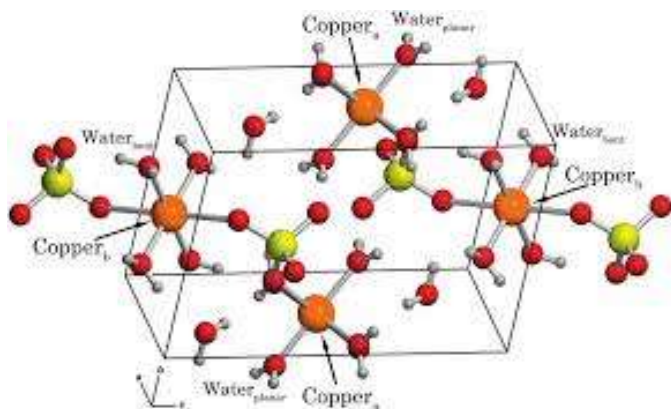
Structure of molecules in ice



Hydráty a aquakomplexy

Hydráty jsou soli, v jejichž krystalech jsou zabudovány molekuly vody. Vlastnosti hydrátů solí se liší od jejich bezvodých solí.

Aquakomplexy jsou koordinační sloučeniny obsahující ion přechodného kovu pouze s vodou jako ligandem.



| Compound | Formula |
|--|--|
| magnesium ammonium phosphate hexahydrate | $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| copper (II) nitrate hexahydrate | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| copper (II) sulfate pentahydrate | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| mercury (II) nitrate hydrate | $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| lithium chromate dihydrate | $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| iron (II) acetate tetrahydrate | $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| copper (II) nitrate trihydrate | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| magnesium sulfate heptahydrate | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| iron (III) oxide trihydrate | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| zinc sulfate hexahydrate | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| lithium sulfate hydrate | $\text{LiHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| sodium phosphate pentahydrate | $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| iron (II) sulfate heptahydrate | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| sodium chromate tetrahydrate | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| manganese (II) chloride tetrahydrate | $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| iron (III) chloride hexahydrate | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| sodium sulfate pentahydrate | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| calcium sulfate dihydrate | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| iron (III) nitrate nonahydrate | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
| calcium nitrate tetrahydrate | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| zinc nitrate hexahydrate | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| manganese (II) sulfate hydrate | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| beryllium sulfite tetrahydrate | $\text{BeSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| bismuth (III) nitrate pentahydrate | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| tin (IV) chloride pentahydrate | $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| nickel (II) nitrate hexahydrate | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| sodium sulfate pentahydrate | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| magnesium chloride hexahydrate | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| manganese (II) bromide tetrahydrate | $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| nickel (II) bromide hexahydrate | $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| sodium thiosulfate pentahydrate | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |

Počet molekul krystalové vody v chloridech, dusičnanech a síranech kovů skupiny II.A

| | Mg | Ca | Sr | Ba |
|----------|-------------|------------|---------|----|
| chlorid | 12, 8, 6, 4 | 6, 4, 2, 1 | 6, 2, 1 | 2 |
| dusičnan | 9, 6, 2 | 4, 3, 2 | 4 | 0 |
| síran | 12, 7, 6, 1 | 2, 1/2 | 0 | 0 |

Klesající počet molekul krystalové vody v některých solích kovů ukazuje, že menší ionty jsou snadněji hydratovány a jejich soli tvoří větší počet hydrátů s vyšším stupněm hydratace.

Table..... Hydration energies and Ionic radii

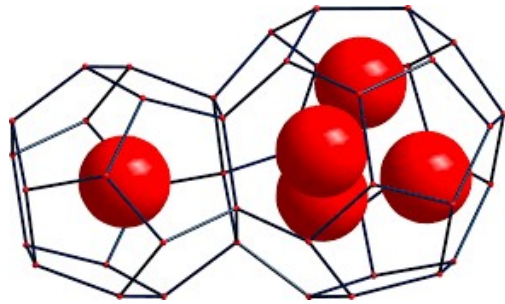
| Cation | Ionic radius / pm (Six-coordinate) | Enthalpy of hydration / kJ mol ⁻¹ |
|------------------|---------------------------------------|--|
| Be ²⁺ | 31 | - 2494 |
| Mg ²⁺ | 72 | - 1921 |
| Ca ²⁺ | 100 | - 1577 |
| Sr ²⁺ | 118 | - 1443 |
| Ba ²⁺ | 135 | - 1305 |

Hydráty kovů alkalických zemin obsahují více molekul vody než odpovídající soli alkalických kovů, protože velikost iontů kovů alkalických zemin je menší než velikost iontů alkalických kovů a tím je větší i jejich hydratační energie.

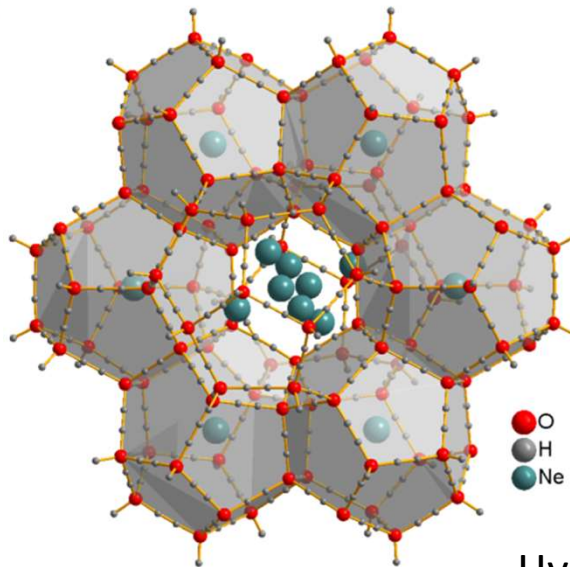
| Cation | Ion Radius pm | Enthalpy of Hydration kJ |
|-----------------|------------------|-----------------------------|
| Li ⁺ | 90 | -515 |
| Na ⁺ | 118 | -405 |
| K ⁺ | 152 | -312 |
| Rb ⁺ | 166 | -296 |
| Cs ⁺ | 181 | -263 |

Hydrátové klathráty

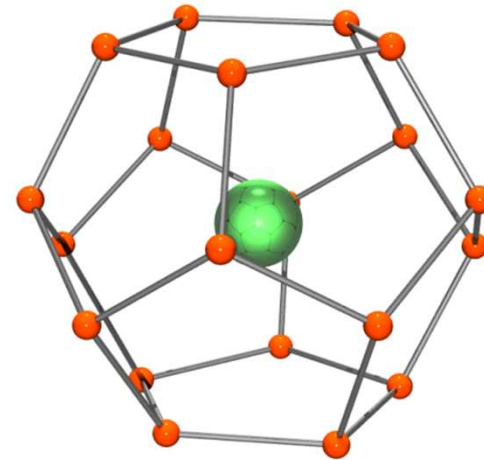
Některé nízkomolekulární plyny, včetně O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S , Ar, Kr, Xe, některé vyšší uhlovodíky a freony, tvoří hydráty za vhodných teplot a tlaků.



Hydrát helia



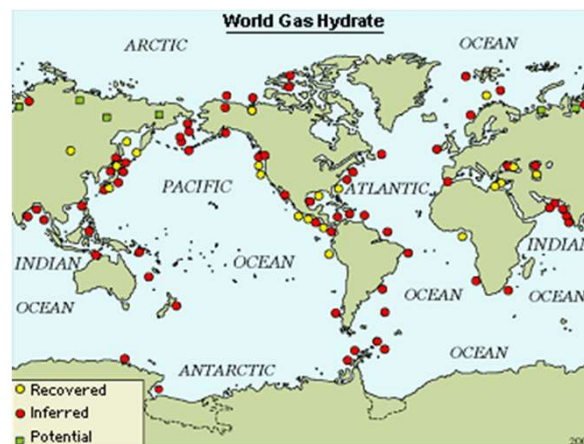
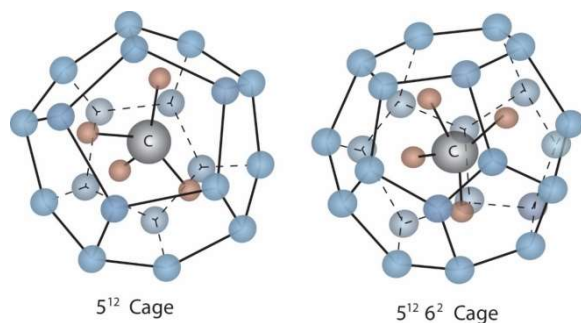
Hydrát neonu



Hydrát xenonu

Hydráty methanu

Metan hydrát ($\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$) je tuhá bílá látka skládající se z krystalické vody, která obsahuje methan. Metan hydrát byl objeven pod sedimenty na dně moří. Předpokládá se, že metan hydrát vzniká uvolňováním metanu ze zemského jádra, který stoupá zlomy v zemské kůře a v místech, kde se smísí s chladnou vodou moře je uzavřen do krystalů. V poslední době se některé země pokoušejí tuto látku těžit za účelem zisku spalitelného plynu.

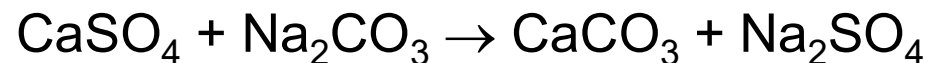
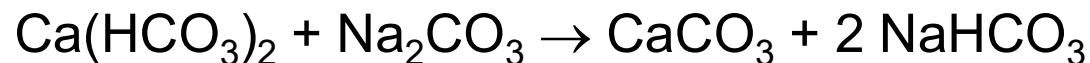


Vody přírodní - "měkké" či "tvrdé" podle koncentrace rozpuštěných látek

- Tvrdost přechodná - způsobena $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, dá se odstranit varem:



- Tvrdost trvalá - způsobena omezeně rozpustným CaSO_4 . K potlačení důsledků tvrdosti vody slouží změkčovadla (např. soda či fosforečnan):



Způsoby čištění vody: nejběžnější je *destilace* - odstranění anorg. solí (málo těkavé), org. sloučeniny zčásti přecházejí do destilované vody, z níž se odstraňují:

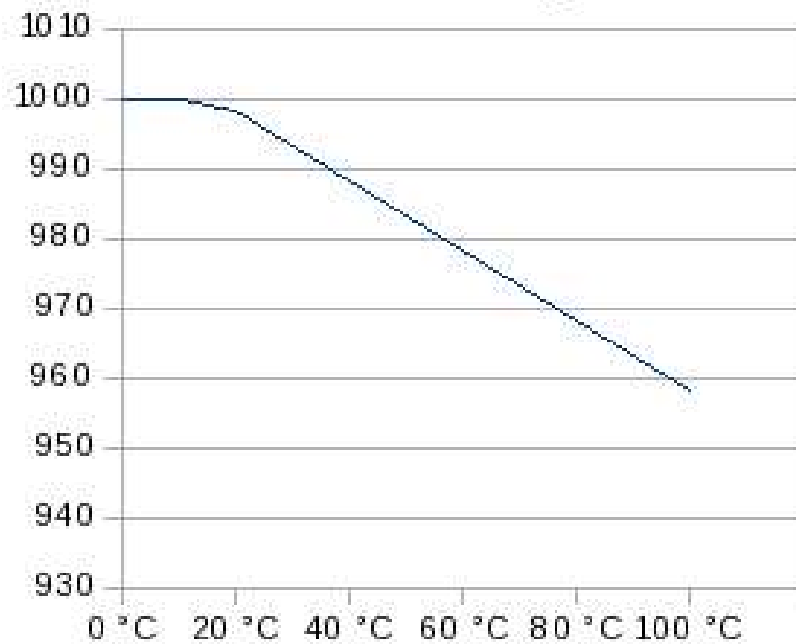
a) přidavkem aktivního uhlí; poté nutno znovu destilovat k odstranění iontů kovů uvolněných do vody z aktivního uhlí

b) přidavkem ox. činidla (např. H_2O_2) a ozařováním do úplného rozložení přidaného ox. činidla, poté opět destilace. Dříve hojně používaný přídavek KMnO_4 zvyšuje koncentrace manganu v destilované vodě a proto se již příliš neužívá.

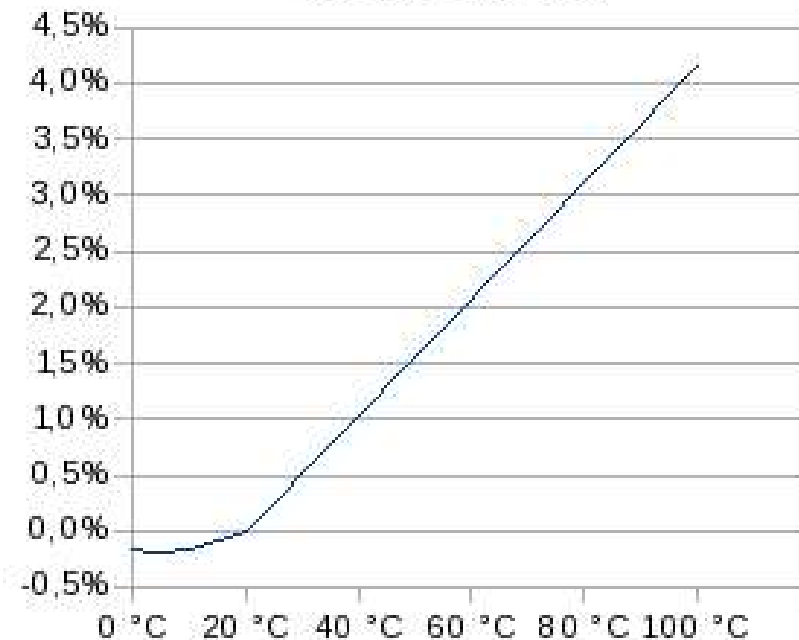
Fyzikální vlastnosti vody

| | | | | | |
|------------------------------|--------|--------|-------|---------|---------|
| teplota | 0 °C | 4 °C | 10 °C | 20 °C | 100 °C |
| hustota [kg/m ³] | 999,84 | 999,97 | 999,7 | 998,2 | 958,38 |
| objem | 998 l | 998 l | 998 l | 1 000 l | 1 042 l |
| zmena objemu | -0,2% | -0,2% | -0,2% | 0,0% | 4,2% |

Hustota vody

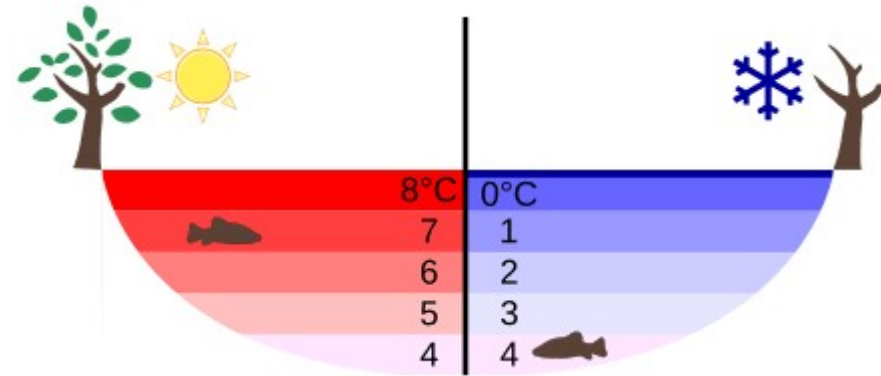


Zmena objemu

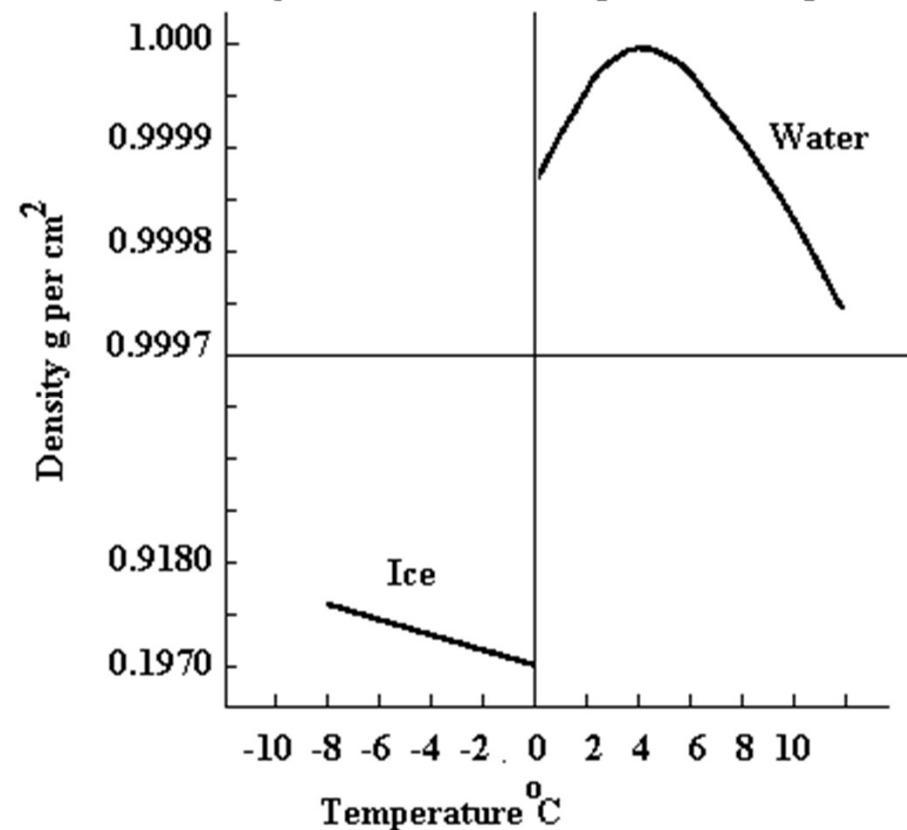


Anomálie vody

Zahříváme-li vodu z 0°C na 4°C, zmenšuje se její objem a její hustota roste. Ve 4°C voda dosahuje max. hustoty 1000 kg na kubický metr. Teprve od teploty 4°C výše se objem vody zvětšuje a hustota se zmenšuje. Tato odlišná závislost teploty a hustoty vody v porovnání s ostatními kapalinami je anomálie vody.



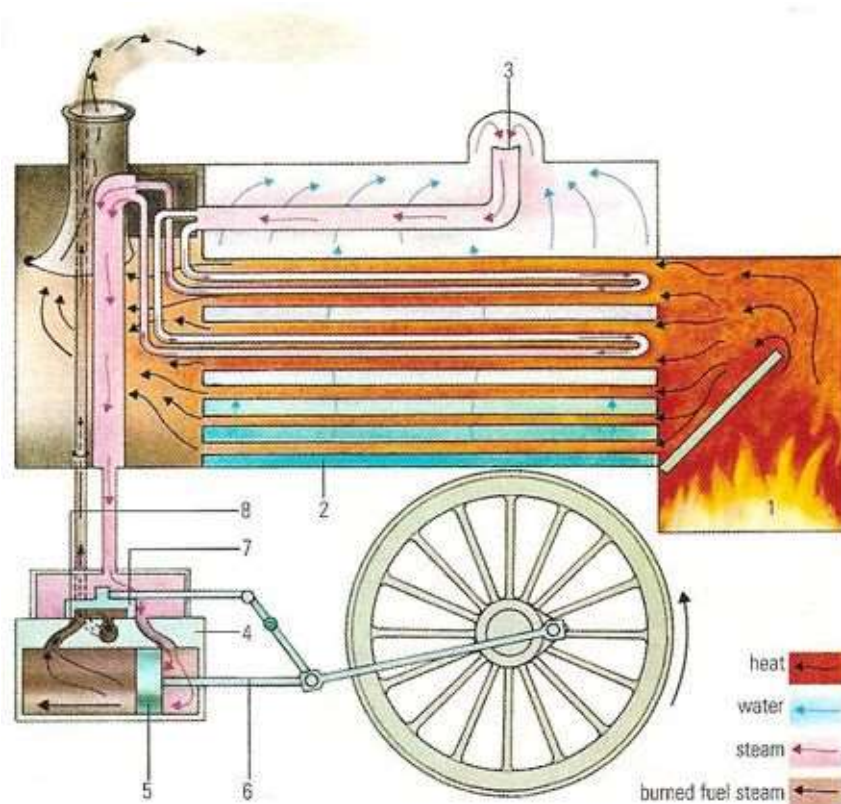
11.2.2 Density of ice and water depends on temperature



$$\rho = 1000 \left\{ 1 - \left[\frac{T + 288.9414}{508929 (T + 68.129630)} \right] (T - 3.9863)^2 \right\}$$

Parní stroj

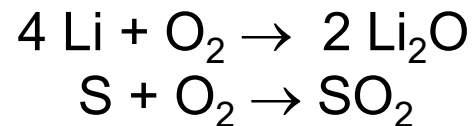
je pístový tepelný stroj, spalovací motor s vnějším spalováním, přeměňující tepelnou energii vodní páry na energii mechanickou, nejčastěji na rotační pohyb. Účinnost parního stroje je poměrně malá.



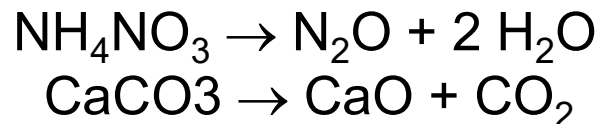
Oxidy

Oxidy tvoří všechny prvky s výjimkou lehkých vzácných plynů

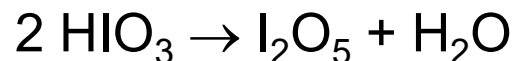
1) Reakcí prvků s kyslíkem



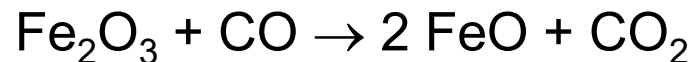
2) Termickým rozkladem



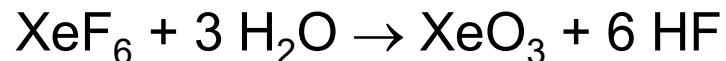
3) Dehydratací



4) Redukcí vyššího oxidu



5) Hydrolýzou



Oxidy

Iontové oxidy – pevné, malá těkavost, silná bazicita

Např. Li_2O , MgO , CaO , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$

Kovalentní oxidy – plynné, kapalné, pevné, acidobazicky indiferentní až kyselé

Izolované molekuly: CO , CO_2 , P_4O_{10} , SO_2 , ClO_2 , Mn_2O_7 , OsO_4

Polymerní lineární: HgO , SnO_2

Polymerní řetězovitá: CrO_3

Polymerní vrstevnatá: SnO , $\alpha\text{-PbO}$

Polymerní prostorová: Cu_2O , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Acidobazické chování oxidů

s atomovým číslem vzrůstá ve skupinách zásadotvorný/zásaditý charakter oxidů, hydroxidů, oxokyselin a klesá v periodách.

| | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| basicity increases ↓ | Li ₂ O | BeO | B ₂ O ₃ | CO ₂ | N ₂ O ₅ | | F ₂ O |
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₄ O ₁₀ | SO ₃ | Cl ₂ O ₇ |
| | K ₂ O | CaO | Ga ₂ O ₃ | GeO ₂ | As ₂ O ₅ | SeO ₃ | Br ₂ O |
| | Rb ₂ O | SrO | In ₂ O ₃ | SnO ₂ | Sb ₂ O ₅ | TeO ₃ | I ₂ O ₅ |
| | Cs ₂ O | BaO | Tl ₂ O ₃ | PbO ₂ | Bi ₂ O ₅ | | |

← acidity increases →

| | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------|---|-------------------------|--|--------------------------------------|---|
| | 1A (1) | | | | | 8A (18) | |
| | | 2A (2) | 3A (13) | 4A (14) | 5A (15) | 6A (16) | 7A (17) |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | Li ₂ O | BeO | B ₂ O ₃ | CO ₂ | N ₂ O ₅ N ₂ O ₃ | | |
| 3 | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₄ O ₁₀ P ₄ O ₆ | SO ₃ SO ₂ | Cl ₂ O ₇ Cl ₂ O |
| 4 | K ₂ O | CaO | Ga ₂ O ₃ | GeO ₂ | As ₂ O ₅ As ₄ O ₆ | SeO ₃ SeO ₂ | Br ₂ O |
| 5 | Rb ₂ O | SrO | In ₂ O ₃ In ₂ O | SnO ₂ SnO | Sb ₂ O ₅ Sb ₄ O ₆ | TeO ₃ TeO ₂ | I ₂ O ₅ |
| 6 | Cs ₂ O | BaO | Tl ₂ O | PbO ₂ PbO | Bi ₂ O ₃ | PoO ₂ PoO | |
| 7 | Fr ₂ O | RaO | | | | | |

■ Strongly basic

■ Weakly basic

■ Amphoteric

■ Strongly acidic

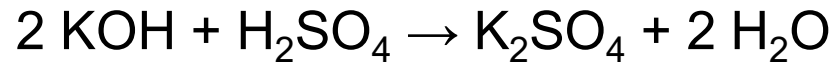
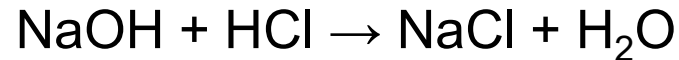
■ Moderately acidic

■ Weakly acidic

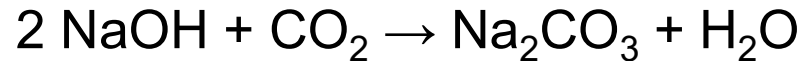
Hydroxidy

| Skupina či látka | Možnosti výroby |
|------------------------|--|
| Alkalické kovy | <ol style="list-style-type: none">1) Reakcí s vodou (vzniká vodík, velice exotermní reakce, větší kousky mohou explodovat!)2) Reakce oxidu s vodou (rovněž exotermní, probíhá i se vzdušnou vlhkostí) |
| Amoniak | <ol style="list-style-type: none">1) Reakce s vodou2) Reakce amonné soli s hydroxidem alkalických kovů (zejména s hydroxidem sodným) |
| Kovy alkalických zemin | <ol style="list-style-type: none">1) Reakce s vodou2) Reakce oxidu s vodou (exotermní, příklad je zejména hašení vápna)3) Reakce sloučeniny daného kovu s hydroxidem alkalických zemin (zejména s hydroxidem sodným) |
| Přechodné kovy a kovy | <ol style="list-style-type: none">1) Reakce oxidu kovu s vodou2) Reakce kovu s vodou za přístupu kyslíku (vzniká oxid, dále probíhá reakce, viz bod 1.)3) Reakce sloučeniny kovu s hydroxidem sodným |

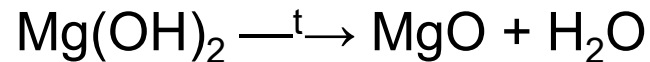
Reakce s kyselinami (neutralizace)



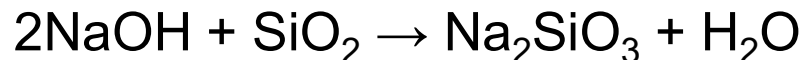
Reakce s oxidy nekovů a polokovů



Zahřívání na vysokou teplotu

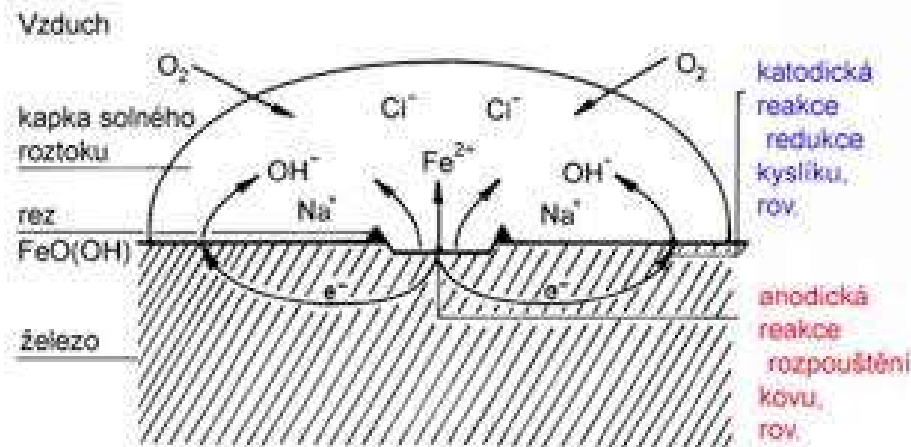


Čisté hydroxidy alkalických kovů jsou tedy schopné reagovat i se sklem. Reakce probíhá docela pomalu, rychleji probíhá s roztaveným hydroxidem. Proto se hydroxidy musí skladovat v plastových lahvích.

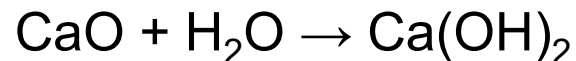


Většina hydroxidů je ve vodě nerozpustná, výjimkou jsou hydroxidy alkalických kovů, hydroxid amonný, barnatý, strontnatý a thallný. Rozpouštění hydroxidů ve vodě je **exotermní děj**, tedy se uvolňuje teplo, avšak molekula zůstane nezměněná, čehož se využívá při čištění odpadů hydroxidem sodným. Většina hydroxidů je hygroskopická.

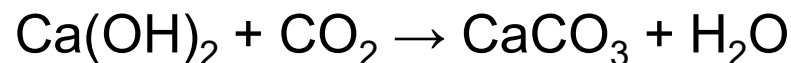
Existuje několik nerostů, které jsou hydroxidy. Jejich vzorce jsou však zapisovány jako hydratované oxidy. Příkladem je zejména *limonit* ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ či $\text{Fe}(\text{OH})_3$), či *bauxit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ či $\text{Al}(\text{OH})_3$). V běžném životě se můžeme setkat s hydroxidy jakožto s železnou rží.



Hydroxid vápenatý, též známý jako hašené vápno, průmyslově se vyrábí reakcí páleného vápna, tedy oxidu vápenatého, s vodou, dle rovnice:



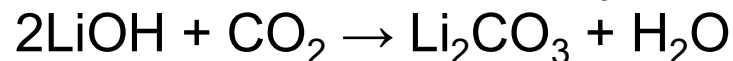
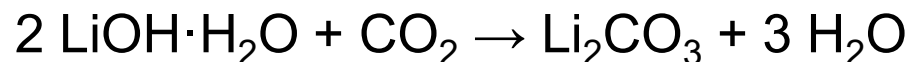
Jakožto vápno se využívá ve stavebnictví. Při tuhnutí reaguje se vzdušným oxidem uhličitým, dle rovnice:



Hydroxid sodný je chemická látka, která se používá na pročištění ucpaného odpadního potrubí. Hojně se využívá v organické i anorganické chemii.

Hydroxid hořečnatý se používá jako antacid, tedy při neutralizaci překyseleného žaludku.

Hydroxid lithný se používá k odstraňování oxidu uhličitého ze vzduchu nebo jiných plynů (např. na kosmických lodích).



Využívá se také jako médium pro přenos tepla, jako elektrolyt v bateriích a jako katalyzátor pro polymeraci, při výrobě keramických materiálů a sloučenin lithia, zejména stearátu lithného (součást plastických maziv díky jeho odolnosti vůči vodě a vysokým i nízkým teplotám).

Hydroxid lithný izotopicky obohacený o ^7Li se používá pro alkalizaci chladicího média v tlakových vodou chlazených jaderných reaktorech (zvyšuje odolnost proti korozi).

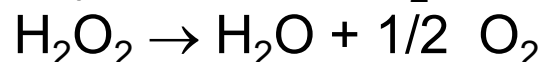
Peroxid vodíku H₂O₂

- světle modrá, sirupovitá, vysoce polární kapalina, neomezeně mísitelná s vodou

- rozpustný též v polárních org. rozpouštědlech (např. Et₂O)

- jako rozpouštědlo je H₂O₂ nevhodný, snadno se rozkládá:

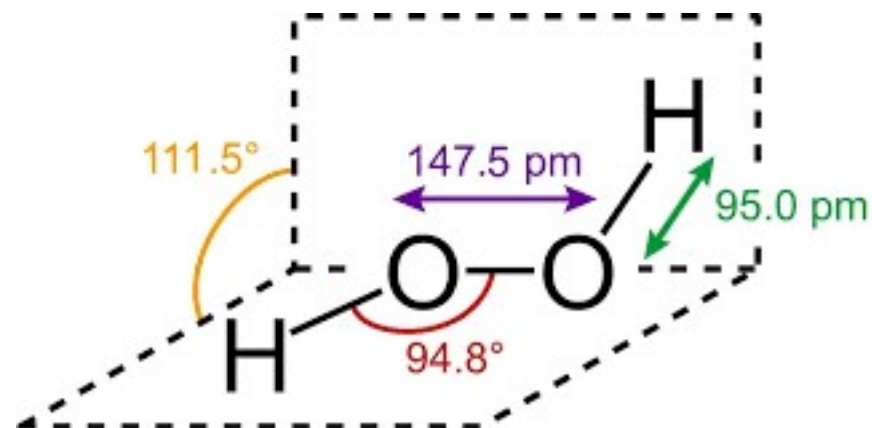
a) za katal. účinku stop těžkých kovů na H₂O a O₂:



b) za přítom. iontů přechod. kovů probíhá Fentonova reakce:

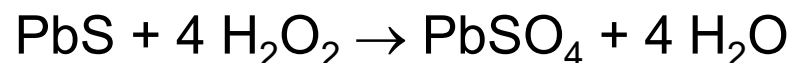
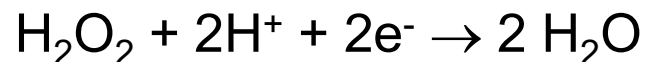


c) UV světlem se homolyticky rozkládá:

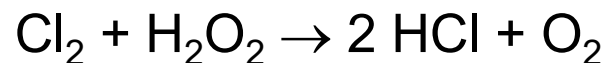
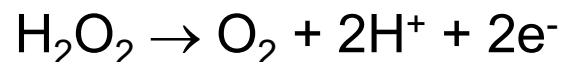


H₂O₂ může působit jako mírné oxidační nebo redukční činidlo:

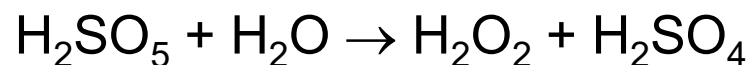
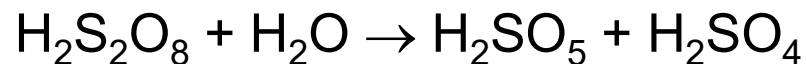
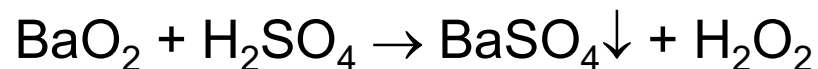
a) oxidační činidlo (H₂O₂ se redukuje na H₂O):



b) reduk.činidlo (H₂O₂ se oxiduje na O₂):



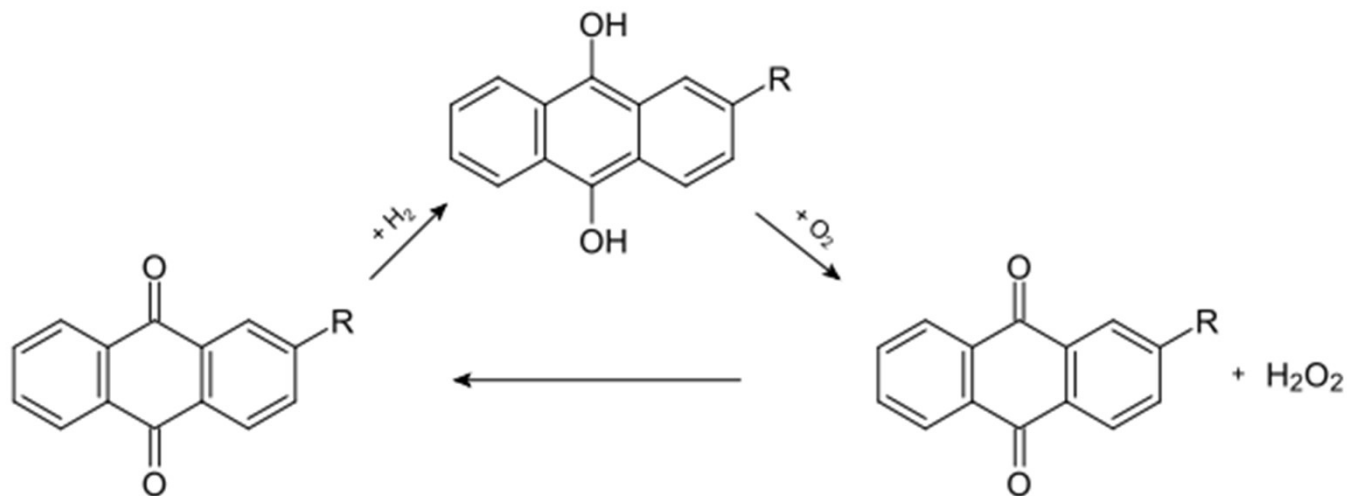
Příprava H₂O₂:



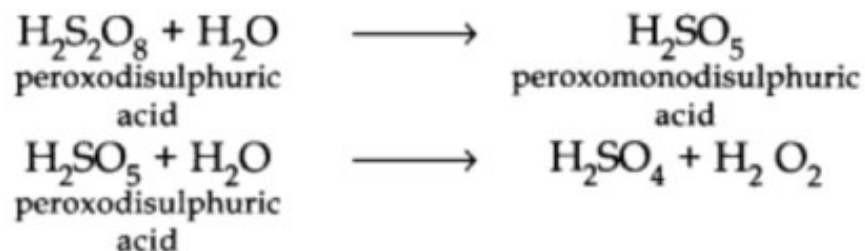
z reakčních produktů se oddělí destilací za vakua

Výroba H₂O₂

Oxidace 9,10-dihydroxyanthacenu



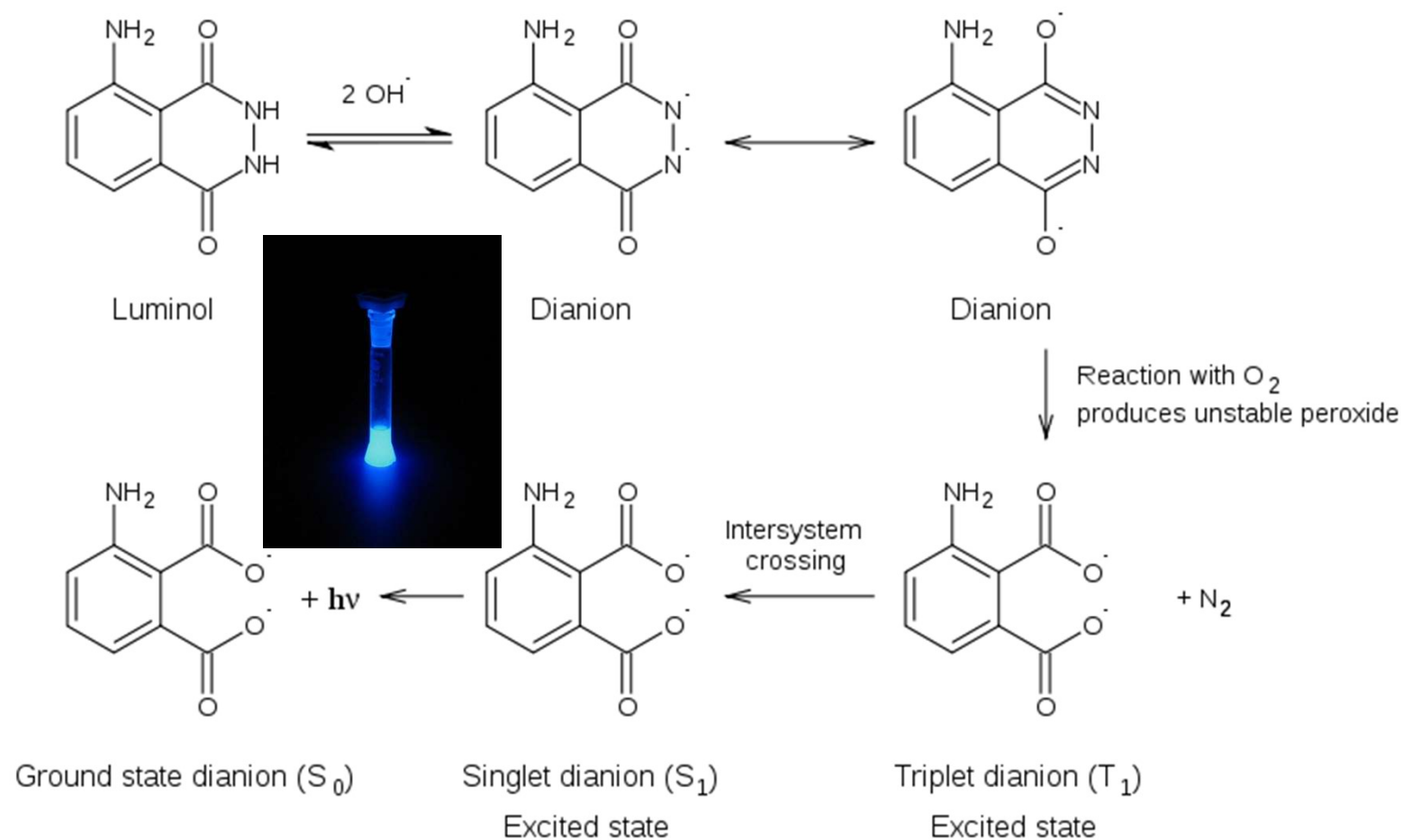
Hydrolýza kys.
peroxodisírové



Použití H₂O₂:

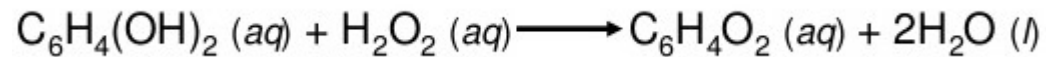
- k bělení vlny, hedvábí, peří, vlasů, desinfekční prostředek, ox.čínidlo, chemoluminiscenční detekce (těžkých kovů, stop krve, apod.)

Využití H₂O₂ v chemiluminiscenčních reakcích

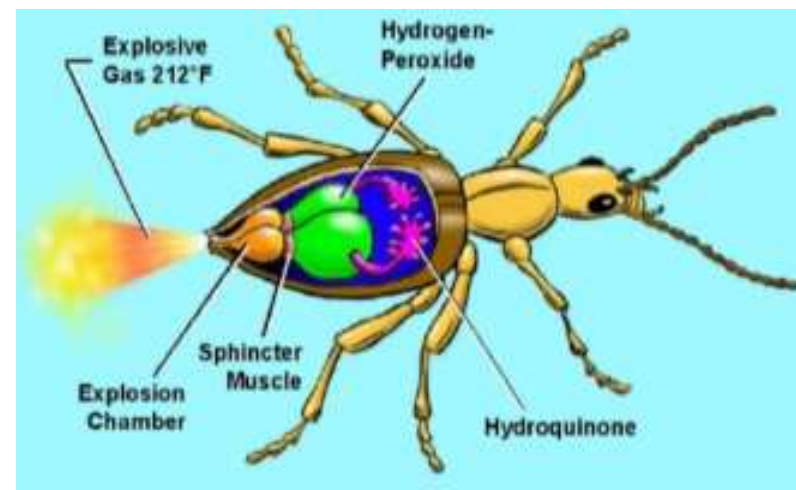
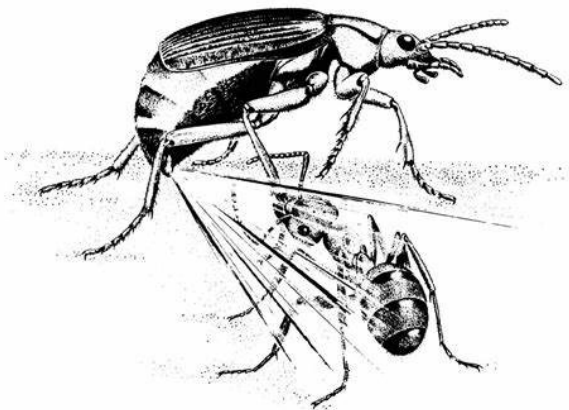
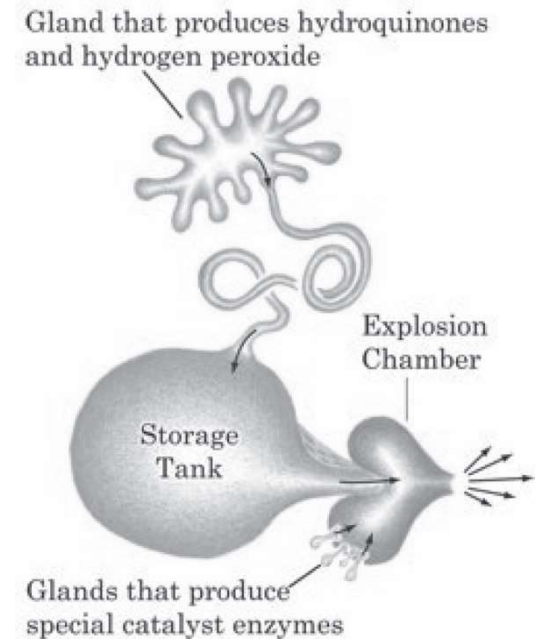


Prskavec (*Brachinus*), brouk z čeledi Carabidae, u nás je kriticky ohrožený.

Jako obranný mechanismus používá směs hydrochinonu a peroxidu vodíku:



$$\Delta H = -204 \text{ kJ/mol}$$



Peroxidy O_2^{2-}

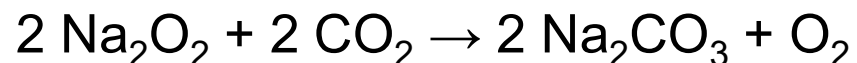
vznikají při hoření alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin ve vzduchu nebo kyslíku. Peroxidový iont obsahuje o dva elektrony více než molekula kyslíku. Tyto dva elektrony, doplňují dva π^* antivazebné orbitaly což vede k oslabení vazeb peroxidového iontu a větší délku vazby O-O . Peroxidový iont je diamagnetický.

Peroxidy Ca, Sr, Ba jsou iontové, peroxidy Mg, lanthanoidů a UO_2 (uranylu) mají přechodný charakter, peroxidy např. Zn, Cd a Hg jsou v zásadě kovalentní.

Peroxidy jsou silnými oxidačními činidly a obvykle jsou poměrně nestabilní. Iontové peroxidy reagují s vodou a zředěnými kyselinami za tvorby peroxidu vodíku. Organické sloučeniny jsou oxidovány na uhličitany, a to i za normálních teplot. Peroxid sodný silně oxiduje kovy, např. železo.

Peroxid barnatý BaO_2 se používá v pyrotechnice a značkovací munici, dříve se používal při výrobě peroxidu vodíku.

Peroxid sodný Na_2O_2 je pevná, hygroskopická látka, nachází uplatnění jako velmi energetické oxidační činidlo a používá k pohlcování oxidu uhličitého a jako regenerátor kyslíku (např. v ponorkách)



Superoxidy (hyperoxydy) O_2^-

S jedním nepárovým elektronem je superoxidový ion **volným radikálem**, který má paramagnetické vlastnosti jako kyslík O_2

Soli CsO_2 , RbO_2 , KO_2 , a NaO_2 jsou připravovány řízenou reakcí O_2 s daným alkalickým kovem. Alkalické soli O_2^- jsou oranžovo-žluté a málo stálé, proto se musí uchovávat v suchu. Při rozpouštění ve vodě O_2^- probíhá reakce velmi bouřlivě za vzniku peroxidu, hydroxidových anionů a vzdušného kyslíku:



Soli se při zahřátí rozpadají na vzdušný kyslík a peroxid daného kovu:



Tato reakce se používá raketoplánech a ponorkách. Tento způsob generování kyslíku se používá také v dýchacích přístrojích pro hasiče.

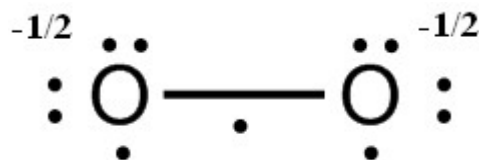


TABLE 14.2 Bond and Magnetic Properties of Diatomic Oxygen Species

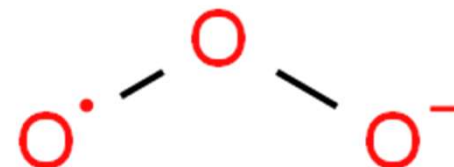
| Species | Number of π^*_{2p} Electrons | Number of Unpaired Electrons | Bond Order | Bond Length (pm) | Magnetic Properties |
|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------|
| O ₂ | 2 | 2 | 2 | 121 | Paramagnetic |
| O ₂ ⁻ | 3 | 1 | 1.5 | 133 | Paramagnetic |
| O ₂ ²⁻ | 4 | 0 | 1 | 149 | Diamagnetic |

Ozonidy O₃⁻

jsou binární (dvouprvkové) sloučeniny kyslíku s elektropozitivními prvky. Ve své struktuře obsahují ozonidový anion O₃⁻. Struktura ozonidového aniontu je shodná se strukturou ozonu, ale navíc obsahují jeden elektron, který je umístěn do delokalizovaného protivazebného orbitalu.

Ozonidy vznikají reakcí K, Rb a Cs s ozonem, nebo reakcí alkalických hydroxidů s ozonem. Ozonidy Li a Na jsou extrémně nestabilní.

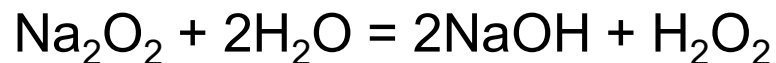
Iontové ozonidy byly zkoumány souvislosti s chemickými generátory kyslíku.



Peroxidy:

látky obsahující peroxidickou skupinu O_2^{2-} (-O-O-), tvoří je alk. kovy a kovy alk. zemin.

- peroxidy ve vodě hydrolyzují:



Příprava:

1) Neutralizací H_2O_2 hydroxidy

2) Přímou reakcí: $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ (nažloutlý prášek)

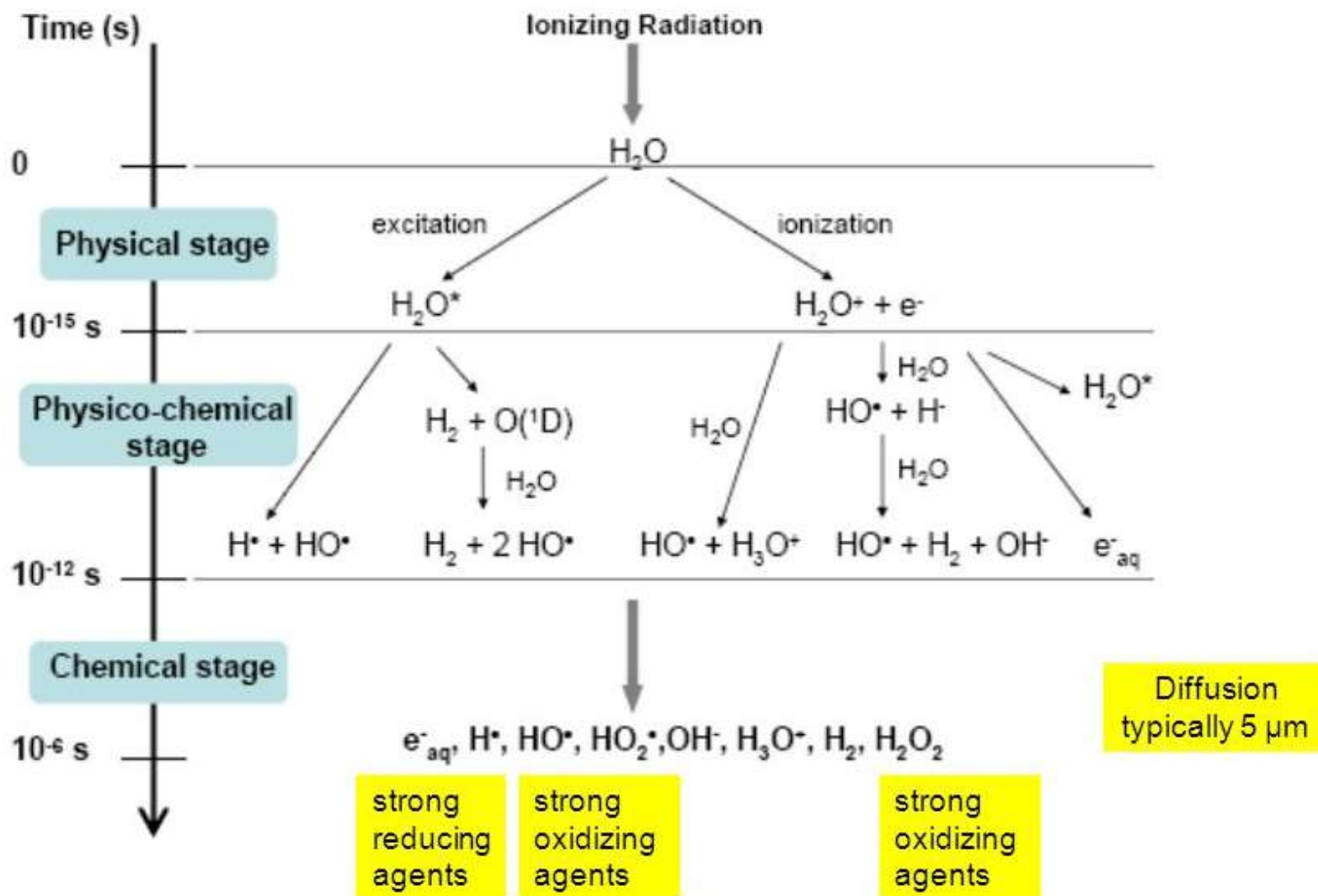
Peroxosloučeniny:

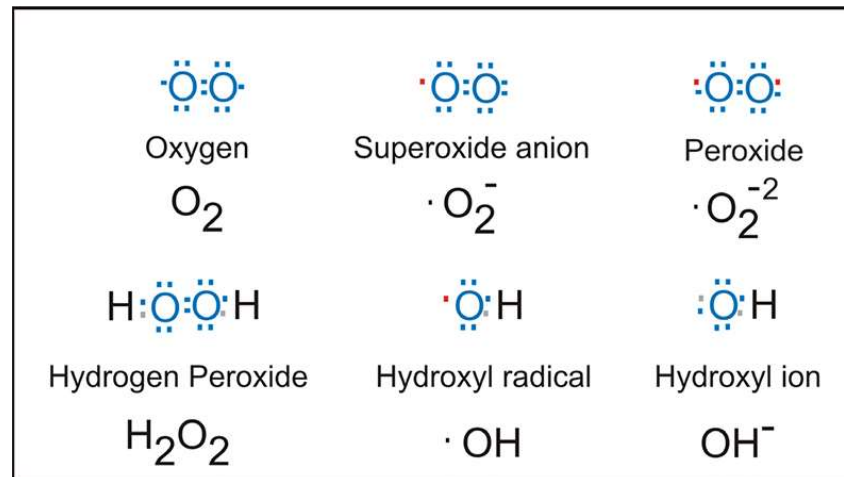
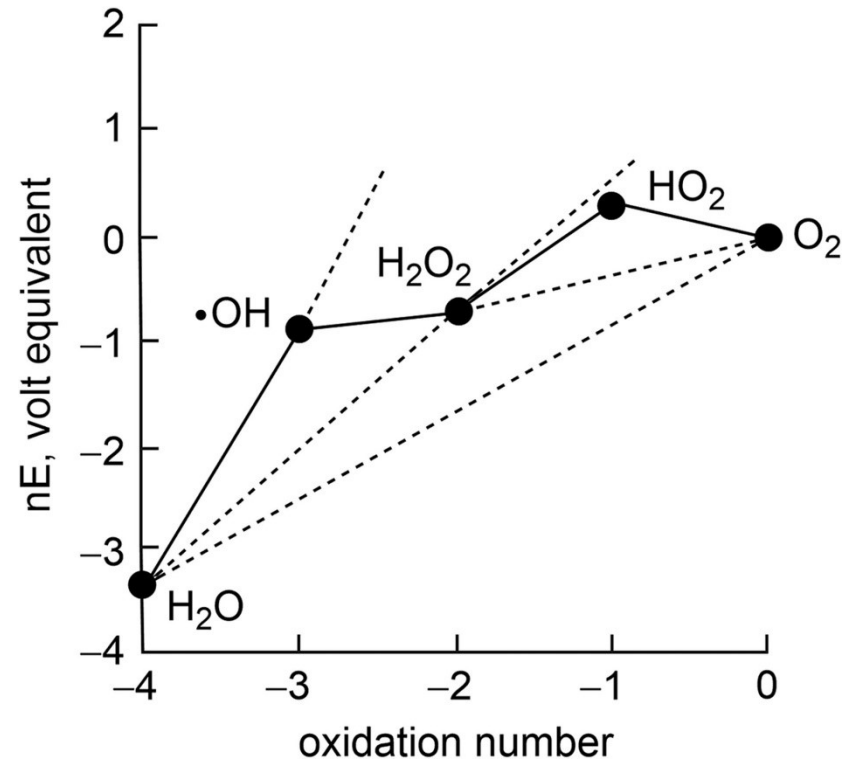
- obecně látky, včetně organických, které mají ve své struktuře motiv -O-O- (atomy kyslíku v ox. stupni -I)

Superoxidy (hyperoxidy):

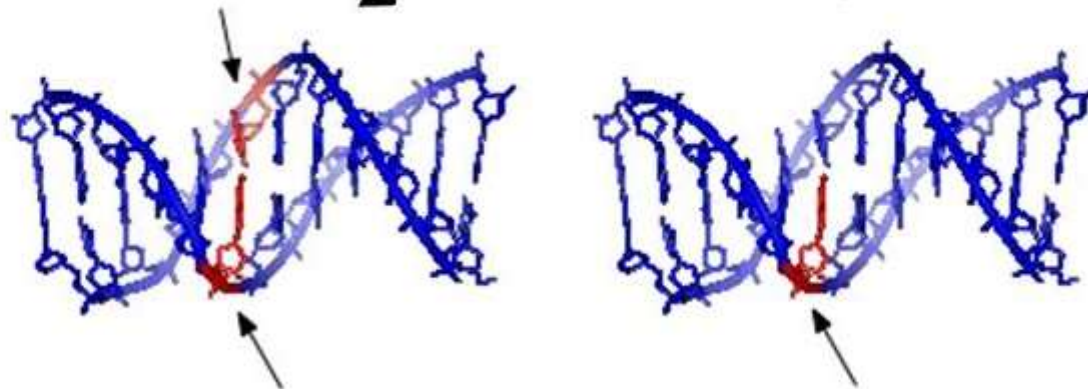
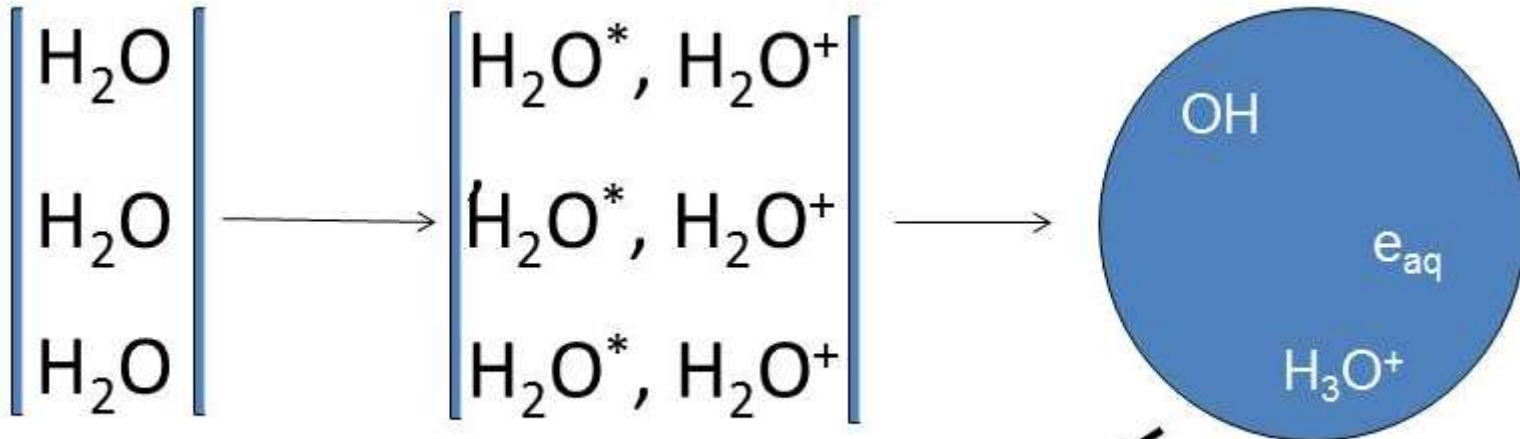
- sloučeniny s aniontem O_2^- , účinná ox. činidla (používaný je KO_2)
- připravují se působením O_2 na těžké alk. kovy (K, Rb, Cs)

OH radikály

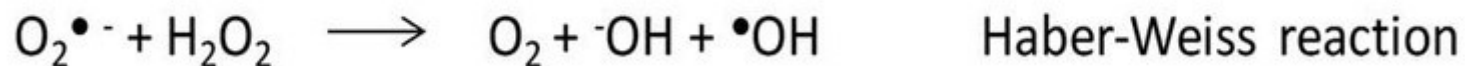




OH radikály



Fentonova reakce



Reaktivní formy kyslíku (ROS, *Reactive Oxygen Species*)

jsou součástí mnoha patologických, ale i fyziologických a biochemických pochodů.

| Volné kyslíkové radikály | Látky, které nejsou volnými radikály |
|--|---|
| Superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$) | Peroxid vodíku (H_2O_2) |
| Hydroxylový radikál ($\text{HO}\bullet$) | Kyselina chlorná (HClO) |
| Peroxyl ($\text{ROO}\bullet$) | Ozon (O_3) |
| Hydroperoxyl ($\bullet\text{HO}_2$) | Singletový kyslík ($^1\text{O}_2$) |

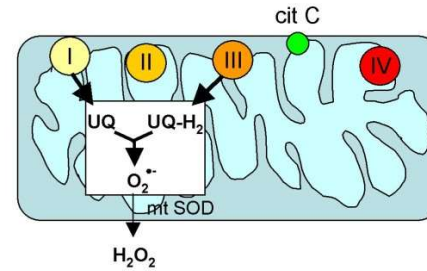
Nejčastěji jsou reaktivními formami tzv. volné radikály (chemická entita která má ve vnější sféře svého elektronového obalu alespoň jeden nespárovaný elektron). To způsobuje její relativně **vysokou reaktivitu**, ale zároveň je schopna **samostatné existence**.

Reaktivní formy mohou reagovat s mastnými kyselinami, lipidy, aminokyselinami, proteiny, mono a polynukleotidy (NK), s řadou nízkomolekulárních metabolitů, s koenzymy atd. Tyto reakce narušují struktury daných sloučenin, čímž způsobují patologie.

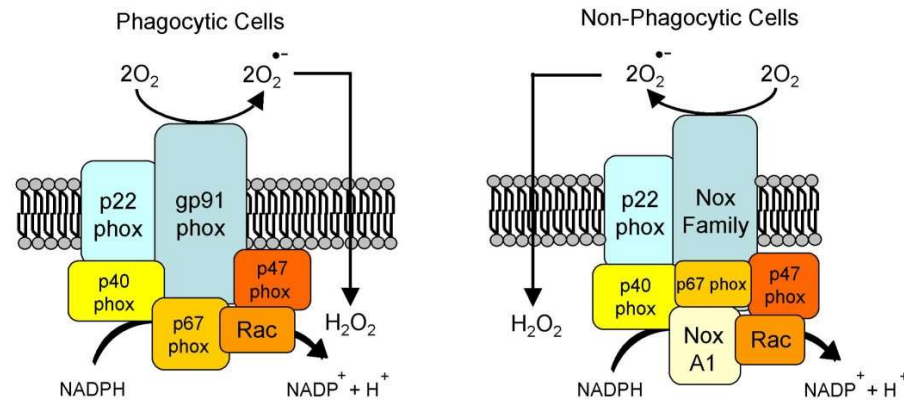
a) Mitochondria

Stimuli inducing increased mitochondrial generation of ROS:

- serum deprivation
- integrin signalling
- apoptosis
- TNF α
- hypoxia
- ceramide
- p53
- oncogenic Ras



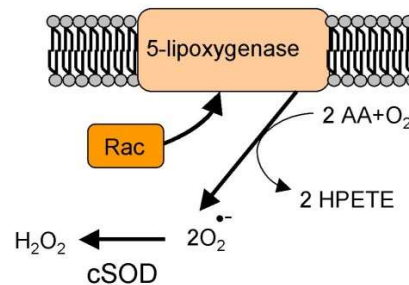
b) NADPH oxidase



Stimuli for activation of NADPH oxidase and 5-lipoxygenase

- integrin signalling
- growth factors
- cytokines/hormones
- immunological stimuli
- hypoxia
- oncogenic Ras

c) 5-lipoxygenase

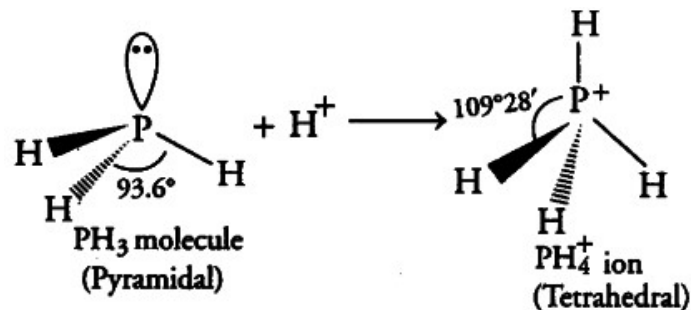
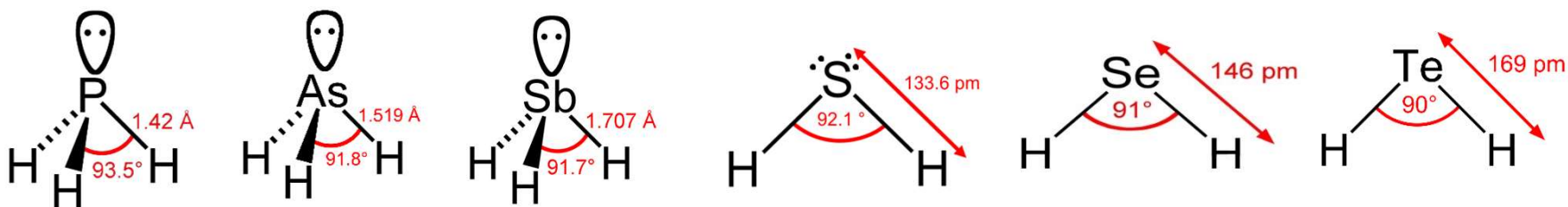


Dragovo pravidlo

Pro p-prvky 3. a vyšší periody není nutno předpokládat hybridizaci valenčních orbitalů centrálního atomu a vazebný úhel v takových molekulách je blízký 90° pokud:

- 1) centrální atom (z prvků 3. a vyšší periody) má nejméně jeden volný elektronový pár.
- 2) elektronegativita terminálního atomu by měla být menší nebo rovna 2,5 (C, H).
- 3) na centrálním atomu není pozitivní náboj.

Pravidlo splňují PH_3 , AsH_3 , SbH_3 a H_2S , H_2Se , H_2Te



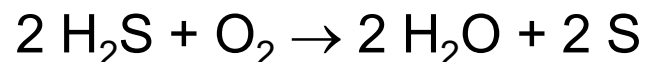
Sulfan a polysulfany

Sulfan (sirovodík) H₂S (sopečné plyny, minerál. prameny),

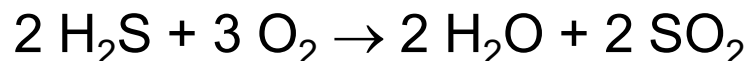
- bezbarvý, **vysoce jedovatý** plyn, páchnoucí po zkažených vejcích, ve vodě rozpustný - tzv. sirovodíková voda

- kyselá reakce

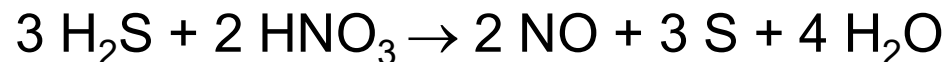
- ve vodném roztoku se vzdušným kyslíkem pomalu oxiduje:



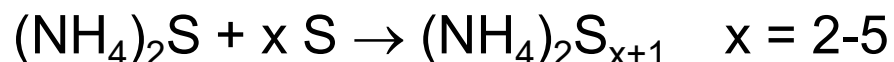
- zapálen na vzduchu hoří (směs sulfanu a vzduchu je výbušná):



- sulfan je redukčním činidlem, např.:

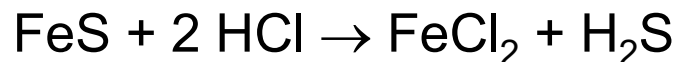


Reakcí S se sulfidy vznikají polysulfidy



Příprava:

- rozkladem sulfidu v Kippově přístroji, nejčastěji:



Použití:

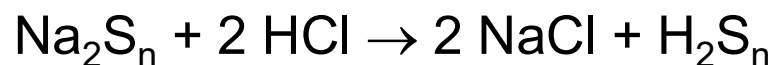
- k výrobě síry, H₂SO₄, srážení těžkých kovů

Polysulfany:

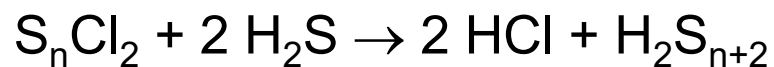
- vyšší hydridy síry typu H_2S_n ($n=2-8$)
- ostatní chalkogeny netvoří analogické sloučeniny.
- řetězovité molekuly H-S-.....-S-H (většinou žluté kapaliny)

Příprava:

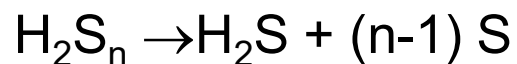
1) rozkladem polysulfidů kyselinami:



2) reakcí halogensulfanů s H_2S :



- nestálé látky:



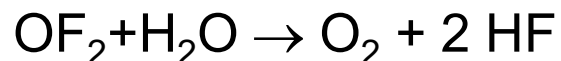
Halogenidy chalkogenů

A) Fluoridy kyslíku

- ze všech halogenů jen fluor elektronegativnější než kyslík, proto existují jen fluoridy kyslíku

OF₂ - difluorid kyslíku, jediná stálá slouč. za lab.teploty

- žlutý jedovatý plyn, silně ox. účinky, vodou se rozkládá:



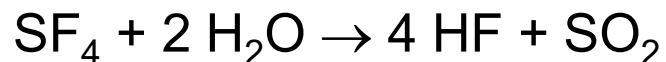
B) Halogenidy S, Se, Te

- z fluoridů síry je důležitý:

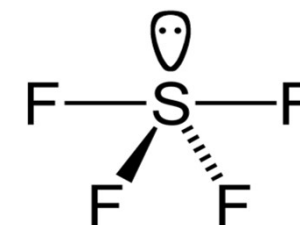
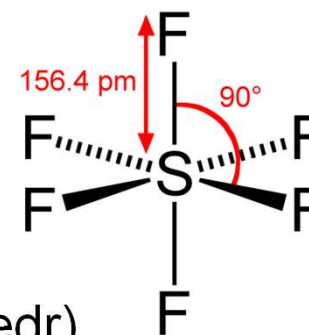
SF₆ - neobyčejně stálý, nepolární, inertní plyn (stabilní oktaedr)

Příprava: $3\text{F}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SF}_6 + \text{O}_2$

SF₄ - jedovatý plyn, na rozdíl od SF₆ velmi reaktivní, fluorační činidlo, snadno hydrolyzuje:



Příprava: $3 \text{SCl}_2 + 4 \text{NaF} \rightarrow 4 \text{NaCl} + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SF}_4$

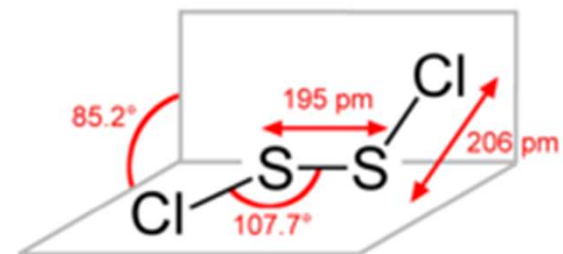
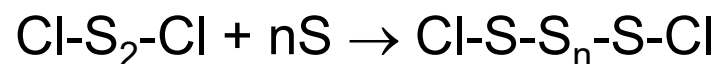


-z ostatních halogenidů síry důležitý



- vzniká chlorováním roztavené síry

- žlutá páchnoucí kapalina, snadno rozpouští síru za vzniku dichloropolysulfanů:



Halogenidy ostatních chalkogenů nevýznamné

Sulfidy a polysulfidy

Sulfidy - soli monosulfanu

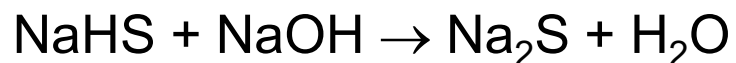
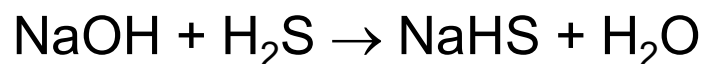
Polysulfidy - soli polysulfanu

A) Iontové sulfidy a polysulfidy

- soli s anionty S^{2-} , HS^- a S_n^{2-}
- tvoří jen nejelektropoz. prvky (alk. kovy a kovy alk. zemin)
- jediné sulfidy, které jsou dobře rozpustné v H_2O

Příprava sulfidů:

-neutralizací roztoků hydroxidů:

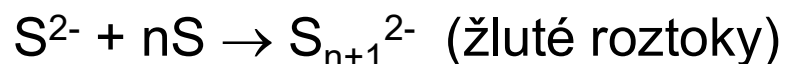


- syntézou z prvků
- $$Hg + S \rightarrow HgS$$
- $$Fe + S \rightarrow FeS$$
- $$2 H + S \rightarrow H_2S$$

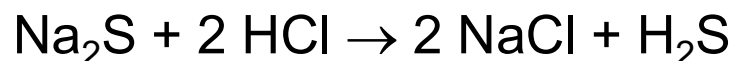
- reakce H₂S s kovy $2 \text{ Ag} + \text{ H}_2\text{ S} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ S} + \text{ H}_2$
- srážení H₂S $2 \text{ Ag}^+ + \text{ H}_2\text{ S} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ S} + 2 \text{ H}^+$
- redukce síranů $\text{ BaSO}_4 + 4 \text{ C} \rightarrow \text{ BaS} + 4 \text{ CO}$

Příprava polysulfidů:

Varem sulfidů se sírou:



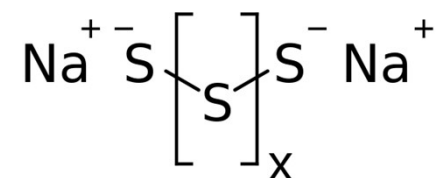
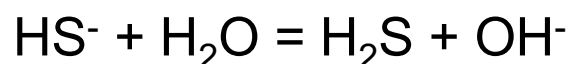
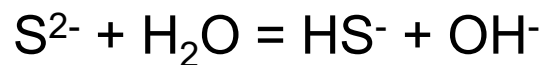
- okyselením *sulfidů* vzniká H₂S:



- okyselením *polysulfidů* vzniká polysulfan nebo H₂S a S:

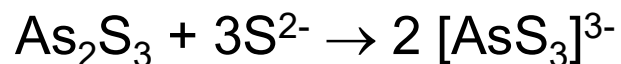


- ve vodných roztocích reagují iontové sulfidy alkalicky v důsledku hydrolyzy:

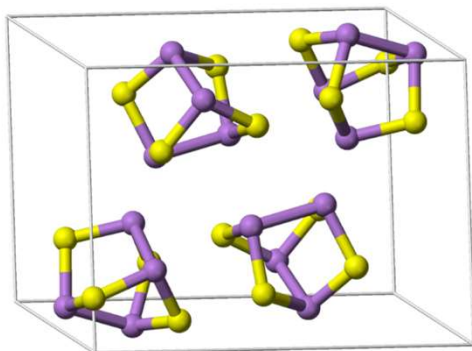


B) Sulfidy přechodných a méně elektropozitivních kovů

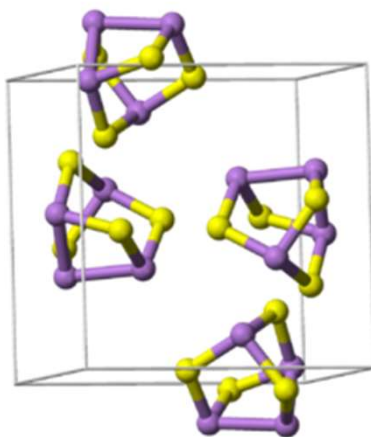
- většinou nerozpustné v H₂O, nehydrolyzují, netvoří hydrogensulfidy
- vznikají na základě srážecích reakcí (roztok rozpustné soli přísluš.kovu + roztok sulfidu nebo sulfan)
- většinou černé, některé charakteristicky barevné
- různě rozpustné v kyselinách
- některé (např. SnS₂, As₂S₅, As₂S₃, Sb₂S₃, Sb₂S₅) se rozpouštějí v roztocích iont. sulfidů za vzniku thio-solí:



Realgar α-As₄S₄ – je červený jednoklonný minerál. Během času se může přeměnit na žlutý **pararealgar** (β-As₄S₄).



realgar



pararealgar

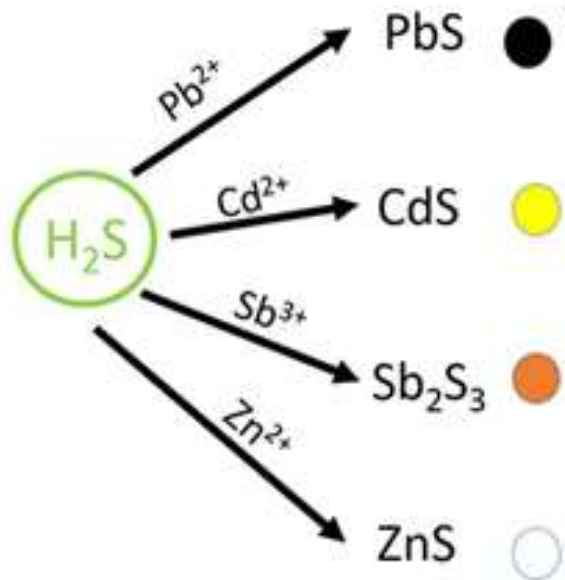


Auripigment As_2S_3 (sulfid arzenitý), je jednoklonný minerál, dříve používaný jako žlutý/oranžový pigment (jedovatý).



Některé sulfidy lze získat přímou syntézou. Často mají nestechiometrické složení a chovají se jako slitiny či polokovy.

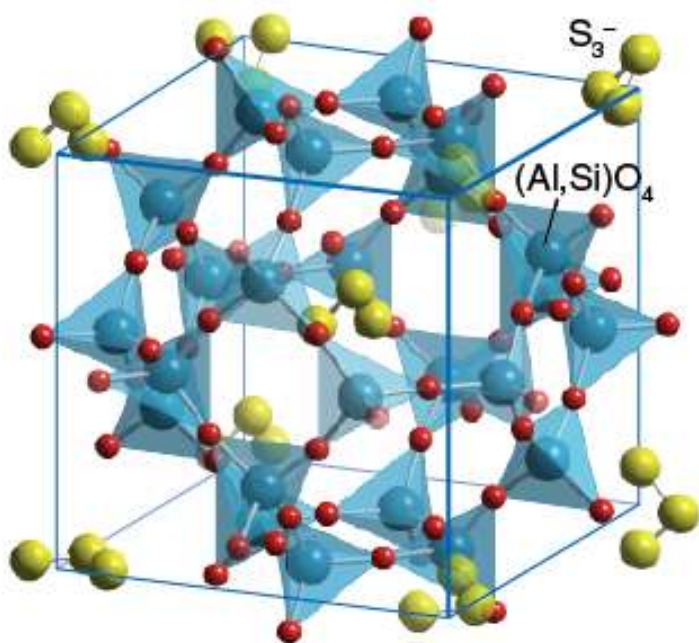
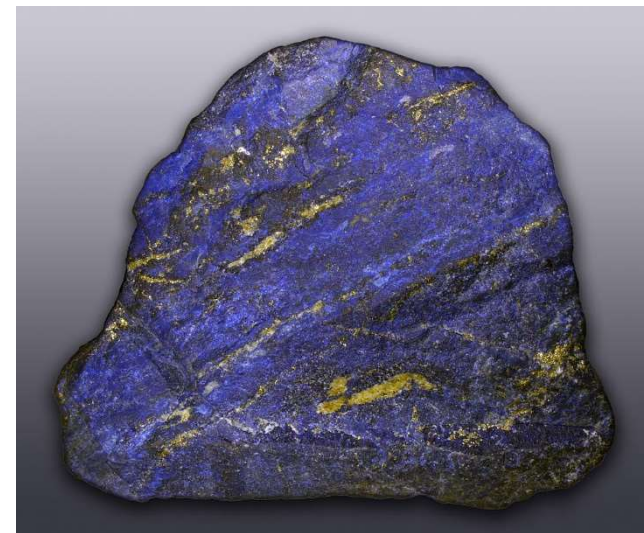
Srážecí reakce, barevnost sulfidů a rozpustnost v iontových sulfidech je využíváno v analytické chemii k určování těžkých kovů.



| Arsenic subgroup | | Copper subgroup | |
|-------------------------|--|-------------------------|--|
| As_2S_3 | arsenic sulfide (III) yellow precipitate | PbS | lead sulfide (II) black precipitate |
| As_2S_5 | arsenic sulfide (V) yellow precipitate | HgS | mercury sulfide (II) black precipitate |
| Sb_2S_3 | antimony sulfide (III) orange precipitate | CdS | cadmium sulfide (II) yellow precipitate |
| Sb_2S_5 | arsenic sulfide (V) yellow precipitate | CuS | copper sulfide (II) black precipitate |
| SnS_2 | tin sulfide (IV) yellow precipitate | Bi_2S_3 | bismuth sulfide (III) dark precipitate |
| SnS | tin sulfide (II) brown precipitate | | |

Ultramarín – $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6 \cdot (\text{S}_3)_2$

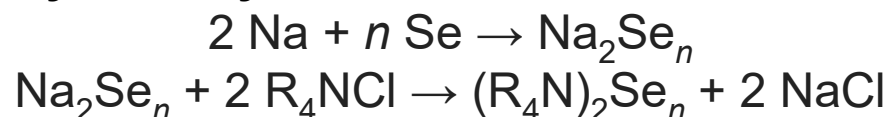
= modrý pigment, aluminosilikátový zeolit se sodalitovou strukturou. Sodalit je tvořen vzájemně spojenými aluminosilikátovými strukturami, z nichž některé obsahují polysulfidy (S_n^{x-}), které jsou zde nositeli barevnosti (chromofory). Negativní náboj polysulfidů je kompenzován Na^+ ionty.



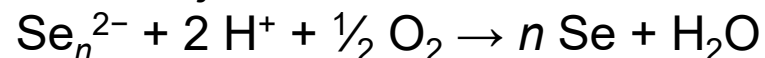
Selenidy

- selenidy jsou analogické sulfidům, mají větší sklon k nestechiometrickým sloučeninám.

Selen vytváří také **polyselenidy**:



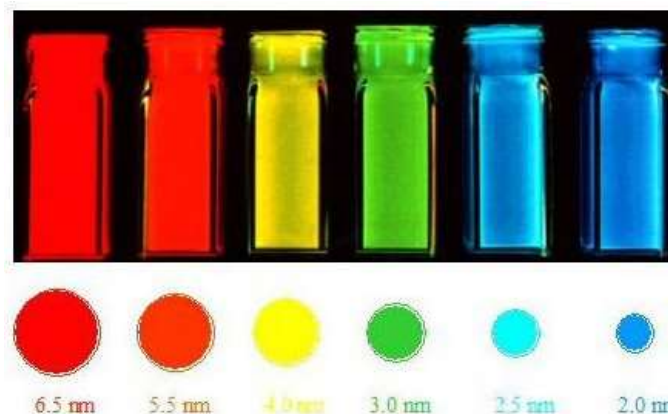
Které se na vzduchu se rozkládají



Selenidy se uplatňují např. v polovodičové technice (N-polovodiče), výrobě paměťových médií (chalkogenidová skla), apod.

Selenidové kvantové tečky

polovodičové nanočástice (zejm. CdSe, částice o rozměrech několik nm) jejichž optické a elektronické vlastnosti se liší od velkých částic vlivem uplatnění kvantových jevů.

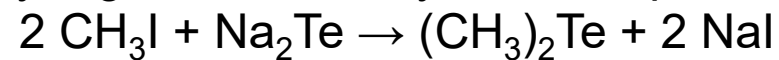


Telluridy

- analogické sulfidům a selenidům, větší sklon k nestechiometrickým sloučeninám.

Tellur nevytváří jednoduché polytelluridy, jsou známy polytelluridy s více kationty, např. KCuCeTe_4 , RbCuCeTe_4 , aj.

Od telluru jsou odvozeny organické telluridy s Te^{2-} , např. dimethyl tellurid:



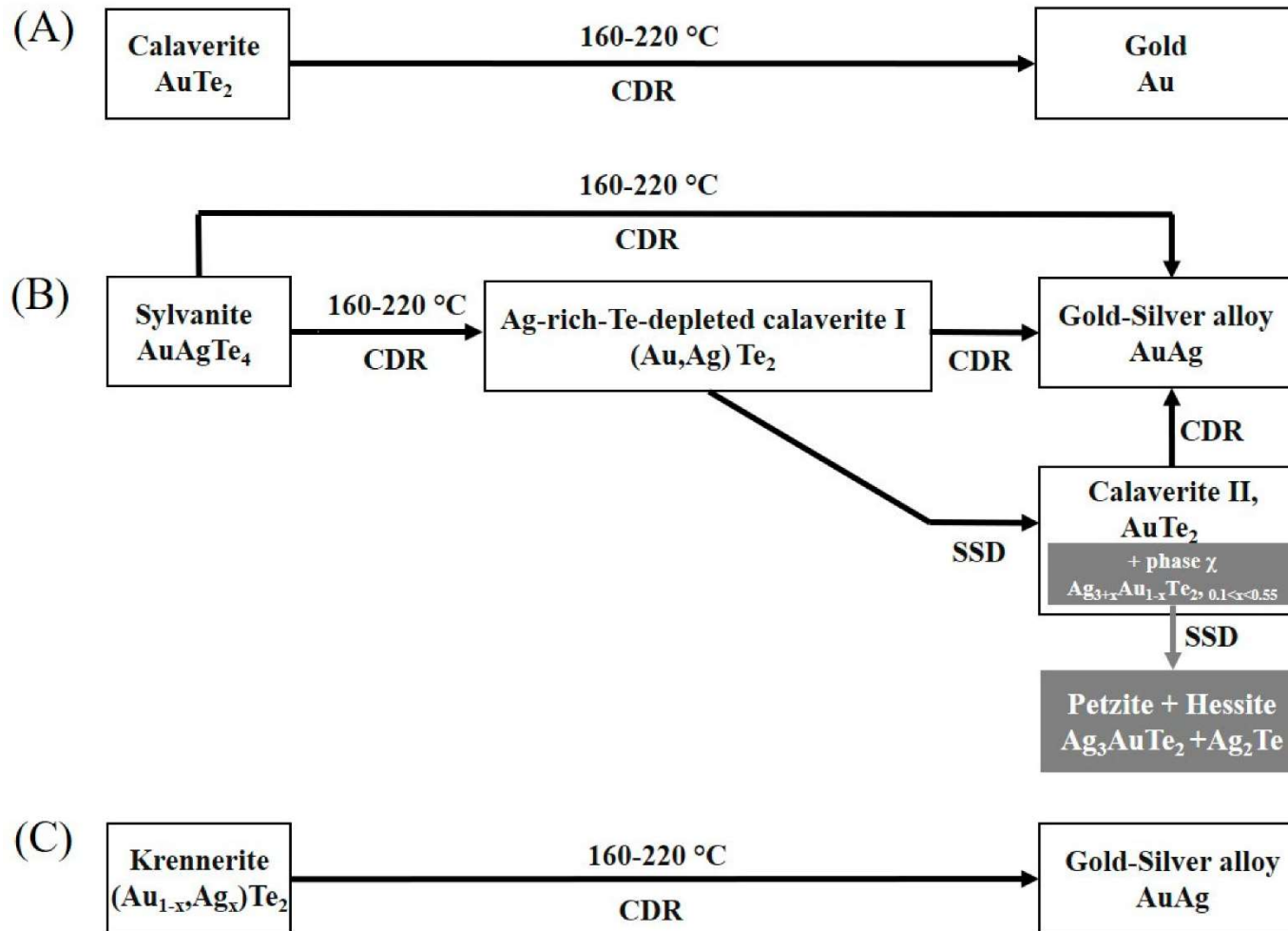
Telluridy se uplatňují např. v polovodičové technice (N-polovodiče), výrobě paměťových médií (chalkogenidová skla), apod.

CdTe se používá ve fotovoltaice.

PbTe a **Bi₂Te₃** mají zajímavé termoelektrické vlastnosti.

Mnoho telluridů se v přírodě vyskytuje jako minerály.

Jsou to zejména telluridy zlata, např. *calaverit* (AuTe_2), *krennerit* a *sylvanit* (AgAuTe_4). Hydrotermálními procesy vzniká z těchto minerálů elementární zlato.



Oxosloučeniny chalkogenů

Oxosloučeniny síry:

- z oxidů praktický význam SO_2 a SO_3

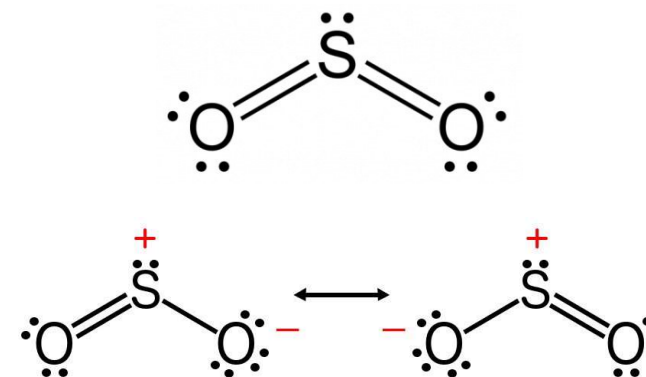
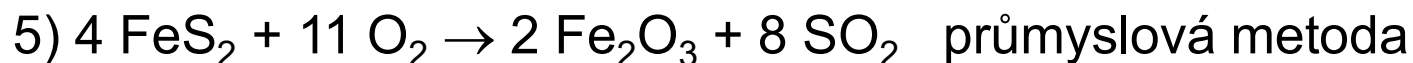
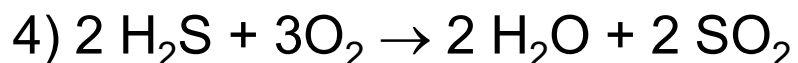
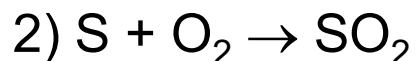
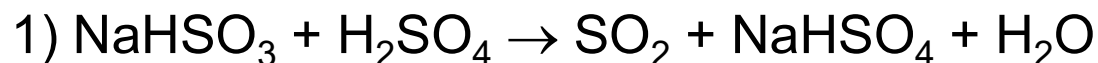
SO_2

- bezbarvý, štiplavý, snadno zkapalnitelný plyn

- lomený tvar molekuly s násobnými vazbami

- silné redukční činidlo

Příprava:



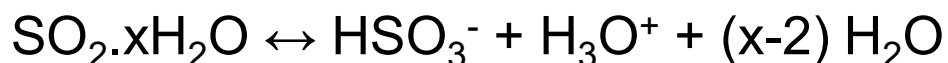
Použití:

k výrobě H_2SO_4 , siřičitanů apod., bělicí prostředek (reduk. účinky), náplň chladících zařízení (velké vypařovací teplo),

- kapalný jako ionizující nevodné rozpouštědlo

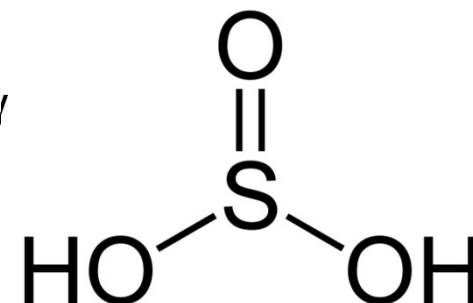
- dobře rozpustný v H_2O , anhydridem H_2SO_3

- ve vodných roztocích rovnováha:



H_2SO_3 - není známa v bezvodném stavu, pouze roztoky

- slabá dvojsytná kyselina, 2 řady solí:

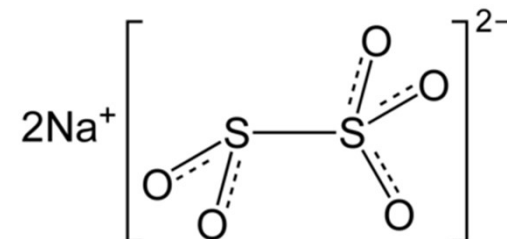


siřičitany $\text{M}'_2\text{SO}_3$ a hydrogensiřičitany $\text{M}'\text{HSO}_3$

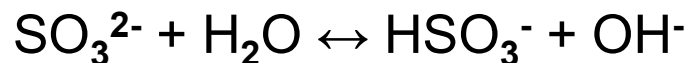
- soli vznikají neutralizací vodných roztoků např. hydroxidy

- při velkém nadbytku SO_2 mohou vznikat také

disiřičitany $\text{M}'_2\text{S}_2\text{O}_5$ (vazba S-S v struktuře)



- siřičitany díky hydrolyze reagují alkalicky:



- siřičitany silně elektropozitivních prvků rozpustné ve vodě, siřičitany přechodných kovů jsou nerozpustné.

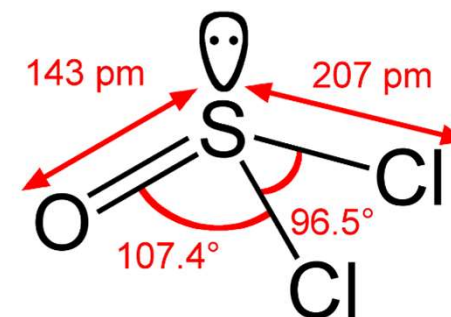
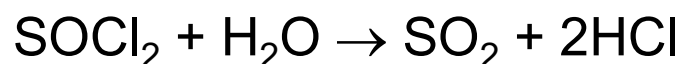
H_2SO_3 , siřičitany a disiřičitany jsou podobně jako SO_2 redukční činidla

SOCl_2 (chlorid thionylu) - formálně dichlorid kys.siřičité

- vzniká chlorací SO_2 :



- bezbarvá kapalina, rozkládá se vodou:



SO₂ ve víně

SO₂ hraje důležitou roli v technologii vína, v němž se vyskytuje ve 3 formách:



Přičemž je zčásti volný (SO₂, hydrogensířičitany, sířičitany) a zčásti jako sířičitan vázaný na cukry, aldehydy a fenolické sloučeniny.

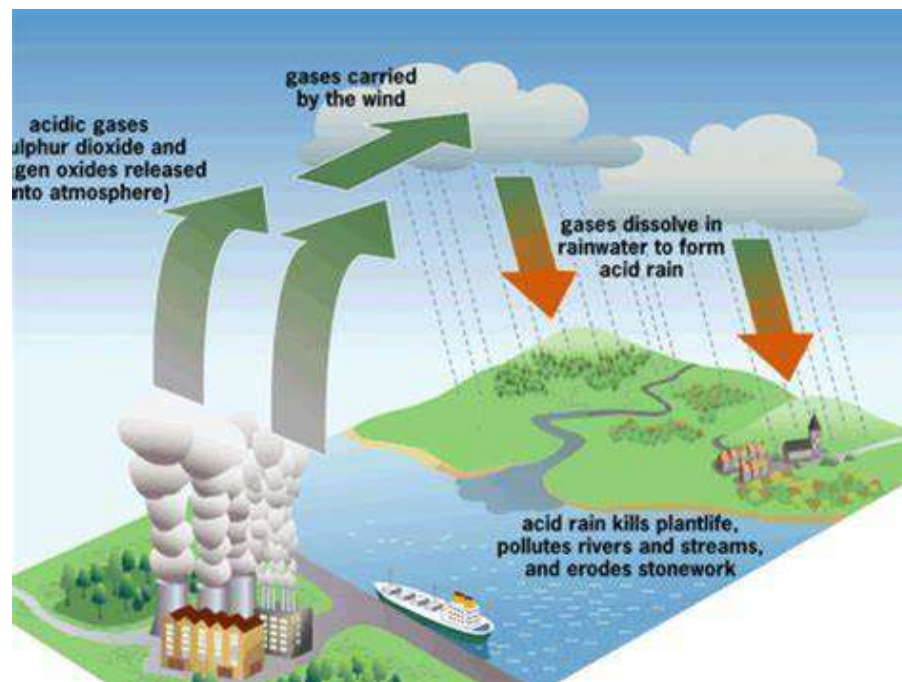
Volný SO₂, hydrogensířičitany, sířičitany jsou potlačují mikroorganismy a oxidaci.

1. *antibakteriální účinky* - omezuje růst bakterií mléčného, jablečného a octového kvašení a také „divokých“ kvasinek. Vinné kvasinky se vůči SO₂ vyznačují zvýšenou rezistencí, nicméně SO₂ využívají vinaři i tehdy, je-li potřeba ihned ukončit alkoholové kvašení.

2. *antioxidační (protialdehydické) účinky (stabilizátor)* - chrání ovocné aroma vína a zabraňuje hnědnutí. HSO₃⁻ ionty se vážou na volné aldehydy, které mají nepříjemný zápach a ve vyšších koncentracích způsobují zvětranou a štiplavou příchuť vína. Chemickým vyvázáním acetaldehydů vzniká pachově neutrální sloučenina. Potlačuje hnědnutí blokováním reaktivních karbonylových skupin některých sloučenin (tj. tzv. Maillardovu reakci - neenzymatické hnědnutí) nebo inhibicí enzymatické oxidace fenolických složek fenol-oxidázou (enzymatické hnědnutí).

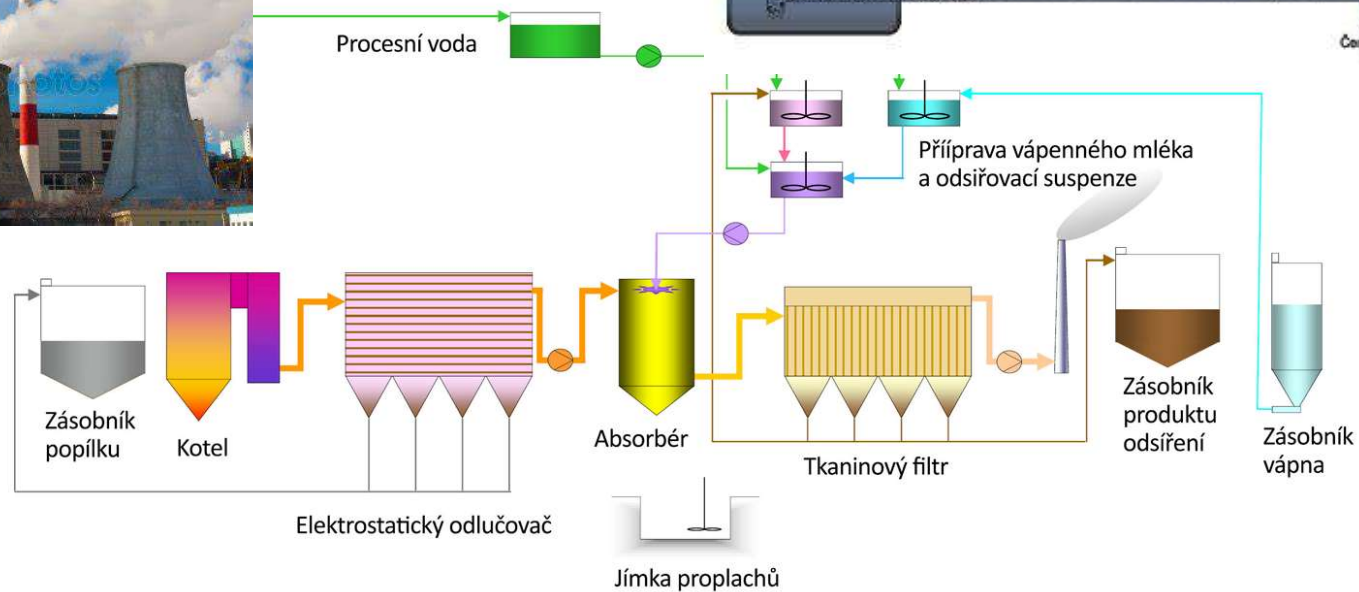
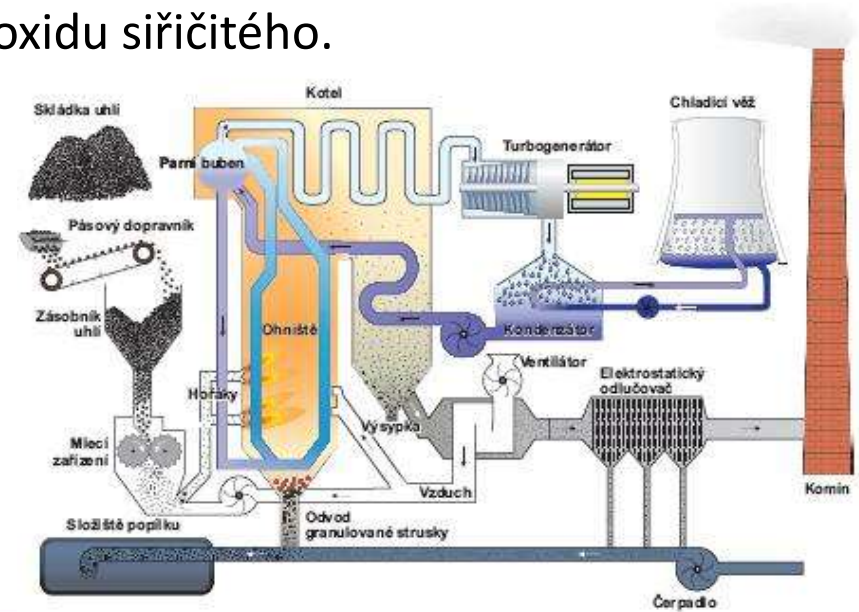
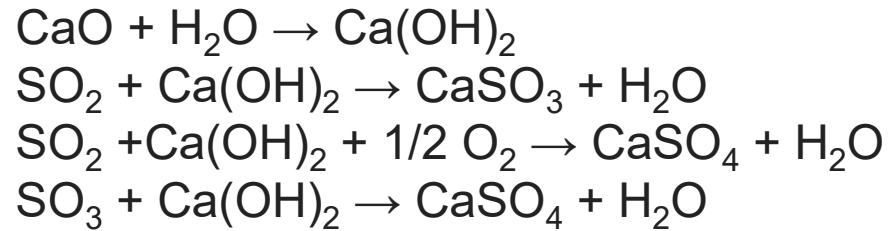
Kyselý déšť

Kyselý déšť je způsoben oxidy síry pocházejícími ze sopečné činnosti a spalování fosilních paliv, případně též oxidy dusíku z automobilových exhalací. Jakmile oxidy se rozptýlí do atmosféry, reagují s vodou za tvorby siřných a dusíkatých kyselin, které padají na zem ve formě deště. Z tohoto důvodu jsou zejm. tepelné elektrárny vybaveny odsiřovacím zařízením.



Odsiřování

Odsiřování se využívá v uhelných elektrárnách, kde je využívána mokrá vápencová vypírka v odsiřovací komoře pro zachytávání oxidu siřičitého.

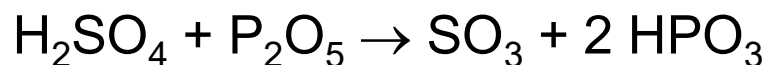


SO₃

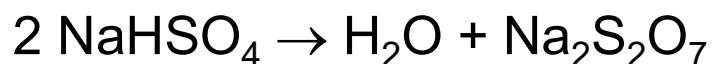
- bezbarvá látka, za norm. tlaku přechází v husté bílé páry, přechovává se v ampulích (pod tlakem svých par je za lab. teploty krystalický)
- s H₂O reaguje silně exotermicky (až explozivně) za vzniku H₂SO₄,
- páry SO₃ se obtížně pohlcují v H₂O (kondenzace vzdušné vlhkosti na částicích SO₃), proto je lépe rozpouštět SO₃ v H₂SO₄

Příprava:

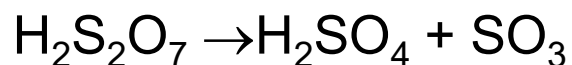
1) dehydratací H₂SO₄:



2) tepelným rozkladem hydrogensíranů či disíranů alk. kovů:

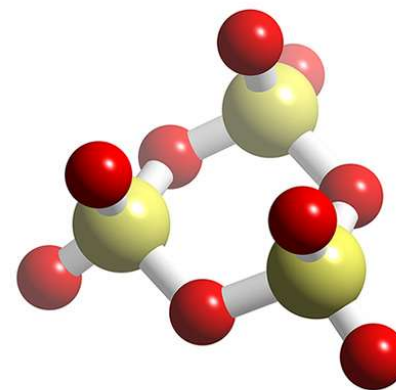
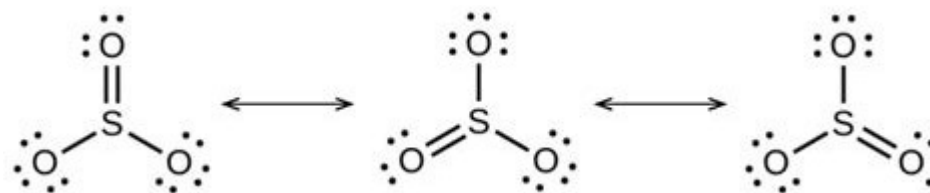


3) destilací dýmavé H₂SO₄:



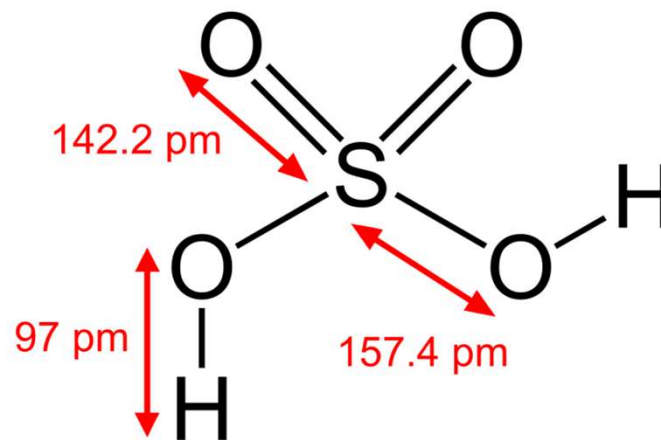
Použití:

- k přípravě kys. chlorosírové a fluorosírové



H₂SO₄:

- nejdůležitější minerální kyselina
- bezbarvá, těžká, viskózní kapalina
- tuhne při 10°C
- mísitelná s vodou v každém poměru
- (reakce silně exotermická)
vzniklé hydráty kapalné za lab. teploty
- hygroskopická (používá se jako sušidlo)
- org. látky (papír, oděv atd.) při styku s kyselinou uhelnatění v důsledku dehydratace
- rozpouští SO₃ za vzniku **H₂S₂O₇** (krystal. za lab. teploty)
- koncentrovaná H₂SO₄ je ox. činidlo např.:
$$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- tvoří s H₂O azeotropickou směs s obsahem 98.3% H₂SO₄ (b.v. = 338 °C)
- silná, dvojsytná kyselina

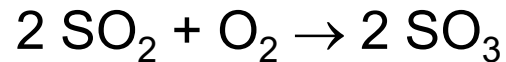


Výroba H₂SO₄ :

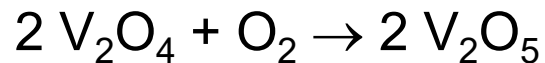
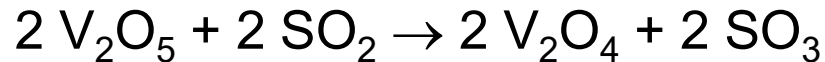
1) katalytickou oxidací SO₂

A) tzv. kontaktním způsobem:

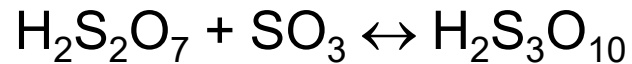
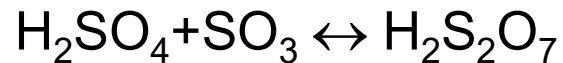
-heterogenní katalyzátor V₂O₅ rozptýlený na silikagelu, T= 500 °C, p= atmosférický



- reakční mechanismus:



- získaný SO₃ se zavádí při cca 60 °C do konc. H₂SO₄ za vzniku oligosírových kyselin H₂S_{n+1}O_{3n+4}:

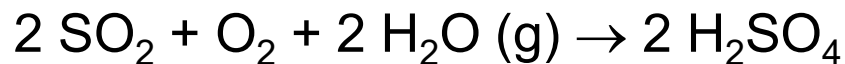


- zředěním vodou se získá čistá konc. H₂SO₄ např.:

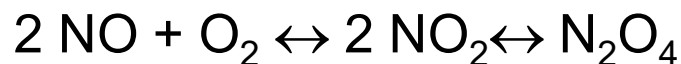


B) tzv. nitrózním způsobem

- homogenní katalýza, katalyzátory - oxidy dusíku NO a NO₂ (nitrózní plyny),
T=100 °C, p = atmosferický.

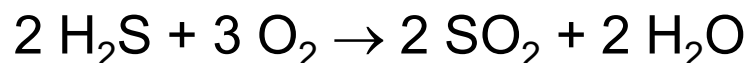


- reakční mechanismus:



2) Oxidací sulfanu

- spalování H₂S vzdušným O₂ na SO₂ a H₂O, T= 1400°C:



s následnou katal. oxidací na V₂O₅ katalyzátoru (viz kontakt. způsob)

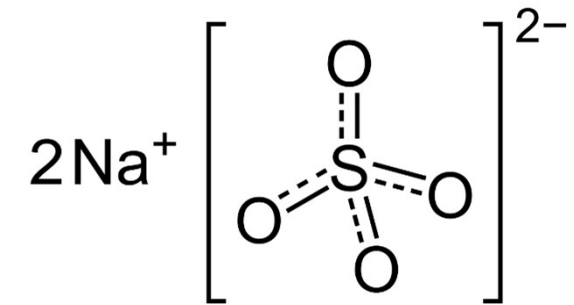
- ochlazením plynné směsi vzniká přímo konc. H₂SO₄

Použití:

H₂SO₄ - základní chemikálií, mnohostranné použití, např. jako reakční činidlo, dehydratační činidlo, rozpouštědlo, katalyzátor, k výrobě průmysl. hnojiv, barviv, léčiv atd.

H₂SO₄ tvoří 2 řady solí,

- sírany M^I₂SO₄ a hydrogensírany M^IHSO₄
- tetraedrická struktura SO₄²⁻ s dvěma násobnými vazbami

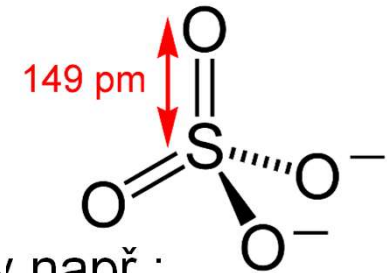


M^I₂SO₄

- sírany většiny kovů dobře ve vodě rozpustné, málo rozpustné jsou sírany M^{II}SO₄ (M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb)

U řady prvků je síran nejběžnější solí ⇒ často triviální názvy např.:

CuSO₄·5 H₂O - **modrá** skalice, ZnSO₄·7 H₂O - bílá skalice, FeSO₄·7 H₂O - **zelená** skalice, CoSO₄·7 H₂O - kobaltnatá skalice, NiSO₄·7 H₂O - nikelnatá skalice.

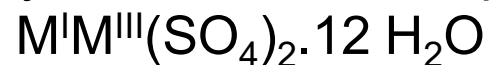


Hydratované sírany přech. kovů mají většinou charakteristické zbarvení, které je způsobeno aqua-kationtovou koordinační sférou, vysušením hydrátů se zbarvení ztrácí (modrá skalice → bílý bezvodý CuSO₄) nebo se mění (červená kobaltnatá skalice → modrý bezvodý CoSO₄)

- charakteristická rovněž tvorba podvojných síranů typu **kamence** nebo **schönitu**

Kamence:

- krystalické, dobře rozpustné, navzájem izomorfní, obecného složení



$M^I = Na, K, NH_4, Tl,$

$M^{III} = Al, Cr, Fe, Ti$ apod.

- název odvozen od kamence $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

Schönity:

- opět krystalické, dobře rozpustné, navzájem izomorfní, obecného složení



$M^I = Na, K, NH_4, Tl,$

$M^{II} = Fe, Mg, Co$

M^+HSO_4

- hydrogensířany jsou známy jen u silně elektropozitivních prvků
- dobře rozpustné ve vodě

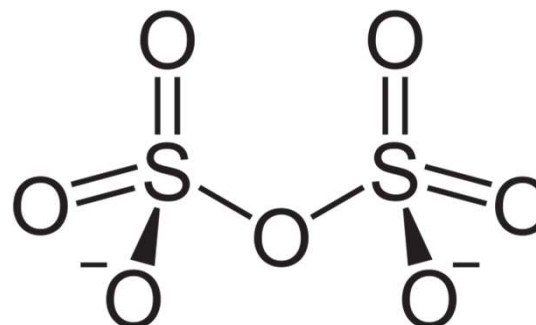
tepelnou dehydratací vznikají **disířany**:



- struktura disířanového aniontu:

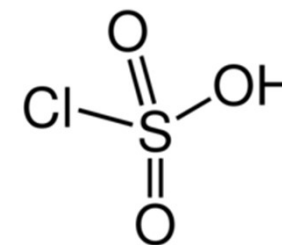
$[O_3S-O-SO_3]^{2-}$ - dva tetraedry spojené kyslíkovým vrcholem

- disířany se vodou rozkládají zpět na sířany či hydrogensířany
- zahříváním disířanů se uvolňuje SO_3



HSO₃F a HSO₃Cl

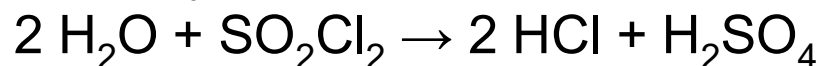
- kys. fluorosírová a chlorosírová
- připravují se reakcí halogenvodíku s SO₃:
$$\text{HX} + \text{SO}_3 \leftrightarrow \text{HSO}_3\text{X} \quad (\text{X} = \text{F}, \text{Cl})$$
- používají se jako sulfonační činidla



SO₂Cl₂

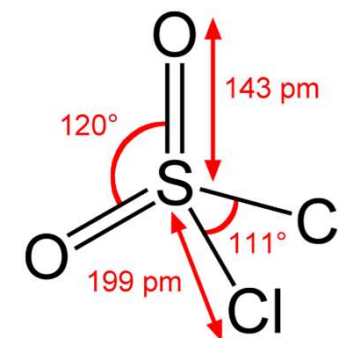
- chlorid sulfurylu (sulfurylchlorid)

Reaguje prudce s vodou, uvolňuje se při tom chlorovodík a zůstává kyselina sírová:



SO₂Cl₂ se také rozkládá při zahřátí na 100 °C a více, čili 30 °C nad jeho bod varu.

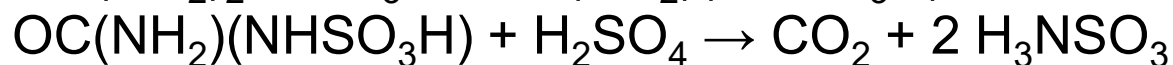
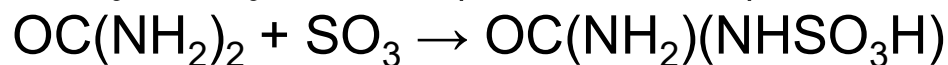
- používá se jako chlorační činidlo (zejm. výroba pesticidů).



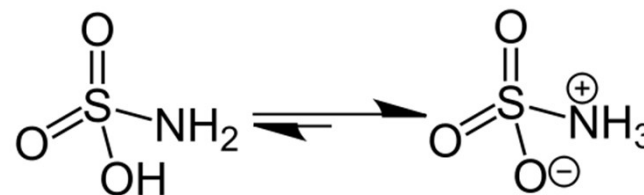
HSO₃NH₂

- kys. sulfamová

Vyrábí se reakcí močoviny se směsí oxidu sírového a kyseliny sírové (nebo oleem):



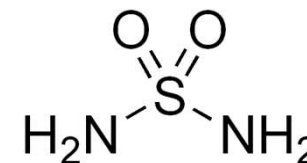
- používá se při výrobě umělých sladidel (cyklamát sodný, Acesulfam K), léčiv, součást čisticích prostředků na kovy a keramiku, ...

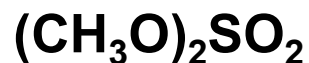


HSO₂(NH₂)₂

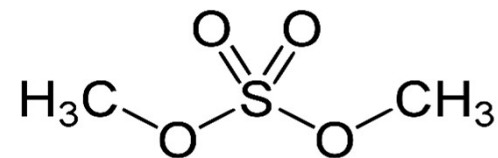
- sulfamid

Vyrábí se reakcí sulfurylchloridu s amoniakem.



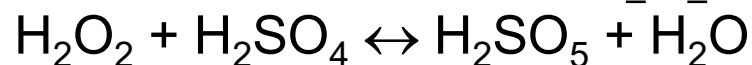


- dimethylsulfát, methylační činidlo.

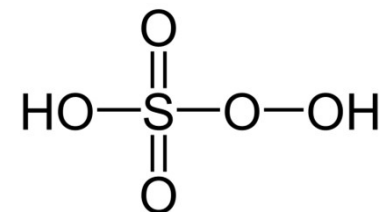


- kys. peroxosírová (tzv. Caroova kyselina) a peroxodisírová

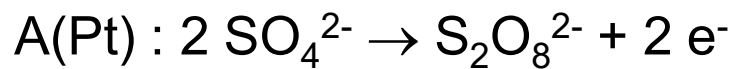
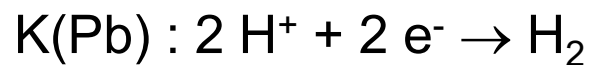
H_2SO_5 je možno připravit reakcí H_2O_2 s H_2SO_4 :



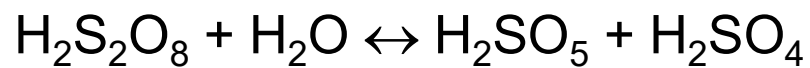
(vratná reakce, hydrolýzou vzniká zpět H_2O_2)



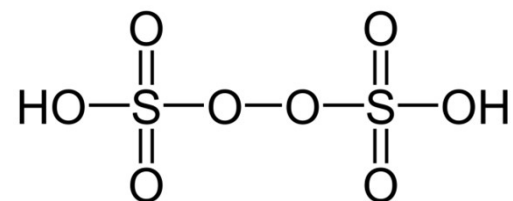
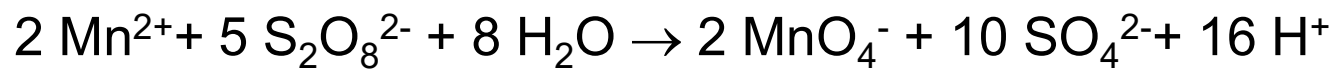
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ je krystalická bezbarvá látka, připravuje se anodickou oxidací 40% roztoků H_2SO_4 :



- ve vodě hydrolyzuje:

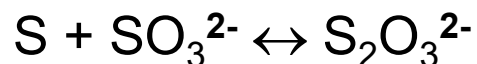


- soli kyseliny, **peroxodisírany** jsou ve vodě stálá, silná ox. činidla:

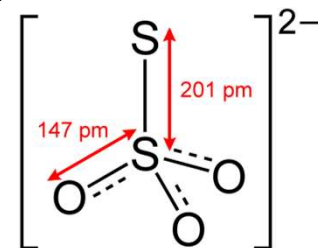
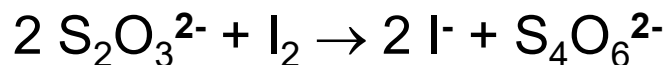


$M^I_2S_2O_3$

- thiosířany jsou soli velmi nestálé $H_2S_2O_3$,
- krystalické látky s anionty S-S (náhrada jedné vazby S-O v síranové struktuře)
- thiosířany alk.kovů bezbarvé, ve vodě rozpustné látky
- připravují se zahříváním práškové síry s roztokem siřičitanu za horka:



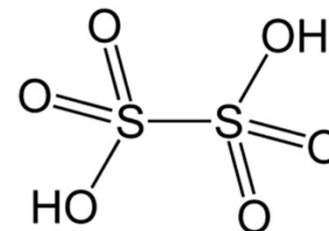
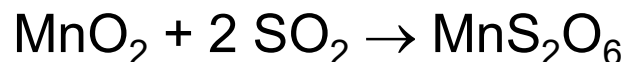
- v kyselém prostředí se thiosířany zpět rozkládají na síru a SO_3^{2-}
- thiosířany jsou často používaná redukční činidla (S^{+II}) např. při jodometrických titracích:

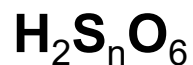


$H_2S_2O_6$

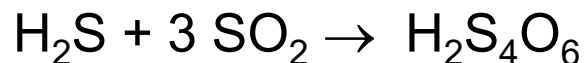
- kys. dithionová existuje pouze v roztoku a ve formě poměrně stabilních solí - **dithionanů**

Dithionany se připravují reakcí vodné suspenze MnO_2 s SO_2 :



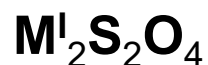
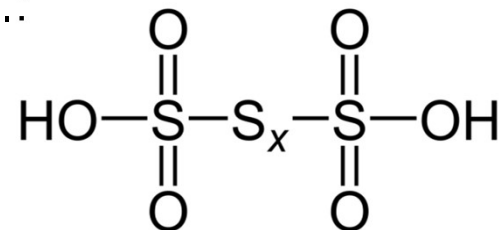
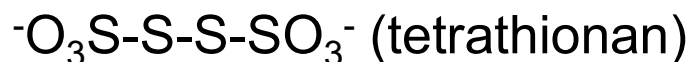


- polythionové kyseliny ($n = 3 - 6$)
- vznikají zaváděním H_2S a SO_2 do studené H_2O (*Wackenroderův roztok*), např.:



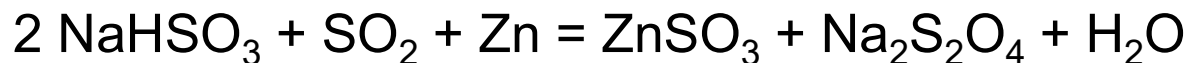
Stálejší než polythionové kyseliny jsou soli, **polythionany**

- molekuly sloučenin polythionových kys. a polythionanů mají symetricky spojeny dvě sulfoskupiny řetězem atomů síry, např.:



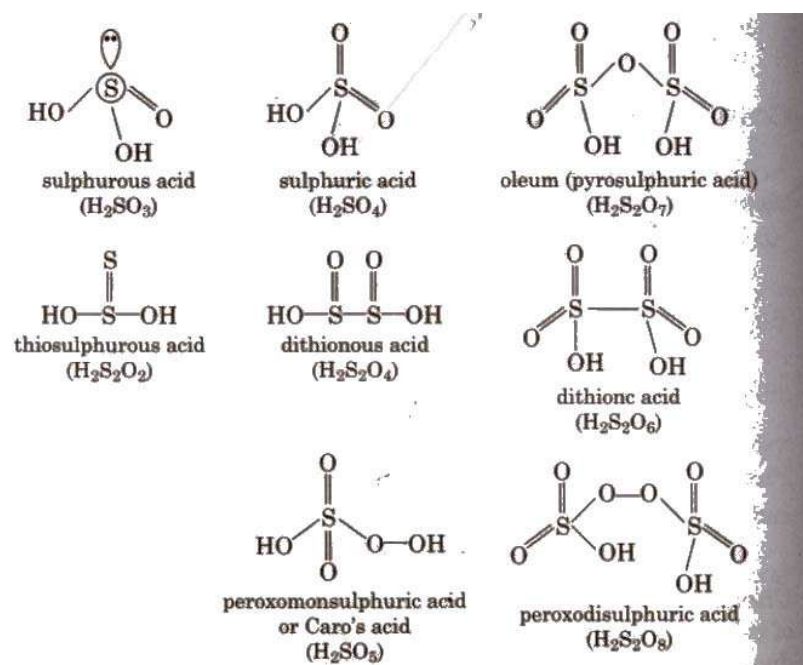
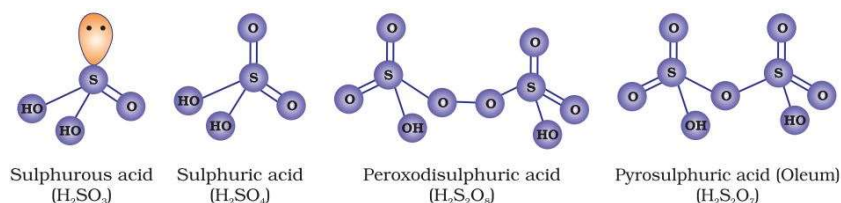
- dithioničitany soli hypotetické $H_2S_2O_4$
- v struktuře opět vazba S-S

Příprava:



- výrazné redukční účinky

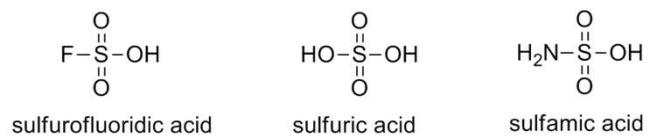
| | Name | Structure | Oxidation states |
|-----------------------|--------------------------|-----------|------------------|
| Sulphuric acid series | Sulphuric acid | | +6 |
| | Thiosulphuric acid | | +6, -2 |
| | Di or Pyrosulphuric acid | | +6 |



| Principal oxyacids of sulfur | | |
|------------------------------|--|---|
| name | formula | structure* |
| sulfurous | H ₂ SO ₃ † | SO ₃ ²⁻ (in sulfites) |
| sulfuric | H ₂ SO ₄ | |
| thiosulfuric | H ₂ S ₂ O ₃ | |
| dithionous | H ₂ S ₂ O ₄ † | |
| disulfurous | H ₂ S ₂ O ₅ † | |
| dithionic | H ₂ S ₂ O ₆ | |
| disulfuric | H ₂ S ₂ O ₇ | |
| polythionic | H ₂ S _n +2O ₆ | |
| peroxomonsulfuric | H ₂ SO ₅ | |
| peroxodisulfuric | H ₂ S ₂ O ₈ | |

| Formula | Name (IUPAC systematic name, acid nomenclature) | Structure* | pK_a values (298 K) |
|-------------|--|------------|-------------------------------------|
| $H_2S_2O_4$ | Dithionous acid (tetraoxodisulfuric acid) | | $pK_a(1) = 0.35$; $pK_a(2) = 2.45$ |
| H_2SO_3 | Sulfurous acid** (trioxodisulfuric acid) | | $pK_a(1) = 1.82$; $pK_a(2) = 6.92$ |
| H_2SO_4 | Sulfuric acid (tetraoxosulfuric acid) | | $pK_a(2) = 1.92$ |
| $H_2S_2O_7$ | Disulfuric acid (μ -oxo-hexaoxodisulfuric acid) | | $pK_a(1) = 3.1$ |
| $H_2S_2O_8$ | Peroxodisulfuric acid (μ -peroxo-hexaoxodisulfuric acid) | | |
| $H_2S_2O_3$ | Thiosulfuric acid (trioxothiosulfuric acid) | | $pK_a(1) = 0.6$; $pK_a(2) = 1.74$ |

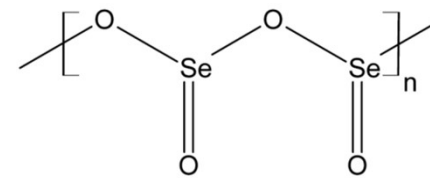
Acidity



Oxosloučeniny selenu

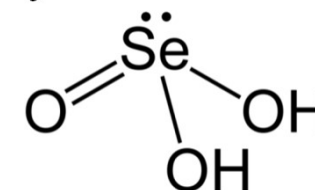
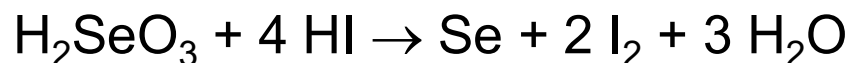
- mnoho analogických vlastností s oxosloučeninami síry

Odlišnosti:

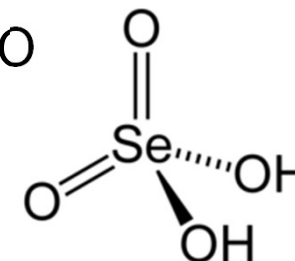
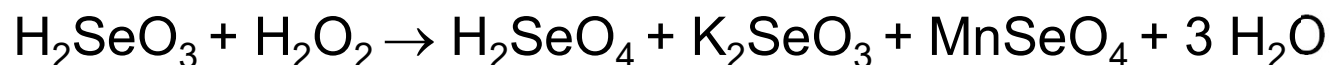


SeO₂ a **H₂SeO₃** na rozdíl od analogických sloučenin síry jsou krystalické látky a nemají tolik redukční charakter

- proto je možné H₂SeO₃ redukovat mírnými redukčními činidly:



H₂SeO₄ vzniká oxidací H₂SeO₃



Seleničitan sodný: aditivum do krmiva pro hospodářská zvířata

Oxosloučeniny telluru

- mnoho analogických vlastností s oxosloučeninami síry a selenu

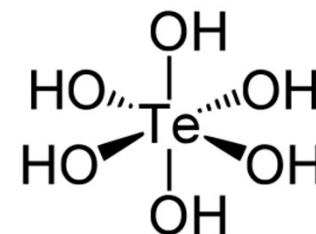
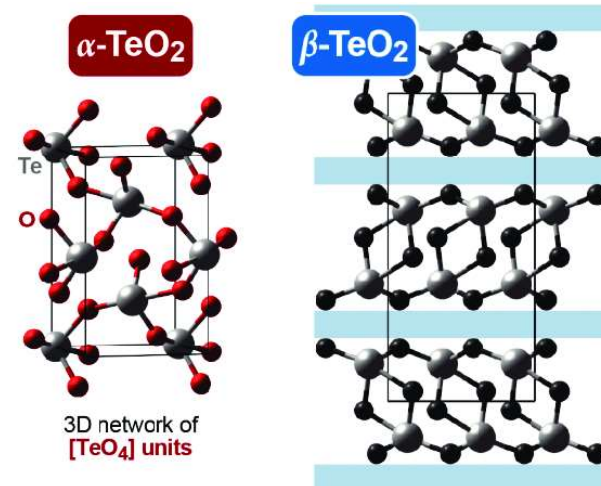
Odlišnosti:

TeO₂

- bezbarvá kryst.látka, na rozdíl od SO₂ a SeO₂ nerozpustná v H₂O, rozpust. v roztocích zásad na **M^I₂TeO₃** (telluričitany)

H₆TeO₆

- kys. hexahydrogentellurová
- oktaedrické molekuly s 6 -OH skupinami
- krystalická, ve vodě rozpustná, slabá kyselina
- vyšší teplotou lze H₆TeO₆ dehydratovat na **TeO₃**, který je na rozdíl od SO₃ a SeO₃ žlutou krystal. látkou nerozpustnou v H₂O



Pentely

V. hlavní podskupina

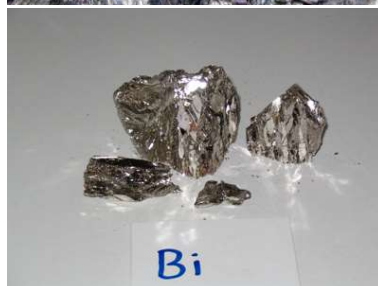
- N

- P

- As

- Sb

- Bi



Kapalný N₂

- **N, P, As, Sb, Bi** - el. konfigurace **$ns^2 np^3$**

směrem od nejlehčích k nejtěžším homologům:

- roste at. poloměr, klesá IE, klesá elektronegativita, roste kovový charakter, roste basický charakter oxosloučenin

základní ox. čísla: **-III, +III, +V** (vyplývají z el.konfigurace)

jiná oxidační čísla jsou často způsobena násobnými vazbami nebo řetězením atomů

(+I v N_2O , +II v NO , +IV v NO_2 , -II v N_2H_4 apod.)

stálost skupinového ox. čísla + V klesá (s výjimkou sloučenin dusíku) podél skupiny, stálost ox. čísla +III se mění obráceně

proto např. bismutičné sloučeniny působí jako silná ox. činidla, fosforečné sloučeniny jsou oxidoredukčně stálé.

naopak sloučeniny fosforité jsou redukční činidla, sloučeniny bismutité jsou stálé

z halogenidů jsou známy všechny trihalogenidy, z pentahalogenidů existují jen:



tj. chybí pentahalogenidy dusíku (dusík nemá k dispozici d orbitaly) a pentahalogenidy u nichž se projevuje nestálost vlivem nedostatečné elektronegativity halogenu a vlivem zvýšení efektivního kladného náboje jádra (stabilizace volného el. páru s na centrálním atomu)

u hydridů MH_3 roste s velikostí atomu kyselý charakter (roste meziatomová vzdálenost M-H)

elektropozitivní charakter prvků stoupá s velikostí atomů

oxidy dusíku, fosforu a arsenu jsou kyselinotvorné, Sb_2O_3 je amfoterní (rozpouští se v kyselinách i alk. hydroxidech) ale Bi_2O_3 je zásadotvorný (nerozpouští se v alk. hydroxidech)

Vzhledem k růstu elektropozitivního charakteru roste i iontovost vazby, např. u sloučenin typu MCl_3 - proto se liší chování těchto sloučenin vůči vodě: PCl_3 se vodou okamžitě hydrolyzuje za vzniku H_3PO_3 zatímco trihalogenidy ostatních prvků tvoří roztoky, které se pomalu hydrolyzují (u $AsCl_3$ na As_2O_3 , u $SbCl_3$ a $BiCl_3$ na $SbOCl$ a $BiOCl$)

Podél skupiny roste kovový charakter: N a P jsou nekovy, As a Sb jsou polokovy, Bi je typickým kovem

Dusík

- bezbarvý. plyn, molekuly N_2 (b.t. $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$, **b.v. $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$**)
- velká pevnost vazby dusíkových atomů v molekule N_2 ($| N \equiv N |$), které odpovídá velká disociační energie ($N_2(g) = 2 N$; $\Delta H = 944\text{ kJ/mol}$)
 - s rostoucí teplotou podíl disociovaných molekul roste avšak ani při $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ jich není významný podíl
 - \Rightarrow molekula dusíku je chemicky málo reaktivní a proto se dusík často používá jako ochranná atmosféra.

Dusík je jeden z nejelektronegativnějších prvků, za vyšších teplot nebo v přítomnosti katalyzátoru se stává dusík reaktivnější:



Zvláštní postavení dusíku:

Velký rozdíl v chemickém chování dusíku a jeho homologů

- rozdíl ve velikosti atomů a rozdílné vazebné možnosti (dusík nemá k dispozici volné orbitály d, ale může tvořit násobné vazby)

- N_2 výjimečně málo reaktivní biatomický plyn, oproti reaktivnímu krystalickému bílému fosforu s tetraedrickými molekulami P_4

- jen u sloučenin dusíku je možná vazba pp-pp

- rozdílné je též chování halogenidů, halogenidy dusíku mohou mít jen donorovou funkci (jako ligand, volný el. pár na atomu dusíku), halogenidy ostatních prvků mají navíc i akceptorovou funkci (mají volné d orbitály)

Kapalný dusík je kapalina s hustotou menší než voda (0,81 g/ml) Za atmosférického tlaku se vaří už při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K).

Když jej nalijeme do vody, okamžitě se odpaří a strhne s sebou spoustu vodní páry, takže vytvoří mlhu (toho využívají tvůrci speciálních efektů).

Kapalný dusík slouží jako chladicí médium, například při skladování potravin nebo dlouhodobém uchovávání živých buněk a tkání v biologii či medicíně.



Za normálních podmínek je dusík chemicky inaktivní prvek.

za laboratorní teploty se dusík přímo slučuje pouze s lithiem za vzniku nitridu lithného Li_3N ,

při zahřátí na teplotu pouhých 100°C reaguje s radiem za vzniku nitridu radnatého Ra_3N_2

v elektrickém výboji reaguje za laboratorní teploty také s fluorem za vzniku fluoridu dusitého NF_3

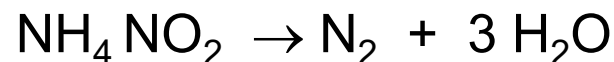
S ostatními prvky se dusík přímo slučuje až za podstatně vyšších teplot, s borem tvoří nitrid boritý BN při teplotě přes 900°C , s křemíkem se slučuje na nitrid křemičitý Si_3N_4 až při teplotě 1500°C .

Díky své malé reaktivitě se **dusík** vyskytuje převážně volný ve vzduchu, kde tvoří 78 objemových procent.

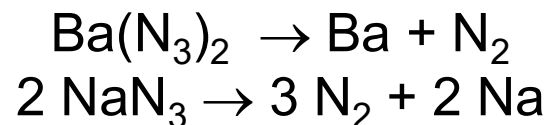
Příprava dusíku

většinou z tlakové láhve

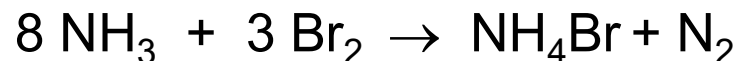
Zahřátím roztoku dusitanu amonného:



Tepelný rozklad azidů:



Reakcí amoniaku s bromem:



Výroba dusíku:

Frakční destilací kapalného vzduchu, lze získat až 99 %.

Dusík v tlakových lahvích označených **zeleným** pruhem.

Dusík:

V atmosféře: elementární dusík (78 % obj.), též oxidy dusíku (vznikají při el. výbojích – bouřky, jako odpadní produkty průmyslové činnosti a provozem spalovacích motorů)

Vedle SO_2 mají i **oxidy dusíku významný podíl na kyselých deštích.**

Sloučeniny: dusičnany (chilský ledek, draselný ledek), v mořské vodě jsou dusičnany a amonné soli;

Zdroje dusíkatých sloučenin v přírodě:

- atmosféra obsahuje asi 10^{15} t dusíku;
- zhruba 10^6 t cirkuluje a přechází do půdy, základním mezistupněm látkové přeměny je amoniak (amonné soli), které tvoří zdroj bílkovin. dusíku;

Biologická fixace dusíku (diazotrofie)

je schopnost některých prokaryotických organismů (bakterií, sinic) redukovat trojnou vazbu v molekule atmosferického dusíku a začlenit jej do organické sloučeniny. Tento proces probíhá enzymaticky, pomocí enzymu [*nitrogenázy*](#), a za dodání energie (ATP).

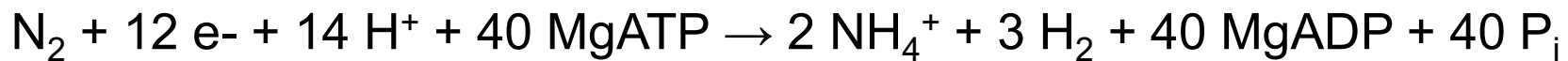
Díky této unikátní schopnosti bakterií, které umí fixovat dusík, s nimi mnoho jiných organismů vstoupilo do symbiotického svazku. Tyto symbiotické bakterie se často označují jako hlízkové bakterie, protože žijí v specializovaných orgánech, hlízkách. Mnoho dusík fixujících bakterií však nemá tendence asociovat se s kořeny vyšších rostlin (žijí volně).



Reakce se odehrává v několika krocích:

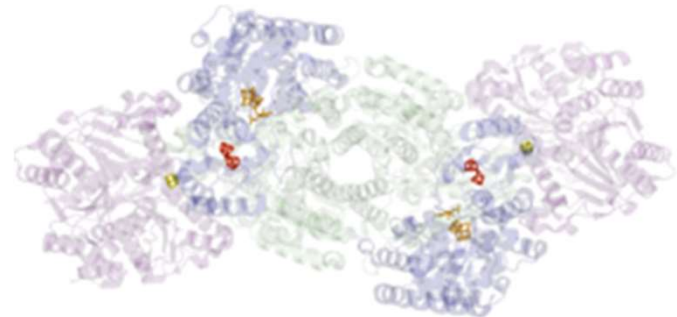


resp.

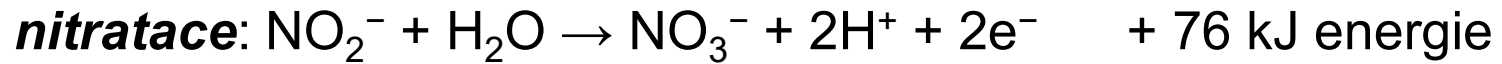
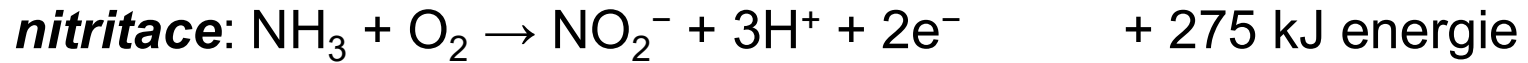


Amoniak je zabudováván do aminokyselin (např. glutaminu) a v této formě dále rozváděn po těle. Za pozornost stojí skutečně obrovské množství energie ve formě 16 molekul ATP, které je nutné k redukci jediné molekuly N_2 . Údajně až 20 % veškeré energie produkované při fotosyntéze v hostitelské rostlině se spotřebovává v hlízkách k hlízkové fixaci.

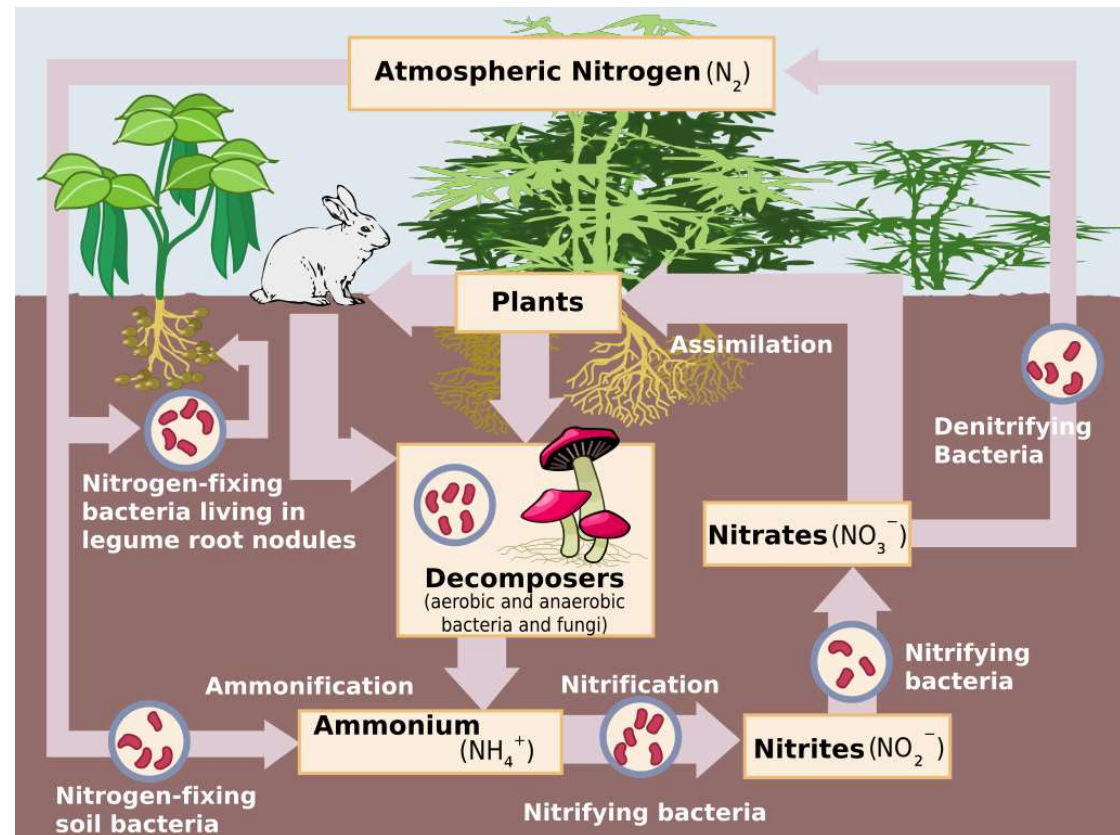
nitrogenáza



Nitrifikace je proces oxidace amoniaku (NH_3 , resp. NH_4^+) na dusičnany (NO_3^-), a to přes dusitany (NO_2^-). Z tohoto důvodu je proces nitrifikace rozdělen na dvě fáze, nitritace a nitratace. Souhrnné rovnice nitrifikace jsou následující:

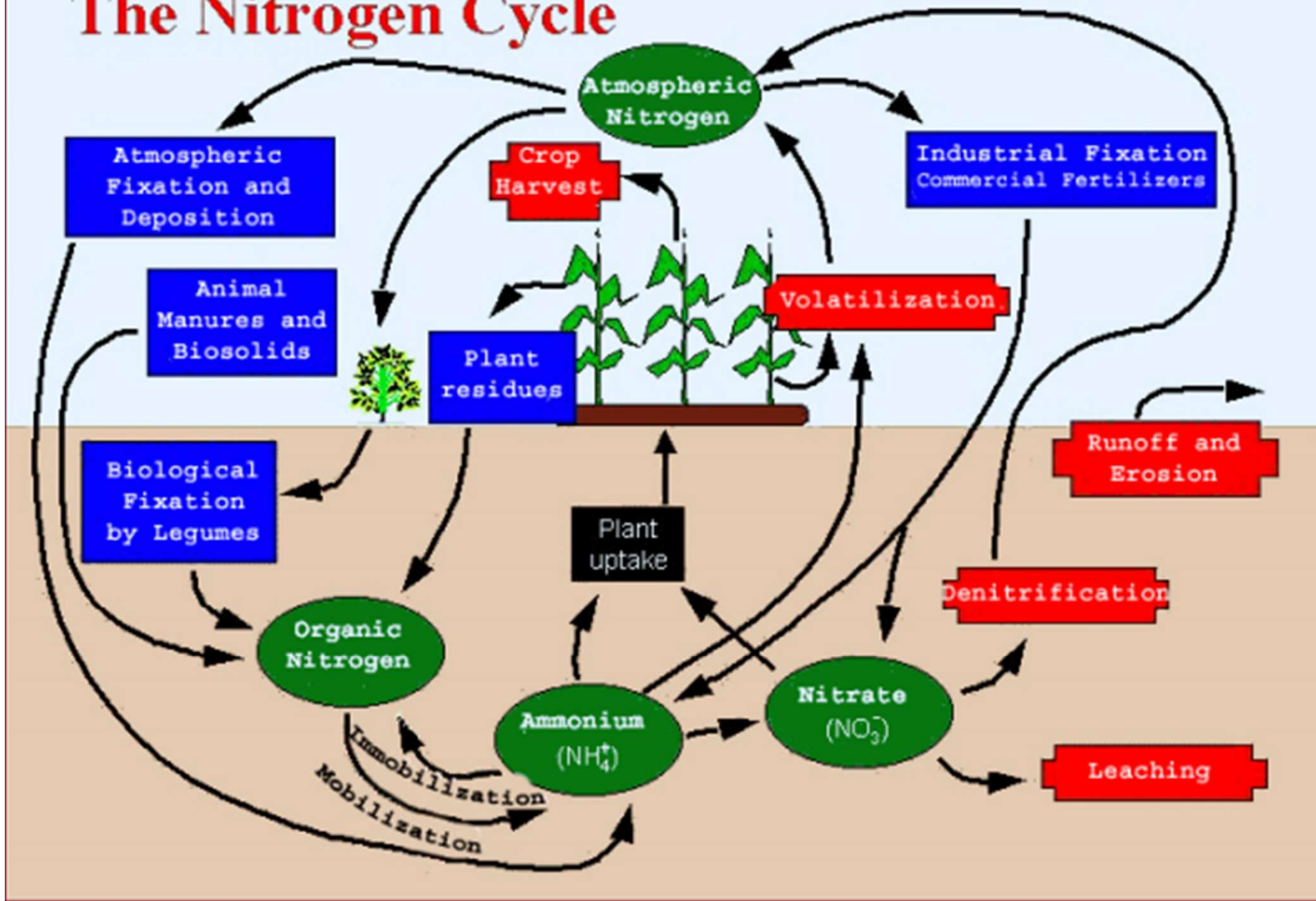


Nitrifikace je důležitým krokem koloběhu dusíku a jsou v něm zapojeny mnohé půdní bakterie



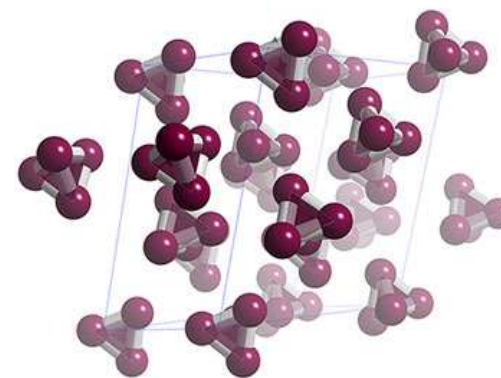
- důležitým zdrojem dusíkatých sloučenin v půdě je též rozklad odumřelých rostlin a produkty vyměšování živočichů
- dalším významným zdrojem spad dusíkatých sloučenin, které se dostávají do atmosféry průmyslovou činností a provozem spalovacích motorů

The Nitrogen Cycle



Fosfor

- elementární fosfor znám ve 3 základních allotropických modifikacích:
bílé, červené a černé



Bílý fosfor

- krystalizuje ve 2 modifikacích:

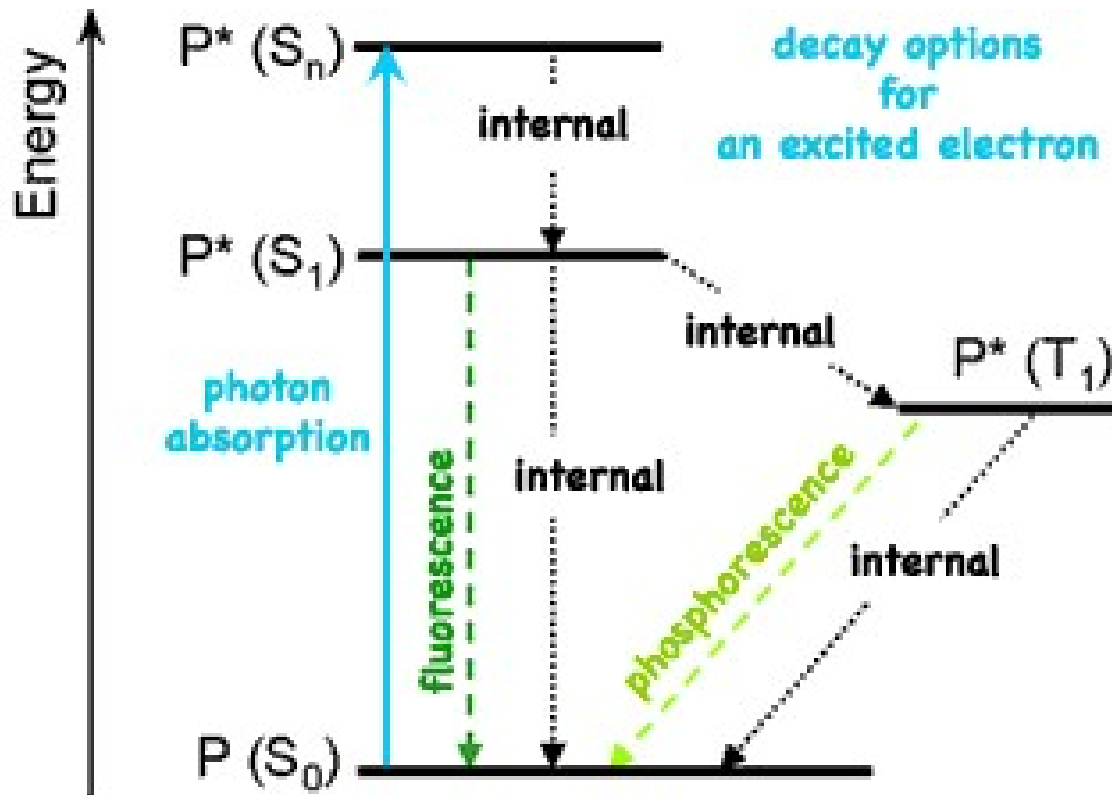
krychlové a (vzniká ochlazením par fosforu na lab. teplotu)

šesterečné b (vzniká ochlazením par fosforu na $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- tvořen molekulami P_4 (tetraedr), molekuly jsou v kryst. mřížce drženy slabými van der Waalovými vazbami \Rightarrow velmi reaktivní, uchovává se pod vodou, nad $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzplane a shoří na P_2O_5 , jemně rozptýlen se vznítí i za lab. teploty; ve tmě světélkuje.
- nažloutlý, při laboratorní teplotě měkký;
- rozpustný v sirouhlíku, benzenu a etheru;
- **vysoce jedovatý (smrtelná dávka činí cca 0,15 g).**

Fosforescence fosforu

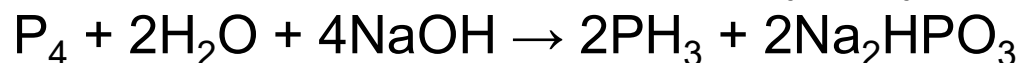
Alchymista **Henning Brandt** roku 1669 v Hamburku provedl izolaci fosforu destilací moči zahuštěné pískem, páry nechal kondenzovat pod vodní hladinou. Produktem byla nažloutlá voskovitá látka, která na vzduchu ve tmě světélkovala.



Hoření bílého fosforu

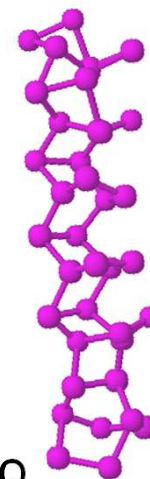


V alkalickém prostředí snadno podléhá hydrolyze za vzniku fosfanu PH_3 :



Červený fosfor

- zahřátím bílého fosforu na 250°C - 400°C (v inertní atmosféře);
- tvořen propojením atomů fosforu v tetraedrech do dlouhých řetězců;
- méně reaktivní než bílý fosfor, není jedovatý;
- nerozpustný ve všech rozpouštědlech a vznítí se až při cca 400°C



Za laboratorní teploty reaguje s fluorem za vzniku fluoridu fosforečného PF_5 , s chlórem, bromem a jodem se slučuje až za vyšších teplot na chlorid fosforitý PCl_3 , bromid fosforitý PBr_3 a jodid forforitý PI_3 .

Se sodíkem a draslíkem reaguje při teplotě 200°C za vzniku zelených, snadno hydrolyzujících fosfidů Na_3P a K_3P .

Zapálen na vzduchu hoří na dimerní oxid fosforitý P_4O_6 , zapálen v atmosféře kyslíku tvoří dimerní oxid fosforečný P_4O_{10} , se sírou se slučuje při teplotě nad $500^\circ C$ na sulfidy P_4S_{10} , P_4S_9 a P_4S_7 .

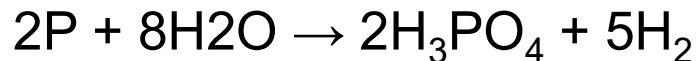
Ochotně se přímo slučuje s kadmiem za vzniku fosfidů Cd_3P_2 , CdP_2 a CdP_4 . Fosfidy ostatních kovů se obvykle získávají nepřímo reakcí jejich halogenidů nebo sulfidů s fosfanem.

S borem tvoří fosfid boritý BP až při teplotě nad $1200^\circ C$.

S koncentrovanou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečné:

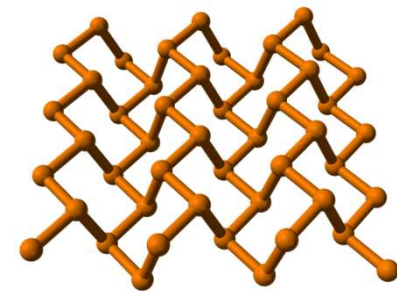


Při teplotách nad $700^\circ C$ za katalytického účinku mědi, zirkonia nebo thallia reaguje s vodou za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečné a vývoje vodíku:



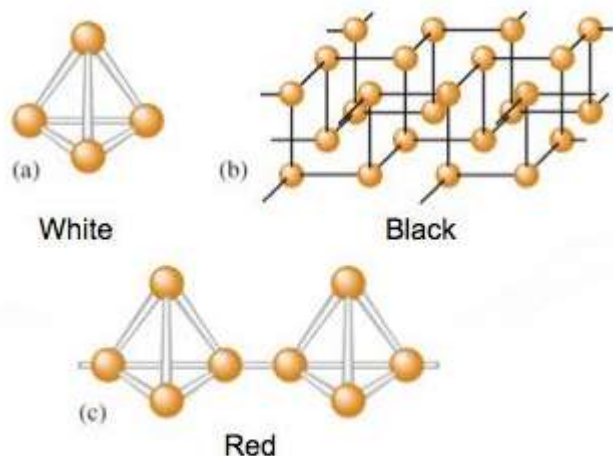
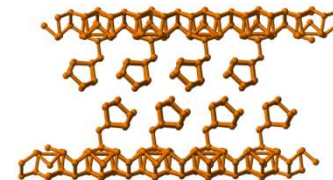
Černý fosfor

- zahříváním bílého fosforu za vysokých tlaků
- vrstevnatá stuktura připomínající grafit;
- chemicky ještě méně reaktivní než červený fosfor, na vzduchu stálý, jen obtížně se zapaluje



Fialový (Hittorfův) fosfor

se připravuje zahříváním červeného fosforu na teplotu 530°C, nebo rozpouštěním bílého fosforu v roztaveném olovu za teploty 500°C, následným pomalým ochlazováním taveniny vykrytalizuje fialový fosfor. Fialový fosfor krystaluje v jednoklonné soustavě a je velice málo reaktivní.



Allotropes of phosphorus

Bílý fosfor se využívá zejména ve farmacii a pro výrobu samozápalné munice. **Červený fosfor** k výrobě zápalek, v pyrotechnice a k výrobě celé řady sloučenin fosforu. **Černý fosfor** slouží k výrobě polovodičů. Fosfor je důležitým legujícím prvkem při výrobě řady slitin.

Fosfor:

- v zemské kůře jen v nejvyšším oxidačním čísle V, avšak v meteoritech jako fosfid; nejdůležitější minerály jsou apatity, které mají obecný vzorec



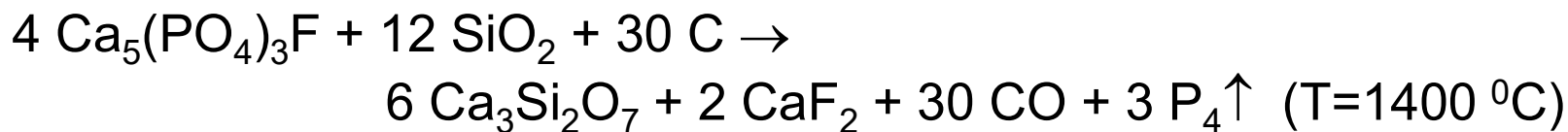
- fosfáty nezbytnou součástí výživy člověka
(spotřeba asi 1 g/den), obsaženy v sýrech, mléku, vejcích

Biologický význam:

- v živých organismech v esterech s tuky a cukry, hydroxylapatit v kostech, tvorba ATP (uskladnění chemické energie)

Výroba

z apatitů redukcí uhlím za přísady křemene (Readmanova-Parkerova metoda):

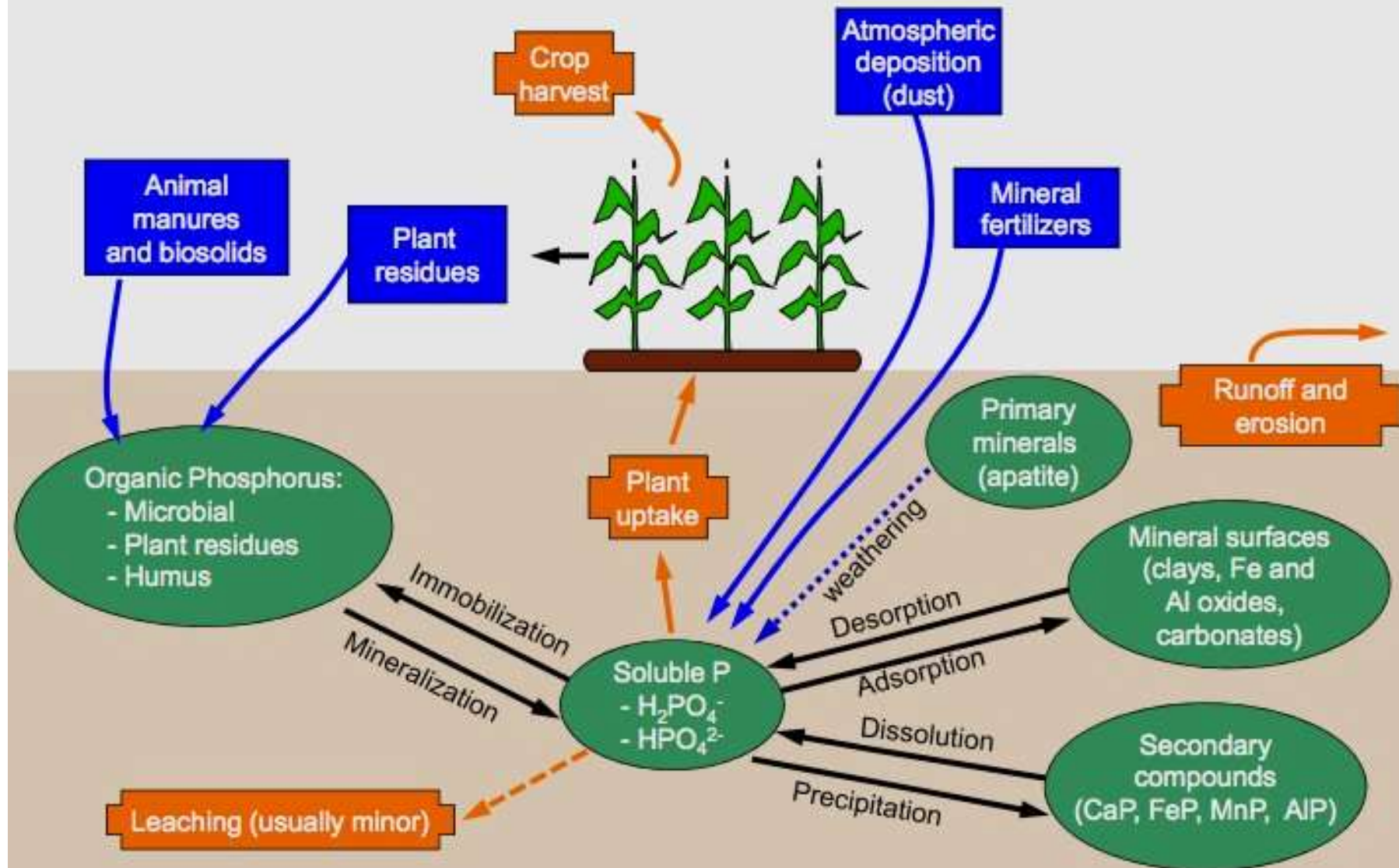


The Phosphorus cycle

Component

Input to soil

Loss from soil



Arsen

polokovový prvek, který se ve svých sloučeninách vyskytuje v mocenstvích As^{-3} , As^{3+} a As^{5+} .

je znám v několika alotropických modifikacích, polokovový šedý α -As, amorfní černý nebo hnědý β -As a krystalický (*orthorombický*) žlutý měkký γ -As.

šedý - kovový, lesklý, křehký, stálý za běžných podmínek, vysokopolymerní látka, zahřátím sublimuje ($663\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 atm) jako As_4

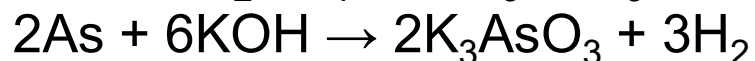
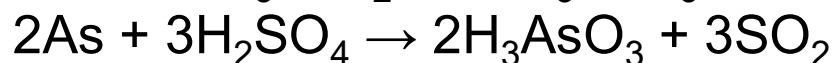
žlutý - molekuly As_4 (obdoba bílého fosforu P_4), nestálý, vznik rychlou kondenzací par, měkký, rozpustný v CS_2

Nejrozšířenější je šedý arsen, lesklá, křehká krystalická látka, krystalizující v trigonální soustavě.

Arsen přímo reaguje s chlorem a řadou dalších prvků. V plynném stavu tvoří čtyřatomové molekuly As_4 , při teplotě nad $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ se vyskytuje jako As_2 . Při zahřívání na vzduchu shoří modrým plamenem za vzniku bílého dýmu oxidu arsenitého As_2O_3 , který se vyznačuje typickým zápachem po česneku.

Arsen se dobře rozpouští v lučavce královské a koncentrované kyselině dusičné za vzniku kyseliny trihydrogenarseničné H_3AsO_4 .

Ve zředěné kyselině dusičné a v koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vzniku kyseliny trihydrogenarsenité H_3AsO_3 . Reakce arsenu s horkými koncentrovanými roztoky hydroxidů probíhá za vzniku arsenitanů a vývoje vodíku:



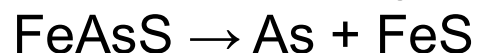
Reakce arsenu s kyselinou disírovou (*oleum*) probíhá za vzniku hydrogensíranu arsenitého:



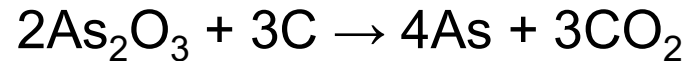
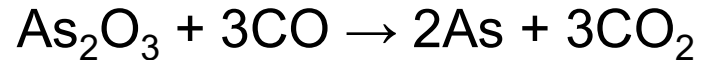
V přírodě nejčastěji ve formě sulfidů: As_4S_4 - realgar, As_2S_3 - auripigment, FeAsS – arsenopyrit

Výroba

tepelným rozkladem arsenopyritu nebo lolingitu při teplotě 700-800°C bez přístupu vzduchu. Arsen sublimuje a posléze kondenzuje:



V současné době je největším zdrojem arsenu oxid arsenitý As_2O_3 , který je součástí odpadních produktů při rafinaci kobaltu. Kovový arsen se z As_2O_3 získává redukcí oxidem uhelnatým nebo uhlíkem. Redukce oxidu arsenitého probíhá při teplotě 900°C :



Dalším významným zdrojem arsenu je arseničnan sodný Na_3AsO_4 , který vzniká jako odpadní produkt rafinace olova.

Jako surovina pro výrobu arsenu může sloužit i popel uhlí s vysokým výskytem tohoto prvku.

Vysoce čistý arsen pro polovodičové použití se připravuje především metodou zonálního tavení.

Elementární arsen není příliš toxický, ale v organismu je metabolizován na toxické látky, zejména na oxid arsenitý As_2O_3 , který je pod názvem arsenik znám jako účinný jed.

Využití

V oblasti **elektroniky**. Např. arsenid gallitý, GaAs, vykazuje vynikající polovodičové vlastnosti a přes svoji poměrně vysokou výrobní cenu se užívá v řadě speciálních elektrotechnických aplikací, např. v případech, kdy je vyžadována mimořádně nízká úroveň šumu vyráběných součástek. Dotování krystalů superčistého křemíku přesným množstvím atomů arsenu vytváří polovodič typu N, jednu ze základních součástí všech tranzistorů a tak i všech současných počítačových procesorů.

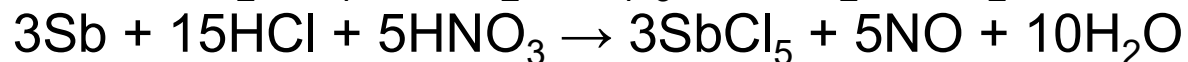
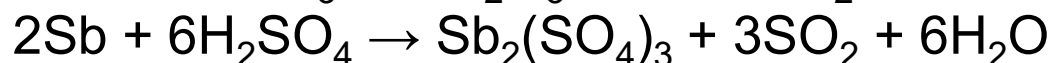
Ve slitinách se používá pouze okrajově, patrně nejvýznamnější je **slitina s olovem** s obsahem arsenu kolem 0,5 %, sloužící jako surovina pro výrobu broků a střeliva.

Antimon

stříbrolesklý kovový až polokovový prvek. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenstvích Sb^{-3} , Sb^{3+} , Sb^{4+} a Sb^{5+} .

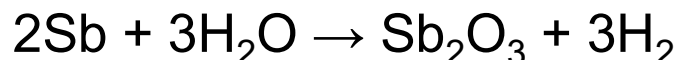
Antimon stojí v elektrochemické řadě napětí kovů až za vodíkem a proto se rozpouští pouze působením silných minerálních oxidačních kyselin, vůči kterým není antimon příliš odolný. Velmi rychle se také rozpouští v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel (HNO_3 , H_2O_2 ...).

Dobře se rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné, v horké koncentrované kyselině sírové a lučavce královské:

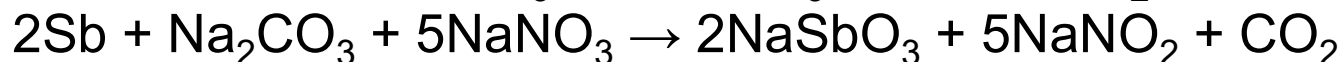
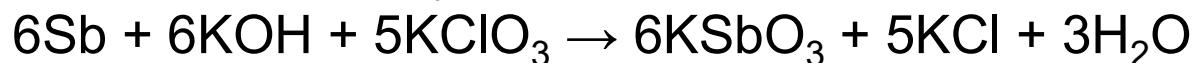


S kyselinou chlorovodíkovou a zředěnou kyselinou sírovou antimon nereaguje.

Při teplotě 600°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu antimonitého a vývoje vodíku:



Při teplotách 400-500°C reaguje s chlorečnany a dusičnany alkalických kovů se za vzniku alkalických antimoničnanů:



Ochotně reaguje s halogeny a sulfanem. Za tepla se slučuje se sírou, fosforem, arsenem a dalšími prvky. Při zahřívání s oxidačními činidly (např. dusičnany, chlorečnany) práškový antimon vybuchuje za vzniku solí kyseliny antimoničné.

S chlorečnany a dusičnany alkalických kovů se slučuje prudce explozivně za vzniku alkalických solí kyseliny antimoničné.

Antimon se vyskytuje v několika allotropních modifikacích: modrobílý kovový antimon a nestálé nekovové formy žlutého a černého antimonu.

Kovový neboli **šedý antimon** je středně tvrdý a velmi křehký. Na vzduchu je za normálních teplot neomezeně stálý, za zvýšené teploty reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu antimonitého Sb_2O_3 .

Žlutý antimon lze získat zaváděním kyslíku do kapalného antimonovodíku při -90 °C a odpovídá modifikacím žlutého arsenu a bílého fosforu. Nad

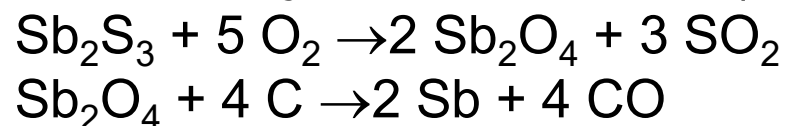
-80 °C černá a přechází na modifikaci **černého antimonu**.

Černý antimon vzniká buď ze žlutého nebo působením vzduchu na kapalný antimonovodík při teplotách vyšších než $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Černý antimon je reaktivnější než kovový. Za obyčejné teploty se vzduchem oxiduje a může dokonce vznítit. Pokud je zahříván za nepřístupu vzduchu, přechází na kovovou modifikaci.

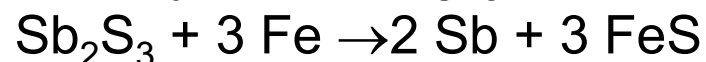
Hlavní rudou antimonu je **antimonit**, sulfid antimony Sb_2S_3 .

Výroba

1. **Pražně-redukční pochod** sulfidických rud za přístupu vzduchu za vzniku oxidů, které se dále **redukuje žárově uhlíkem** (koksem):



2. **Srážecí pochod**, kdy spolu reaguje antimonit a železo:



3. Velmi čistý antimon lze získat z roztoků nebo tavenin **elektrolyticky**.

Použití

Přísada k výrobě **slitin**, hlavně tzv. liteřiny (85% Pb, 10% Sn a 5% Sb)

Přídavkem utrčitého množství atomů antimonu do krystalu superčistého křemíku vznikne polovodič typu N, jedna z komponent pro výrobu základních součástí současné elektroniky – **diod** a **tranzistorů**.

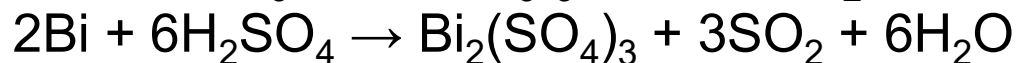
Optické disky (CD, DVD, Blu-ray) s možností vícenásobného zápisu používají pro záznam dat vrstvy nejčastěji na bázi slitin germanium-antimon-tellur nebo stříbro-indium-antimon-tellur. Záznam spočívá ve změně struktury materiálu z krystalické do amorfní formy, přičemž obě formy mají významně odlišné optické vlastnosti. Zahřeje-li se hmota laserem nad určitou teplotu (teplota krystalizace) a poté ochladí, získává krystalickou strukturu. Je-li však zahřáta nad teplotu tání a poté prudce ochlazená, přechází do amorfního (tedy neuspořádaného) stavu.

Bismut

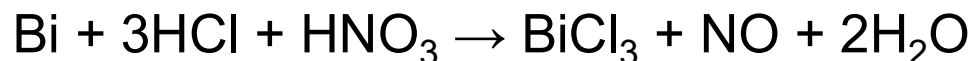
bílý kov s růžovým nádechem, lesklý a křehký, hůře vede el. proud a teplo. Na rozdíl od většiny ostatních těžkých kovů nejsou jeho sloučeniny toxické, vyskytuje se v nich v mocenství Bi^{3+} a méně často jako Bi^{5+} .

Bismut se nerozpouští v neoxidujících kyselinách, protože je to ušlechtilý prvek. Snadno se však rozpouští především v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel (HNO_3 , H_2O_2 ...).

S kyselinou dusičnou a sírovou reaguje bez vývoje vodíku:



S lučavkou královskou reaguje za vzniku chloridu bismutitého:



Za normální teploty je bismut stálý, za vyšších teplot ochotně reaguje s chlorem, bromem, jodem, sírou, selenem a tellurem. S fluorem se přímo slučuje na fluorid bismutičný BiF_5 až při teplotě nad 600°C . Již při teplotě 70°C reaguje s oxidem dusičitým za vzniku dusičnanu bismutitého.

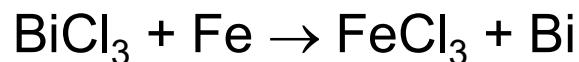
V červeném žáru shoří namodralým plamenem na oxid bismutitý Bi_2O_3 , za žáru se bismut slučuje s většinou prvků. Bismut tvoří s většinou kovů slitiny, které mají nízké teploty tání.

Stabilní sloučeniny tvoří pouze v oxidačním stupni III, vystupuje v nich jako kation bismutitý Bi^{3+} nebo jako kation bismutylu $[\text{BiO}]^+$. Sloučeniny bismutu v oxidačním stupni V jsou nestálé a chovají se jako silná oxidační činidla. Ve sloučeninách s elektropozitivnějšími prvky může vystupovat s oxidačním číslem -III, např. Mg_3Bi_2 .

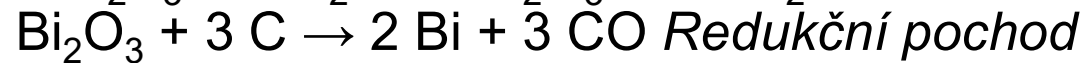
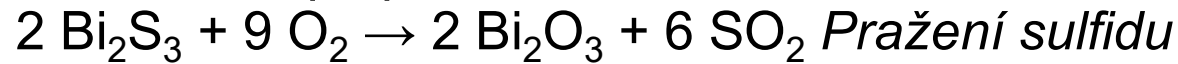
- v přírodě ve formě sulfidů např. Bi_2S_3 - bismutinit

Výroba

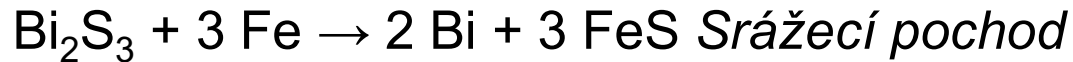
- loužení sulfidických rud pomocí HCl , z výluhu se bismut sráží železem:



1. Redukce uhlíkem po pražení bismutinitu



2. Tavení bismutinitu se železem



Při těchto pochodech je bismut ještě značně znečištěn příměsemi, které byly v rudě, proto se surový bismut musí ještě rafinovat.

3. Pro získání velmi čistého bismutu lze využít elektrolýzu tavenin jeho sloučenin.

Použití

Nízkotající slitiny: Woodův kov (b.t. cca 70 °C), Lipowitzova slitina (b.t. cca 60 °C), Roseův kov (b.t. 94 °C).

Velmi nízké teploty tání, často i pod teplotou varu vody, se využívá při **konstrukci automatických hasicích systémů** (tzv. sprinklerů), které jsou montovány do výškových budov a automaticky začnou rozprašovat vodu při náhlém nárůstu teploty v okolí.

Vzhledem ke své nízké toxicitě se bismut stále častěji používá jako **náhrada olova** v nejrůznějších aplikacích – především jako složka pájek pro instalátérské práce, ale i při výrobě střeliva a broků nebo při přípravě glazur.

Bismut je důležitou součástí **kosmetických a lékařských přípravků**: např. se používá zásaditá sůl kyseliny gallové $\text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ na zásyp ran, sloučeniny bismutu se používají i jako léky proti syfilidě a jako součást různých desinfekčních prostředků a léků používaných při léčení žaludečních a střevních chorob.

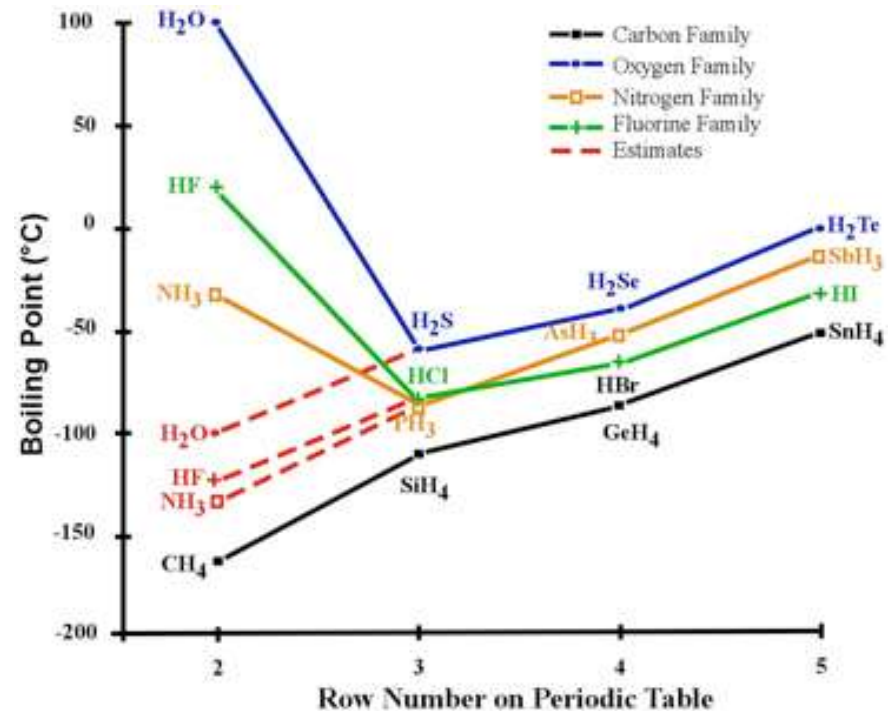
Po dlouhou dobu byl bismut ^{209}Bi pokládán za stabilní, podléhá však alfa rozpadu s poločasem přibližně 2×10^{19} let, jeden z nejpomaleji se přeměňujících přirozených radioizotopů.

Hydridy

- NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 a BiH_3
- všechny hydridy mají tvar trojboké pyramidy
- snadno zkapalnitelné jedovaté plyny s ostrým zápachem
- směrem od lehčích homologů k těžším vzrůstá bod varu (s výjimkou NH_3 v důsledku vodík. vazeb)
- stejným směrem vzrůstá redukční účinek a toxicita

| 4A | 5A | 6A | 7A |
|---|--|--|--|
| CH_4 Neither acid nor base | NH_3 Weak base $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ | H_2O | HF Weak acid $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$ |
| SiH_4 Neither acid nor base | PH_3 Very weak base $K_b = 4 \times 10^{-28}$ | H_2S Weak acid $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$ | HCl Strong acid |
| | | H_2Se Weak acid $K_a = 1.3 \times 10^{-4}$ | HBr Strong acid |

→ Increasing acid strength



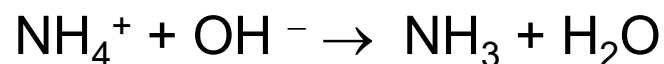
Hydridy dusíku

NH₃:

- bezbarvý plyn štiplavého zápachu, ve vyšších koncentracích toxický, dobře rozpustný ve všech polárních rozpouštědlech s neutrální nebo kyselou reakcí za vzniku amonného iontu.

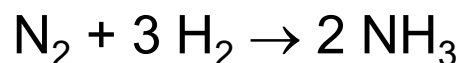
Příprava:

- působením hydroxidů alk. kovů na soli amonné:



Výroba:

Haberův proces - syntéza z prvků:



T = 400 - 500 °C, p = 10 MPa - 100 MPa, katal: α-železo + oxidy: Fe₃O₄, Al₂O₃

ΔH⁰₂₉₈ K = - 46,2 kJ mol⁻¹ ⇒ rovnováha nejpříznivější za nízkých teplot,

avšak i s katalyzátorem za lab. teploty probíhá reakce pomalu ⇒

používaná teplota 400 – 500 °C je kompromisem mezi rychlostí reakce a rovnovážnou koncentrací amoniaku.

Amoniak jako nevodné rozpouštědlo

b.v. = $-33,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, b.t. = $-77,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

NH_3 má vysoké vypařovací teplo ($1,367\text{ kJ/mol}$) \Rightarrow odpařováním se silně ochlazuje

Fyzikální vlastnosti amoniaku jsou podobné vodě, kapalný amoniak je dobré polární rozpouštědlo.

Disociace: $2\text{ NH}_3 \Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Iontový součin amoniaku:

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-30} \text{ (pro vodu při } 25^{\circ}\text{C } K_v = 10^{-14})$$

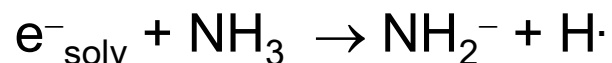
V amoniaku působí soli amonné (např. NH_4Cl) jako **kyseliny**;

x

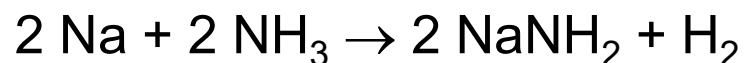
amidy (např. NaNH_2), imidy (např. Li_2NH) a iontové nitridy (např. Mg_3N_2)
vykazují vlastnosti **zásad**.

V amoniaku se rozpouštějí alk. kovy a Ca, Sr a Ba na **modré roztoky**. Vedle částic kovů obsahují též ionty kovů a solvované elektrony, tyto roztoky jsou dobré vodiče el. proudu a velmi silná redukční činidla.

- vzniklé solvat. elektrony reagují s amoniakem:



celkově lze vyjádřit reakci rovnicí:



Voda vs. amoniak

AgBr tvoří v kapalném amoniaku rozpustný komplexní anion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \times$
BaBr₂ je nerozpustný a lze jej prostředí kapalného amoniaku vysrážet.

Amoniak je Lewisova báze \Rightarrow dobrý ligand (nukleofilní charakter), s ionty přechodných kovů (elektrofilní charakter) tvoří ochotně komplexy

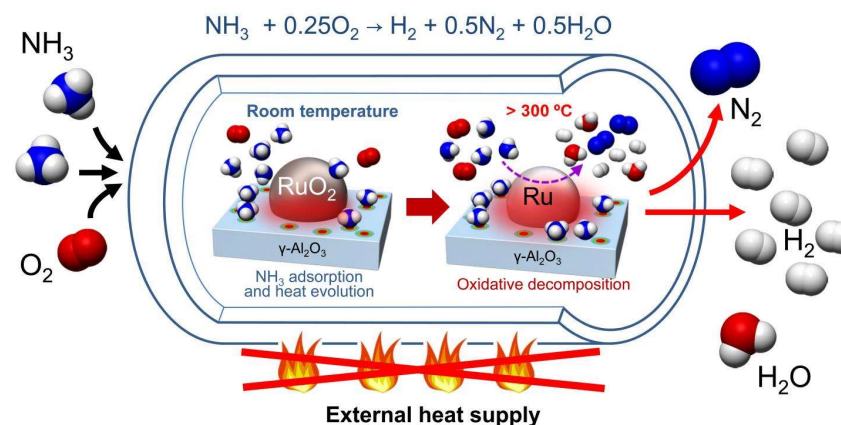
Komerčně dostupný amoniak:

99 % resp. 99,8 % v ocelových tlakových láhvích označ. fialovým pruhem,
25 % (t.j. 13,5 mol/l) vodný roztok

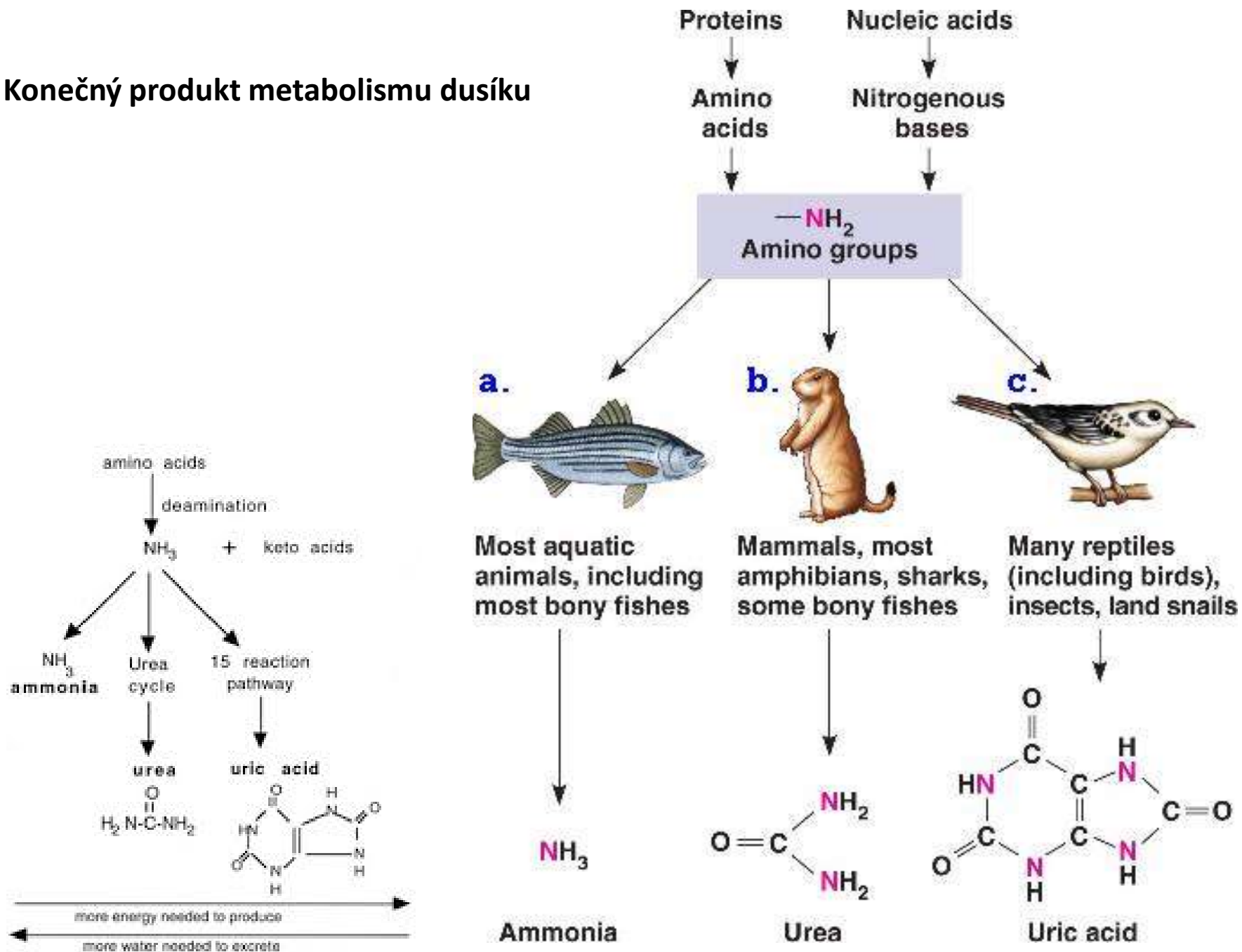
Amoniak je důležitá surovina chemického průmyslu, slouží jako

- prekurzor pro výrobu hnojiv, HNO_3 , výbušnin a léčiv,
- chladivo (v průmyslových chladicích systémech a na zimních stadionech),
- čisticí a bělicí v textilním a dřevařském průmyslu.

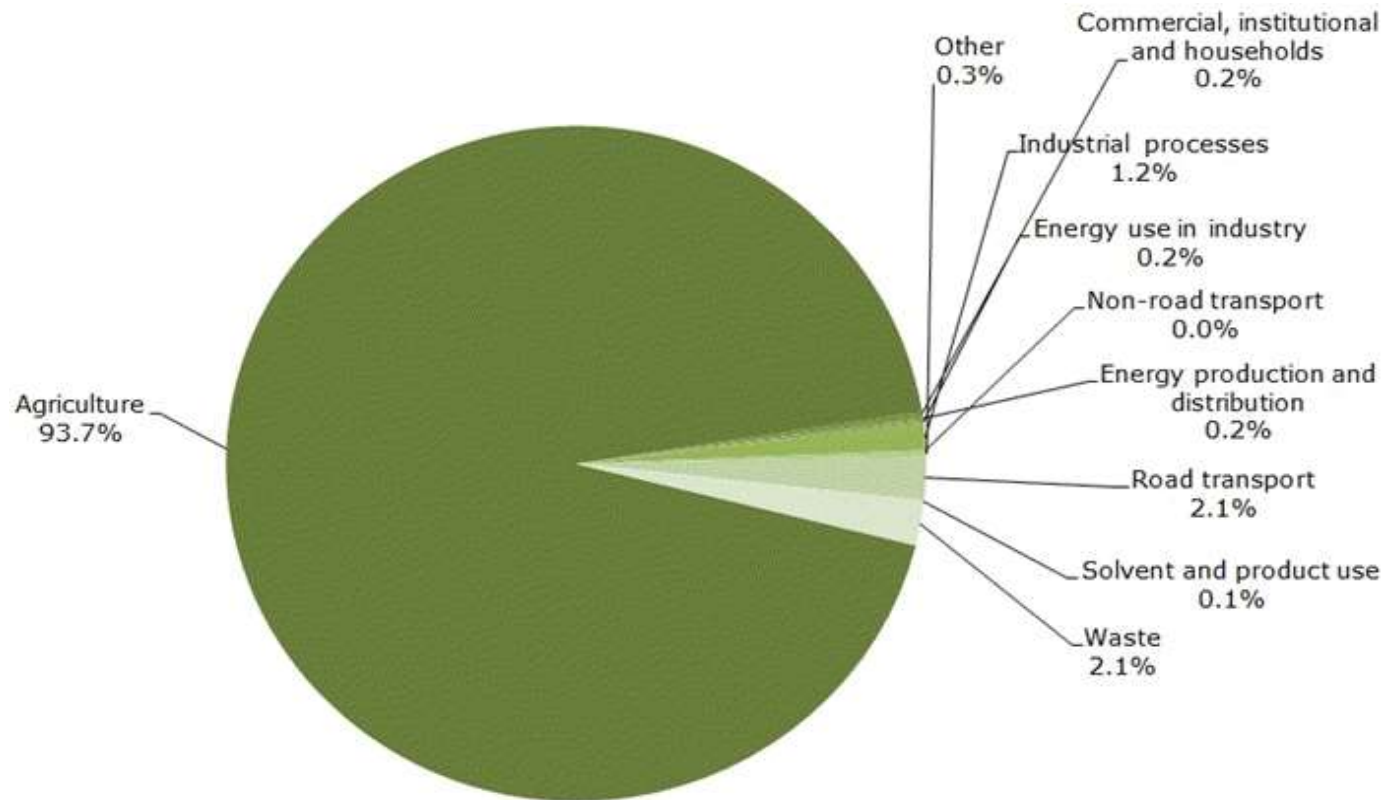
- výroba čistého „carbon-free“ vodíku



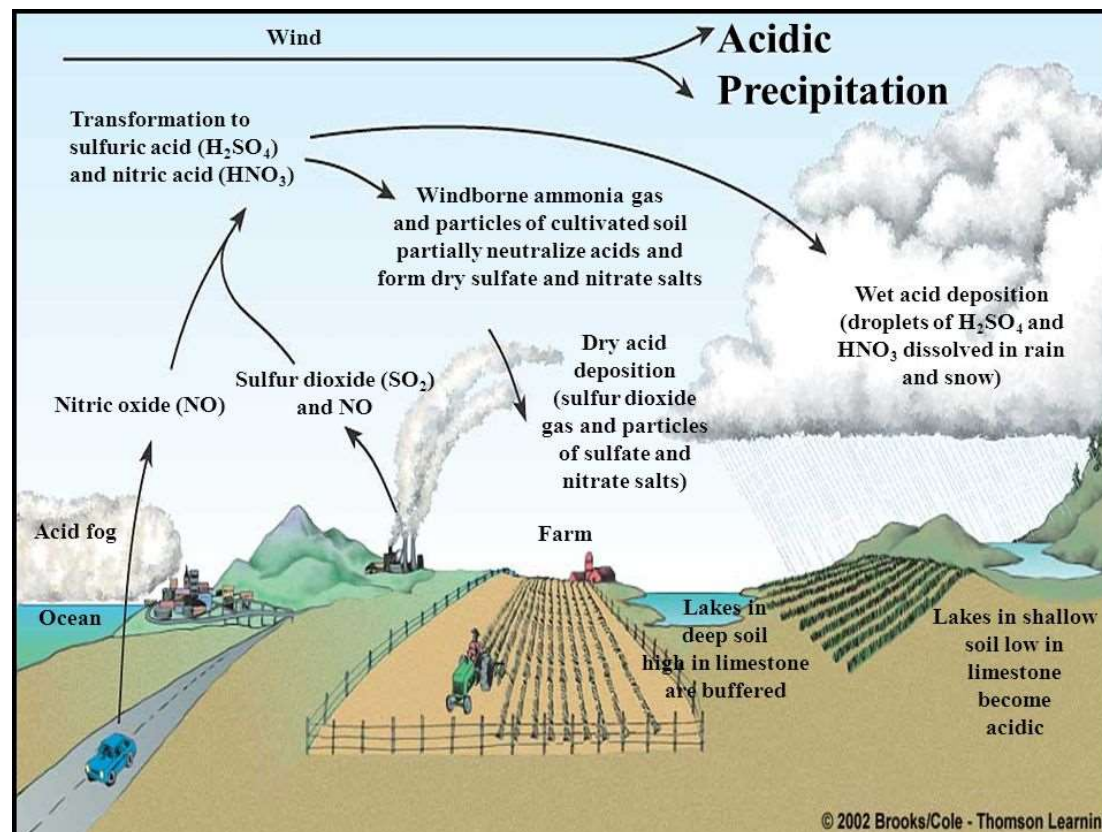
Konečný produkt metabolismu dusíku



Chov hospodářských zvířat má významný podíl na celkových celorepublikových emisích NH_3 (v roce 2014 tvořil 70,0 %). Hlavním problémem při uvolňování amoniaku do ovzduší je nepříjemný zápach, který je cítit již při nízkých koncentracích. Přítomnost amoniaku vyvolává u lidí i zvířat silné dráždění sliznic zažívacího a dýchacího ústrojí, pokožky a zraku.



Amoniak a amonný iont (NH_4^+) jsou v současnosti jedním z **nejdůležitějších polutantů** zatěžujících ekosystémy. Plynný amoniak reaguje s kyselými polutanty (SO_2 , NO_x) za vzniku amonných solí (pevný aerosol). Amonný iont je také přítomen ve srážkách (déšť, mlha, rosa). Působením čpavku dochází k eutrofizaci přírodních nebo přírodě blízkých ekosystémů. Pro vodní organizmy (zejm. ryby a obojživelníky) je amoniak toxický i v nízkých koncentracích. Vlivem čerpání amoniaku rostlinami a mikroorganismy ve formě amonného iontu, při kterém se do prostředí výměnou dodávají protony, dochází k sekundární acidifikaci půd.



Guano

= nahromaděný trus mořských ptáků či netopýrů, který se postupně za velmi dlouhou dobu nashromáždil do mohutných vrstev. Obsahuje zejména dusičnany a uráty (8-16 % N), fosfáty (8-12 %) a minerální soli (2-3 %).

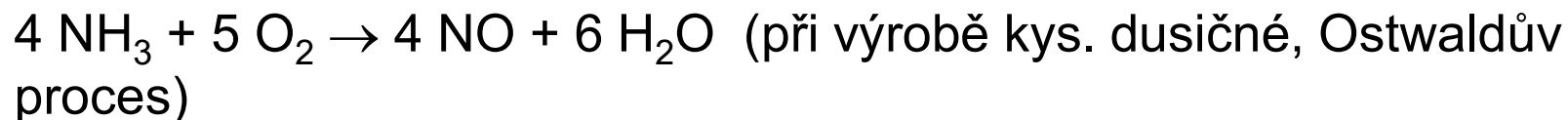
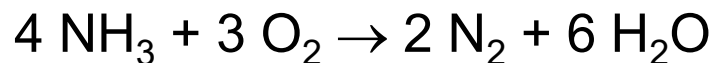
Ostrov Chincha u pobřeží Peru



Reakce amoniaku s dikyslíkem:

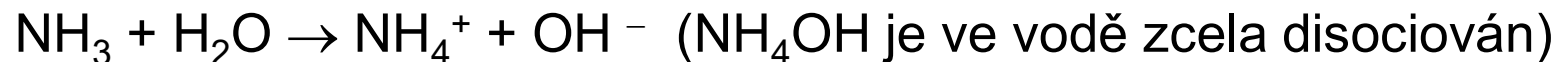
- na vzduchu nehořlavý, v čistém kyslíku hoří žlutým plamenem, za vyšších tlaků probíhá reakce amoniaku s dikyslíkem explozivně

- podle reakčních podmínek oxidace vzniká N₂ nebo NO:

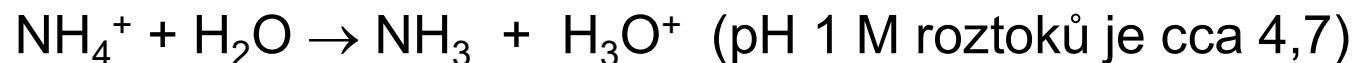


Roztok amoniaku ve vodě:

- kromě solv. molekul NH₃ též :



Soli amonné - NH₄⁺ obdoba solí alk. kovů, většinou dobře rozpusté ve vodě, vod. roztoky amonných solí se silnými kyselinami jsou slabě kyselé v důsledku hydrolyzy:



Zahříváním amonné soli těkají za disociace, např. chlorid amonný (salmiak):

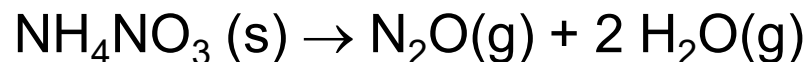


Dusičnan amonný

- za mírných teplot (do 300 °C) disociuje reversibilně:



- za vyšších teplot nastává ireversibilní rozklad:



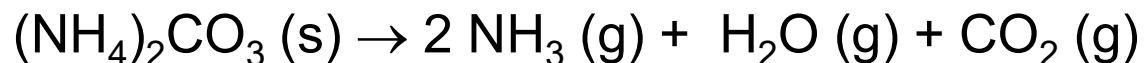
BASF, Oppau, 1927

výbuch dusičnanu amonného



Uhličitan amonný

- snadný a úplný rozklad na plynné složky už při 60 °C:



Síran amonný

hnojivo (snižuje pH půdy), vzniká při odstraňování NH_3 ze vzduchu.

Dusičnan amonný

Před explozí

Po explozi



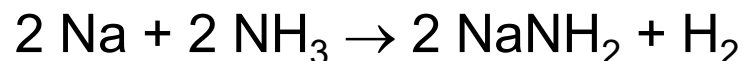
Postupnou náhradou atomů vodíku v molekule amoniaku atomem kovu (nebo at. skupinou vzniklou z oxokyseliny odtržením -OH skupiny) se odvozují

amidy (-NH₂),

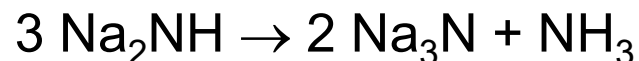
imidy (=NH) a

nitridy (≡N).

Amidy kovů jsou pevné krystalické látky, připravují se rozpouštěním alkalických kovů v kapalném NH₃ za platinové černě jako katalyzátoru:

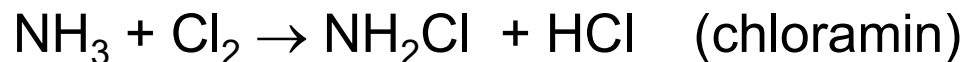


zahřátím se amidy rozkládají na amoniak a imidy, imidy se dále rozkládají na amoniak a nitridy:



Silné zásady v organické syntéze pro nukleofilní substituce, polymerizace apod.

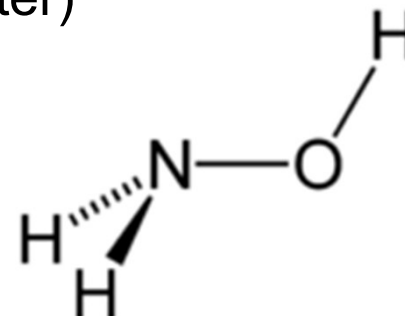
Náhradou vodíku v amoniaku atomem elektronegativnějšího prvku se odvozují aminy, např.:



Chloramin se v nízké koncentraci běžně používá pro dezinfekci vody ve veřejných vodovodních sítích jako alternativa chlorování. NH_2Cl má menší tendenci reagovat s organickými materiály, voda upravená chloraminem postrádá zápach chloru typický pro chlorovanou vodu a má lepší chuť.

NH_2OH (Hydroxylamin)

- bílá krystalická látka, nestálá, hygroskopická
- slabá zásada - se silnými kyselinami tvoří stálé soli hydroxylaminia $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$
- značně jedovatý, redukční činidlo
- dobré koordinační schopnosti (zřetelně nukleofilní charakter)



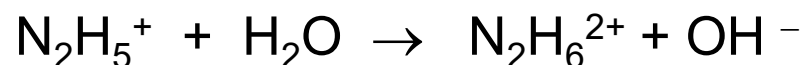
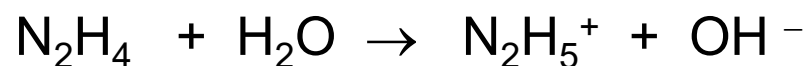
N₂H₄ (Hydrazin)

bezbarvá kapalina slabého čpavého zápachu, podobného čpavku, jedovatá, silně zásaditá, tedy žíravá. Připravuje se reakcí vodného roztoku amoniaku s roztokem chlornanových solí, např. chlornanu sodného podle rovnice



Fyzikální vlastnosti hydrazinu jsou velmi podobné vodě, chemické jsou však velmi odlišné. S vodou tvoří krystalický monohydrát, N₂H₄.H₂O.

- slabá zásada, poskytuje dvě řady solí hydrazinia:



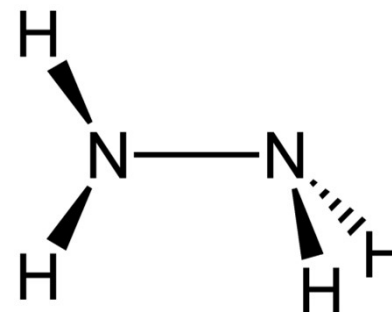
- bezvodý hydrazin je bezbarvá kapalina

- na vzduchu hoří za vývoje tepla na dusík a vodu

- komerčně se dodává jako hydrazin hydrochlorid (chlorid hydrazinia

[N₂H₅]Cl dříve psaný jako adukt N₂H₄.HCl - původ obchodního názvu)

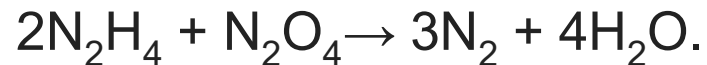
- v zásaditých roztocích je hydrazin silné redukční činidlo



Nejvíce hydrazinu se spotřebuje jako **palivo v raketových motorech**. Používá se jako jednosložková pohonná látka (monopropelant), kde se využívá jeho rozkladu na vodík a dusík na katalyzátorech podle rovnice



nebo jako jedna ze složek dvousložkové pohonné látky (bipropelant), přičemž jako okysličovadlo se nejčastěji používá **oxid dusičitý**; spalování probíhá dle rovnice

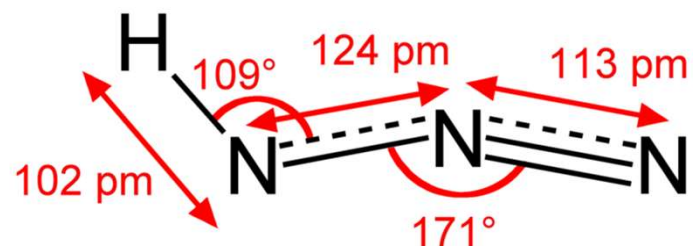
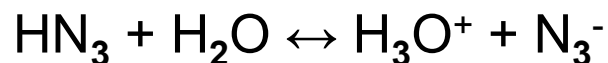


Směs hydrazinu s oxidem dusičitým je hypergolická, tj. uvedená reakce započne automaticky po smíchání obou složek pohonné látky. Proto při použití této směsi jsou raketové motory jednodušší, neboť nepotřebují zážehový systém. Méně často se jako okysličovadlo používá dýmavá kyselina dusičná (směs zvaná „d'áblův jed“) nebo kapalný kyslík.

Vzhledem k vysokému bodu varu hydrazinu se jedná o tzv. **skladovatelnou pohonnou látku** (na rozdíl např. od kapalného vodíku). Na druhou stranu je nevýhodou jeho vysoký bod tání; proto se často používá jeho směsi s dimethylhydrazinem, která se nazývá Aerozin-50 a tuhne hluboko pod bodem mrazu.

HN₃ (azidovodík)

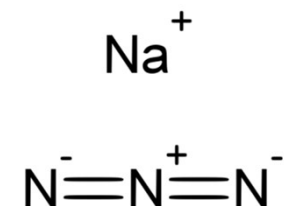
- bezbarvá, jedovatá a explozivní kapalina, slabá jednosytná kyselina:



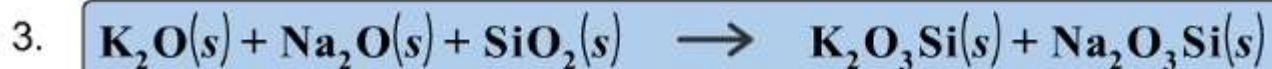
Azidy N₃⁻

- azidy alkalických kovů jsou stálé, rozkládají se na prvky až po zahřátí, azidy těžkých kovů vybuchují při nárazu (např. Pb(N₃)₂ se používá do rozbušek)

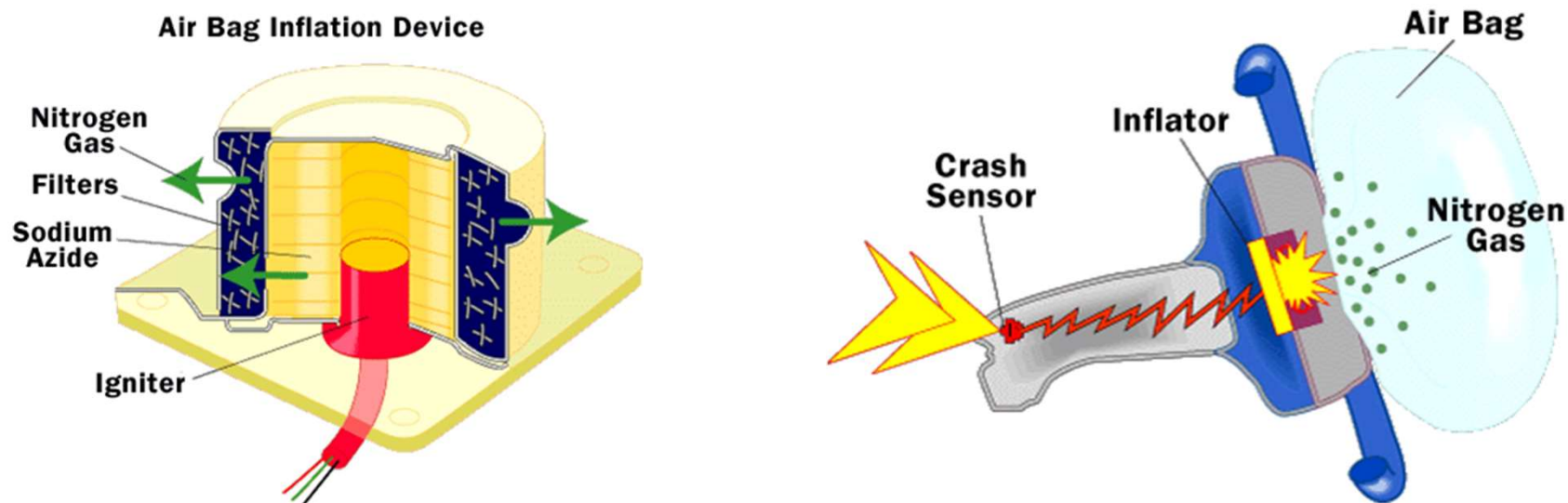
Azid sodný je poměrně stálý, dá se bez rozkladu tavit. Pokud se NaN₃ dostane do styku s mědí nebo olovem, může vést k tvorbě explozivních nebo toxických sloučenin. Při styku se silnými kyselinami se uvolňuje kyselina azidovodíková



Snadného rozkladu azidu sodného se využívá při konstrukci **automobilových airbagů**.



Vzniklý dusík okamžitě naplní airbag, zatímco kovový sodík je přeměněn reakcí s dusičnanem draselným (KNO_3) a oxidem křemičitým (SiO_2) na bezpečnou formu silikátového „skla“.

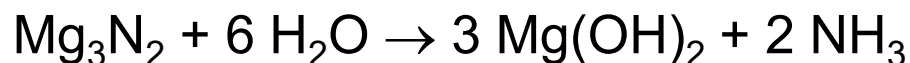


Nitridy:

binární sloučeniny dusíku především s kovy (t.j. méně elektronegativními prvky) lze je rozdělit do 2 hlavních skupin:

iontové (ion N^{3-}):

Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , Zn_3N_2 , Cd_3N_2 , atd; hydrolyzují se za vzniku amoniaku:



kovalentní

BN , $(CN)_2$, Si_3N_4 , P_3N_5 , S_4N_4

intersticiární:

-vytvářejí především přechodnými kovy (Ti, V, Cr, Mo, Ni, Ta), atomy dusíku jsou zabudovány do mřížky kovu, proměnlivé složení; chemicky netečné, tvrdé, mají vysoké body tání.

Nitridování

je chemické vytvrzení povrchu zušlechtěné oceli nasycením dusíkem. Tímto způsobem se zpracovávají předem zušlechtěné (kalené a popuštěné) a na hotovo opracované ocelové díly, které mají odolávat zvýšenému otěru, jako jsou: ozubená kola, vačky, činné části nástrojů, čepy hřídelů pro kluzná ložiska, apod.

Povrch se nasycuje atomárním dusíkem, získaným např. rozkladem čpavku na vodík a dusík, při teplotě přibližně 500 - 550 °C. Vzhledem k uvedené teplotě lze nitridovat pouze oceli, které mají teplotu popouštění vyšší. Nitridovaná ocel také musí obsahovat legury, které nitridaci podporují a tvrdé nitridy vytvářejí. Těmi jsou zejména hliník a **chrom**, ale také **molybden**, **nikl**, **vanad** a **titan**. V povrchové vrstvě oceli (do 0,1 mm) vznikají velmi tvrdé nitridy, které zvyšují její tvrdost.



PH₃ (fosfan, fosfin)

- bezbarvý plyn, odporně páchnoucí, velmi jedovatý, ve vodě méně rozpustný, nad 150 °C se vznítí, se vzduchem tvoří výbušnou směs, vodný roztok nevykazuje zásadité chování (na rozdíl od NH₃), ale je schopen reagovat s kyselinami za vzniku fosfoniových solí:



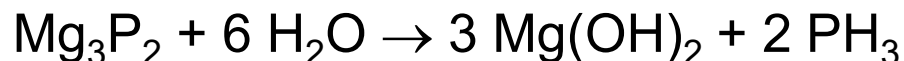
Fosfoniové sloučeniny

- soli fosfonia (PH₄⁺) jsou analogií amonných solí, velmi málo stálé, rozkládají se i vodou:

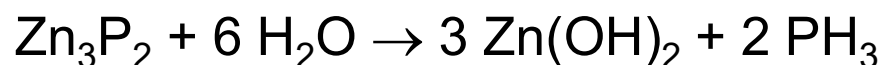


Fosfidy

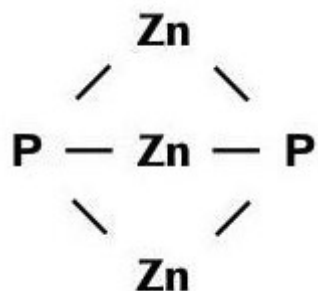
- analogie k nitridům
- fosfidy silně elektropozitivních kovů jsou odvozeny od fosfanu
- při reakci s vodou uvolňují fosfan:



Kovové fosfidy, zejména **fosfid zinečnatý**, se používají jako rodenticidy. Kyselina v trávicí soustavě hlodavce reaguje s fosfidem za vzniku toxického plynného fosfanu. Podobně se využívají také fosfid hlinitý a vápenatý.



Rodenticidní fosfid zinečnatý mívá podobu černého prášku obsahující 75 % fosfidu a 25 % vínanu antimonylo-draselného („dávivý vinný kámen“), emetika, které způsobuje zvracení při náhodném požití člověkem nebo domácími zvířaty. Je však stále dostatečně účinný proti potkanům, myším, morčatům a králíkům, kteří nemají zvracivý reflex.

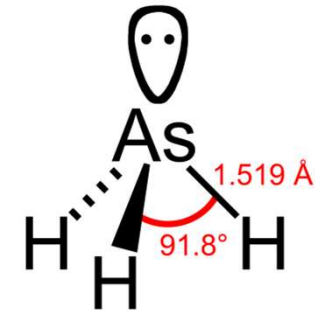


Zn_3P_2 je polovodič, použití ve fotovoltaických článcích.

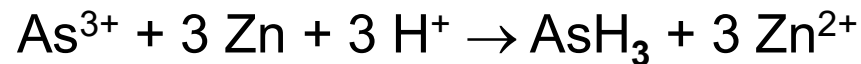
Fosfid vápenatý Ca_3P_2 po styku s vodou uvolňuje samozápalný **difosfan** P_2H_4 a používá se jako náplň signalizačních prostředků pro námořnictvo.

AsH₃ (arsan, arsin, arsenovodík)

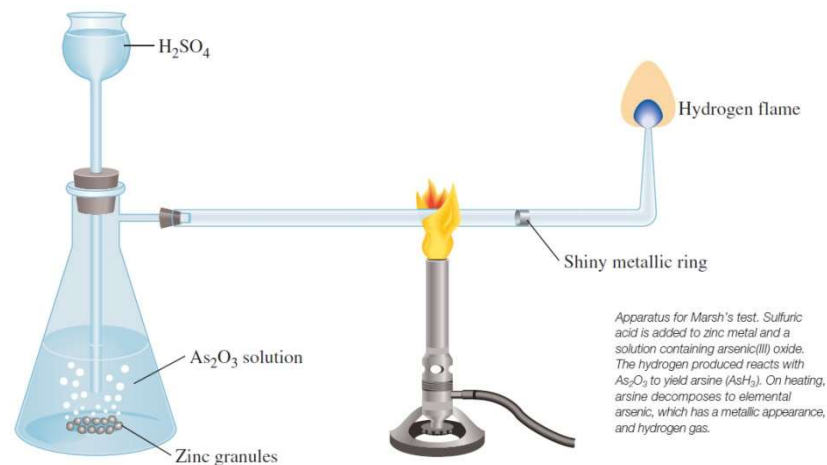
- bezbarvý plyn, páchnoucí, silně jedovatý
- silné redukč. činidlo, nemá zásaditý charakter (netvoří AsH₄⁺)



snadno se rozkládá v prvky již mírným zvýšením teploty, to se využívá k citlivému důkazu stop arsenu tzv. **Marshovou zkouškou** založenou na redukci sloučenin arsenu ve vodném roztoku:



a následném tepelném rozkladu vznikajícího arsenu:



Arsenidy

Je známo mnoho arsenidových minerálů, například nikelin (NiAs) a skutterudit (CoAs_3), často vyskytují jako nečistoty v sulfidických rudách.

Mnohé arsenidy nepřechodných kovů se používají jako polovodiče, například arsenid gallitý GaAs .

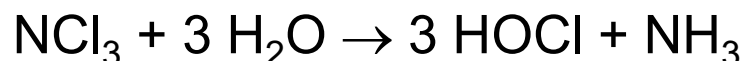
SbH_3 (stiban, antimonovodík)

BiH_3 (bismutan, bismutovodík)

se chovají jako AsH_3 , ale jsou velmi nestálé.

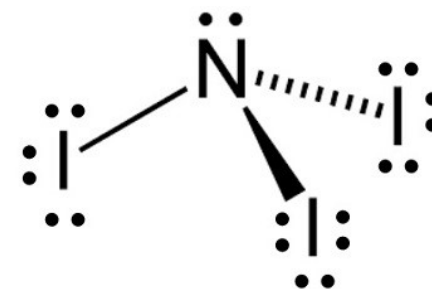
Halogenidy dusíku:

- existují trihalogenaminy (NX_3 , odvozené od amoniaku) a halogenazidy (XN_3 , odvozené od azidovodíku)
 - s výjimkou NF_3 velice reaktivní, nestálé až explozivní látky
- NCl_3 , NBr_3 a NI_3 jsou explozivní látky, vznikají halogenací kapalného NH_3 , hydrolyticky se rozkládají:



Fluorid dusitý je nehořlavý plyn bez barvy a zápachu. Používá se mj. při výrobě plazmových obrazovek, solárních panelů a displejů z kapalných krystalů, také jako selektivní činidlo při leptání oxidu křemičitého.

Trijodamin (jododusík, jodid dusitý) je černo-zelená krystalická chemická sloučenina kovového lesku, řadí se mezi třaskaviny. Suchý je velice citlivý a exploduje i při velmi slabém mechanickém podnětu.

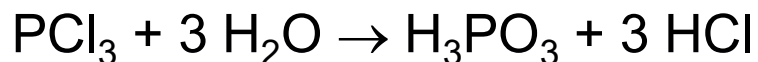


Halogenidy fosforu:

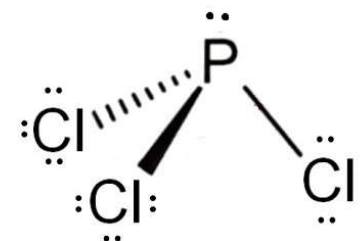
Halogenidy fosforité PX_3

-s výjimkou fluoridu se halogenidy připravují přímým slučováním halogenu s fosforem

PCl_3 - kapalina, prudce se hydrolyzující na kyselinu fosforitou:



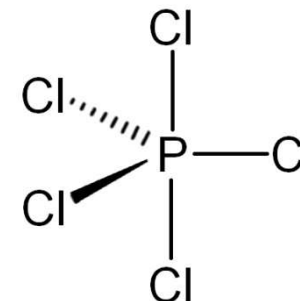
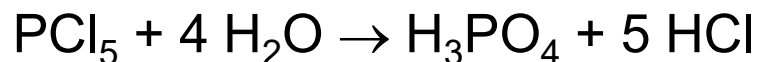
(meziproduktem je chlorid fosforylu $POCl$)



Halogenidy fosforečné PX_5

-vznikají přímým slučováním halogenidů fosforitých s odpovídajícími halogeny

-nejznámější je PCl_5 , bílá krystal. látka, vodou hydrolyzuje přes $POCl_3$ na kyselinu fosforečnou:



Halogenidy arsenu:

- analogické chem. chování, stejně jako u ostatních prvků 5. podskupiny existují všechny trihalogenidy (s tvarem trojbokého jehlanu), z pentahalogenidů existuje pouze AsF_5 (tvar trojbokého dvojjeblanu)

Halogenidy antimonu:

- analogické chem. chování
- z pentahalogenidů existuje jen SbF_5 a SbCl_5
- nejdůležitějším halogenidem je

Chlorid antimoničný SbCl_5

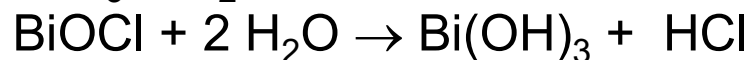
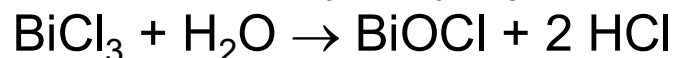
- vzniká reakcí Sb s nadbytkem chloru, ve vodě hydrolyzuje na kyselinu hexahydroxoantimoničnou $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, která se však nedá získat v pevném stavu.

Halogenidy bismutu:

- analogické chem. chování, z pentahalogenidů existuje jen BiF_5

Chlorid bismutitý BiCl_3

- ve vodném roztoku hydrolyzuje:

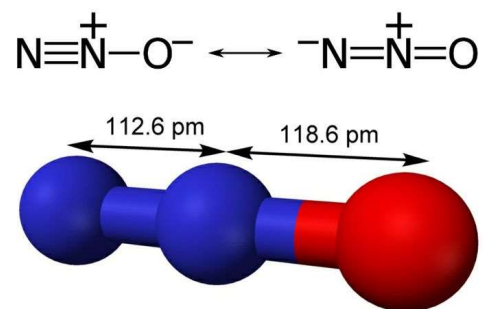


chlorid-oxid bismutitý je meziproduktem (intermediátem) hydrolýzy

Oxosloučeniny

Oxidy dusíku

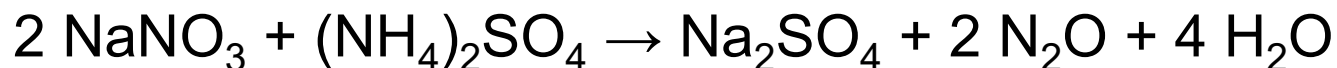
Oxid dusný N₂O



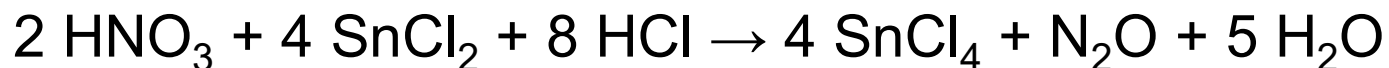
- bezbarvý plyn (v kap. a tuhé fázi modrý), málo reaktivní, anestetikum "rajský plyn", vzniká při rozkladu dusičnanu amonného za vyšší teploty:



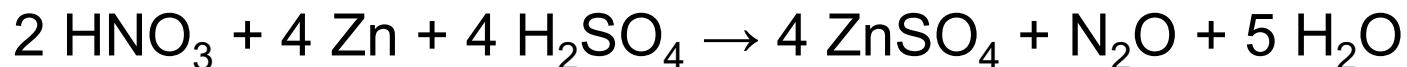
Mnohem bezpečnější je příprava zahříváním směsi alkalického dusičnanu (např. dusičnanu sodného) se síranem amonným



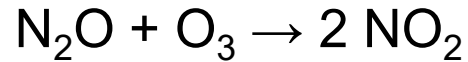
nebo redukcí kyseliny dusičné například chloridem cínatým za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové



nebo zinkem za přítomnosti kyseliny sírové



Nebezpečný pro ozonovou vrstvu Země , protože se ozonem oxiduje:



Zhruba dvě třetiny celkových ročních emisí (cca 20 milionů tun) se uvolňují z půdy přirozenou cestou a zbývající třetina je výsledkem lidské činnosti.

Oxid dusný také patří mezi skleníkové plyny.

V medicíně se dříve používal ve směsi s kyslíkem (85 % N_2O + 15 % O_2) jako **anestetikum** ke krátkodobým narkózám (v porodnictví nebo ve stomatologii).

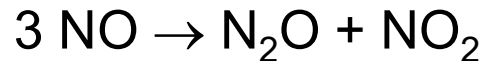
Používá se jako **hnací plyn** v bombičkách na přípravu šlehačky (E 942). K tomuto je vhodný pro svojí rozpustnost v tucích.

V raketových motorech, zejména hybridních, slouží jako **oxidační činidlo**. Někdy se vstříkuje do spalovacích motorů pro zvýšení výkonu, protože jeho rozkladem se získá více kyslíku než ze vzduchu.

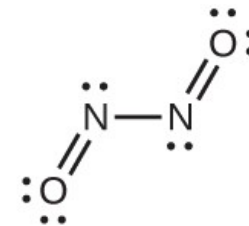
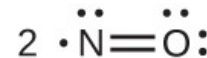
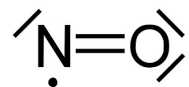


Oxid dusnatý NO

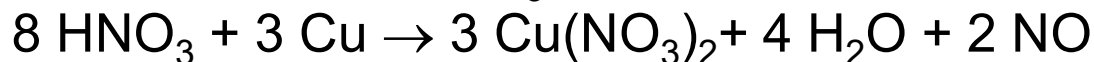
- bezbarvý plyn, středně reaktivní, nepárový elektron (radikál), pro radikál netypické chování: nemá tendenci dimerizovat; snadno se rozkládá:



(N^{II} → N^I + N^{IV} dismutace, disproportionace)



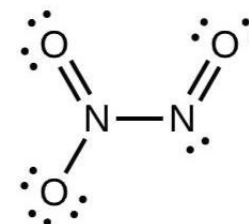
- vzniká při reakcích, kdy HNO₃ vystupuje jako ox. činidlo:



- NO je meziproduktem při výrobě kys. dusičné oxidací amoniaku

Oxid dusnatý (NO) ovlivňuje krevní tlak a cévní homeostázu. Tento jev způsobí vazodilataci, inhibici krevních destiček. NO vzniká redukcí dusitanů a dusičnanů a tím se dusičnany a dusitany podílí na kardiovaskulárním zdraví.

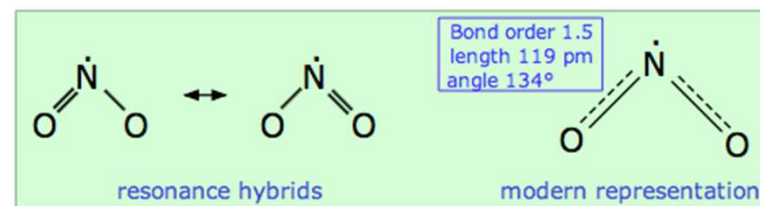
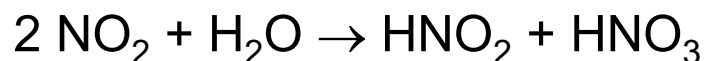
Oxid dusitý N₂O₃ existuje za nízké teploty (b.t. - 102 °C) v pevném stavu, světle modrý, při teplotách vyšších než - 100 °C se uplatňuje reversibilní rozklad:



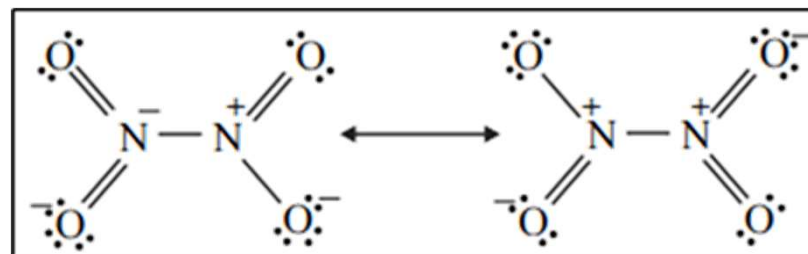
Oxid dusičitý NO₂ - existuje ve formě monomeru a dimeru v rovnováze,

kteřá je závislá na teplotě: $2 \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

monomer NO₂ - hnědý plyn působící jako oxidační činidlo; paramagnetický (má nepárový elektron), vykazuje typické vlastnosti radikálů: vysokou reaktivitu, silnou toxicitu; s vodou reaguje:

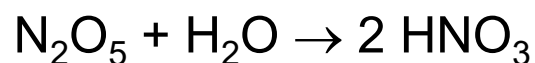


dimer N₂O₄, bezbarvá látka (b.t. -11,2 °C, b.v. 21,5 °C), v pevném stavu pouze dimer, kapalina částečně disociována na monomer, při teplotách nad bodem varu výrazný podíl monomeru

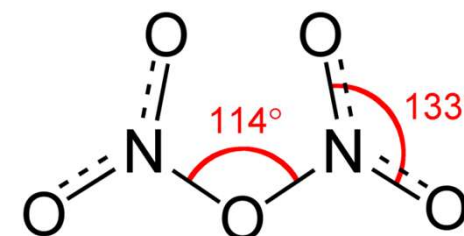
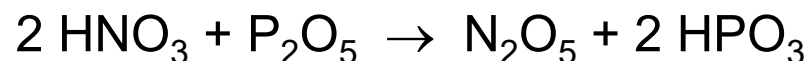


Oxid dusičný N₂O₅

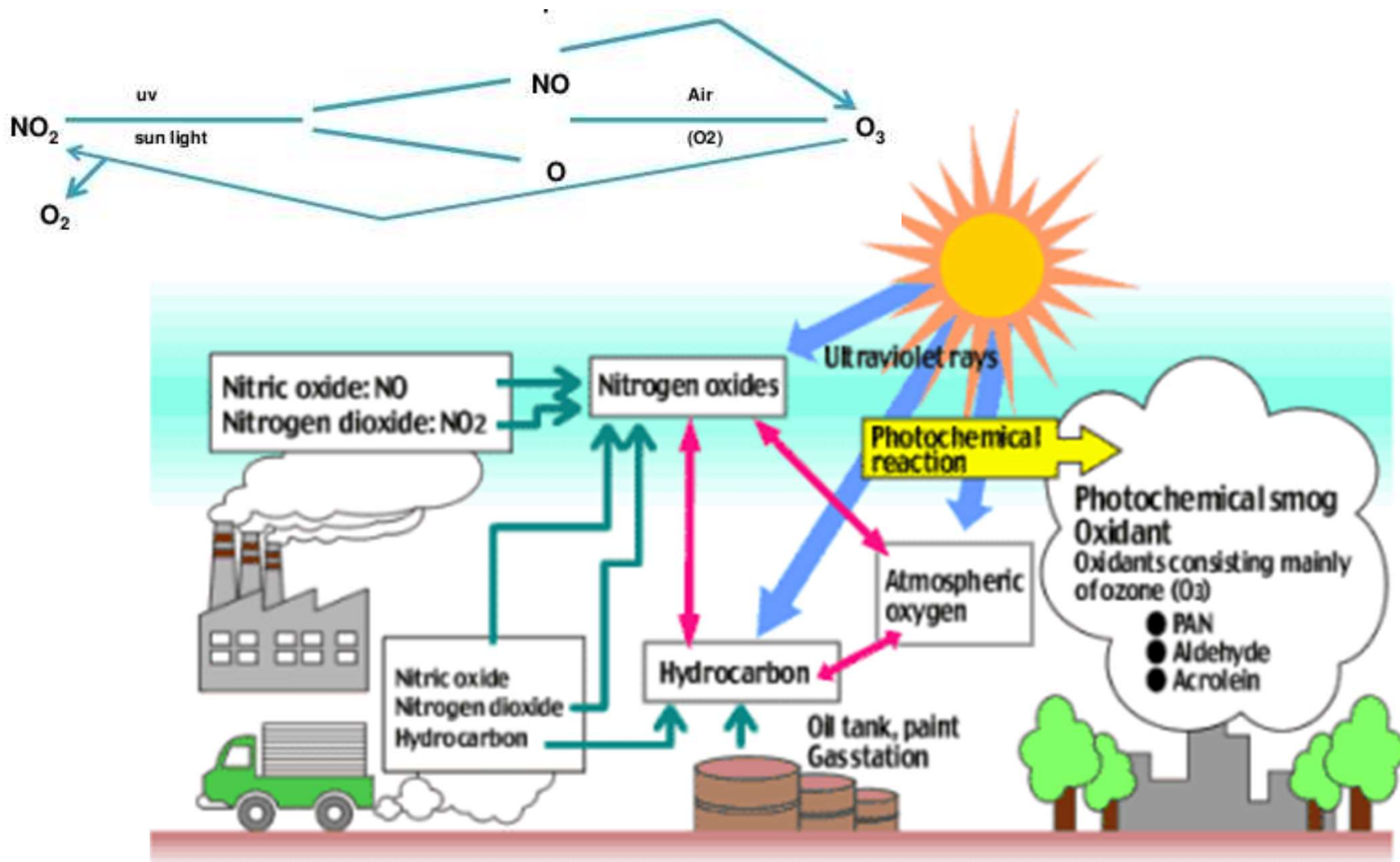
- bezbarvá krystalická látka (b.t. 30 °C), nestálý, snadno se rozkládá na oxid dusičitý a kyslík, někdy i explosivně, je anhydridem kyseliny dusičné:

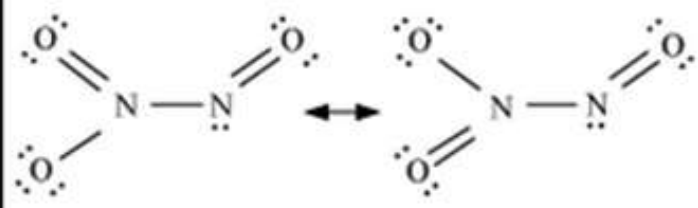
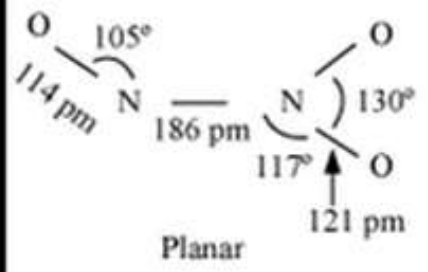
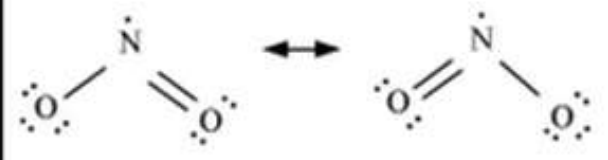
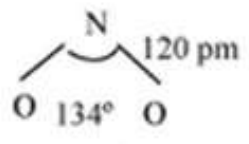
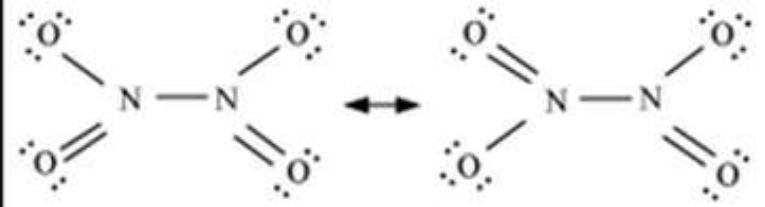
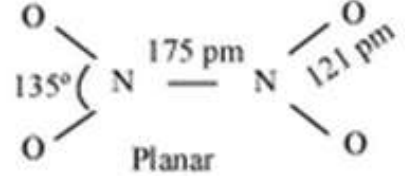
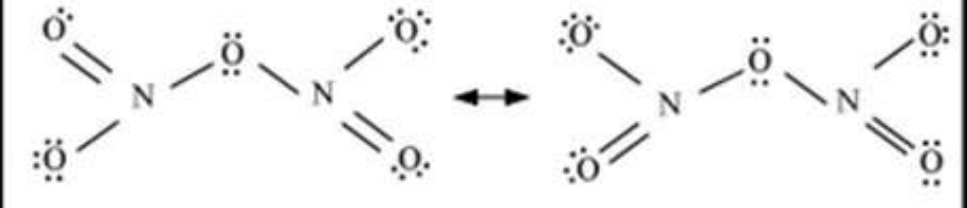
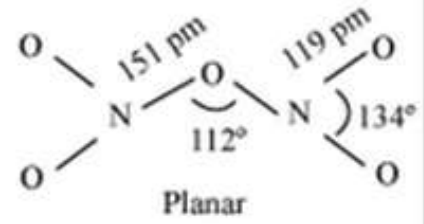


vzniká její dehydratací:



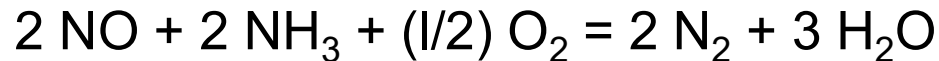
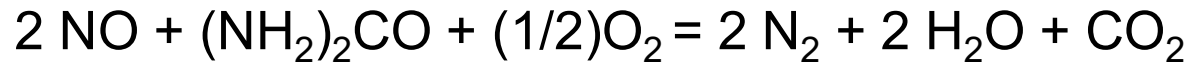
Oxidy dusíku se významně podílejí na vzniku reaktivních forem kyslíku ve **fotochemickém smogu**



| Formula | Resonance Structure | Bond Parameters |
|----------|--|---|
| N_2O | $\ddot{N}=N=\ddot{O} \longleftrightarrow :N\equiv N-\ddot{O}:$ | $N - N - O$ 113 pm 119 pm Linear |
| NO | $:\dot{N} = \ddot{O}:\longleftrightarrow :\ddot{N} = \dot{O}:$ | $N - O$ 115 pm |
| N_2O_3 |  |  Planar |
| NO_2 |  |  Angular |
| N_2O_4 |  |  Planar |
| N_2O_5 |  |  Planar |

SCR technologie

Amoniak vzniká redukcí oxidů dusíku roztokem močoviny.



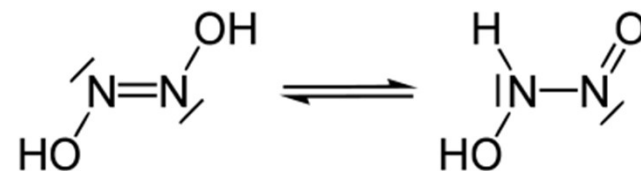
Technologie se využívá k eliminaci oxidů dusíku v emisích z ***mobilních zdrojů*** (vznětové motory vybavené SCR katalyzátory) a z ***tepelných elektráren***.

Vzniklý amoniak se adsorbuje na elektrárenský popílek a omezuje tak možnost jeho použití jako aditiva do stavebních hmot.

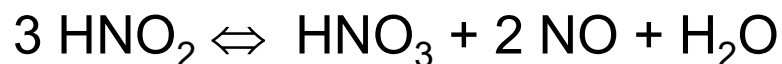
Oxokyseliny dusíku

Kyselina didusná - $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ - bílá krystalická látka, v suchém stavu výbušná, slabá dvojsytná kyselina, málo stálá v roztoku

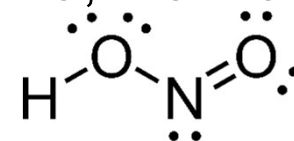
$\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$ (trans konfigurace)



Kyselina dusitá - HNO_2 - středně silná kyselina, ve vodném roztoku rovnováha:



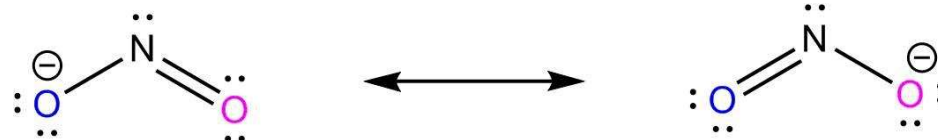
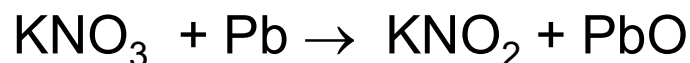
(disproporcionace $3 \text{N}^{\text{III}} \rightarrow \text{N}^{\text{V}} + 2 \text{N}^{\text{II}}$)



Dusitany - připravují se tepel. rozkladem dusičnanů alk. kovů:

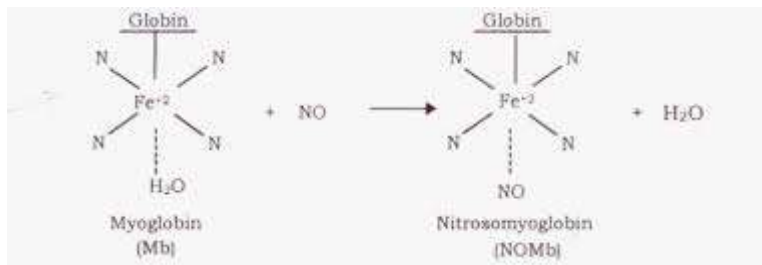
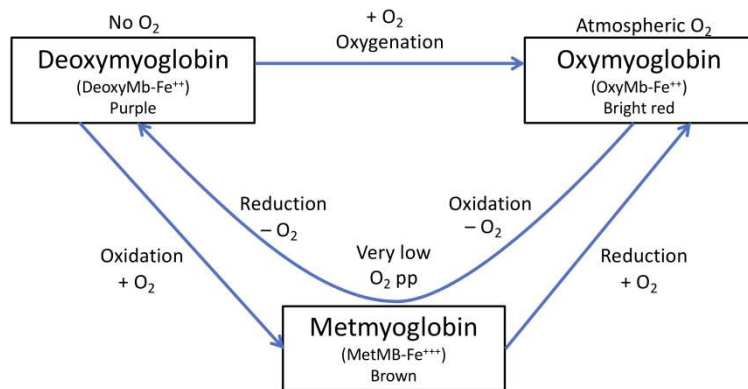


nebo jejich redukcí:

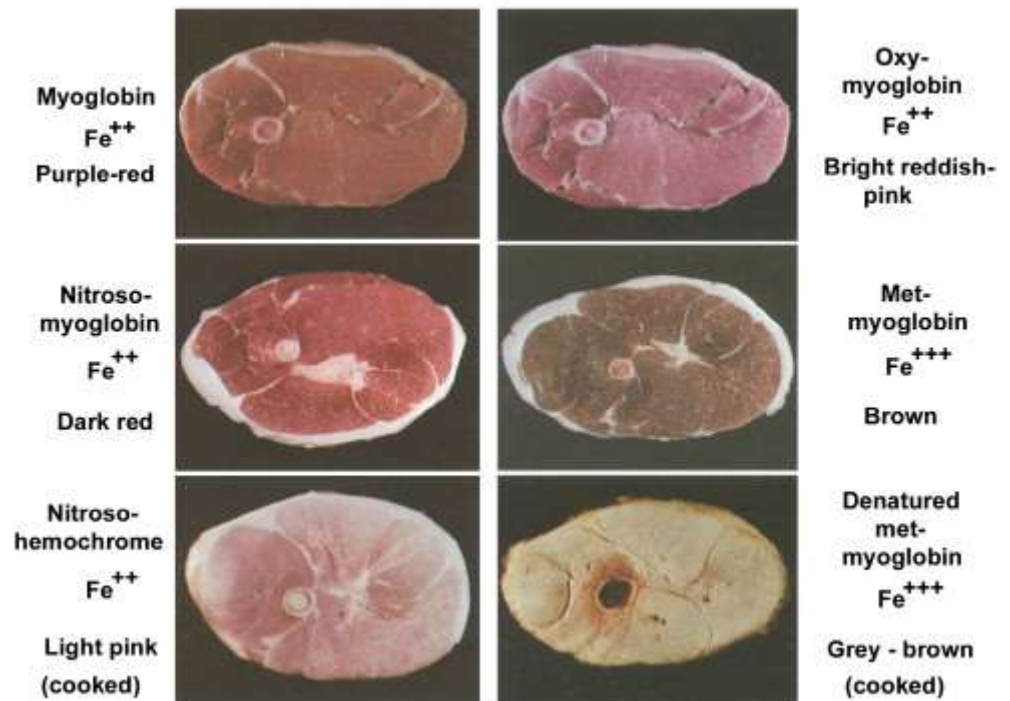


- dusitany většinou dobře rozpustné ve vodě a **toxické!**

Dusitan sodný (E250) a dusitan draselný (E 249) se používají jako konzervanty v masných výrobcích (především uzeninách), kde má zajistit delší trvanlivost a stálost barvy. Spolu s ním nebo místo něj se k tomuto účelu používá ještě dusitan draselný (také pravděpodobně rakovinotvorný), dusičnan sodný a dusičnan draselný. Dusičnany se během pochodů v těle na dusitany přeměňují.



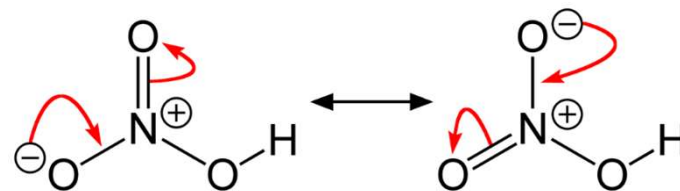
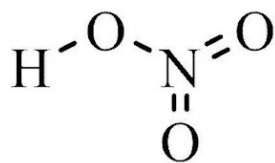
Different States of Myoglobin



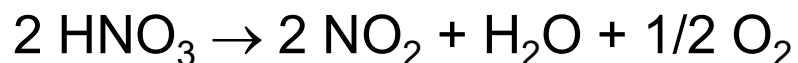
(Modified from Koch Supplies, 1973)

Kyselina dusičná - HNO₃

- bezb. kapalina, b.t. – 42 °C,
b.v. 84 °C, s vodou neomez.



mísitelná, pro lab. použití se prodává obvykle 70 % vodný roztok
HNO₃ žlutne oxidem dusičitým, který vzniká fotorozkladem:



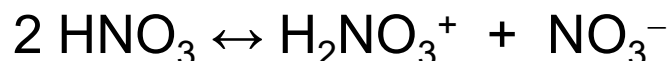
Koncentrovaná, tzv. dýmavá kyselina dusičná > 89 % je silné oxidační
čidlo;

Au, Rh a Ir odolávají

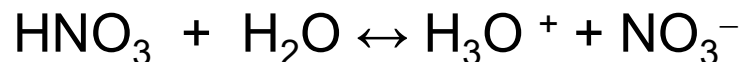
Al, Fe a Cr se pasivují (pokrývají se vrstvičkou resistantních oxidů)

Oxidační účinky kyseliny dusičné klesají s klesající koncentrací až ve
zředěných roztocích (pod 2 mol/l) oxidační účinky HNO₃ prakticky vymizí.

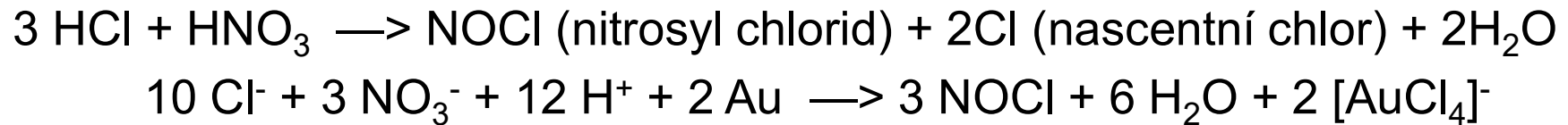
V čisté (neředěné) HNO₃ se ustavuje autoionizační (autoprotolytická)
rovnováha:



Ve vodných roztocích se uplatní rovnováha:



Lučavka královská 3 díly konc. HCl + 1 díl konc. HNO₃ , používá se k rozpouštění ušlechtilých kovů (např. Au a Pt)

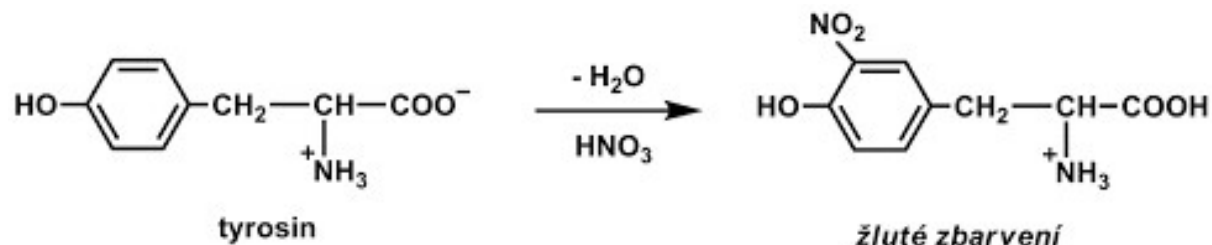


Lučavka Leffortova (*obrácená lučavka*) je směs stejných kyselin v opačném poměru – 3 díly HNO₃ a 1 díl HCl.

Nitrační směs směs konc. kyseliny dusičné a kyseliny sírové používaná k nitracím (nahrazení -H skupinou - NO₂) u aromatických sloučenin.

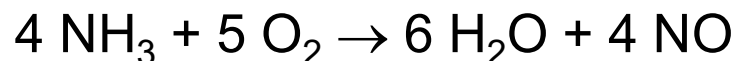
Xanthoproteinová reakce

Koncentrovaná HNO₃ poleptá kůži a vytváří žluté puchýře, v důsledku tvorby xanthoproteinů.

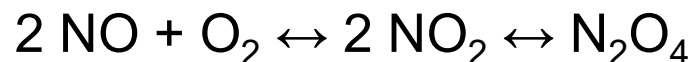


Výroba kyseliny dusičné :

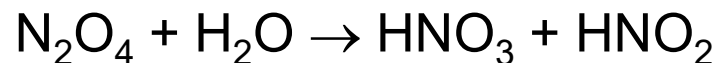
Ostwaldův způsob - založen na selektivní oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem:



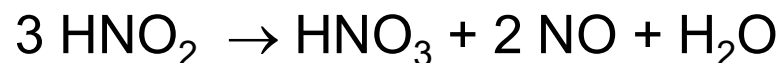
- optimální teplota 800 °C při atm. tlaku, vznikající nitrózní plyny je třeba rychle zchladit (zamezit rozklad na dusík a kyslík) - styk s katalyzátorem (Pt, Rh) jen krátký (0,1 ms), plyny vháněny velkou rychlostí přes katalyzátor ve formě sítě; v další etapě probíhá samovolně oxidace:



- vznikající oxid dusičitý se absorbuje ve vodě:



- nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:



- uvolněný NO se vrací zpět do výroby.

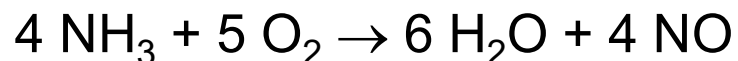
Oxyacids of Nitrogen

| Oxyacid | Formula | Oxidation state of N | Basicity | pKa | Nature |
|------------------|------------------|----------------------|-----------|-----------|------------------------|
| Hyponitrous acid | HNO | +1 | dibasic | very high | Explosive |
| Nitrous acid | HNO ₂ | +3 | monobasic | high | Unstable and weak |
| Nitric acid | HNO ₃ | +5 | monobasic | 3.3 | Strong and stable |
| Per nitric acid | HNO ₄ | +5 | monobasic | 3.0 | unstable and explosive |

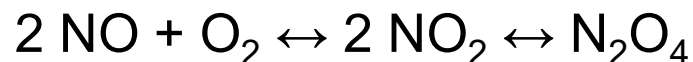
| E(OH) _m | pK _a | EO(OH) _m | pK _a | EO ₂ (OH) _m | pK _a | EO ₃ (OH) _m | pK _a |
|---------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
| Very weak | | Weak | | Strong | | Very strong | |
| Cl(OH) | 7.5 | ClO(OH) | 2 | ClO ₂ (OH) | -3 | ClO ₃ (OH) | -10 |
| Br(OH) | 8.7 | NO(OH) | 3.4 | NO ₂ (OH) | -1.4 | | |
| I(OH) | 10.6 | IO(OH) | 1.6 | IO ₂ (OH) | 0.8 | | |
| Si(OH) ₄ | 9.7 | SO(OH) ₂ | 1.8 | SO ₂ (OH) ₂ | -3 | | |
| Sb(OH) ₃ | 11.0 | SeO(OH) ₂ | 2.5 | SeO ₂ (OH) ₂ | -3 | | |
| As(OH) ₃ | 9.2 | AsO(OH) ₃ | 2.3 | | | | |
| | | PO(OH) ₃ | 2.1 | | | | |
| | | HPO(OH) ₂ | 1.8 | | | | |
| | | H ₂ PO(OH) | 2.0 | | | | |

Výroba kyseliny dusičné :

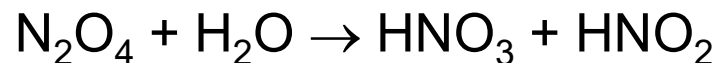
Ostwaldův způsob - založen na selektivní oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem:



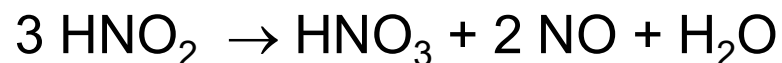
- optimální teplota 800 °C při atm. tlaku, vznikající nitrózní plyny je třeba rychle zchladit (zamezit rozklad na dusík a kyslík) - styk s katalyzátorem (Pt, Rh) jen krátký (0,1 ms), plyny vháněny velkou rychlostí přes katalyzátor ve formě síťky; v další etapě probíhá samovolně oxidace:



- vznikající oxid dusičitý se absorbuje ve vodě:



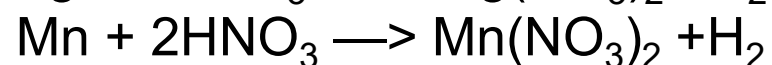
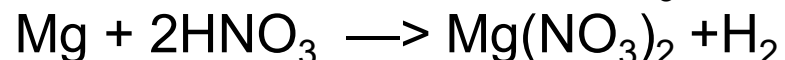
- nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:



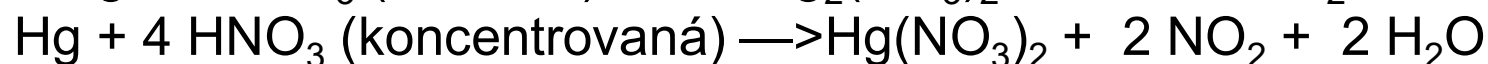
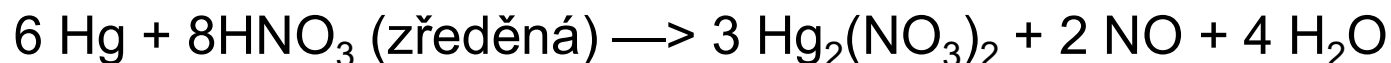
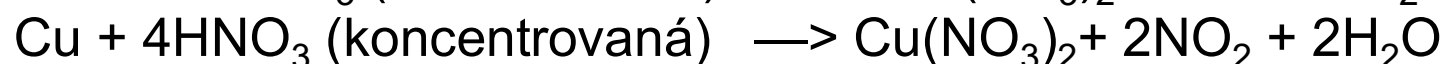
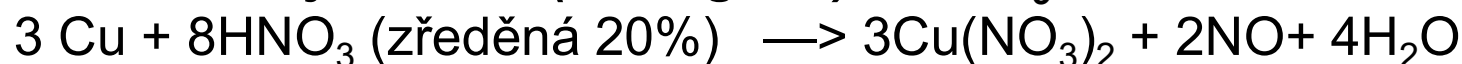
- uvolněný NO se vrací zpět do výroby.

Rozpouštění kovů HNO₃

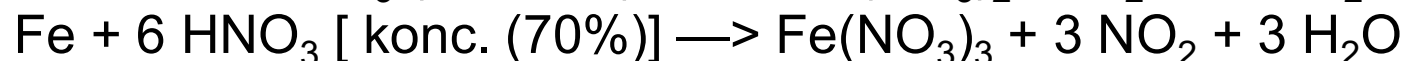
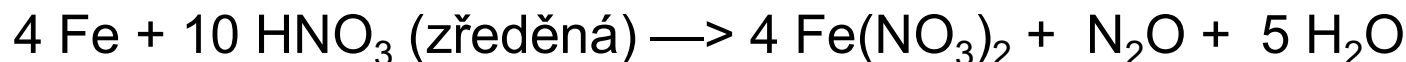
a) Reakce Mg nebo Mn s velmi zředěnou HNO₃ (6%)



b) Reakce ušlechtilých kovů (Cu, Ag, Pb) s HNO₃:

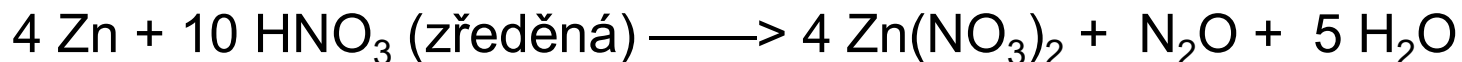


c) Oxidace železa :

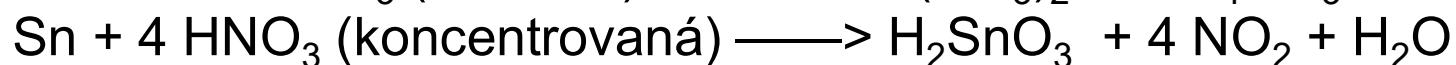
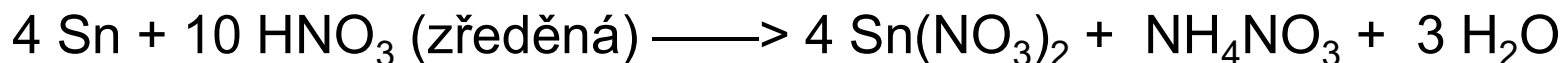


Železo nereaguje se silně koncentrovanou HNO₃ (80%), pasivuje se vznikem ochranné vrstvičky Fe(NO₃)₃ na povrchu železa.

d) Oxidace zinku:



e) Oxidace cínu:

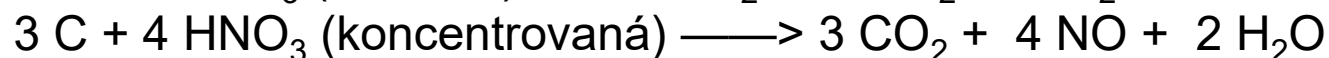
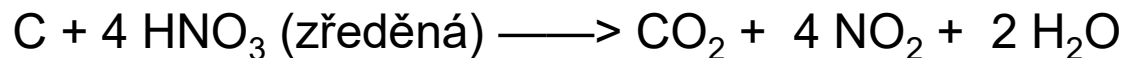


f) Oxidace hliníku

Hliník nereaguje se zředěnou ani s koncentrovanou HNO_3 v důsledku vzniku ochranné vrstvičky Al_2O_3 na povrchu hliníku.

Reakce s nekovy

Reakce kyseliny dusičné s nekovy s výjimkou křemíku a halogenů probíhají za vzniku oxidu dusíku, vody a oxidu nekovu na nejvyšším oxidačním stupni tohoto prvku.



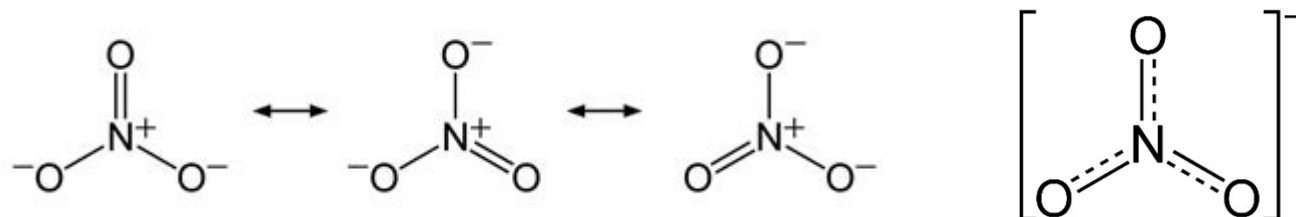
Concentrated



Concentrated **hot**



Dusičnany - známy od všech kovů, téměř všechny se rozpouštějí ve vodě, za vyšších teplot lze použít dusičnany jako oxidační činidla (oxidační tavení)



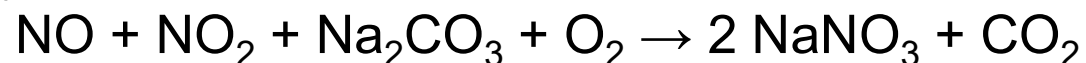
Dusičnany alkalických kovů

bílé, krystalické látky, rozpustné ve vodě. Lze je připravit reakcí kyseliny dusičné s příslušným hydroxidem. Při zahřívání se rozpadá na dusitan a kyslík, dle reakce (Me označuje prvek alkalického kovu):



Díky vzniklému kyslíku jsou tyto dusičnany dobrými oxidačními činidly.

NaNO₃ (chilský ledek) uplatnění nalézá v pyrotechnice, potravinářství (E 251) a jako hnojivo. Vyrábí se reakcí oxidu dusnatého, oxidu dusičitého, kyslíku a uhličitanu sodného.



Laboratorní příprava: $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

KNO₃ (ledek draselný, sanytr). Tuto látku lze připravit konverzí z dusičnanu sodného, laboratorní příprava: $\text{KOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Používá se jako hnojivo nebo jako sůl k nasolování masa (E252). Je též nejvýznamnější složkou původního černého střelného prachu.

Dusičnany kovů alkalických zemin

ve vodě rozpustné látky při zahřívání tvoří oxid kovu a oxid dusičitý:



Tyto látky mají své uplatnění obvykle v pyrotechnice, jako hnojivo se používají $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Ba(NO₃)₂ barví plamen do zelena, důležitá látka pro pyrotechniku.

Sr(NO₃)₂ barví plamen červeně, důležitá látka pro pyrotechniku. Vyrábí se reakcí uhličitanu strontnatého s kyselinou dusičnou:



Dusičnany přechodných kovů

ve vodě rozpustné látky při zahřívání tvoří oxid kovu a oxid dusičitý:



Často se užívají v chemii na další syntézy.

AgNO₃ se užívá se v lékařství, analytické chemii, je základem chemických procesů ve fotografii.

Frostuv diagram

