

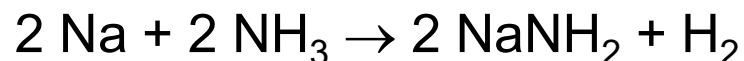
Postupnou náhradou atomů vodíku v molekule amoniaku atomem kovu (nebo at. skupinou vzniklou z oxokyseliny odtržením -OH skupiny) se odvozují

amidy (-NH<sub>2</sub>),

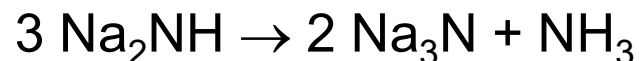
imidy (=NH) a

nitridy (≡N).

**Amidy** kovů jsou pevné krystalické látky, připravují se rozpouštěním alkalických kovů v kapalném NH<sub>3</sub> za platinové černě jako katalyzátoru:

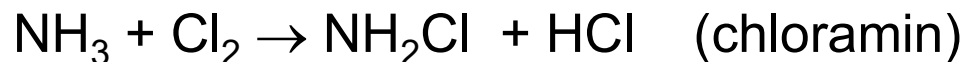


zahřátím se amidy rozkládají na amoniak a imidy, imidy se dále rozkládají na amoniak a nitridy:



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

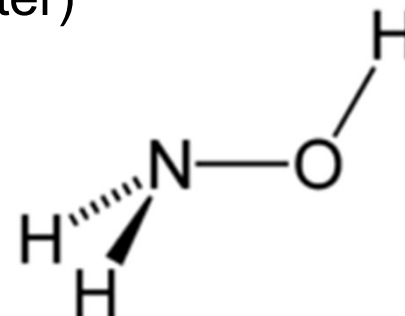
Náhradou vodíku v amoniaku atomem elektronegativnějšího prvku se odvozují aminy, např.:



**Chloramin** se v nízké koncentraci běžně používá pro dezinfekci vody ve veřejných vodovodních sítích jako alternativa chlorování.  $\text{NH}_2\text{Cl}$  má menší tendenci reagovat s organickými materiály, voda upravená chloraminem postrádá zápach chloru typický pro chlorovanou vodu a má lepší chuť.

## **$\text{NH}_2\text{OH}$ (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)



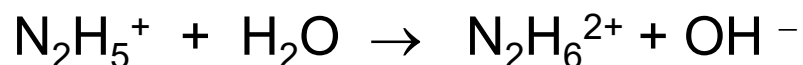
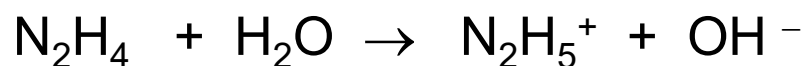
## N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Hydrazin)

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, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

- slabá zásada, poskytuje dvě řady solí hydrazinia:



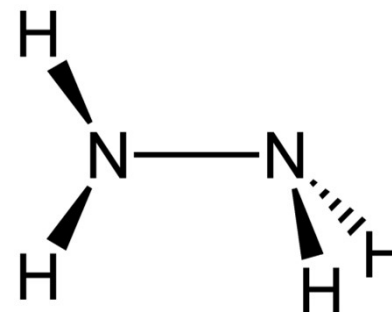
- bezvodý hydrazin je bezbarvá kapalina

- na vzduchu hoří za vývoje tepla na dusík a vodu

- komerčně se dodává jako hydrazin hydrochlorid (chlorid hydrazinia

[N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]Cl dříve psaný jako adukt N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.HCl - původ obchodního názvu)

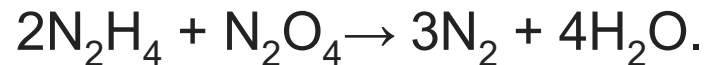
- v zásaditých roztocích je hydrazin silné redukční činidlo



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

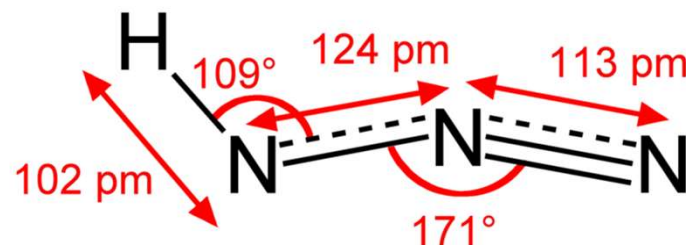
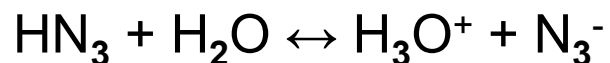


Směs hydrazinu s oxidem dusičitým je hypergolická, tj. uvedená reakce započne automaticky po smíchání obou složek pohonné látky. Proto při použití této směsi jsou raketové motory jednodušší, neboť nepotřebují zážehový systém. Méně často se jako okysličovadlo používá dýmavá kyselina dusičná (směs zvaná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

## HN<sub>3</sub> (azidovodík)

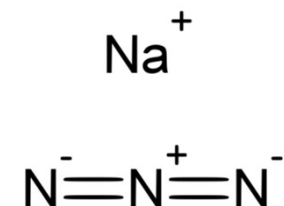
- bezbarvá, jedovatá a explozivní kapalina, slabá jednosytná kyselina:



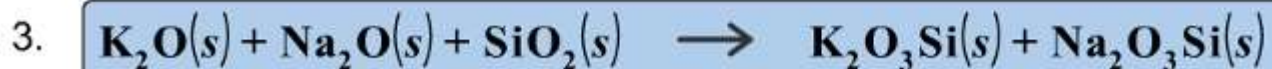
## Azidy N<sub>3</sub><sup>-</sup>

- azidy alkalických kovů jsou stálé, rozkládají se na prvky až po zahřátí, azidy těžkých kovů vybuchují při nárazu (např. Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se používá do rozbušek)

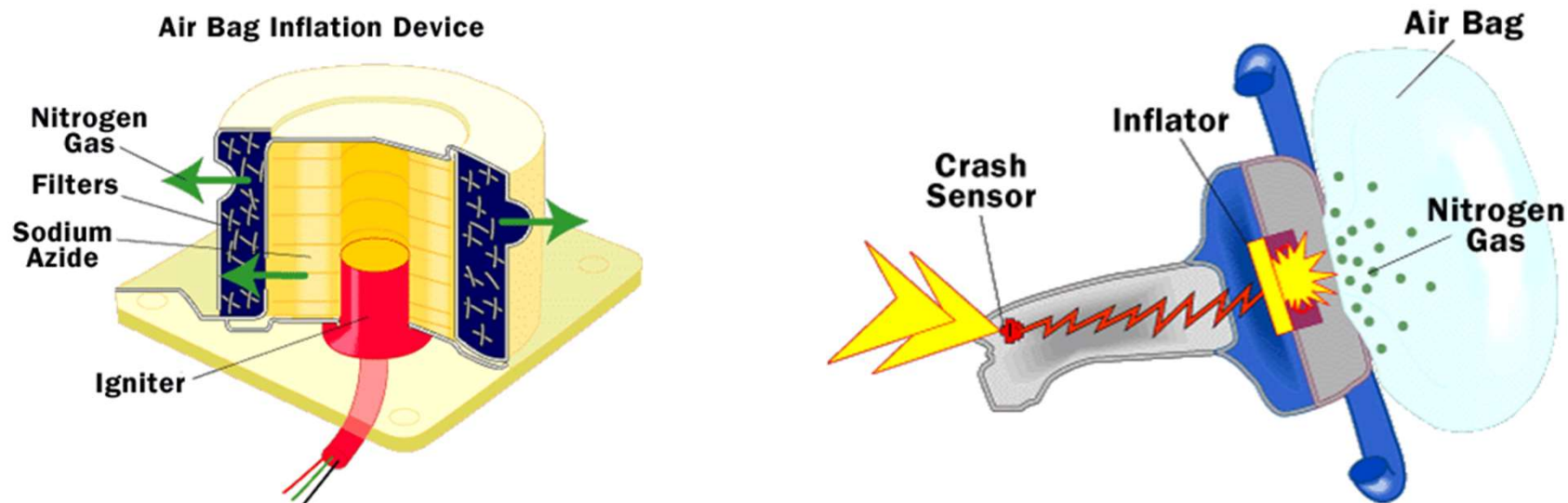
**Azid sodný** je poměrně stálý, dá se bez rozkladu tavit. Pokud se NaN<sub>3</sub> dostane do styku s mědí nebo olovem, může vést k tvorbě explozivních nebo toxických sloučenin. Při styku se silnými kyselinami se uvolňuje kyselina azidovodíková



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



Vzniklý dusík okamžitě naplní airbag, zatímco kovový sodík je přeměněn reakcí s dusičnanem draselným ( $\text{KNO}_3$ ) a oxidem křemičitým ( $\text{SiO}_2$ ) na bezpečnou formu silikátového „skla“.

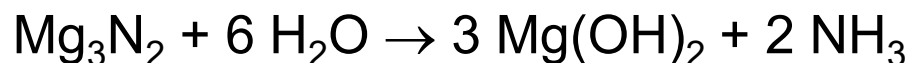


## **Nitridy:**

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.





## **PH<sub>3</sub> (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 NH<sub>3</sub>), ale je schopen reagovat s kyselinami za vzniku fosfoniových solí:



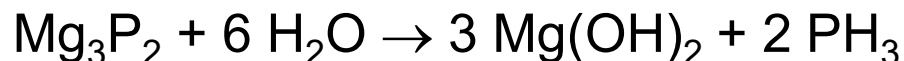
## **Fosfoniové sloučeniny**

- soli fosfonia (PH<sub>4</sub><sup>+</sup>) jsou analogií amonných solí, velmi málo stálé, rozkládají se i vodou:

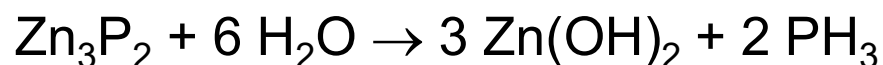


## **Fosfidy**

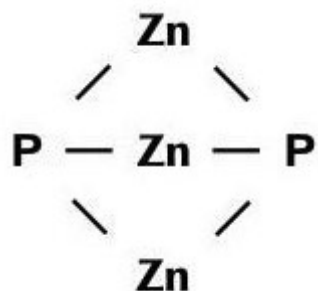
- analogie k nitridům
- fosfidy silně elektropozitivních kovů jsou odvozeny od fosfanu
- při reakci s vodou uvolňují fosfan:



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.

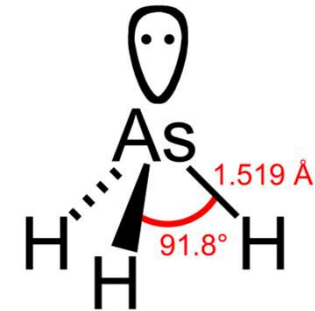


$\text{Zn}_3\text{P}_2$  je polovodič, použití ve fotovoltaických článcích.

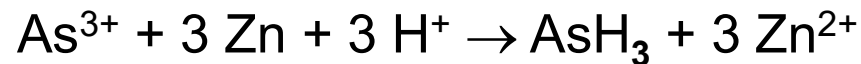
**Fosfid vápenatý**  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  po styku s vodou uvolňuje samozápalný **difosfan**  $\text{P}_2\text{H}_4$  a používá se jako náplň signalizačních prostředků pro námořnictvo.

## AsH<sub>3</sub> (arsan, arsin, arsenovodík)

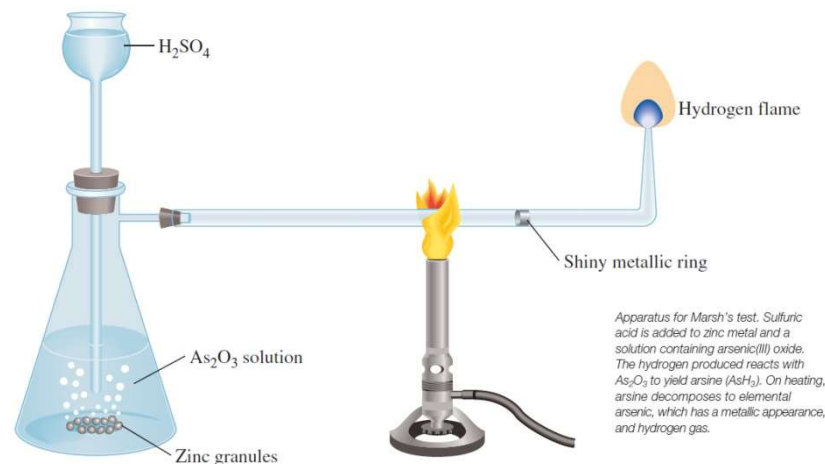
- bezbarvý plyn, páchnoucí, silně jedovatý
- silné redukč. činidlo, nemá zásaditý charakter (netvoří AsH<sub>4</sub><sup>+</sup>)



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 ( $\text{NiAs}$ ) a skutterudit ( $\text{CoAs}_3$ ), často vyskytují jako nečistoty v sulfidických rudách.

Mnohé arsenidy nepřechodných kovů se používají jako polovodiče, například arsenid gallitý  $\text{GaAs}$ .

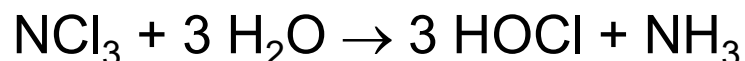
**$\text{SbH}_3$  (stiban, antimonovodík)**

**$\text{BiH}_3$  (bismutan, bismutovodík)**

se chovají jako  $\text{AsH}_3$ , ale jsou velmi nestálé.

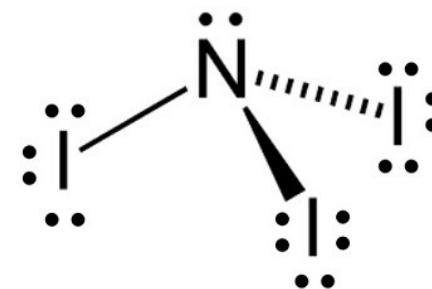
## Halogenidy dusíku:

- existují trihalogenaminy ( $\text{NX}_3$ , odvozené od amoniaku) a halogenazidy ( $\text{XN}_3$ , odvozené od azidovodíku)
  - s výjimkou  $\text{NF}_3$  velice reaktivní, nestálé až explozivní látky
- $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NBr}_3$  a  $\text{NI}_3$  jsou explozivní látky, vznikají halogenací kapalného  $\text{NH}_3$ , 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.

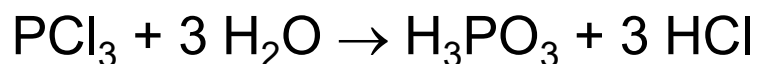


## Halogenidy fosforu:

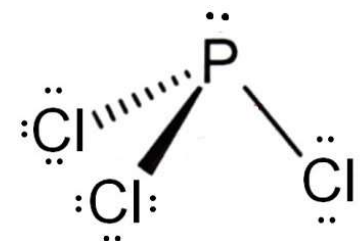
### Halogenidy fosforité $PX_3$

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

$PCl_3$  - kapalina, prudce se hydrolyzující na kyselinu fosforitou:



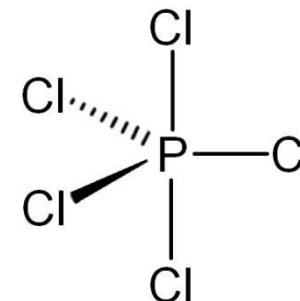
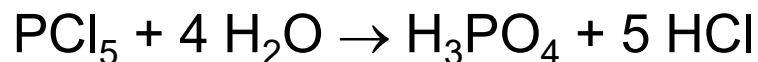
(meziproduktem je chlorid fosforylu  $POCl$ )



### 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  $\text{AsF}_5$  (tvar trojbokého dvojjeblanu)

## Halogenidy antimonu:

- analogické chem. chování
- z pentahalogenidů existuje jen  $\text{SbF}_5$  a  $\text{SbCl}_5$
- nejdůležitějším halogenidem je

### *Chlorid antimoničný* $\text{SbCl}_5$

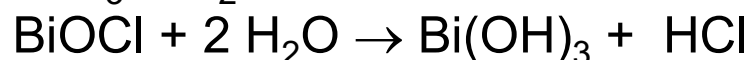
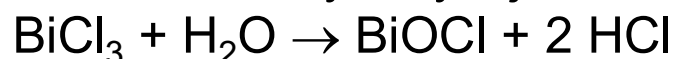
- vzniká reakcí Sb s nadbytkem chloru, ve vodě hydrolyzuje na kyselinu hexahydroxoantimoničnou  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , která se však nedá získat v pevném stavu.

## Halogenidy bismutu:

- analogické chem. chování, z pentahalogenidů existuje jen  $\text{BiF}_5$

### *Chlorid bismutitý* $\text{BiCl}_3$

- ve vodném roztoku hydrolyzuje:

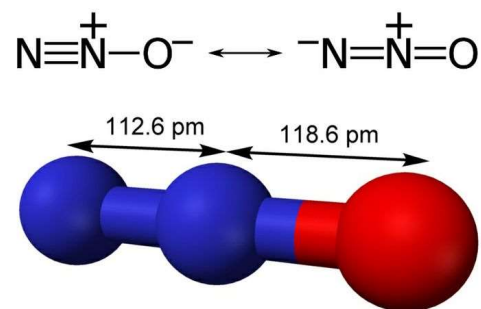


chlorid-oxid bismutitý je meziproduktem (intermediátem) hydrolýzy

# Oxosloučeniny

## Oxidy dusíku

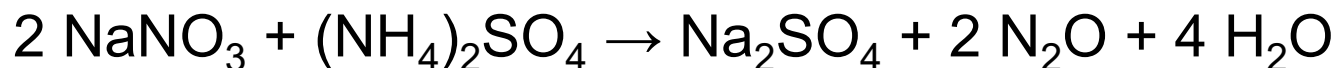
### Oxid dusný N<sub>2</sub>O



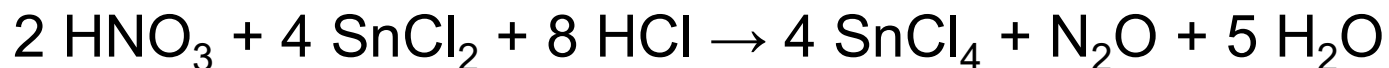
- bezbarvý plyn (v kap. a tuhé fázi modrý), málo reaktivní, anestetikum "rajský plyn", vzniká při rozkladu dusičnanu amonného za vyšší teploty:



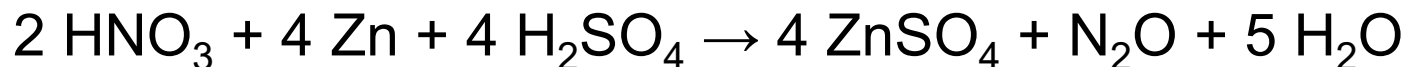
Mnohem bezpečnější je příprava zahříváním směsi alkalického dusičnanu (např. dusičnanu sodného) se síranem amonným



nebo redukcí kyseliny dusičné například chloridem cínatým za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové

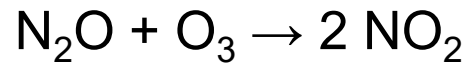


nebo zinkem za přítomnosti kyseliny sírové





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 %  $\text{N}_2\text{O}$  + 15 %  $\text{O}_2$ ) jako **anestetikum** ke krátkodobým narkózám (v porodnictví nebo ve stomatologii).

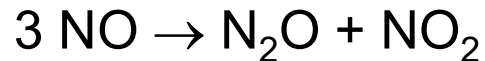
Používá se jako **hnací plyn** v bombičkách na přípravu šlehačky (E 942). K tomuto je vhodný pro svojí rozpustnost v tucích.

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.

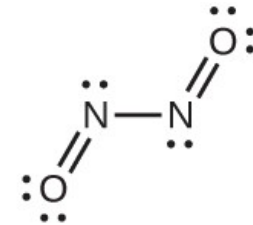
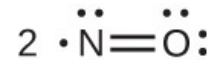
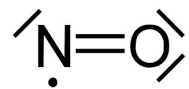


## Oxid dusnatý NO

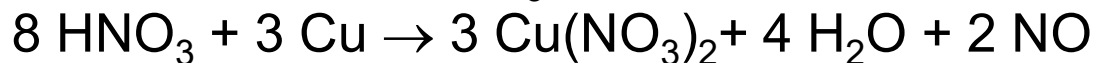
- bezbarvý plyn, středně reaktivní, nepárový elektron (radikál), pro radikál netypické chování: nemá tendenci dimerizovat; snadno se rozkládá:



(N<sup>II</sup> → N<sup>I</sup> + N<sup>IV</sup> dismutace, disproportionace)



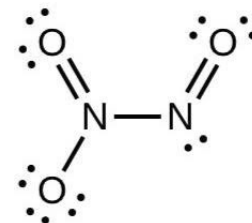
- vzniká při reakcích, kdy HNO<sub>3</sub> vystupuje jako ox. činidlo:



- 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 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** existuje za nízké teploty (b.t. - 102 °C) v pevném stavu, světle modrý, při teplotách vyšších než - 100 °C se uplatňuje reversibilní rozklad:



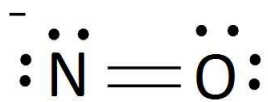
# Nitrosonium a nitrosyl



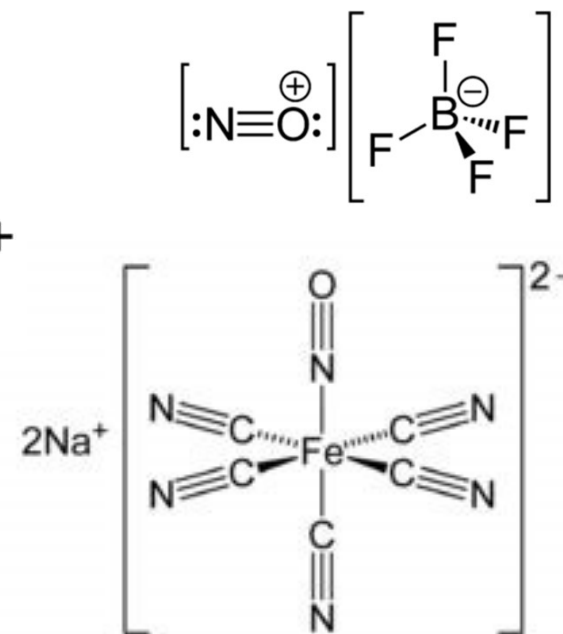
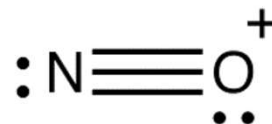
nitrosonium



oxid dusnatý



nitrosyl



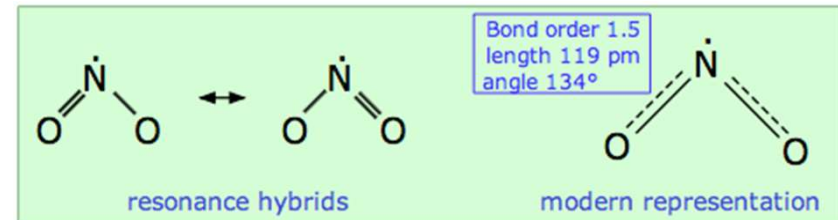
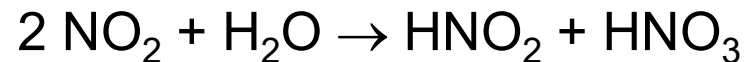
Nitroprusid sodný



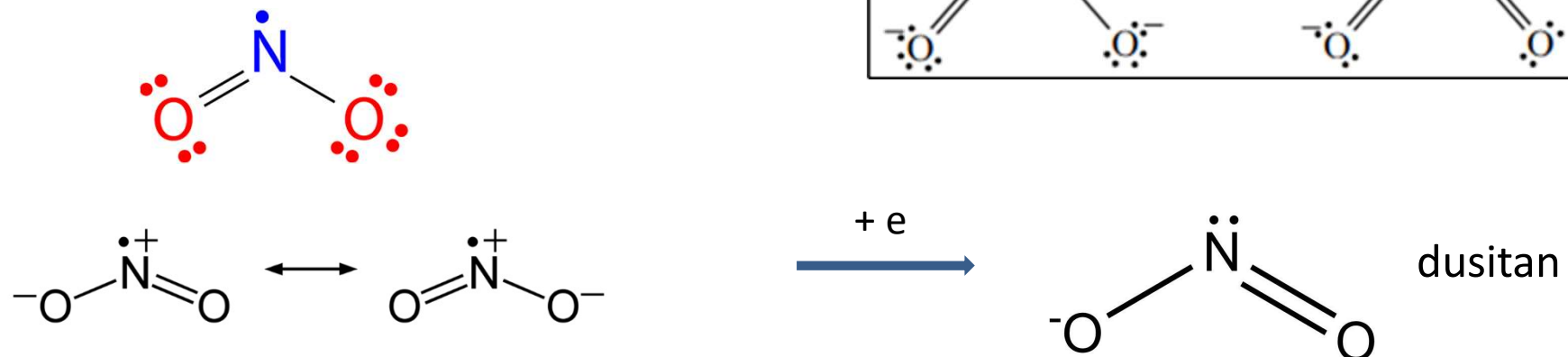
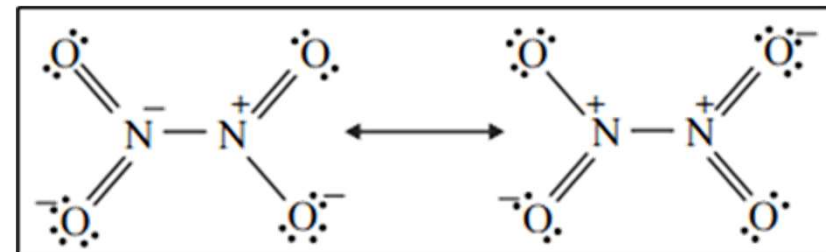
**Oxid dusičitý NO<sub>2</sub>** - existuje ve formě monomeru a dimeru v rovnováze,

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

monomer NO<sub>2</sub> - hnědý plyn působící jako oxidační činidlo; paramagnetický (má nepárový elektron), vykazuje typické vlastnosti radikálů: vysokou reaktivitu, silnou toxicitu; s vodou reaguje:



dimer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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

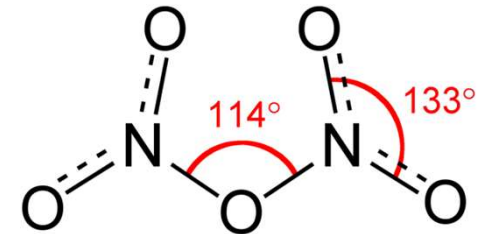
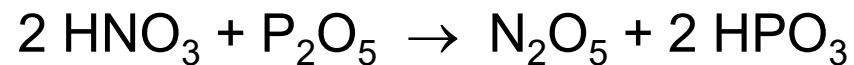


## Oxid dusičný $N_2O_5$

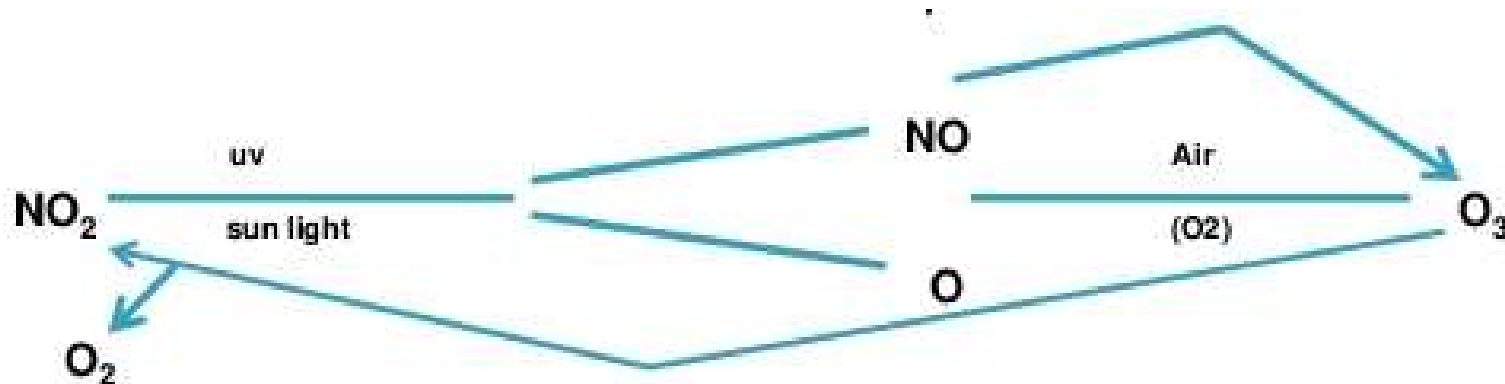
- bezbarvá krystalická látka (b.t.  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nestálý, snadno se rozkládá na oxid dusičitý a kyslík, někdy i explosivně, je anhydridem kyseliny dusičné:

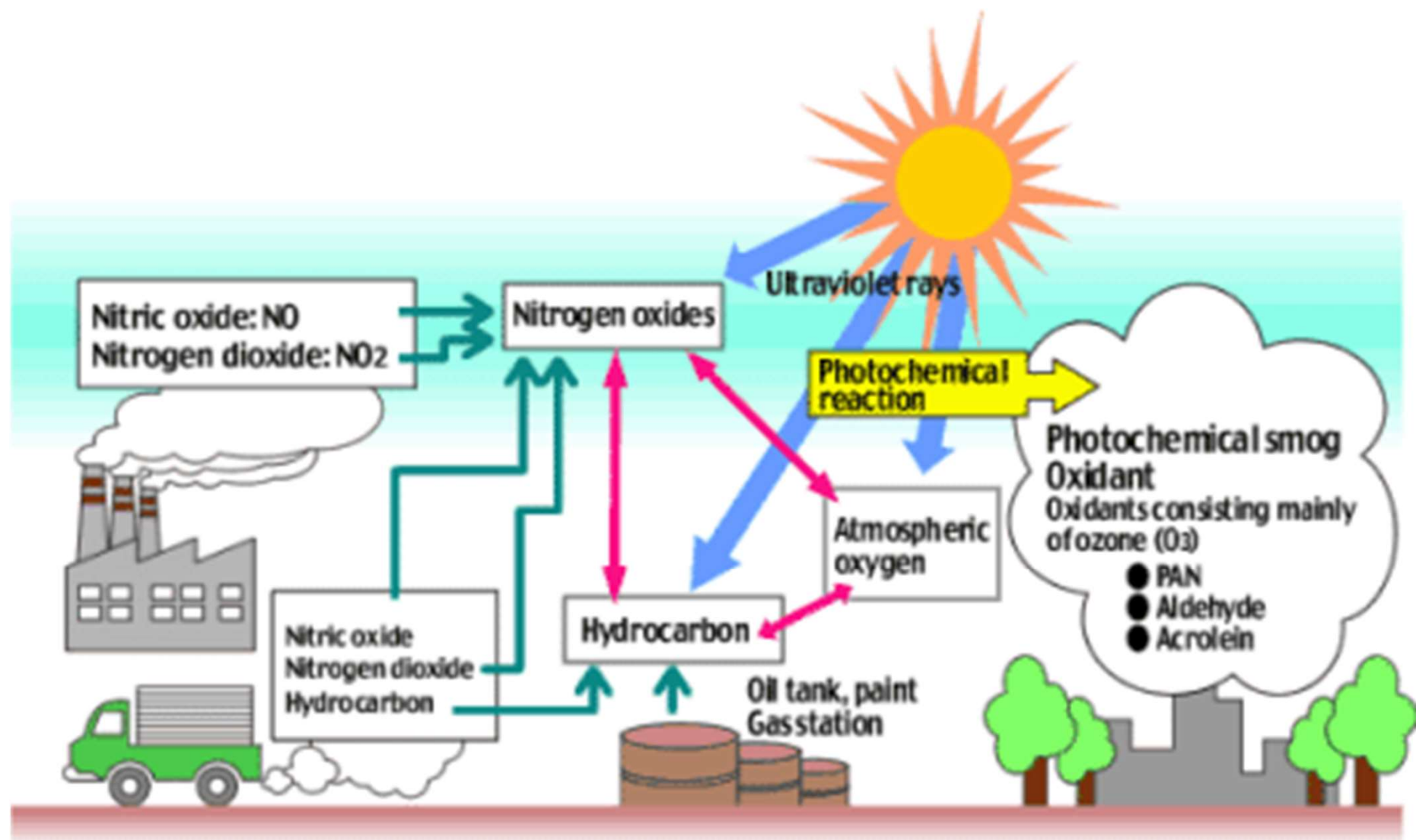


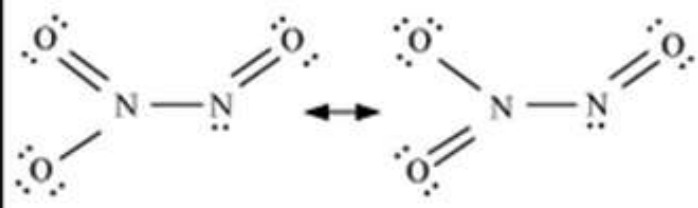
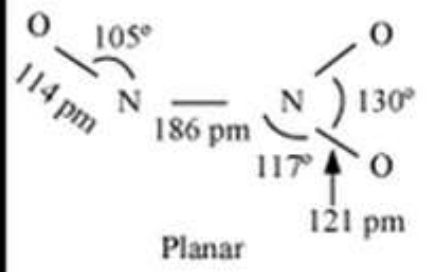
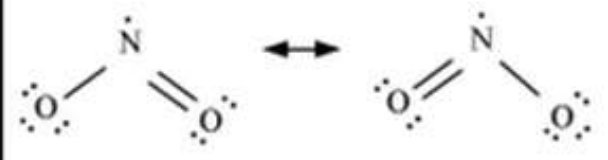
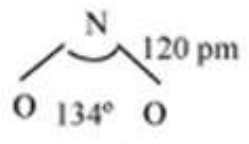
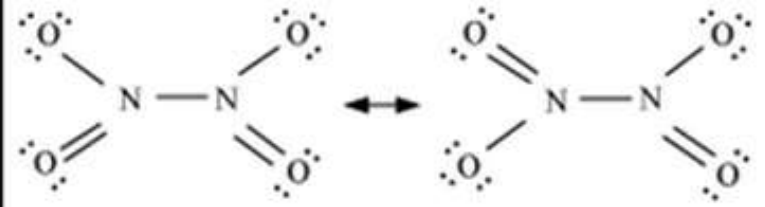
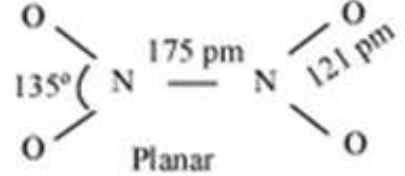
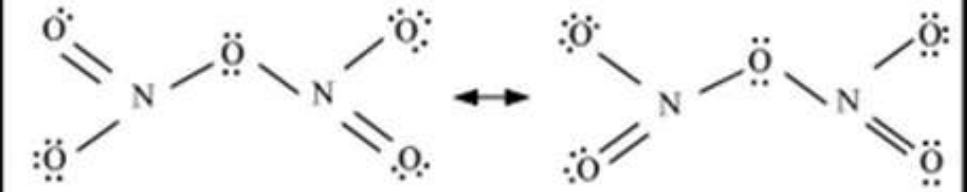
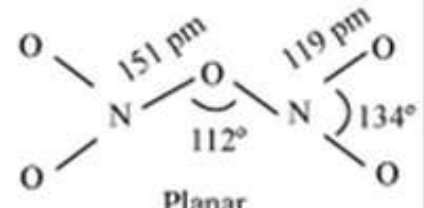
vzniká její dehydratací:



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

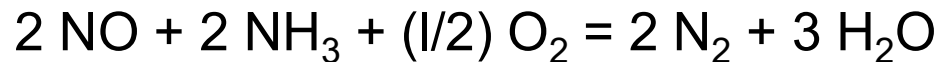
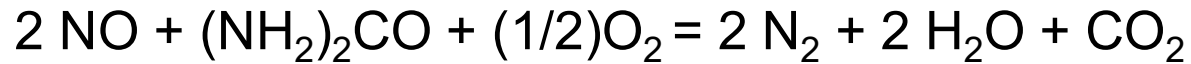




Formula	Resonance Structure	Bond Parameters
$N_2O$	$\ddot{N}=N=\ddot{O} \longleftrightarrow :N\equiv N-\ddot{O}:$	$N - N - O$ 113 pm    119 pm Linear
$NO$	$:\dot{N} = \ddot{O}:\longleftrightarrow :\ddot{N} = \dot{O}:$	$N - O$ 115 pm
$N_2O_3$		 Planar
$NO_2$		 Angular
$N_2O_4$		 Planar
$N_2O_5$		 Planar

# SCR technologie

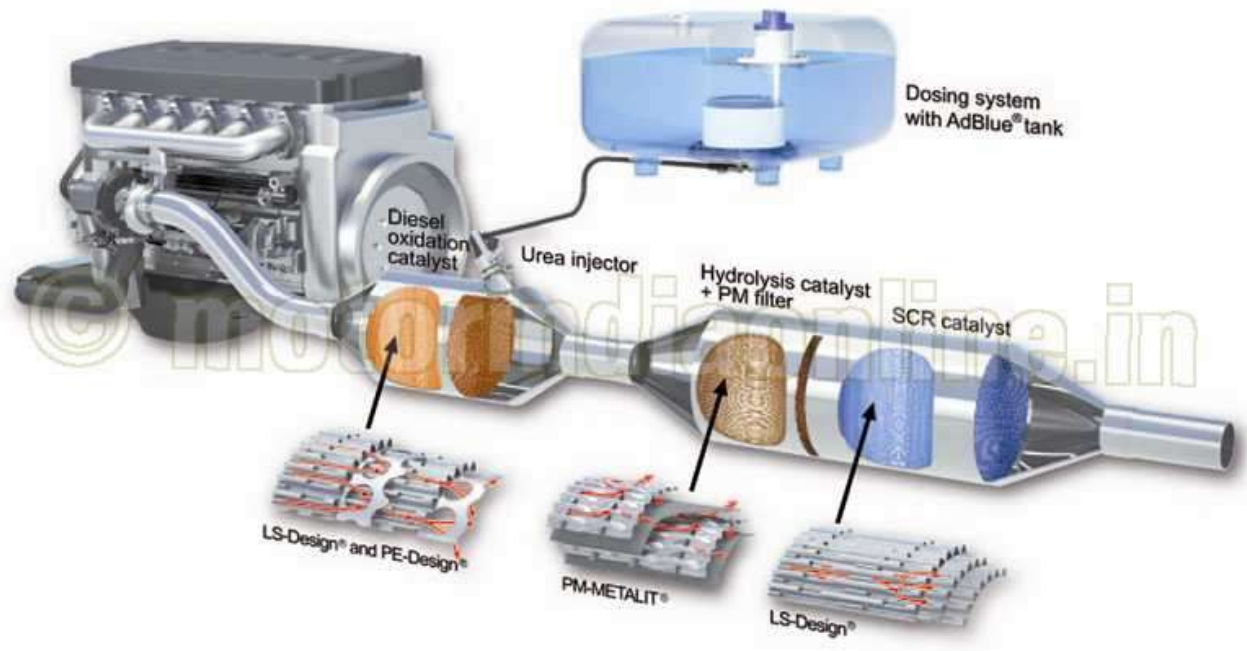
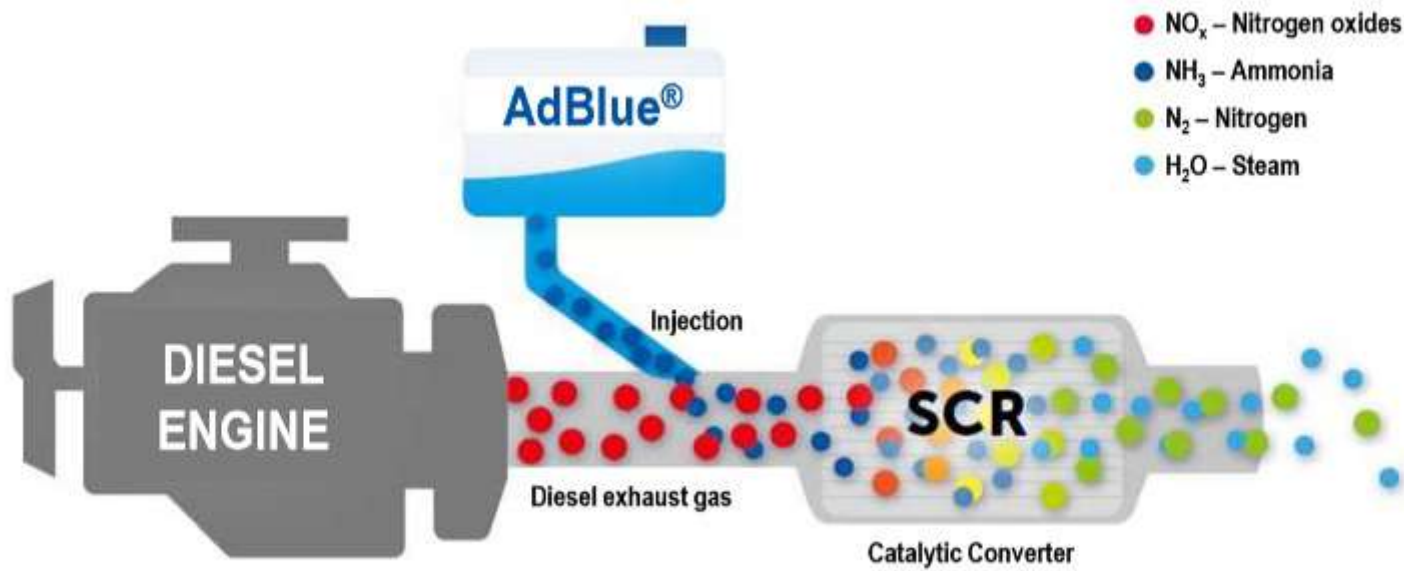
Amoniak vzniká redukcí oxidů dusíku roztokem močoviny.



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.

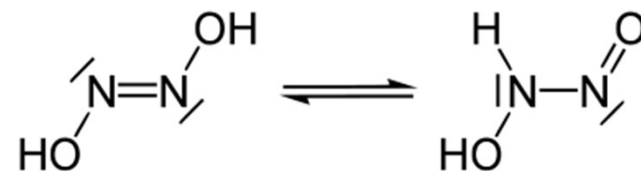




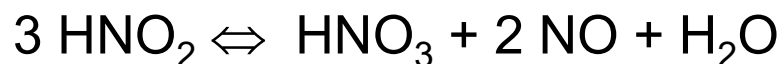
# Oxokyseliny dusíku

**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

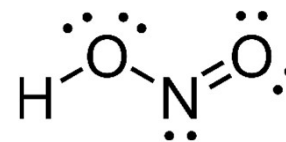
$\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$  (trans konfigurace)



**Kyselina dusitá -  $\text{HNO}_2$**  - středně silná kyselina, ve vodném roztoku rovnováha:



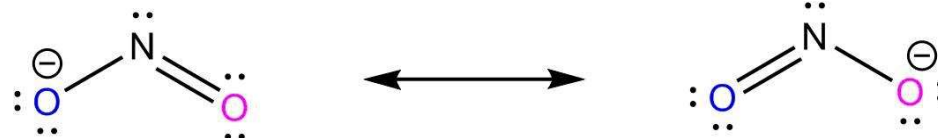
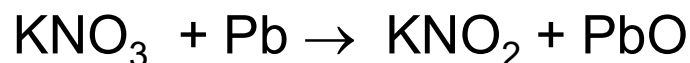
(disproporcionace  $3 \text{N}^{\text{III}} \rightarrow \text{N}^{\text{V}} + 2 \text{N}^{\text{II}}$ )



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

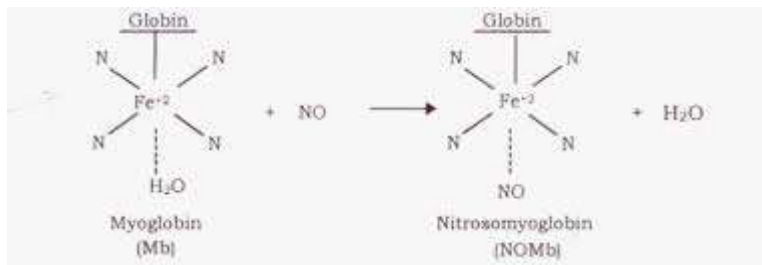
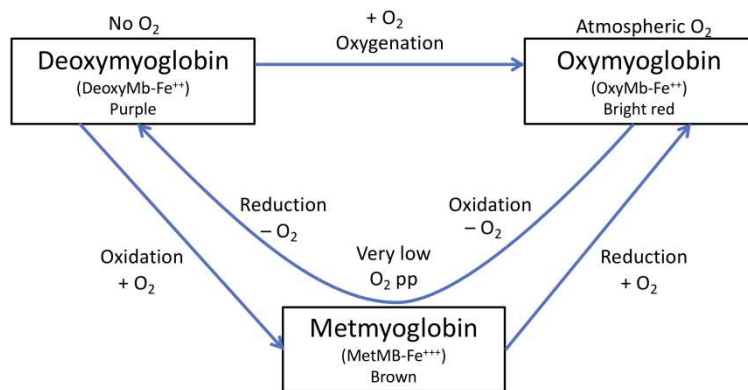


nebo jejich redukcí:

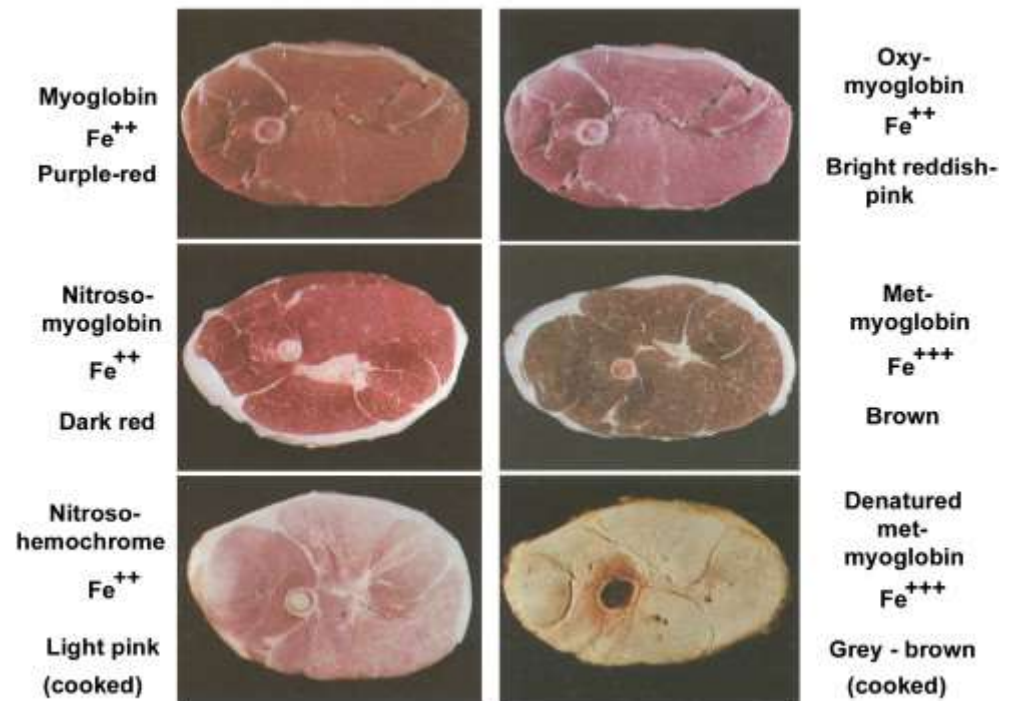


- dusitany většinou dobře rozpustné ve vodě a **toxické!**

**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.



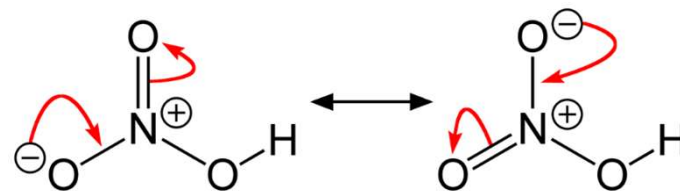
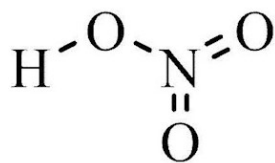
### Different States of Myoglobin



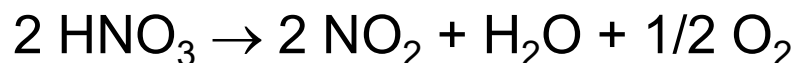
(Modified from Koch Supplies, 1973)

## Kyselina dusičná - HNO<sub>3</sub>

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



mísitelná, pro lab. použití se prodává obvykle 70 % vodný roztok  
HNO<sub>3</sub> žlutne oxidem dusičitým, který vzniká fotorozkladem:



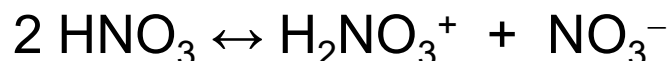
Koncentrovaná, tzv. dýmavá kyselina dusičná > 89 % je silné oxidační činidlo;

Au, Rh a Ir odolávají

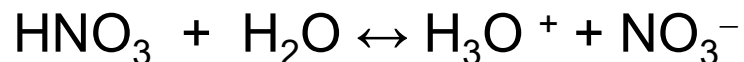
Al, Fe a Cr se pasivují (pokrývají se vrstičkou resistantních oxidů)

Oxidační účinky kyseliny dusičné klesají s klesající koncentrací až ve zředěných roztocích (pod 2 mol/l) oxidační účinky HNO<sub>3</sub> prakticky vymizí.

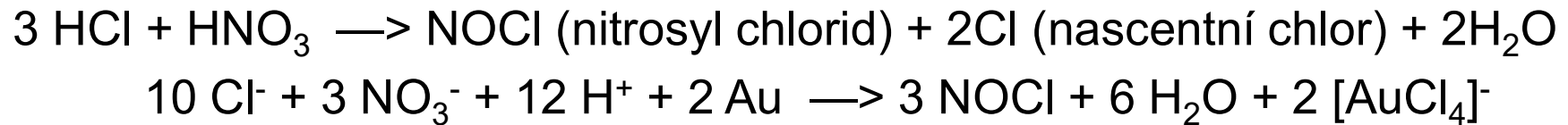
V čisté (neředěné) HNO<sub>3</sub> se ustavuje autoionizační (autoprotolytická) rovnováha:



Ve vodných roztocích se uplatní rovnováha:



**Lučavka královská** 3 díly konc. HCl + 1 díl konc. HNO<sub>3</sub> , používá se k rozpouštění ušlechtilých kovů (např. Au a Pt)

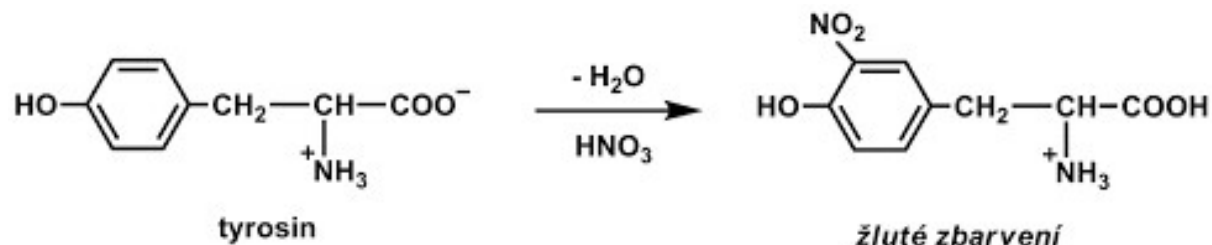


**Lučavka Leffortova** (*obrácená lučavka*) je směs stejných kyselin v opačném poměru – 3 díly HNO<sub>3</sub> a 1 díl HCl.

**Nitrační směs** směs konc. kyseliny dusičné a kyseliny sírové používaná k nitracím (nahrazení -H skupinou - NO<sub>2</sub>) u aromatických sloučenin.

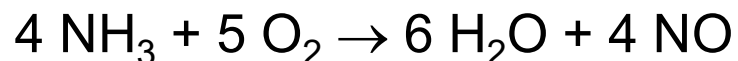
### *Xanthoproteinová reakce*

Koncentrovaná HNO<sub>3</sub> poleptá kůži a vytváří žluté puchýře, v důsledku tvorby xanthoproteinu.

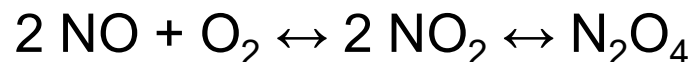


## Výroba kyseliny dusičné :

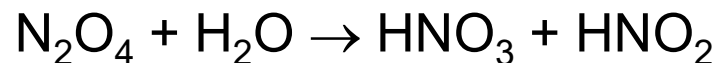
**Ostwaldův způsob** - založen na selektivní oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem:



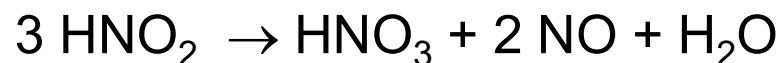
- optimální teplota 800 °C při atm. tlaku, vznikající nitrózní plyny je třeba rychle zchladit (zamezit rozklad na dusík a kyslík) - styk s katalyzátorem (Pt, Rh) jen krátký (0,1 ms), plyny vháněny velkou rychlostí přes katalyzátor ve formě sítky; v další etapě probíhá samovolně oxidace:



- vznikající oxid dusičitý se absorbuje ve vodě:



- nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:



- uvolněný NO se vrací zpět do výroby.

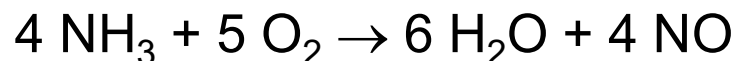
# Oxyacids of Nitrogen

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

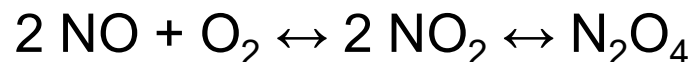
E(OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>	EO(OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>	EO <sub>2</sub> (OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>	EO <sub>3</sub> (OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>
Very weak		Weak		Strong		Very strong	
Cl(OH)	7.5	ClO(OH)	2	ClO <sub>2</sub> (OH)	-3	ClO <sub>3</sub> (OH)	-10
Br(OH)	8.7	NO(OH)	3.4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

## Výroba kyseliny dusičné :

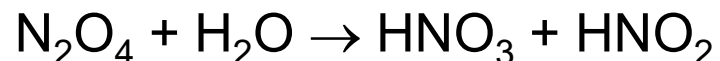
**Ostwaldův způsob** - založen na selektivní oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem:



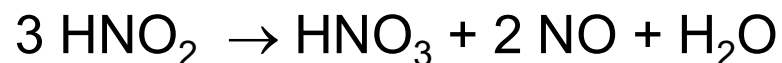
- optimální teplota 800 °C při atm. tlaku, vznikající nitrózní plyny je třeba rychle zchladiť (zamezit rozklad na dusík a kyslík) - styk s katalyzátorem (Pt, Rh) jen krátký (0,1 ms), plyny vháněny velkou rychlostí přes katalyzátor ve formě síťky; v další etapě probíhá samovolně oxidace:



- vznikající oxid dusičitý se absorbuje ve vodě:



- nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:

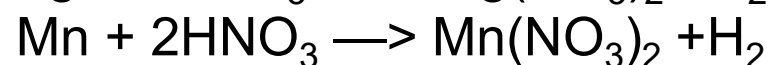
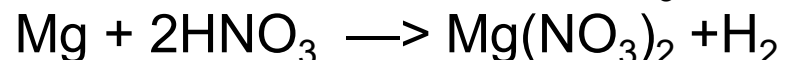


- uvolněný NO se vrací zpět do výroby.

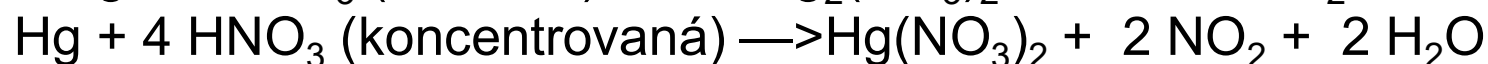
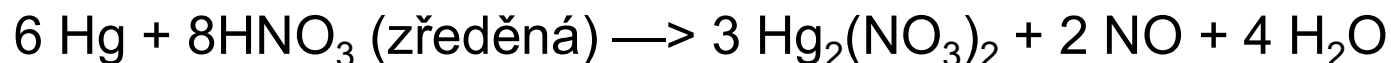
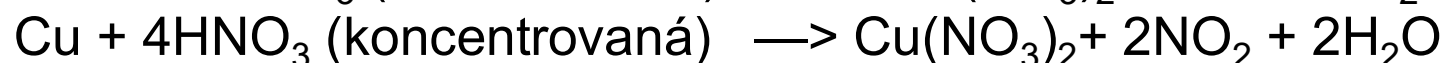
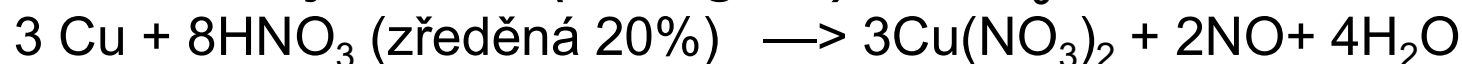


## Rozpouštění kovů $\text{HNO}_3$

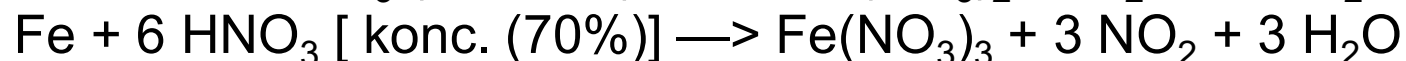
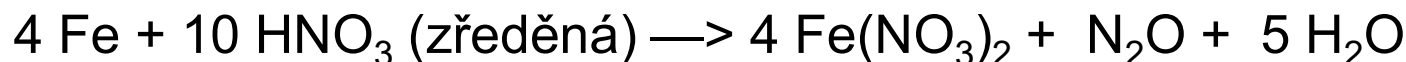
### a) *Reakce Mg nebo Mn s velmi zředěnou $\text{HNO}_3$ (6%)*



### b) *Reakce ušlechtilých kovů (Cu, Ag, Pb) s $\text{HNO}_3$ :*

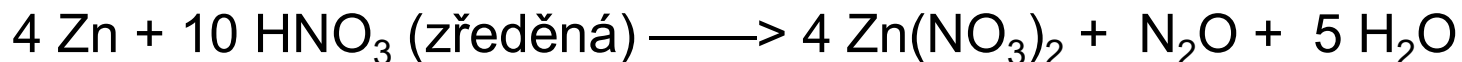


### c) *Oxidace železa :*

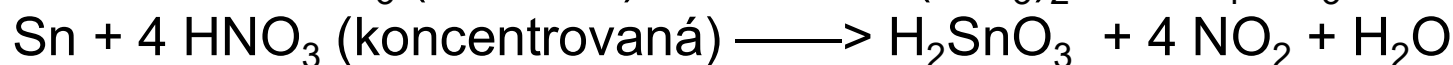
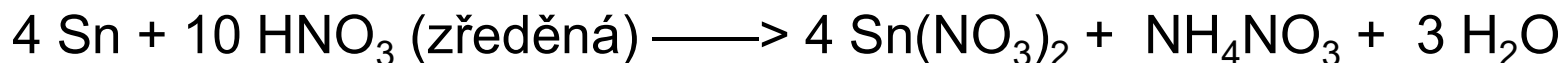


Železo nereaguje se silně koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  (80%), pasivuje se vznikem ochranné vrstvičky  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  na povrchu železa.

#### **d) Oxidace zinku:**



#### **e) Oxidace cínu:**

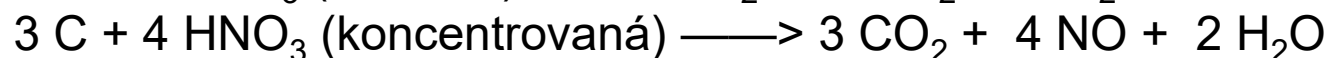
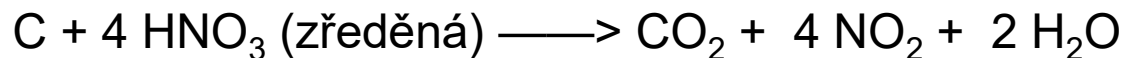


#### **f) Oxidace hliníku**

Hliník nereaguje se zředěnou ani s koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  v důsledku vzniku ochranné vrstvičky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.



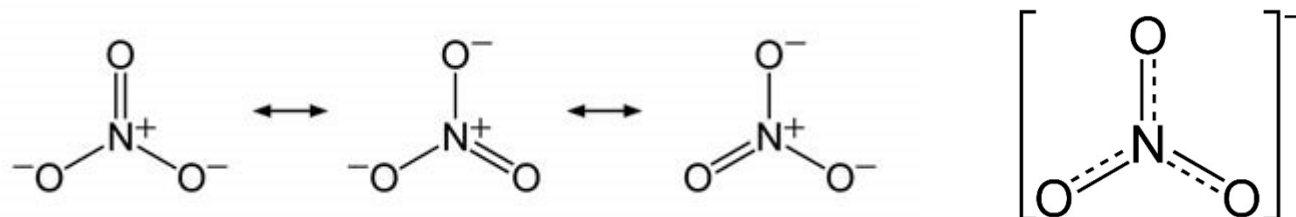
Concentrated



Concentrated **hot**



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



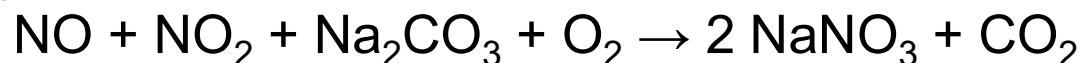
### *Dusičnany alkalických kovů*

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.

**NaNO<sub>3</sub>** (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:  $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

**KNO<sub>3</sub>** (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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** barví plamen do zelena, důležitá látka pro pyrotechniku.

**Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** barví plamen červeně, důležitá látka pro pyrotechniku. Vyrábí se reakcí uhličitanu strontnatého s kyselinou dusičnou:



### *Dusičnany přechodných kovů*

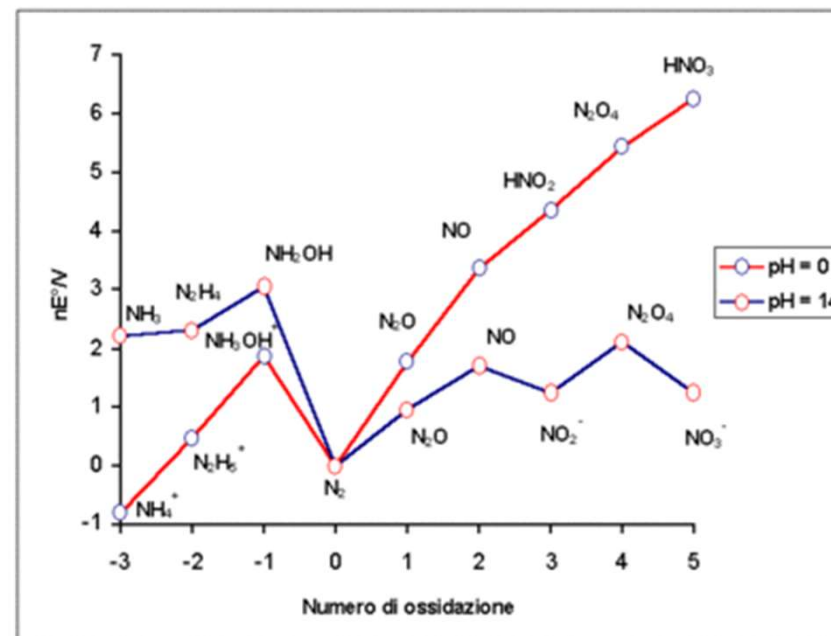
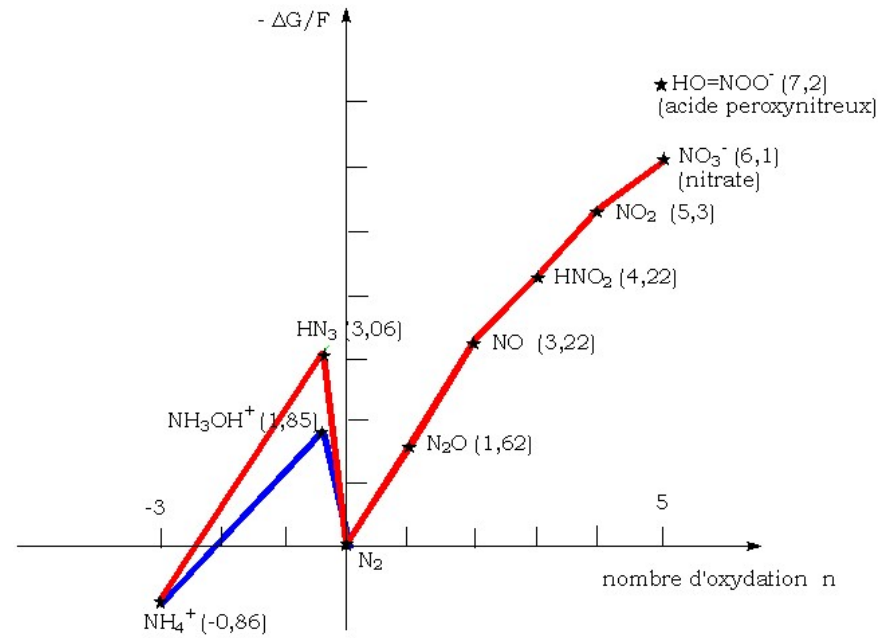
ve vodě rozpustné látky při zahřívání tvoří oxid kovu a oxid dusičitý:



Často se užívají v chemii na další syntézy.

**AgNO<sub>3</sub>** se užívá se v lékařství, analytické chemii, je základem chemických procesů ve fotografii.

# Frostuv diagram

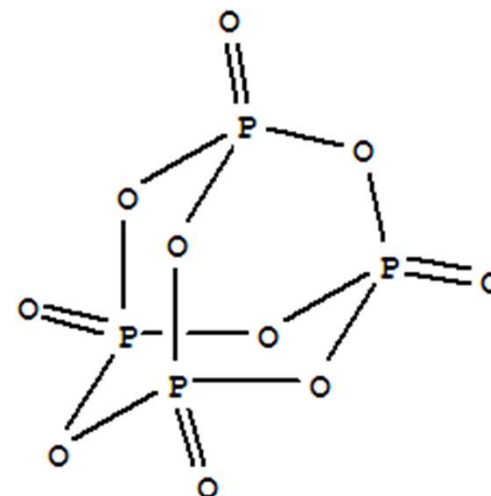
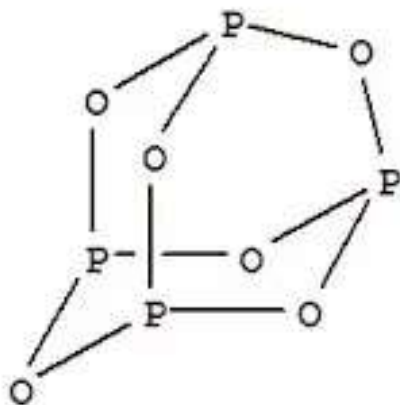


# Oxosloučeniny fosforu:

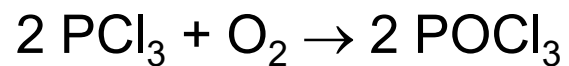
## Oxidy

**Oxid fosforitý ( $P_4O_6$ )** vzniká spalováním fosforu za nedostatku kyslíku; prudce jedovatý; vzduš. kyslíkem se oxiduje na oxid fosforečný; ve studené vodě poskytuje kyselinu fosforitou

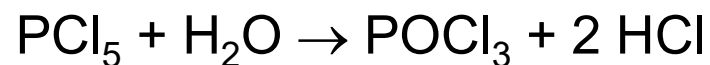
**Oxid fosforečný ( $P_4O_{10}$ )** vzniká spalováním fosforu v nadbytku vzduchu; bílá krystal. látka, po osvětlení zeleně fosforeskující; snadno sublimuje;  
- **silně hygroskopický**  $\Rightarrow$  sušící prostředek v laboratoři, s vodou poskytuje  $HPO_3$ , která postupně přechází na  $H_3PO_4$ .



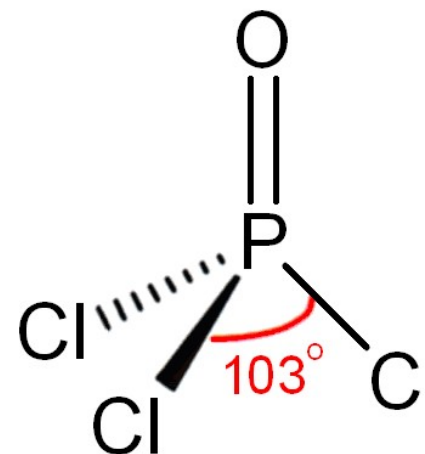
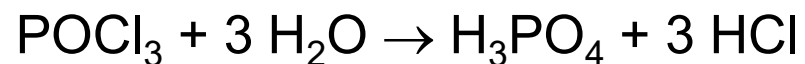
## Oxohalogenidy



-vznik též v první fázi hydrolýzy chloridu fosforečného:



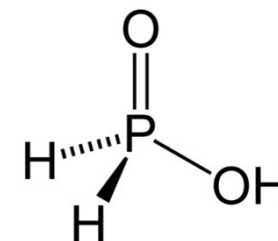
- vznikající trichlorid-oxid fosforečný dále hydrolyzuje na  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



# Oxokyseliny fosforu

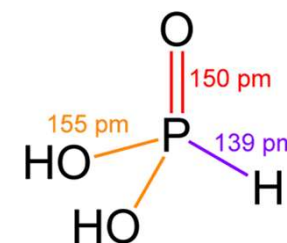
## Kyselina fosforečná $\text{H}_3\text{PO}_2$

středně silná, jednosytná (pouze jeden vodík vázán přes kyslík  $\Rightarrow$  kyselý), soli **fosfornany** dobře rozpustné ve vodě, kyselina i soli jsou silná redukční činidla, oxidují se na  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , popřípadě její soli



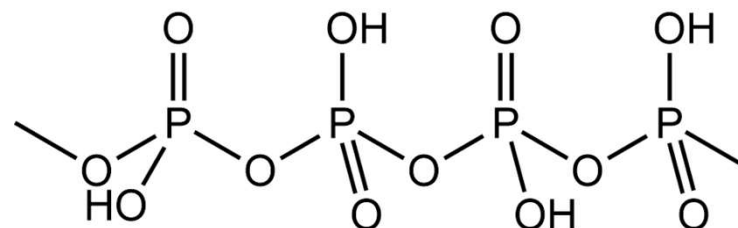
## Kyselina fosforitá $\text{H}_3\text{PO}_3$ ;

dvojsytná (2 H vázány přes O), získá se působením vody na chlorid fosforitý, bezbarvá, krystalická, hygroskopická látka, dobře rozpustná ve vodě; redukční činidlo.



## Kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná) $\text{HPO}_3$

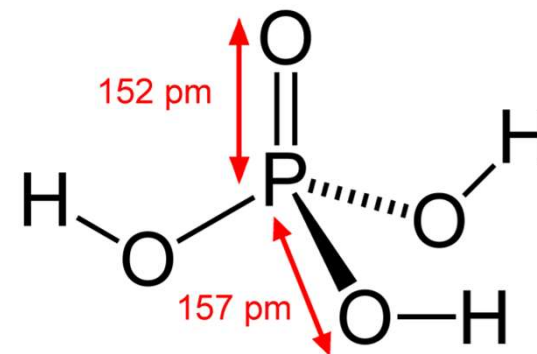
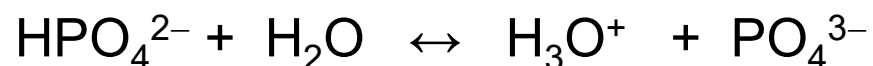
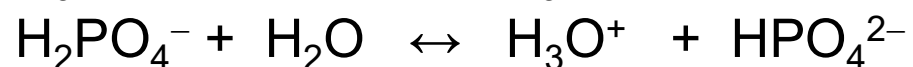
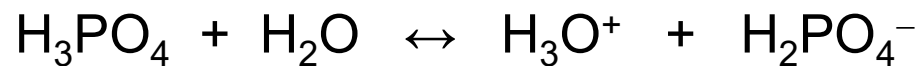
vznikne zahříváním  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; má tendenci polymerovat:  $(\text{HPO}_3)_n$ , nejznámější je cyklický tetramer ( $n = 4$ )





## Kyselina trihydrogenfosforečná (orthofosforečná) $\text{H}_3\text{PO}_4$

vyrábí se působením  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na fosfáty jako 85 % sirupovitá kapalina, čistá je bezbarvá krystal. látka, trojsytná kyselina:



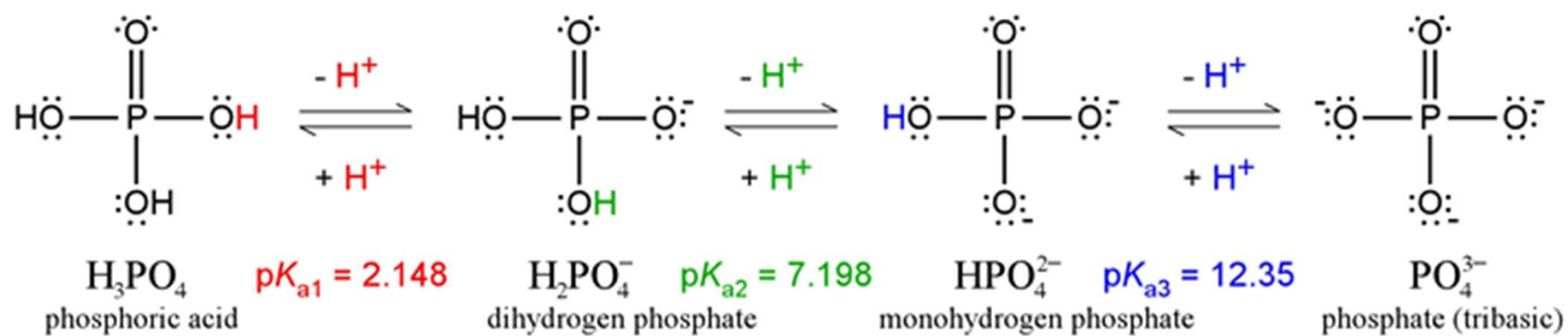
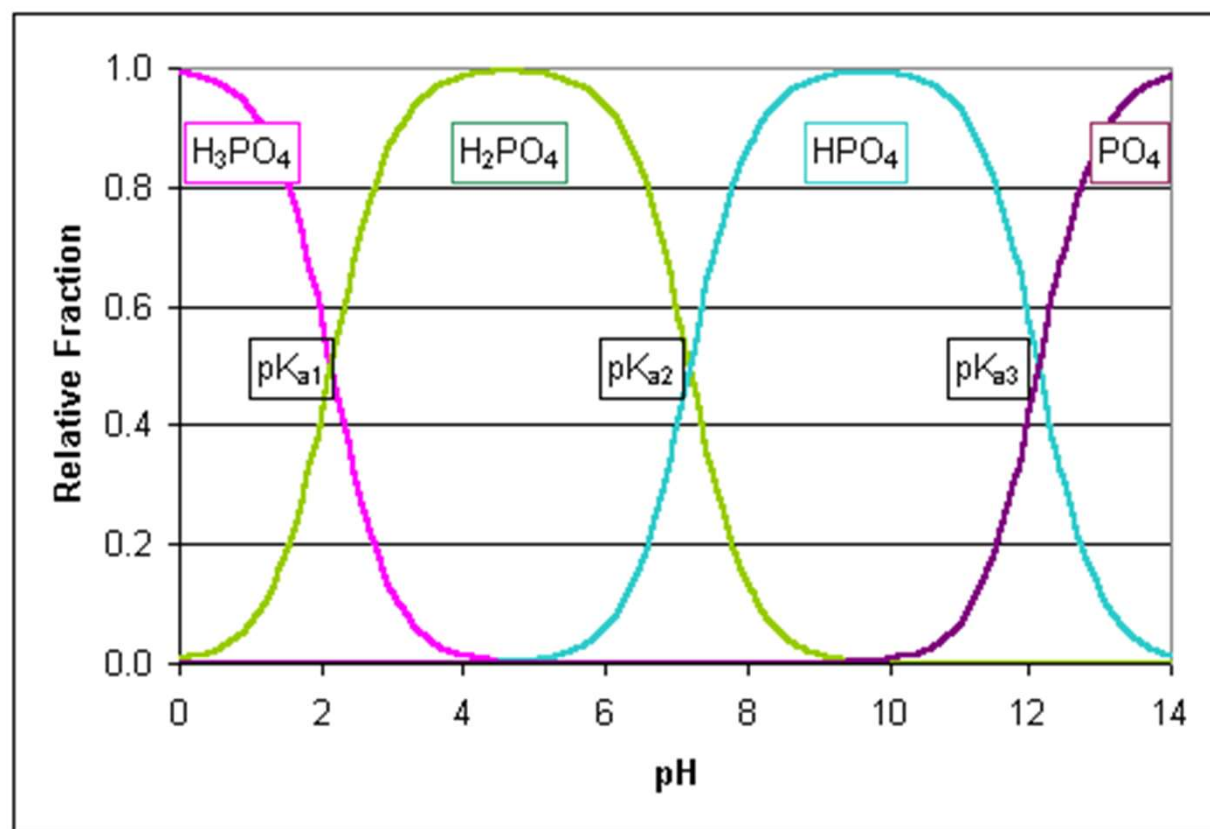
Využívá se také při výrobě nealkoholických nápojů (E338; obsahuje ji např. Coca-Cola) a při výrobě zubních tmelů. Dále je kyselina fosforečná hlavní složkou odrezovače.

## Fosforečnany

jsou známy od většiny kovů; význam jako hnojiva, v laboratoři slouží např. jako složky pufrů:

alkalické dihydrogenfosforečnany ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) reagují kysele,

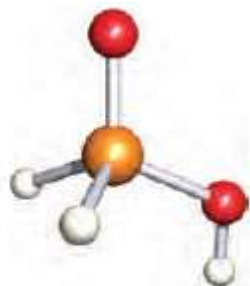
hydrogenfosforečnany ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) a fosforečnany ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) alkalicky



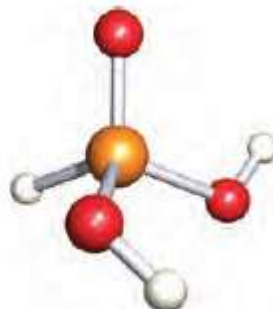


Phosphinic acid

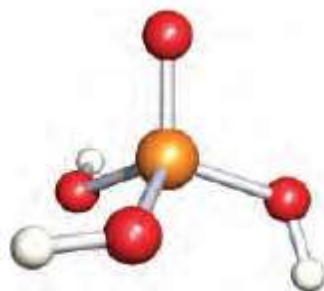
$\text{p}K_a = 1.24$

Phosphonic acid  
(phosphorous acid)

$\text{p}K_a(1) = 2.00; \text{p}K_a(2) = 6.59$

Phosphoric acid  
(orthophosphoric acid)

$\text{p}K_a(1) = 2.21; \text{p}K_a(2) = 7.21; \text{p}K_a(3) = 12.67$

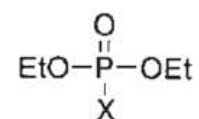
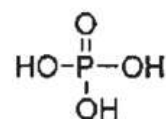
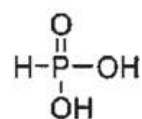
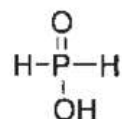


Phosphinic acid

Phosphonic acid

Phosphoric acid

Fluorophosphoric acid



$\text{p}K_a$  1  
 $\text{p}K_a$  2  
 $\text{p}K_a$  3

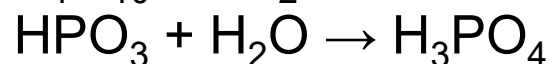
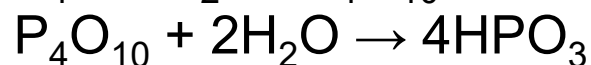
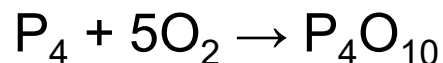
1.1

1.3  
6.72.1  
7.2  
12.70.55  
4.8

## Výroba kyseliny fosforečné

### Termická kyselina fosforečná

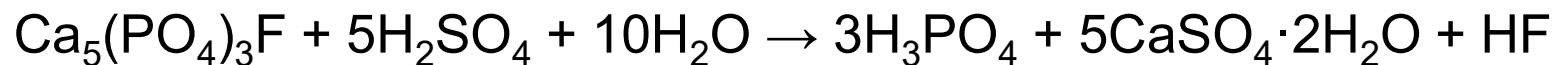
Fosfor je základní surovinou pro výrobu termické kyseliny fosforečné, která se vyrábí spalováním fosforových par s následnou absorpcí ve vodě.



Termická kyselina je velice čistá a nemusí se provádět její rafinace.

### Extrakční kyselina fosforečná

Výroba kyseliny fosforečné se častěji provádí rozkladem apatitu kyselinou sírovou, vzniká kyselina fosforečná a dihydrát síranu vápenatého, rozklad při dihydrátovém postupu se provádí při teplotě 70-80°C:



Rafinace vysrážením As přidavkem roztoku sulfidu sodného  $\text{Na}_2\text{S}$ , vzniklý  $\text{As}_2\text{S}_3$  se separuje filtrací. Další možností rafinace kyseliny fosforečné je extrakce do vyšších alkoholů (*amylalkohol, izopropylalkohol, butanol*), znečišťující ionty kovů zůstávají ve vodném roztoku, organické rozpouštědlo se poté oddestiluje.


Ve formě hydroxyapatitu  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  se fosfor vyskytuje v kostech a zubech obratlovců.

**Biological apatites**


**the mineral component**

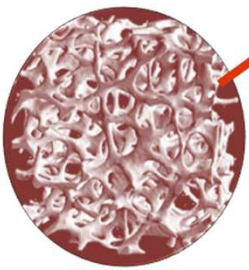
- Variable composition :
- $\text{Ca}_{9.3} \square_{0.7} (\text{PO}_4)_{4.3} (\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1.7} (\text{OH}, \text{CO}_3)_{0.30} \square_{1.7}$
- Nanocrystalline: 25-50nm
- $\text{Ca}^{2+}$  deficient
- Presence of  $\text{CO}_3^{2-}$
- Structural disorder

**the organic component**

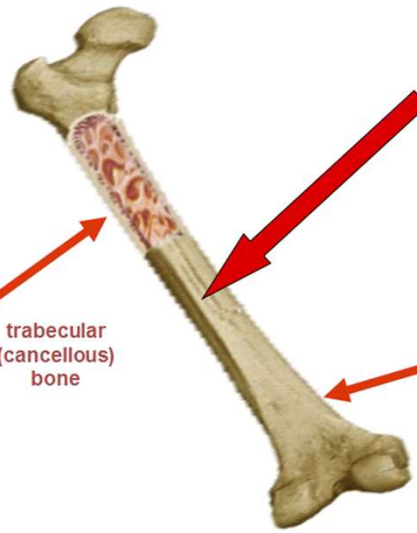


collagen molecule

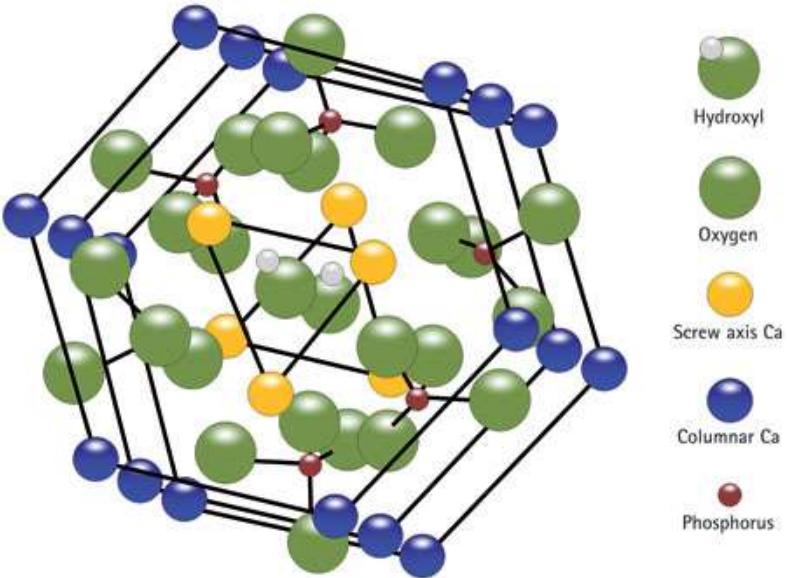


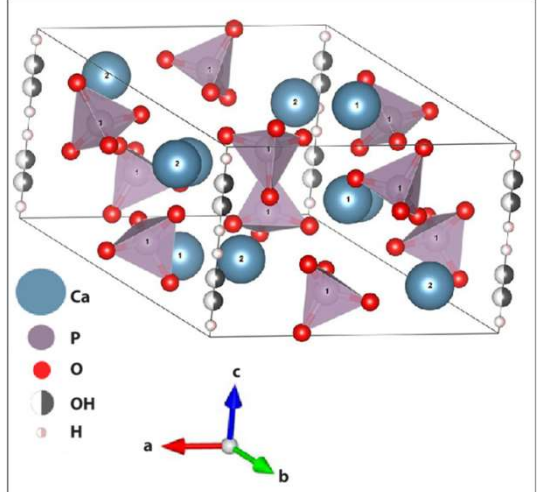


trabecular (cancellous) bone



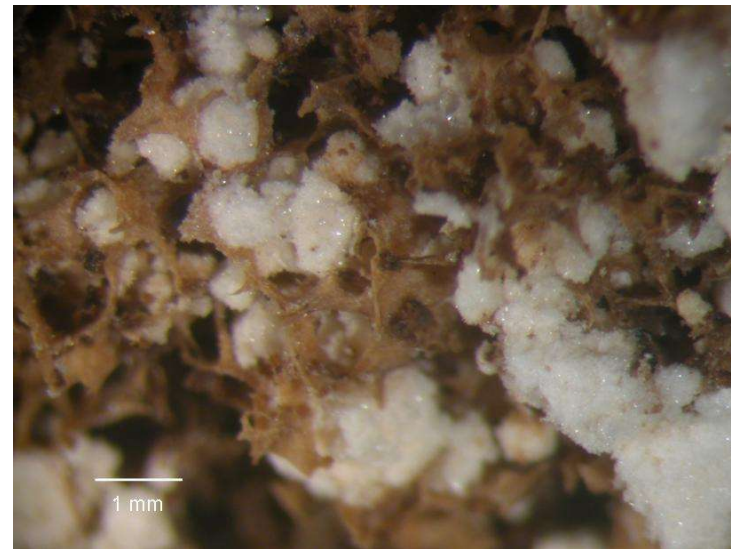
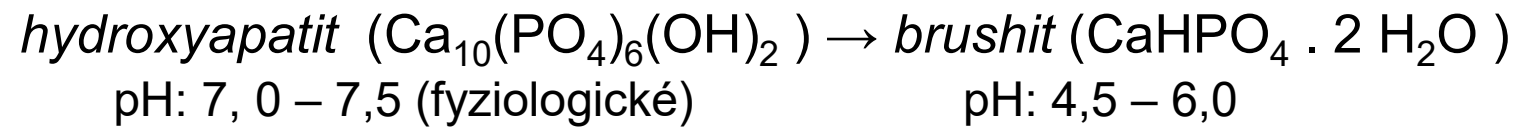
cortical (dense) bone





# Transformace kostního minerálu

V kyselém prostředí (krypty, hrobky):



v půdě dochází sklizní úrody k poklesu obsahu fosfátů  $\Rightarrow$  nutno kompenzovat průmyslovými hnojivy:

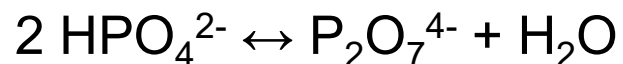
**Superfosfát** - fosforečnan vápenatý vyskytující se v přírodě ve formě apatitu je nerozpustný, převádí se působením  $H_2SO_4$  na směs  $Ca(H_2PO_4)_2$  a  $CaSO_4$



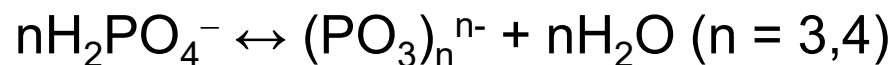
**Fosforečnan železitý** – účinná látka přípravku na slimáky a plže (Ferramol).



Tepelnou dehydratací  $\text{HPO}_4^{2-}$  vznikají **difosforečnany**:



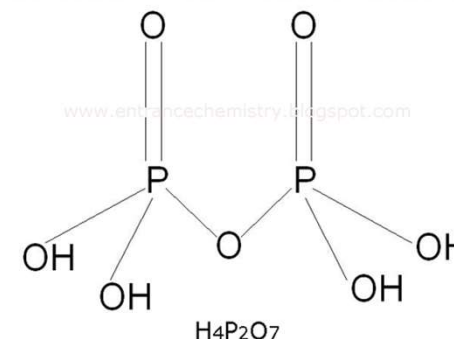
Tepelnou dehydratací  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vznikají cyklické **polyfosforečnany**:



Tvorba specifických polyfosfátů závisí na podmínkách zahřívání a žíhání. Sklovitá (i.e., amorfní) forma = **Grahamova sůl**, krystalické polyfosfáty = **Kurrolova a Maddrellova sůl**:  $[\text{NaPO}_3]_n[\text{NaPO}_3(\text{OH})]_2$  kde  $n \leq 2000$ .

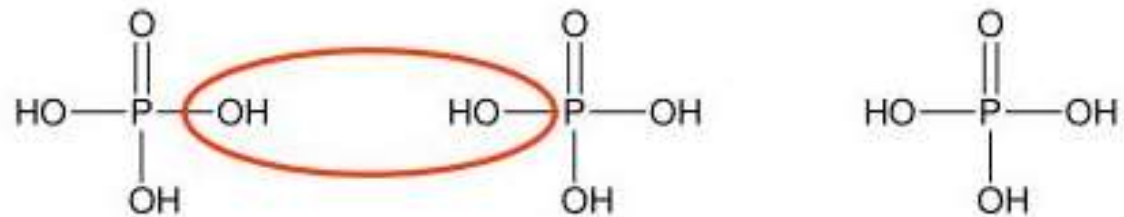
**Kyselina tetrahydrogendifosforečná  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$** , bezbarvá, pevná, čtyřsytná kyselina,

vytváří jen dvě řady solí: **dihydrogendifosforečnany** s aniontem  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  a **difosforečnany** s aniontem  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

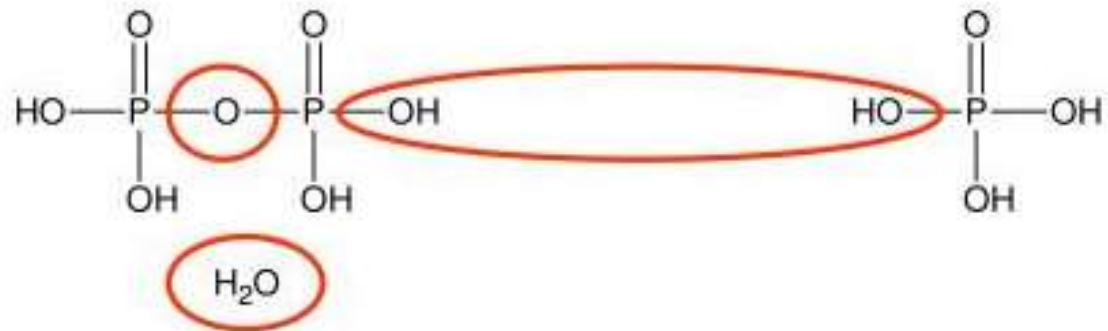




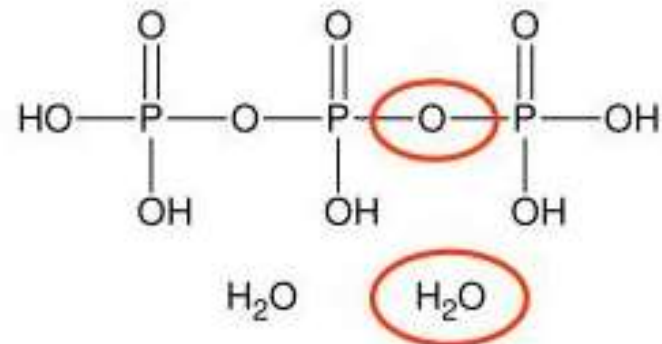
Three phosphoric acid molecules

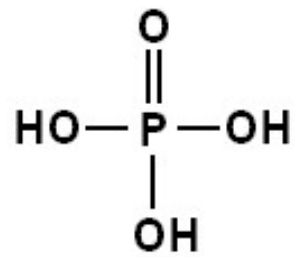


Two may undergo a condensation reaction, with a water molecule being eliminated

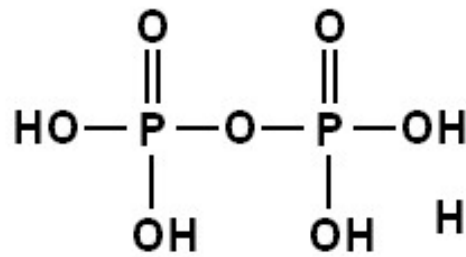


And a third will also undergo a condensation reaction, again with the elimination of a water molecule

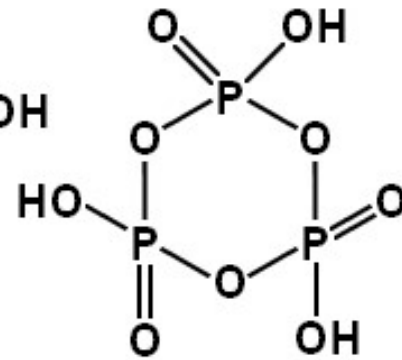




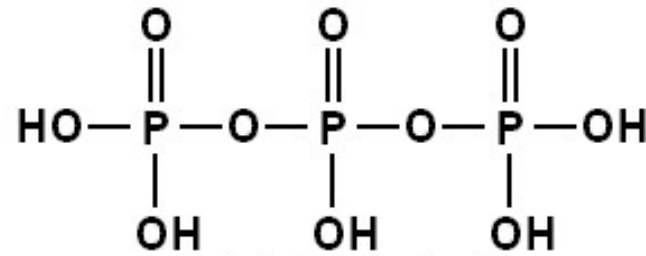
orthophosphoric acid



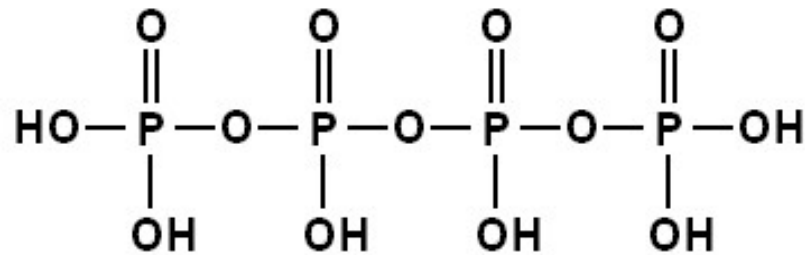
pyrophosphoric acid



trimetaphosphoric acid



tripolyphosphoric acid



tetrapolyphosphoric acid



phosphoric anhydride  
(P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)

# Frostuv diagram

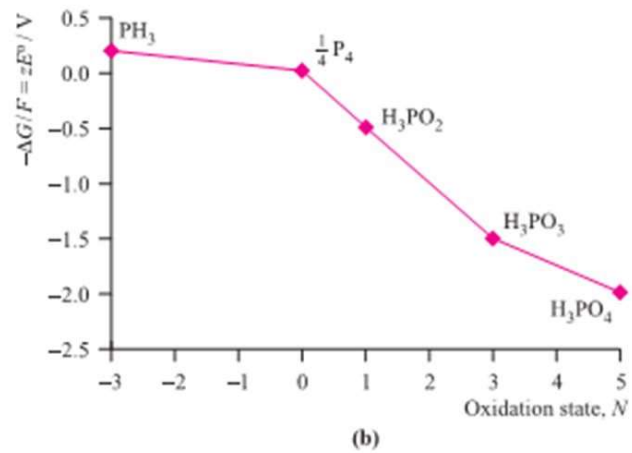
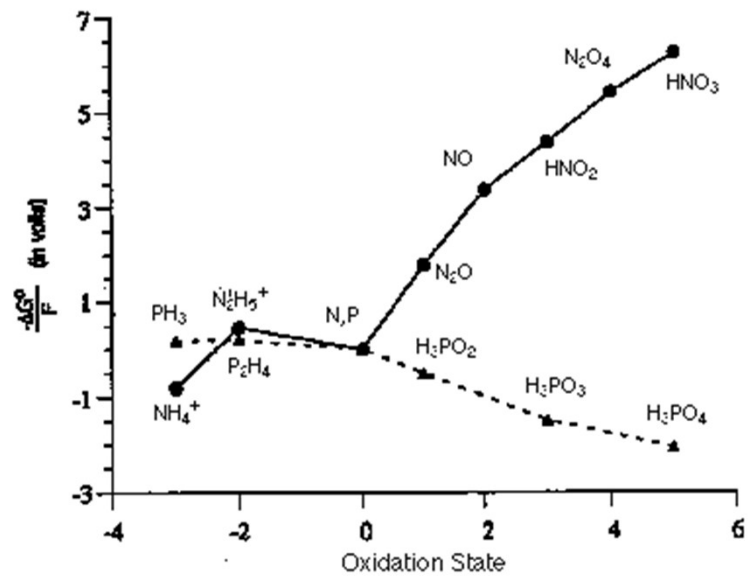
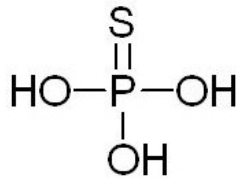


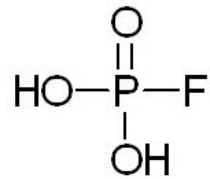
Fig. 8.4 Frost–Ebsworth diagrams in aqueous solution at pH 0, i.e.  $[H^+] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , for (b) phosphorus



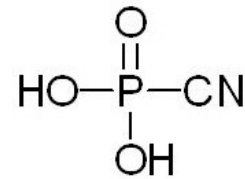
# Organické sloučeniny fosforu



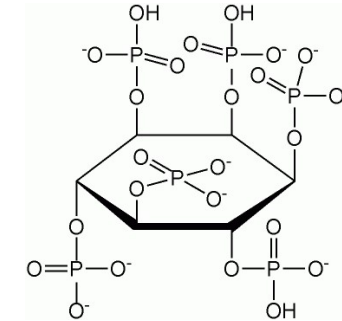
thiophosphoric acid



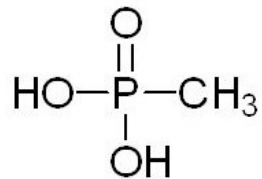
fluorophosphoric acid



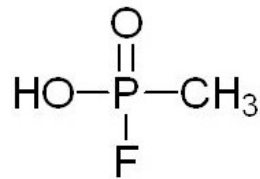
cyanophosphoric acid



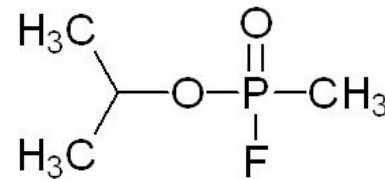
kyselina fitoová



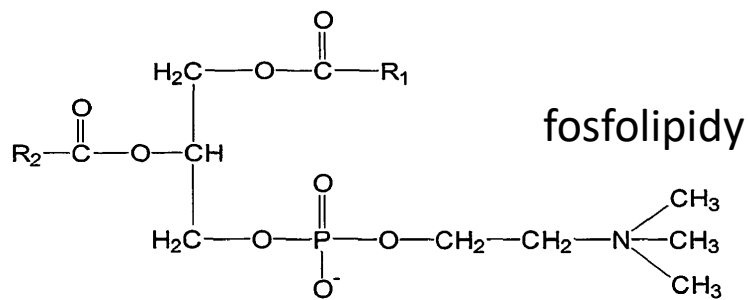
methylphosphonic acid



methylfluorophosphonic acid

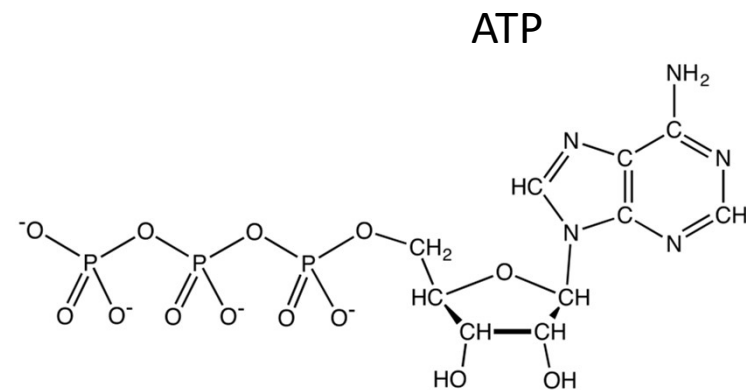


sarin



fosfolipidy

Phosphatidylcholine — common structure  
R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are fatty acid residues,  
different for each molecular species



## Phosphorus Oxidation States in Organic Compounds

-3	-1	0	+1	+3	+5
<p style="color: green; margin: 0;"><math>\text{PH}_3</math> phosphine</p> <p style="margin: 0;"><math>\text{R}_3\text{P}</math> trialkyl phosphines</p> <p style="margin: 0;"><math>\text{R}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{R})_3</math> tetraalkyl phosphonium</p>	<p style="margin: 0;"><math>\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}=\text{O}</math> phosphine oxides</p>	<p style="color: green; margin: 0;"><math>\text{P}</math> elemental</p>	<p style="margin: 0;"><math>\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-\text{OH}</math> phosphenic acids</p>	<p style="margin: 0;"><math>\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH}</math> phosphonic acids</p> <p style="margin: 0;"><math>\text{RO}-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{\text{P}}}</math> phosphite esters</p>	<p style="color: green; margin: 0;"><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></p> <p style="margin: 0;"><math>\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{R}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{R}</math> phosphate esters</p>

# Oxosloučeniny arsenu

## Oxid arsenitý (arsenik)

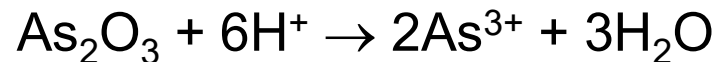
Arsenolit ( $\text{As}_4\text{O}_6$ )

Claudetit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )

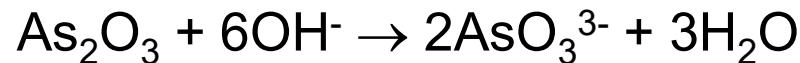
známý jed (“dědický prášek”)

- vzniká hořením As na vzduchu

- málo rozpustný ve vodě, rozpouští se v kyselinách za vzniku arsenitých solí:

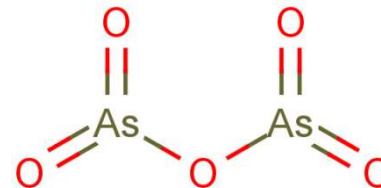
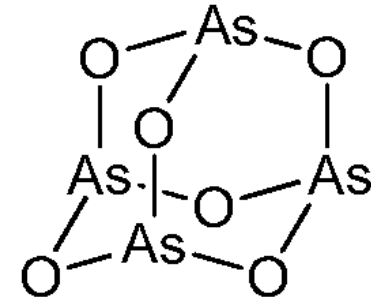


a v zásadách za vzniku arsenitanů:



## Oxid arseničný ( $\text{As}_2\text{O}_5$ )

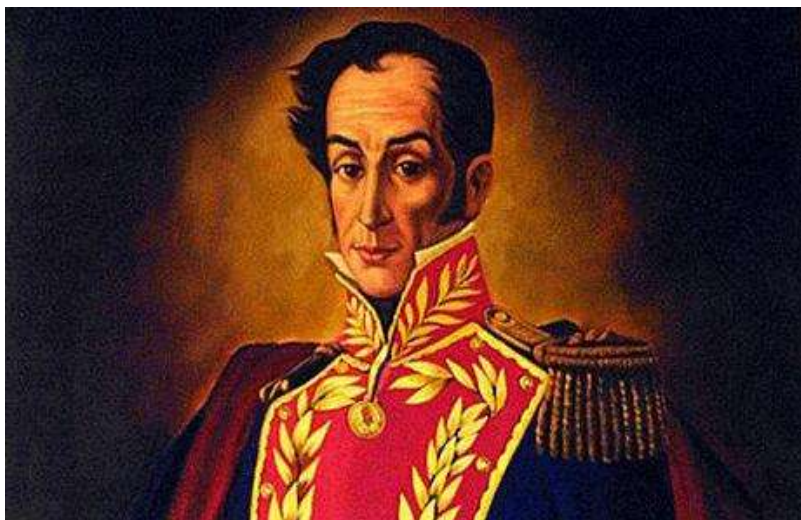
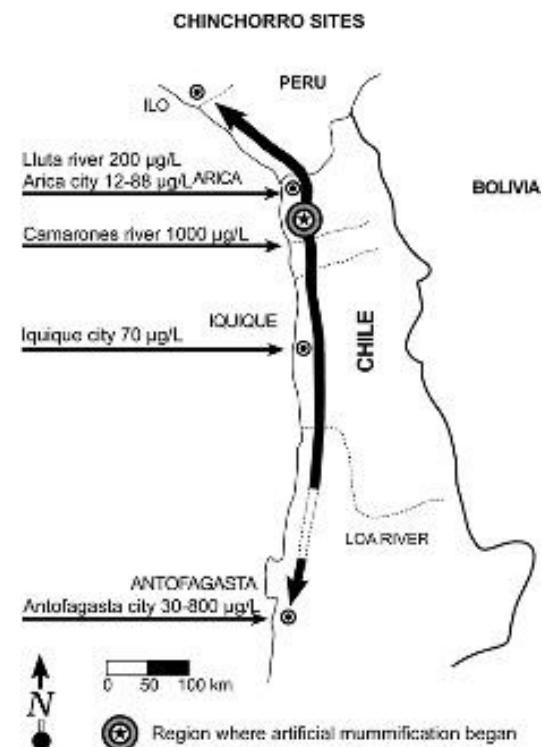
- vzniká dehydratací kyseliny arseničné zahříváním jako bílá, sklovitá, amorfnní, hygroskopická látka.



## Arseniáza

= důsledek vysokého obsahu As půdě (např. Atacama, S Chile)

38 – 220 ppm As ve vlasech mumií Chinchorro (7000 – 600 let)



## Simon Bolívar

Zemřel na chronickou otravu arsenem doprovázenou rakovinou plic. Otrava As souvisí patrně s vysokým obsahem As v pitné vodě v Peru a s požíváním léků na bázi arsenu.



**Charles Francis Hall** (1821 – November 8, 1871) americký polárník. Jeho tělo bylo exhumováno v Grónsku v roce 1968. V jeho pozůstatcích byla zjištěna vysoká koncentrace arsenu. Byl patrně otráven vzbouřenými členy posádky. Kontaminace pozůstatků arsenem z půdy je nepravděpodobná.

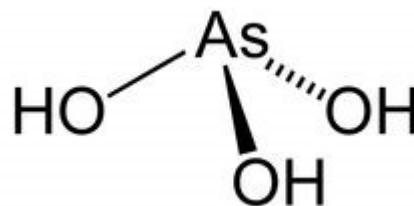


**Phar Lap** (1926 – 1932) slavný dostihový kůň. Nejprve se proslavil v Austrálii, poté i v Americe, kde na něj byl před jedním důležitým závodem spáchán atentát. Kulka ho však minula. Zemřel zanedlouho po atentátu, hovořilo se o kolice. Analýza žíní prokázala požití značného množství arseniku krátce před smrtí.

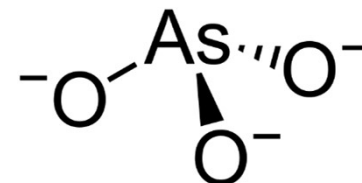
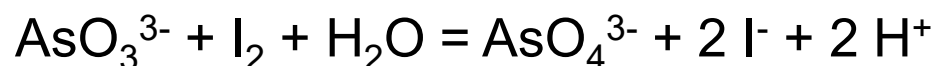


# Oxokyseliny

Volná **kyselina arsenitá** není známa, jedná se o hydratovaný oxid arsenitý



soli **arsenitany**  $M^IAsO_2$  nebo  $M^I_3AsO_3$  - arsenitany  
mírná redukční činidla (oxidují se na arseničnany):



**Arsenitan tristríbrný**  $Ag_3AsO_3$  - žlutá nerozpustná látka, v analytické chemii využívána k důkazu arsenitanů

**Arsenitan trisodný**  $Na_3AsO_3$  – fungicid, insekticid

**Scheeleova zeleň**  $CuHAsO_3$  ,

**Svinibrodská zeleň**

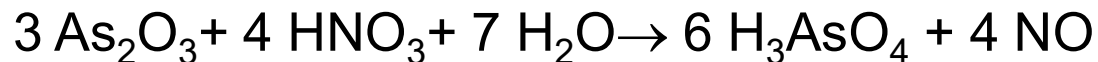


- v minulosti používány jako **zelená** barviva, též k barvení tapet. Působením plísní se z tapet uvolňovaly toxické formy As.

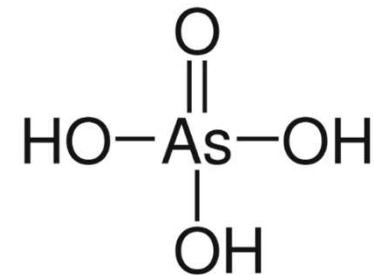


## Kyselina trihydrogenarseničná ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )

- vznikne rozpouštěním  $\text{As}_2\text{O}_5$  ve vodě nebo oxidací  $\text{As}_2\text{O}_3$  kys. dusičnou:

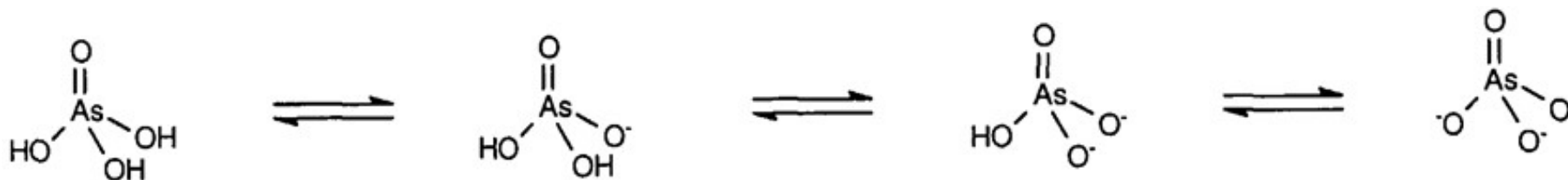


- krystaluje jako hemihydrát (t.j. s  $1/2 \text{H}_2\text{O}$ )
- - slabá kyselina

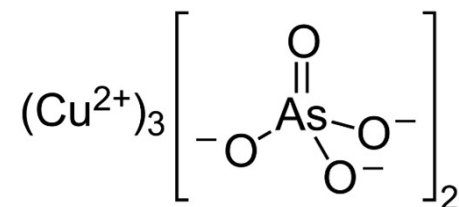


## Arseničnany

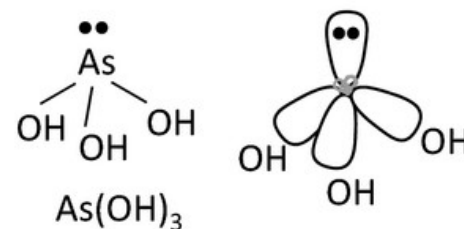
- izomorfní s fosforečnany, ve vodě jsou rozpustné soli alkalických kovů



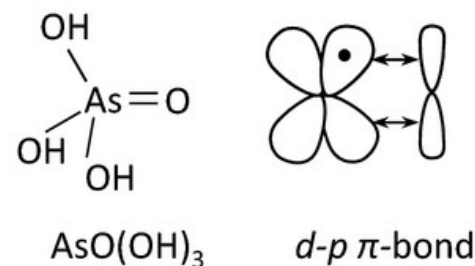
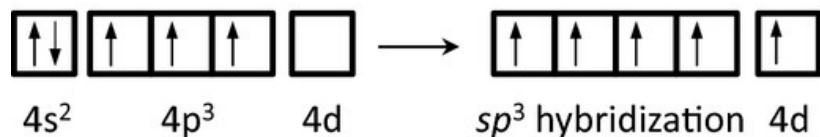
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  – dříve se používal v ochranných prostředcích pro rostliny.



Arsenous acid (pKa 9.2)

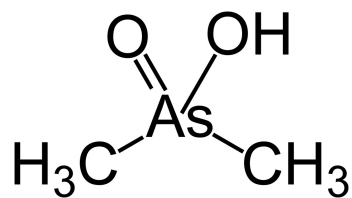


Arsenic acid (pKa 2.3, 6.9, 11.6)

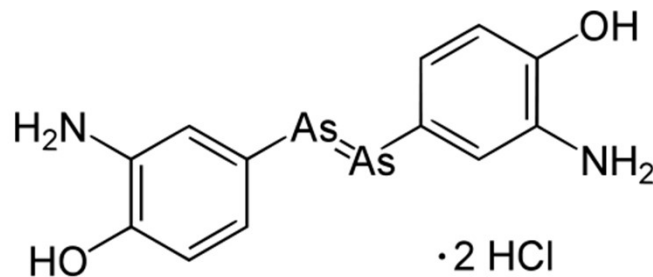


Speciation	Dissociation reactions	pKa
Arsenate As(V)	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	2.24
	$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	6.69
	$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	11.5
Arsenite As(III)	$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^-$	9.2
	$H_2AsO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_3^{2-}$	12.1
	$HAsO_3^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_3^{3-}$	13.4

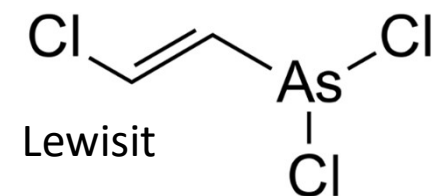
# Organické sloučeniny arsenu



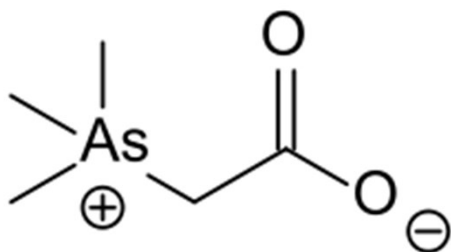
kyselina kakodylová



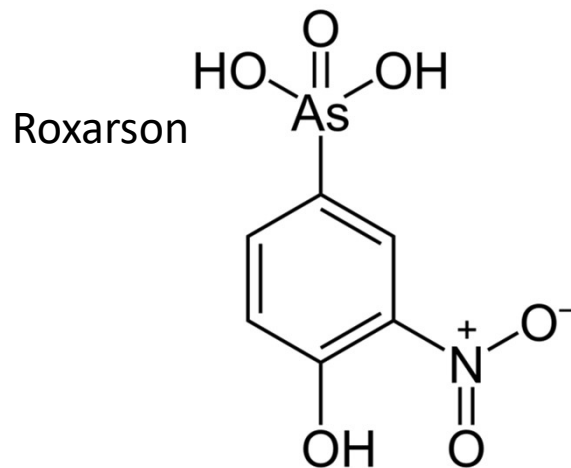
Salvarsan



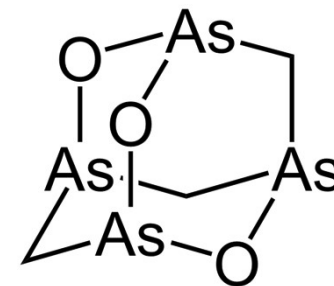
Lewisit



Arsenobetain



Roxarson



[Arsenicin A](#)

# Metabolism arsenu

Arsen nahrazuje fosfor v organických sloučeninách – karcinogen. Interakcí s –SH skupinami enzymů narušuje metabolismus.

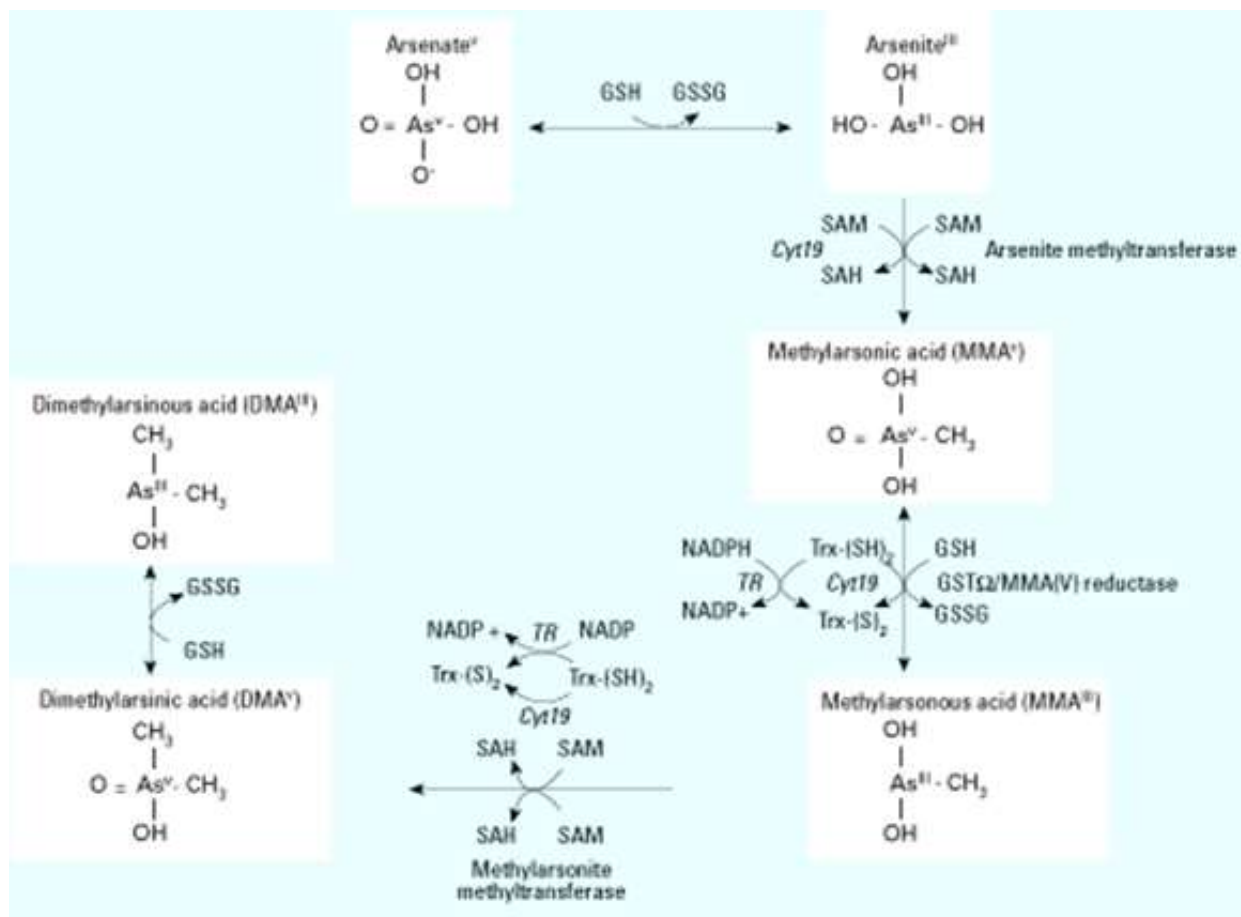
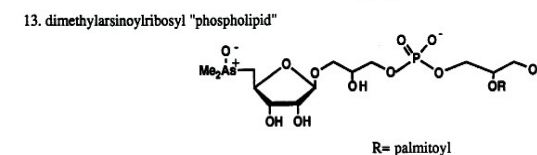
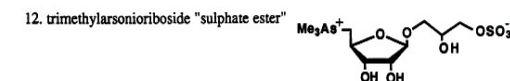
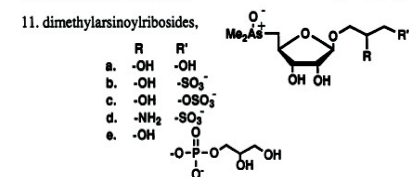


Table 1 Arsenic species encountered in biological or environmental samples

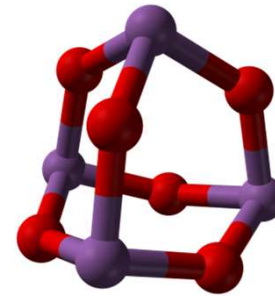
- |   |  |
|---|--|
| 1. arsenic(III),                              | AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>                                     |
| 2. arsenic(V),                                | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                                     |
| 3. dimethylarsenic acid, DMAA                 | Me <sub>2</sub> AsO <sub>2</sub> H                                 |
| 4. methylarsonic acid, MMAA                   | MeAsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                  |
| 5. trimethylarsine,                           | Me <sub>3</sub> As   |
| 6. trimethylarsine oxide, TMAO                | Me <sub>3</sub> As <sup>+</sup> O <sup>-</sup>                     |
| 7. tetramethylarsonium ion,                   | Me <sub>4</sub> As <sup>+</sup>                                    |
| 8. arsenobetaine (trimethylarsonioacetate),   | Me <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>   |
| 9. arsenocholine (2-trimethylarsonioethanol), | Me <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH |
| 10. dimethylarsinoylethanol,                  | Me <sub>2</sub> As(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH            |



# Oxosloučeniny antimonu

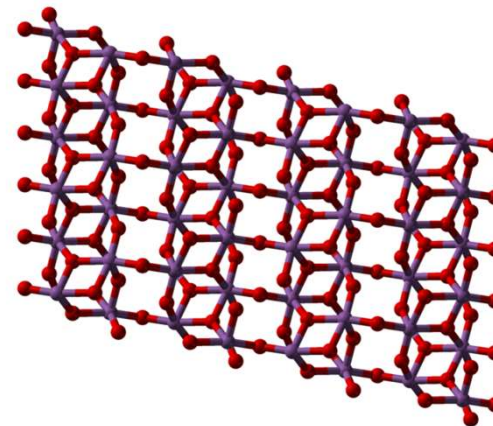
## Oxid antimonitý $\text{Sb}_4\text{O}_6$

- ve vodě málo rozpustný, amfoterní charakter: rozpouští se v kyselinách (za vzniku solí antimonitých) , v hydroxidech alkalických kovů vznikají antimonitany (např.  $\text{NaSbO}_2$  )



## Oxid antimoničný $\text{Sb}_2\text{O}_5$

- žlutý prášek, ve vodě jen velmi málo rozpustný na kyselé reagující roztok kys. antimoničné (hydrat. oxidu)  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$   
- v alk. hydroxidech se rozpouští na vzniku  $\text{M}^+[\text{Sb}(\text{OH})_6]$



# Antimonité soli

**Vinan antimonylo-draselný**  $K_2[Sb_2(C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$  byl znám již ve středověku jako *dávivý kámen* neboli *tartarus emeticus*. Tato sloučenina je dobře rozpustná ve vodě a po požití vyvolává zvracení. Je stejně jako všechny rozpustné soli antimonu jedovatý.

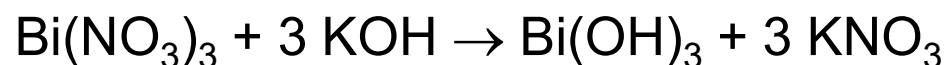
**Síran antimonitý**  $Sb_2(SO_4)_3$  je bezbarvá krystalická látka. Získává se rozpouštěním antimonu, oxidu antimonitého nebo sulfidu antimonitého v horké koncentrované kyselině sírové.

**Dusičnan antimonitý**  $Sb(NO_3)_3$  je bílá krystalická látka. Vzniká reakcí oxidu antimonitého s dýmavou kyselinou dusičnou.

## Oxosloučeniny bismutu

**Oxid bismutitý  $\text{Bi}_2\text{O}_3$**  citronově žlutý prášek, rozpustný v kyselinách na bismutité soli.

**Hydroxid bismutitý  $\text{Bi}(\text{OH})_3$**  bílá látka vznikající srážením roztoků bismutitých solí hydroxidy alkalických kovů, např.:



**Bismutičnany  $\text{M}'\text{BiO}_3$ ,  $\text{M}'_3\text{BiO}_4$**

- oxidací  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  v silně zásad. prostředí (taveniny hydroxidů alk. kovů) silnými ox. činidly
- intenzivně zbarvené látky (**žluté**, **červené**, hnědé)
- velmi silná ox. činidla



# Bismutité soli

## **Dusičnan bismutitý** $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

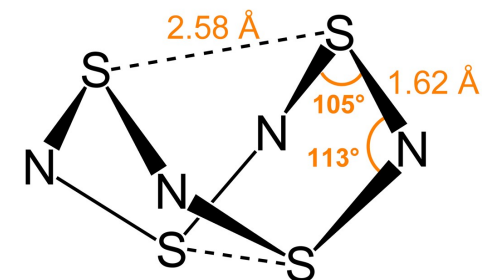
je bezbarvá krystalická rozpustná látka. Při zahřívání přechází na **oxidusičnan bismutitý**  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ , který se používá jako barvivo s názvem španělská běloba.

Dusičnan bismutitý se připravuje rozpouštěním kovového bismutu v kyselině dusičné.

**Síran bismutitý**  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  je bílá krystalická hygroskopická a rozpustná látka. Získává se rozpouštěním kovu, oxidu nebo sulfidu v kyselině sírové.

**Uhličitan bismutitý**  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$  je bílá práškovitá nerozpustná látka, která se připravuje reakcí rozpustné bismutité soli s rozpustným uhličitanem.

# Sírné sloučeniny dusíku

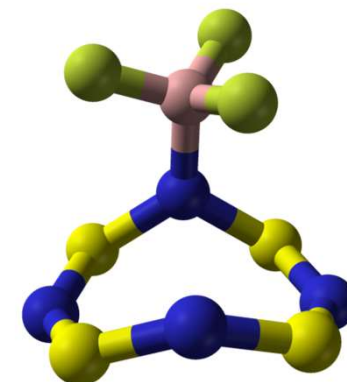
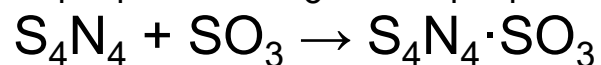
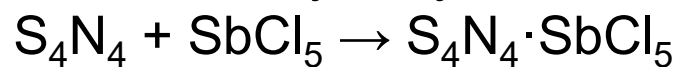


## Tetrasulfur tetranitrid $S_4N_4$

= prekurzor pro přípravu dalších sloučenin s S-N vazbou

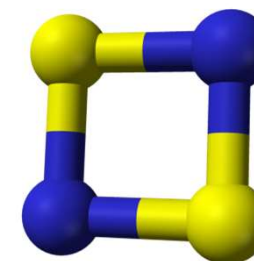
Příprava:  $6 S_2Cl_2 + 16 NH_3 \rightarrow S_4N_4 + S_8 + 12 NH_4Cl$

Lewisovská báze, s lewisovými kyselinami tvoří adukty.



## Disulfur dinitrid $S_2N_2$

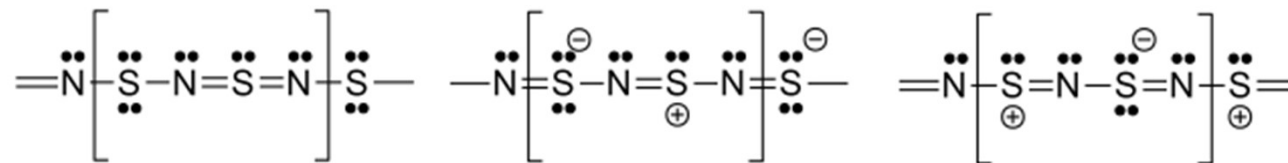
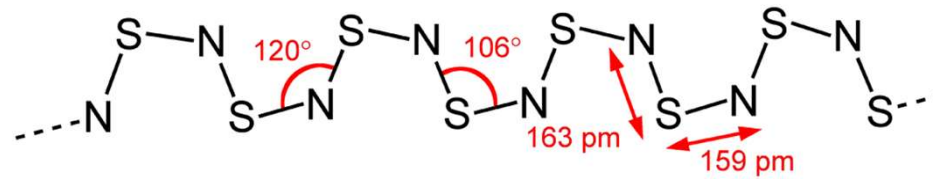
Příprava:  $S_4N_4 \rightarrow 2 S_2N_2$  (katalýza  $Ag_2S$ )



# Polythiazyl (SN)<sub>x</sub>

= vodivý polymer nazlátlé barvy a kovového lesku.

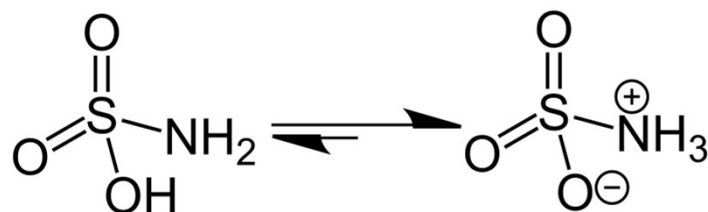
Vzniká polymerací S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>



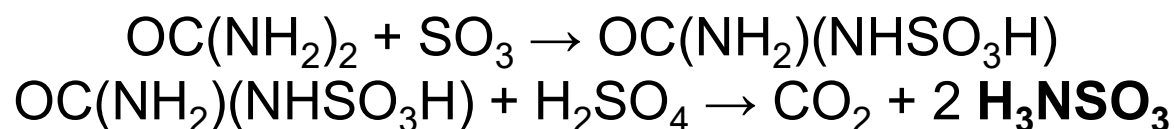
Je používán v LED žárovkách, transistorech, akumulátorech a solárních článcích.

## Kyselina sulfamová (amidosírová, amidosulfonová, aminosulfonová)

= bezbarvá pevná látka, rozpustná ve vodě. Středně silná kyselina, ve struktuře je síť silných H-vazeb, lépe ji vystihuje zápis  $^+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$

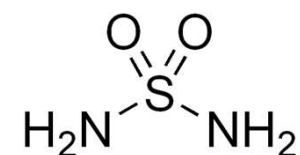


Výroba: reakcí močoviny se směsí oxidu sírového a kyseliny sírové (nebo olea).



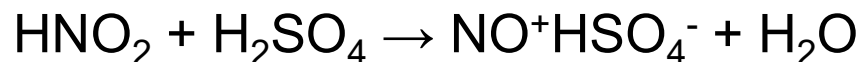
Použití: prekurzor při výrobě umělých sladidel (Acesulfam K), antibiotik a antivirotik, léků proti rakovině, herbicidů, barviv, čistících prostředků.

**Sulfamid (diamid kyseliny sírové)** vzniká reakcí  $\text{SOCl}_2$  a  $\text{NH}_3$

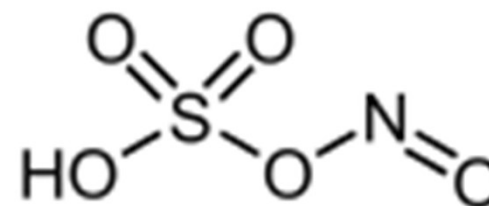
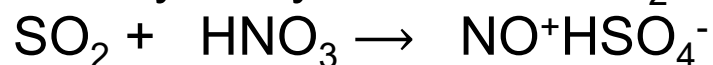


## Kyselina nitrosylsírová (hydrogensíran nitrosylu) $\text{NOHSO}_4, \text{NO}^+\text{HSO}_4^-$

Vzniká rozpuštěním dusitanu sodného ve studené kyselině sírové

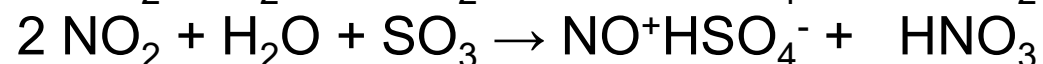
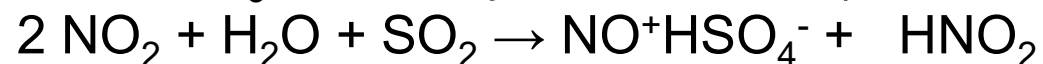


nebo reakcí reakcí kyseliny dusičné s  $\text{SO}_2$



Oxidační, nitrosační a diazotační činidlo.

Vzniká též při výrobě  $\text{HNO}_3$  komorovým způsobem („komorové krystaly“)



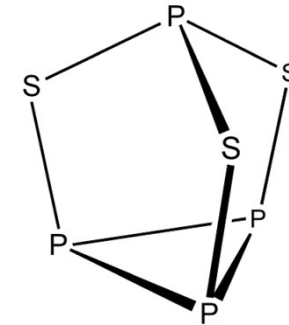
S  $\text{NO}$  vzniká tzv. „fialová“ nebo „modrá“ kyselina



# Sírné sloučeniny fosforu

## Trisulfid tetrafosforu $P_4S_3$

vzniká zahřátím odpovídajícího množství síry a bílého nebo červeného fosforu.



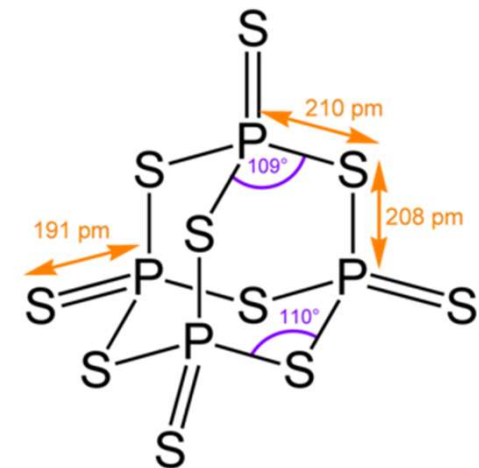
$P_4S_3$  spolu s  $KClO_3$  jsou v hlavičkách zápalek které se vzněcují na jakékoli třecí ploše ("strike-anywhere matches,") – bouřlivá reakce  $P_4S_3$  s  $KClO_3$



„Strike-anywhere matches“



„Safety matches“

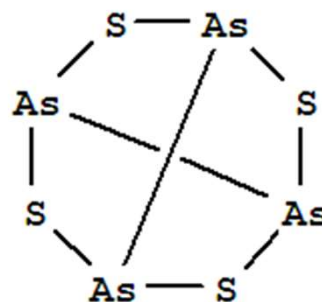
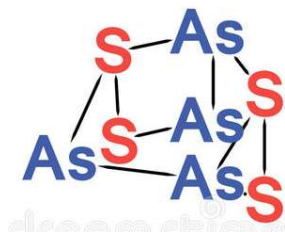


Nadbytek síry vede ke vzniku **dekasulfidu tetrafosforu** ( $P_4S_{10}$ )

# Sírné sloučeniny arsenu

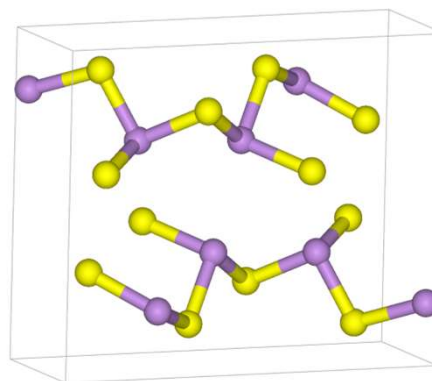
**As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>** - realgar,

V malířství jako **červený** pigment.



**As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** - auripigment,

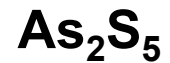
V malířství jako **žlutý** pigment.



**FeAsS** – arsenopyrit

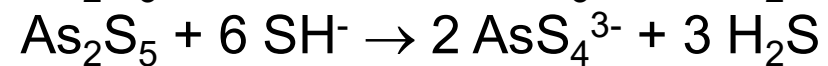
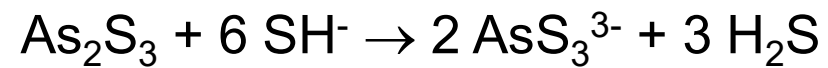
ruda arsenu a zlata, As se vyrábí tepelným rozkladem arsenopyritu:





– sulfid arseničný, struktura není známá.

Sulfid arsenitý a sulfid arseničný se rozpouštějí v roztocích sulfidů za tvorby thioarsenitanů a thioarseničnanů.





# Sirné sloučeniny antimonu a bismutu

Antimonit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Tetrathioantimoničnan sodný  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$



Bismutinit  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

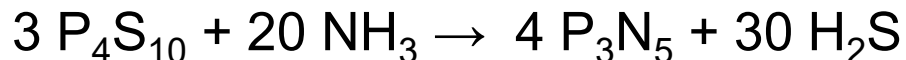


# Sloučeniny dusíku a fosforu

## Pentanitrid trifosforu $P_3N_5$

= bezbarvá amorfnní látka.

Příprava:



Při teplotě cca 800 °C se rozkládá na bezbarvý **nitrid fosforitý** PN , který

Při nižších teplotách polymeruje



## Fosfazeny

jsou tvořené řetězci nebo cykly z atomů fosforu a dusíku, v nichž se pravidelně střídá jednoduchá a dvojná vazba.

Nejznámějším představitelem je cyklický trimer **hexachloro–cyklotrifosfazen**, který se připravuje reakcí chloridu fosforečného a chloridu amonného.

Fosfazeny a jejich deriváty nacházejí využití jako pesticidy, kancerostatika, antioxidanty, zpomalovače hoření, apod.

