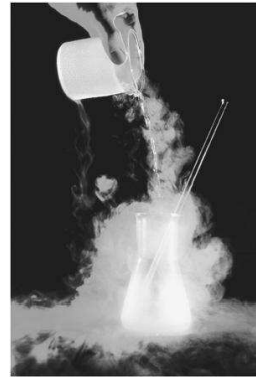


Pentely

V. hlavní podskupina

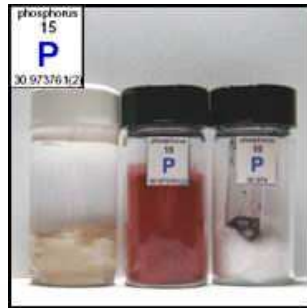
• N

Kapalný N₂



Nitrogen family

• P



• As



Sr. No.	Property	Nitrogen	Phosphorus	Arsenic	Antimony	Bismuth
1.	Configuration	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]4s ² 4p ³	[Kr]5s ² 5p ³	[Xe]6s ² 6p ³
2.	Common oxidation state	-3, +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5	+3, +5	+3
3.	Atomic radius (pm)	70	110	120	140	150
4.	First ionization energy (KJ/mol)	1012	1012	947	834	703
5.	Electronegativity	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9

• Sb



• Bi



Element	Symbol	Atomic No.	Electronic Configuration	Abundance In Earth's Crust (in ppm)
Nitrogen	N	7	[He] 2s ² 2p ³	300
Phosphorus	P	15	[Ne] 3s ² 3p ³	1200
Arsenic	As	33	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	5
Antimony	Sb	51	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	1
Bismuth	Bi	83	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	0.2

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 orbitaly d, ale může tvořit násobné vazby)
- N₂ výjimečně málo reaktivní biatomický plyn, oproti reaktivnímu krystalickému bílému fosforu s tetraedrickými molekulami P₄
- 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 orbitaly)

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

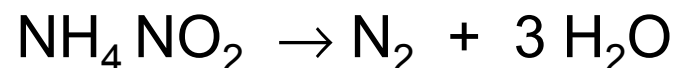
S ostatními prvky se dusík přímo slučuje až za podstatně vyšších teplot, s borem tvoří nitrid boritý BN při teplotě přes 900°C , s křemíkem se slučuje na nitrid křemičitý Si_3N_4 až při teplotě 1500°C .

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

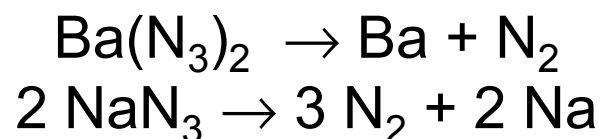
Příprava dusíku

většinou z tlakové láhve

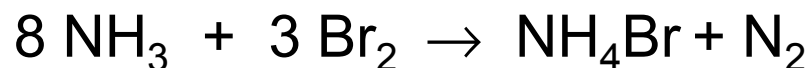
Zahřátím roztoku dusitanu amonného:



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).

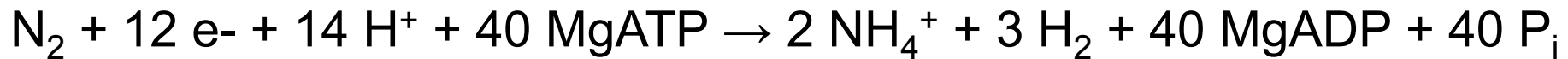
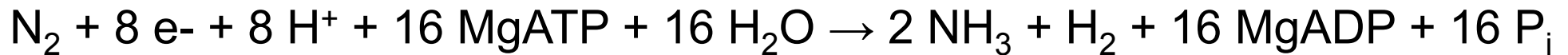
Díky této unikátní schopnosti bakterií, které umí fixovat dusík, s nimi mnoho jiných organismů vstoupilo do symbiotického svazku. Tyto symbiotické bakterie se často označují jako hlízkové bakterie, protože žijí v specializovaných orgánech, hlízkách. Mnoho dusík fixujících bakterií však nemá tendence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



Reakce se odehrává v několika krocích:

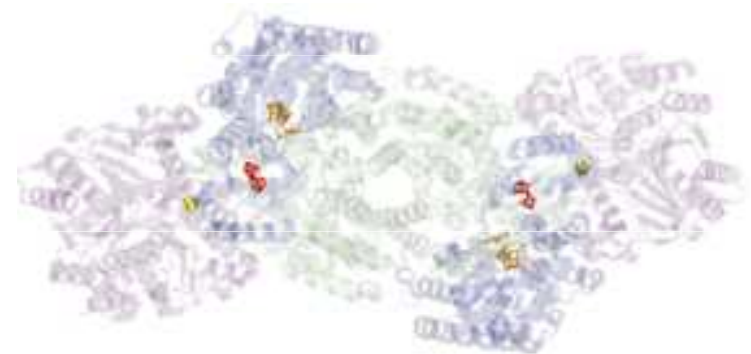


resp.

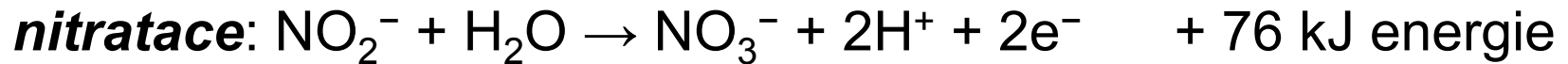
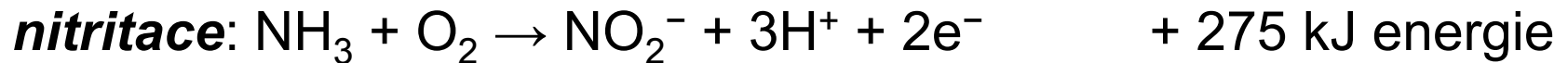


Amoniak je zabudováván do aminokyselin (např. glutaminu) a v této formě dále rozváděn po těle. Za pozornost stojí skutečně obrovské množství energie ve formě 16 molekul ATP, které je nutné k redukci jediné molekuly N_2 . Údajně až 20 % veškeré energie produkované při fotosyntéze v hostitelské rostlině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

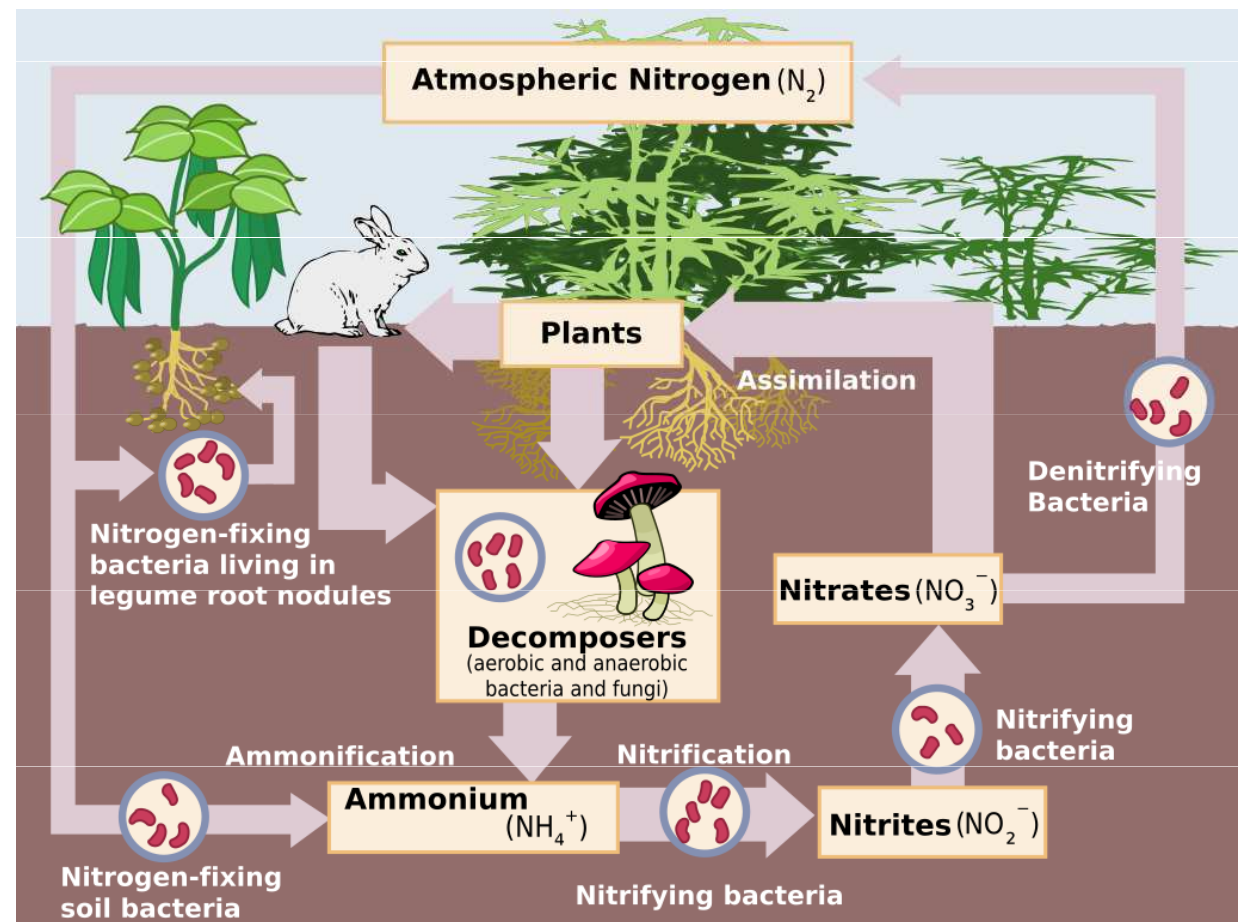
nitrogenáza



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:



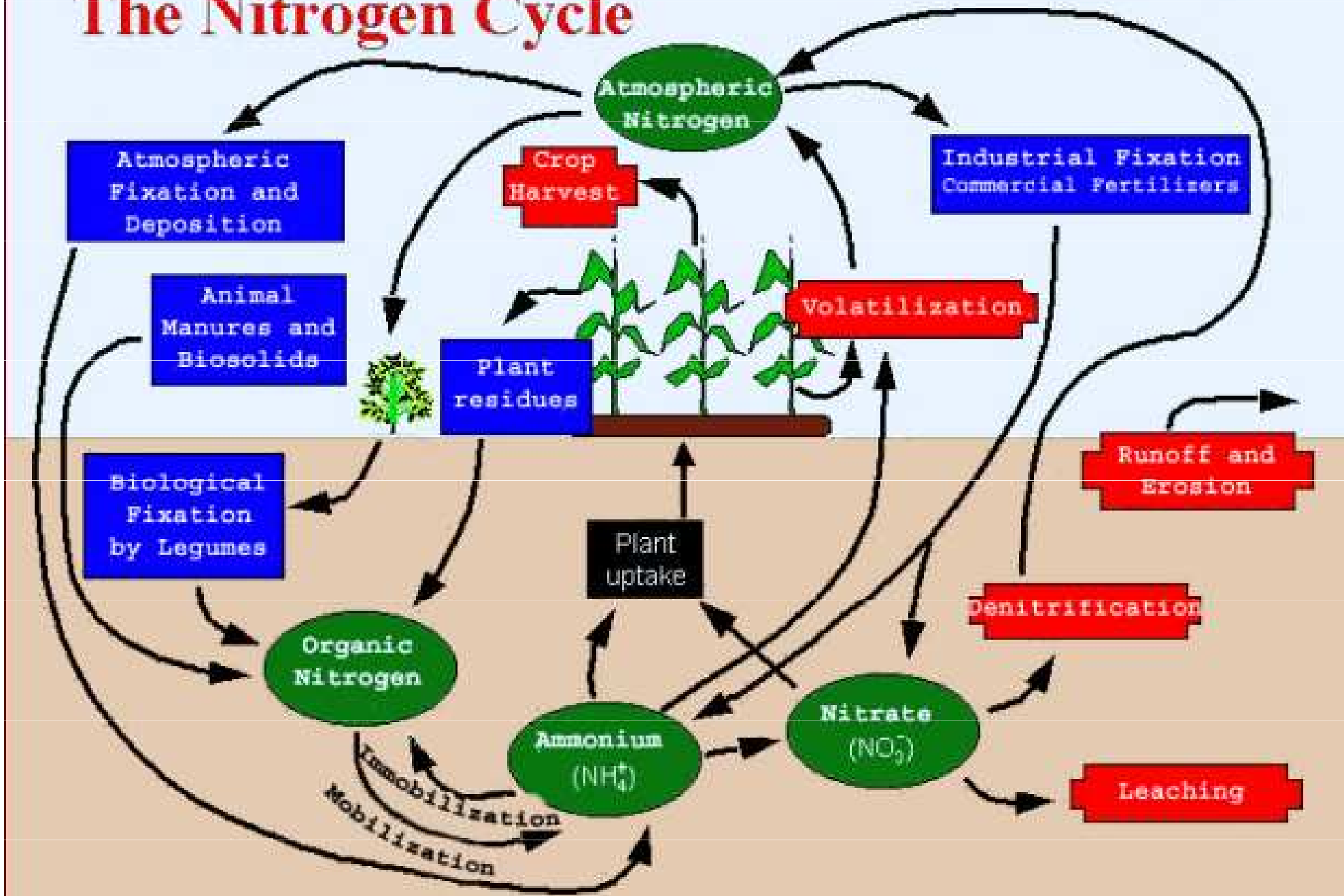
Nitrifikace je důležitým krokem koloběhu dusíku a jsou v něm zapojeny mnohé půdní bakterie



- 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

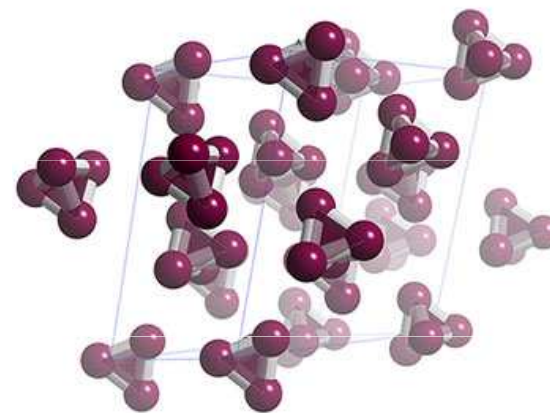
The Nitrogen Cycle

FORM INPUTS LOSSES



Fosfor

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



Bílý fosfor

- krystalizuje ve 2 modifikacích:

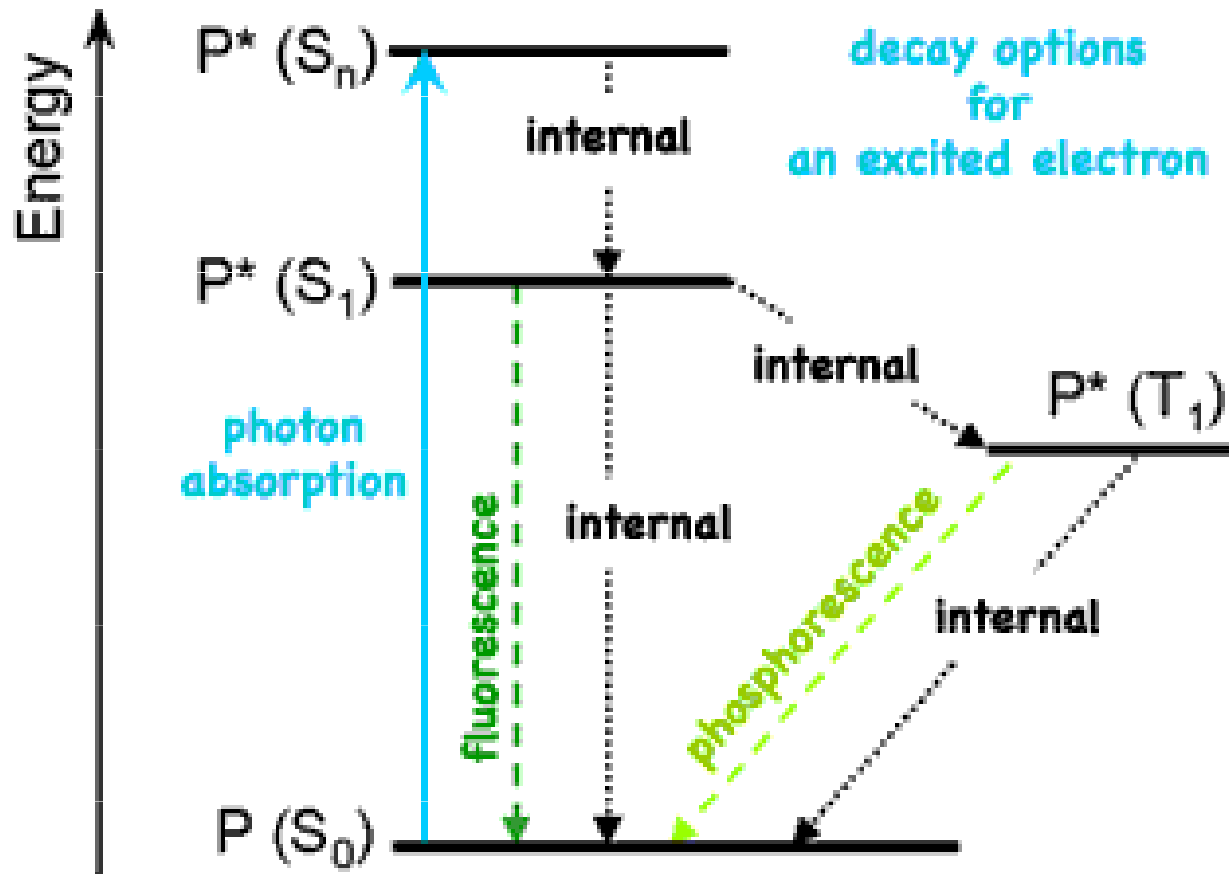
krychlové a (vzniká ochlazením par fosforu na lab. teplotu)

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

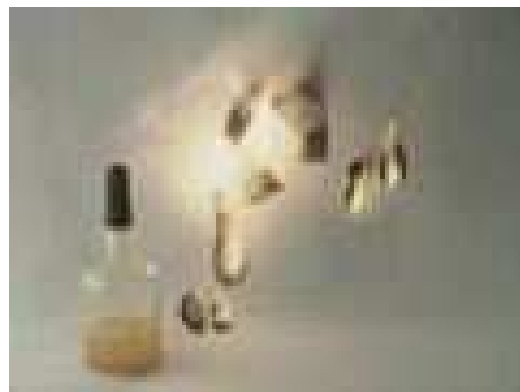
- tvořen molekulami P_4 (tetraedr), molekuly jsou v kryst. mřížce drženy slabými van der Waalsovými vazbami \Rightarrow velmi reaktivní, uchovává se pod vodou, nad $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzplane a shoří na P_2O_5 , jemně rozptýlen se vznítí i za lab. teploty; ve tmě světélkuje.
- nažloutlý, při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

Fosforescence fosforu

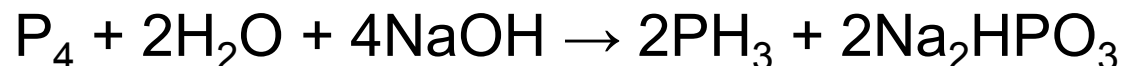
Alchymista **Henning Brandt** roku 1669 v Hamburku provedl izolaci fosforu destilací moči zahuštěné pískem, páry nechal kondenzovat pod vodní hladinou. Produktem byla nažloutlá voskovitá látka, která na vzduchu ve tmě světélkovala.



Hoření bílého fosforu

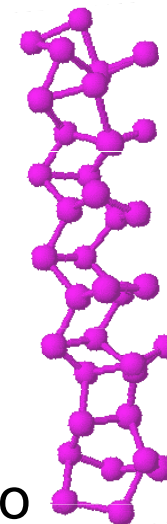


V alkalickém prostředí snadno podléhá hydrolýze za vzniku fosfanu PH_3 :



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 fosforitý 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°C na sulfidy P_4S_{10} , P_4S_9 a P_4S_7 .

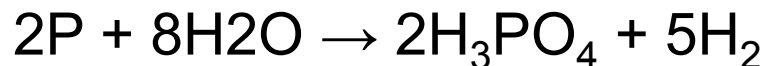
Ochotně se přímo slučuje s kadmíem za vzniku fosfidů Cd_3P_2 , CdP_2 a CdP_4 . Fosfidy ostatních kovů se obvykle získávají nepřímo reakcí jejich halogenidů nebo sulfidů s fosfanem.

S borem tvoří fosfid boritý BP až při teplotě nad 1200°C .

S koncentrovanou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečné:

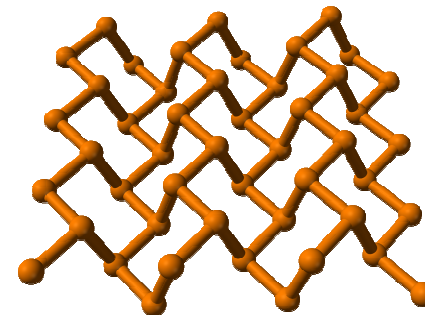


Při teplotách nad 700°C za katalytického účinku mědi, zirkonia nebo thallia reaguje s vodou za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečné a vývoje vodíku:



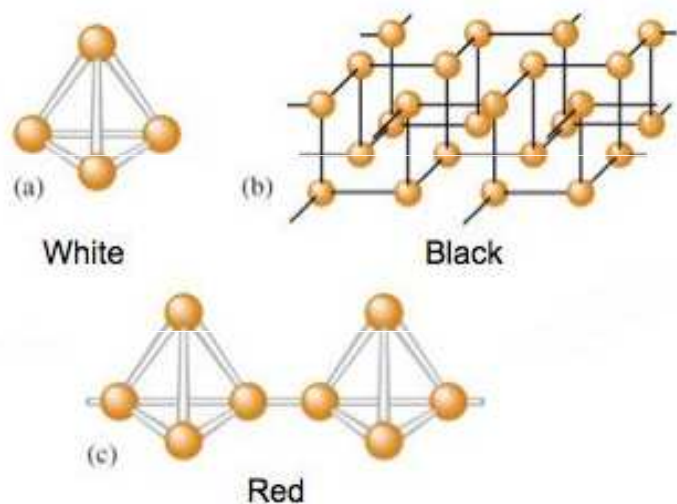
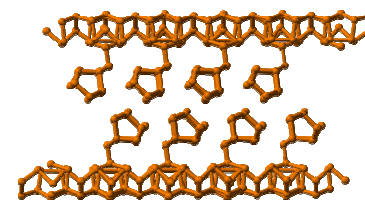
Černý fosfor

- zahříváním bílého fosforu za vysokých tlaků
- vrstevnatá struktura 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 vykristalizuje 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



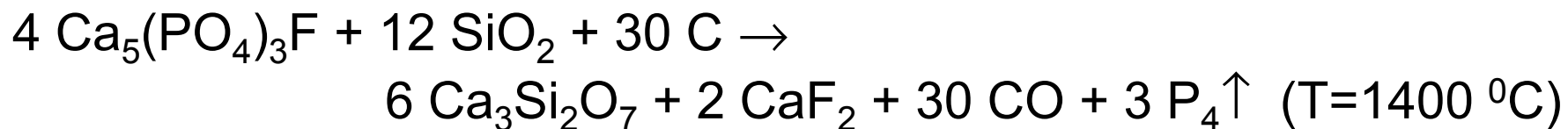
- fosfáty nezbytnou součástí výživy člověka
(spotřeba asi 1 g/den), obsaženy v sýrech, mléku, vejcích

Biologický význam:

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

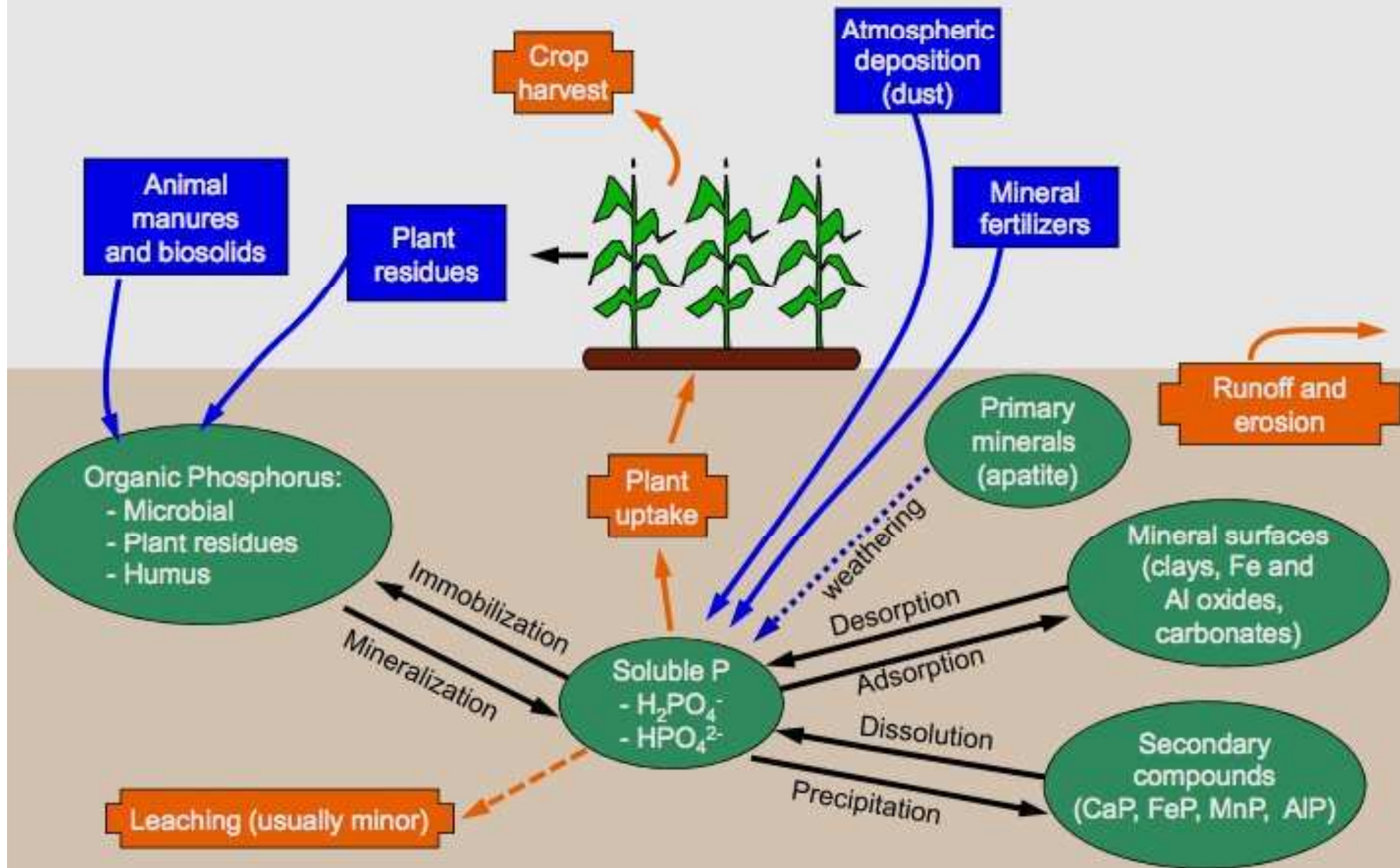
Výroba

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

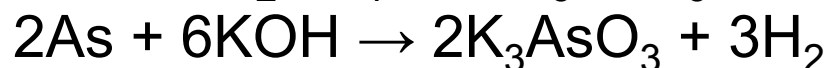
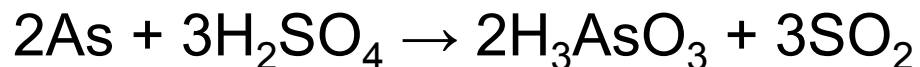
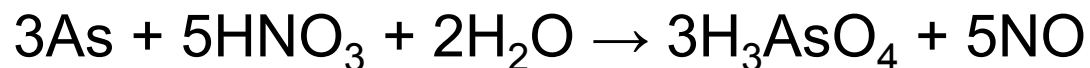
žlutý - molekuly As_4 (obdoba bílého fosforu P_4), nestálý, vznik rychlou kondenzací par, měkký, rozpustný v CS_2

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:



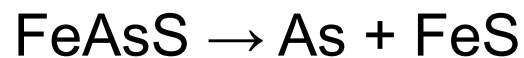
Reakce arsenu s kyselinou disírovou (*oleum*) probíhá za vzniku hydrogensíranu arsenitého:



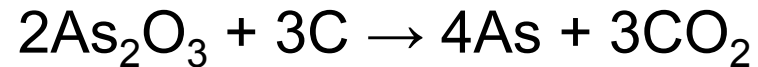
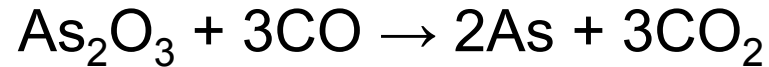
V přírodě nejčastěji ve formě sulfidů: As_4S_4 - realgar, As_2S_3 - auripigment, FeAsS – arsenopyrit

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**. 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.

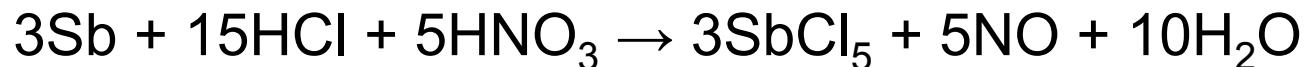
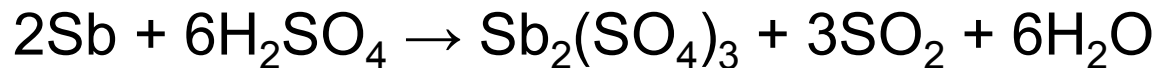
Ve slitinách se používá pouze okrajově, patrně nejvýznamnější je **slitina s olovem** s obsahem arsenu kolem 0,5 %, sloužící jako surovina pro výrobu broků a střeliva.

Antimon

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

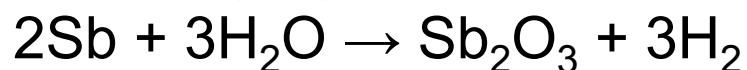
Antimon stojí v elektrochemické řadě napětí kovů až za vodíkem a proto se rozpouští pouze působením silných minerálních oxidačních kyselin, vůči kterým není antimon příliš odolný. Velmi rychle se také rozpouští v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel (HNO_3 , H_2O_2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

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

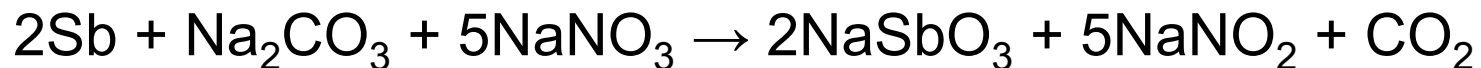
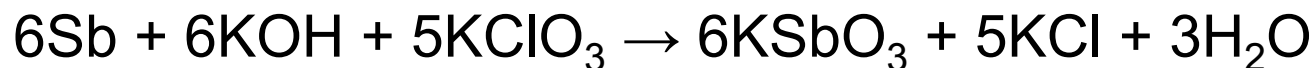


S kyselinou chlorovodíkovou a zředěnou kyselinou sírovou antimon nereaguje.

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 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ a odpovídá modifikacím žlutého arsenu a bílého fosforu. Nad

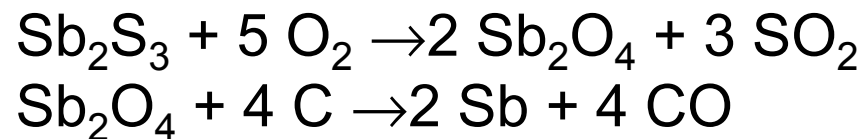
$-80\text{ }^\circ\text{C}$ černá a přechází na modifikaci **černého antimonu**.

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 obvyčejné teploty se vzduchem oxiduje a může dokonce vznítit. Pokud je zahříván za nepřístupu vzduchu, přechází na kovovou modifikaci.

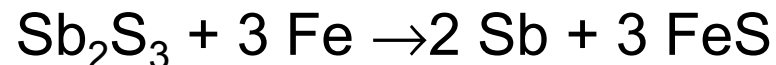
Hlavní rudou antimonu je **antimonit**, sulfid antimonitý Sb_2S_3 .

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**.

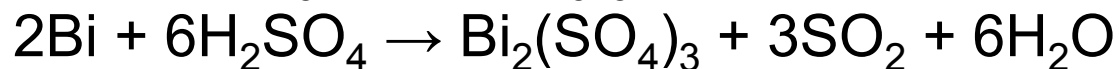
Optické disky (CD, DVD, Blu-ray) s možností vícenásobného zápisu používají pro záznam dat vrstvy nejčastěji na bázi slitin germanium-antimon-tellur nebo stříbro-indium-antimon-tellur. Záznam spočívá ve změně struktury materiálu z krystalické do amorfni formy, přičemž obě formy mají významně odlišné optické 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 amorfniho (tedy neuspořádaného) stavu.

Bismut

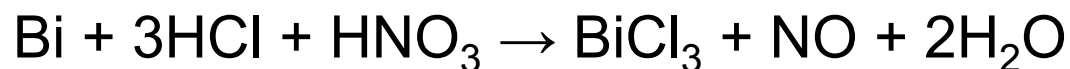
bílý kov s růžovým nádechem, lesklý a křehký, hůře vede el. proud a teplo. Na rozdíl od většiny ostatních těžkých kovů nejsou jeho sloučeniny toxické, vyskytuje se v nich v mocenství Bi^{3+} a méně často jako Bi^{5+} .

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:



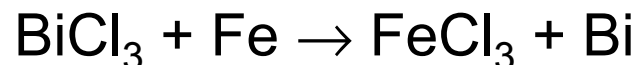
Za normální teploty je bismut stálý, za vyšších teplot ochotně reaguje s chlorem, bromem, jodem, sírou, selenem a tellurem. S fluorem se přímo slučuje na fluorid bismutičný BiF_5 až při teplotě nad 600°C . Již při teplotě 70°C reaguje s oxidem dusičitým za vzniku dusičnanu bismutitého.

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

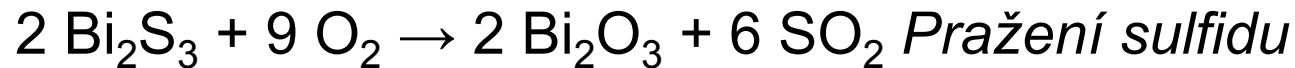
Výroba

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

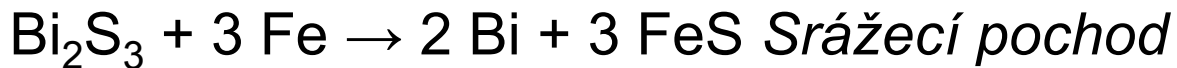


V červeném žáru shoří namodralým plamenem na oxid bismutitý Bi_2O_3 , za žáru se bismut slučuje s většinou prvků. Bismut tvoří s většinou kovů slitiny, které mají nízké teploty tání.

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.

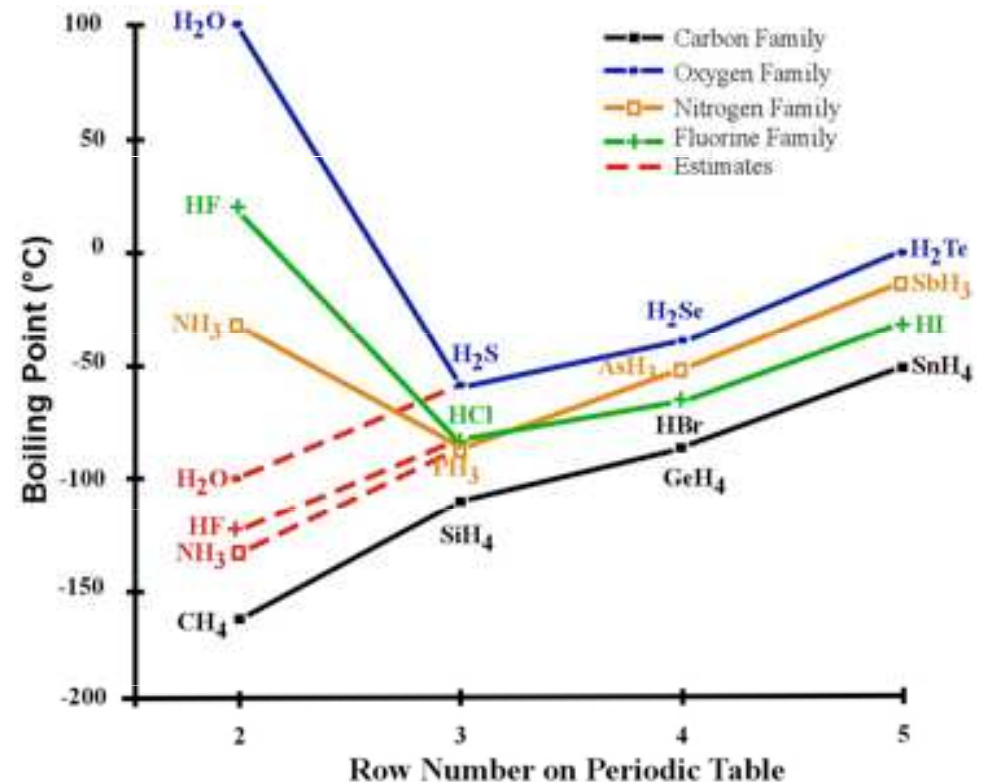
Hydridy

- 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

Increasing acid strength



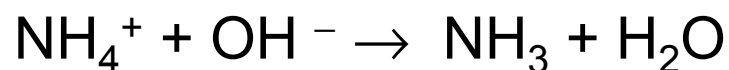
Hydridy dusíku

Amoniak (čpavek) NH_3 :

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

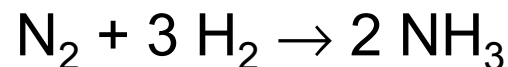
Příprava:

- působením hydroxidů alk. kovů na soli amonné:



Výroba:

- Haberův proces - syntéza z prvků:



$T = 400 - 500^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ MPa} - 100 \text{ MPa}$, katal: α -železo + oxidy: Fe_3O_4 , Al_2O_3

$\Delta H_{298}^0 = -46,2 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ rovnováha nejpriznivější za nízkých teplot,

avšak i s katalyzátorem za lab. teploty probíhá reakce pomalu \Rightarrow

používaná teplota $400 - 500^\circ\text{C}$ 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:

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

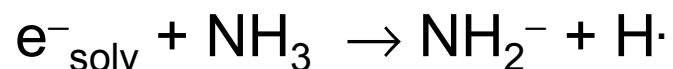
V amoniaku působí soli amonné (např. NH_4Cl) jako **kyseliny**;

x

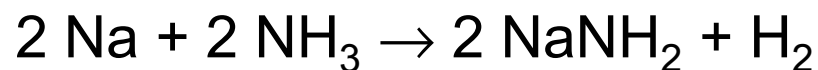
amidy (např. NaNH_2), imidy (např. Li_2NH) a iontové nitridy (např. Mg_3N_2)
vykazují vlastnosti **zásad**.

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

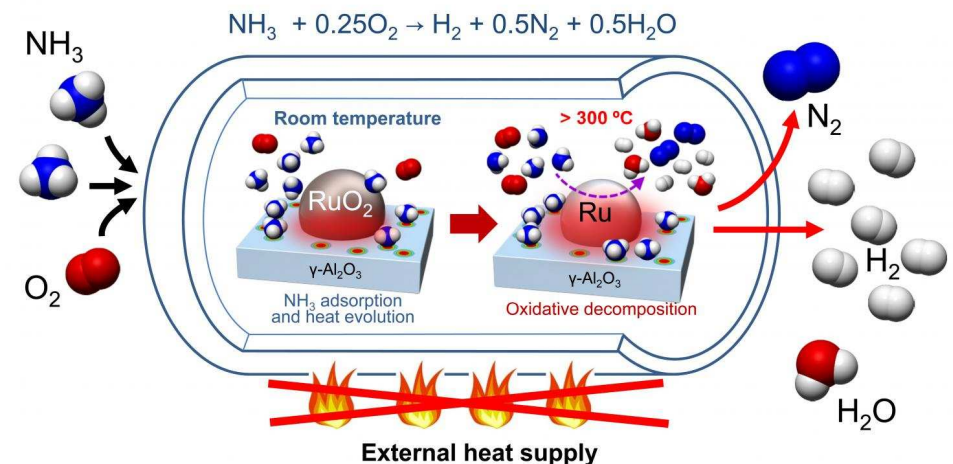
Komerčně dostupný amoniak:

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

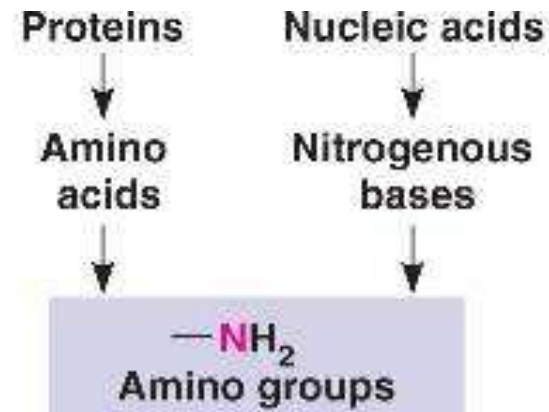
Amoniak je důležitá surovina chemického průmyslu, slouží jako

- 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



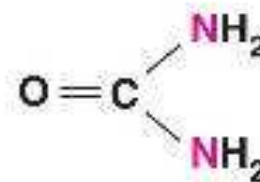
a. Most aquatic animals, including most bony fishes

b. Mammals, most amphibians, sharks, some bony fishes

c. Many reptiles (including birds), insects, land snails



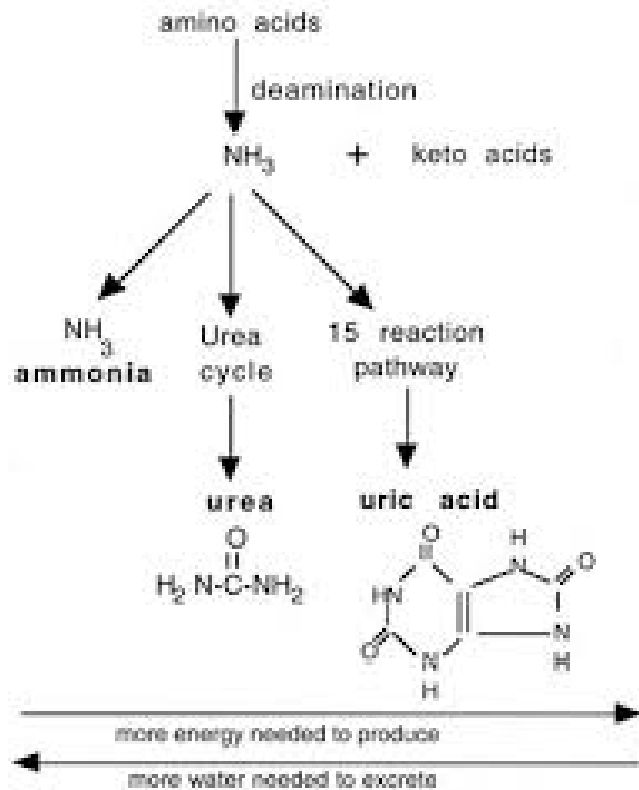
Ammonia



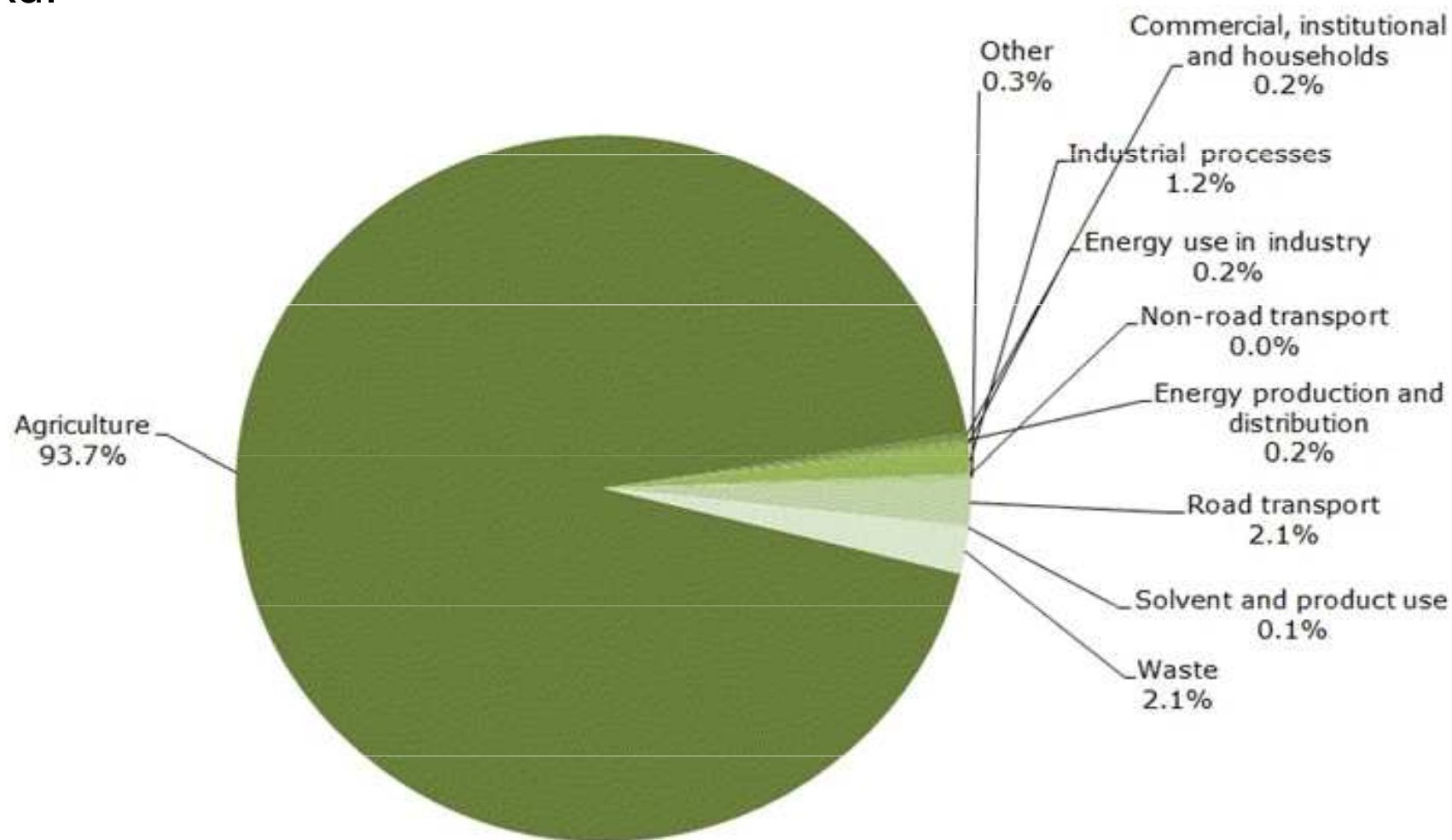
Urea



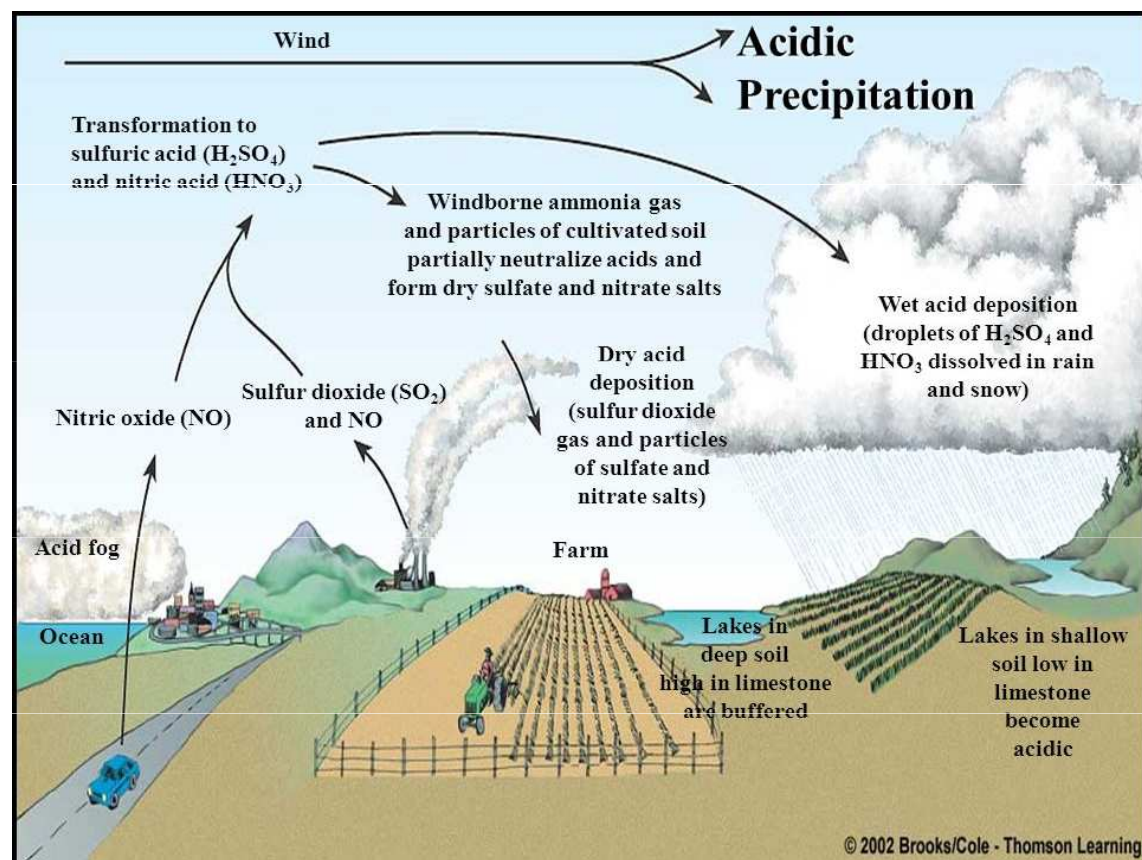
Uric acid



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.



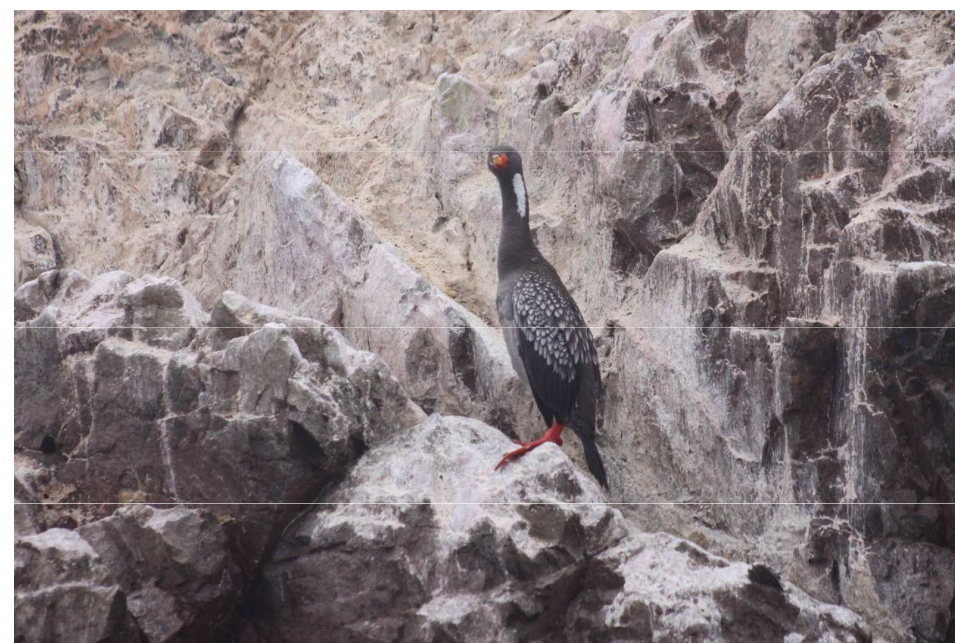
Guano

= 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 %).



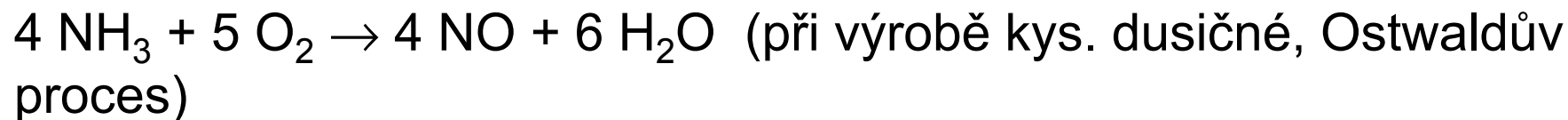
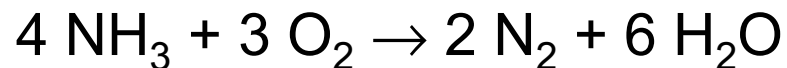
Ostrov Chincha u pobřeží Peru



Reakce amoniaku s dikyslíkem:

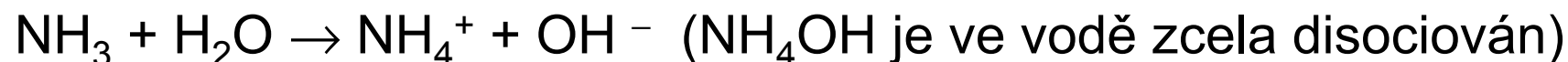
- na vzduchu nehořlavý, v čistém kyslíku hoří žlutým plamenem, za vyšších tlaků probíhá reakce amoniaku s dikyslíkem explozivně

- podle reakčních podmínek oxidace vzniká N_2 nebo NO :

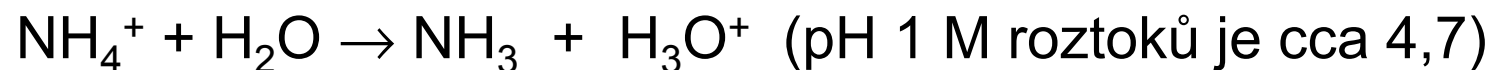


Roztok amoniaku ve vodě:

- kromě solv. molekul NH_3 též :



Soli amonné - NH_4^+ obdoba solí alk. kovů, většinou dobře rozpusté ve vodě, vod. roztoky amonných solí se silnými kyselinami jsou slabě kyselé v důsledku hydrolýzy:



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

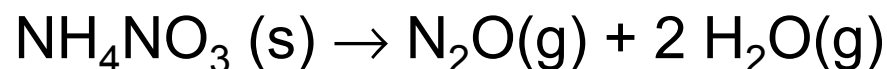


Dusičnan amonný

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



- za vyšších teplot nastává ireversibilní rozklad:



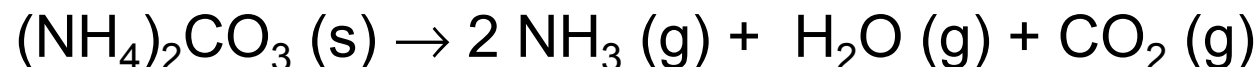
BASF, Oppau, 1927

výbuch dusičnanu amonného



Uhličitan amonný

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



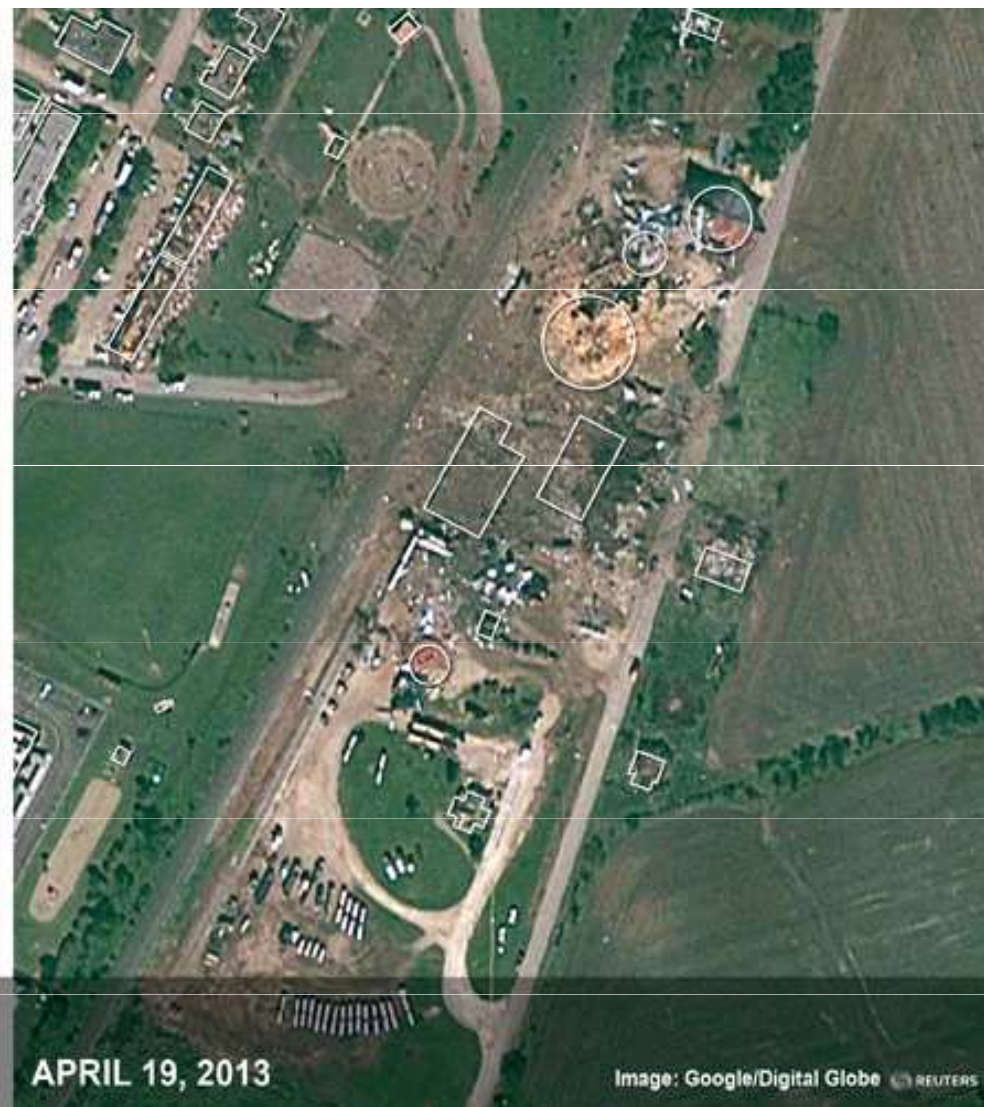
Síran amonný

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

Dusičnan amonný

Před explozí

Po explozi



Deriváty amoniaku

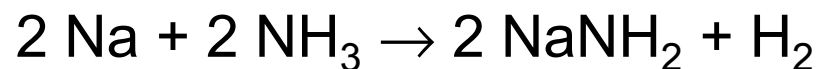
Postupnou náhradou atomů vodíku v molekule amoniaku atomem kovu (nebo at. skupinou vzniklou z oxokyseliny odtržením -OH skupiny) se odvozují

amidy (-NH₂),

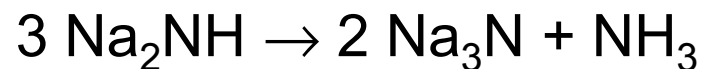
imidy (=NH) a

nitridy (≡N).

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

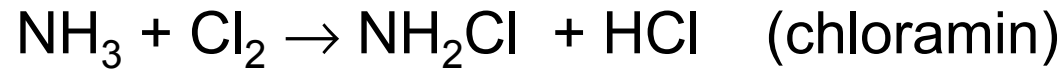


zahřátím se amidy rozkládají na amoniak a imidy, imidy se dále rozkládají na amoniak a nitridy:



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

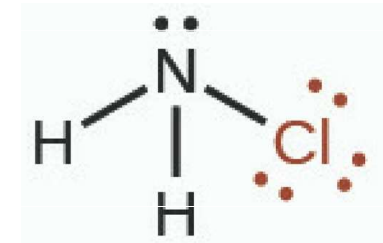
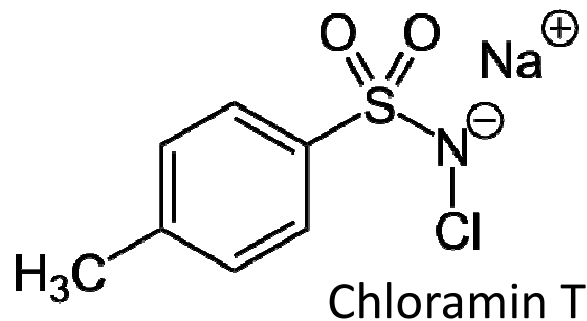
Náhradou vodíku v amoniaku atomem elektronegativnějšího prvku se odvozují **aminy**, např.:



Chloramin NH_2Cl

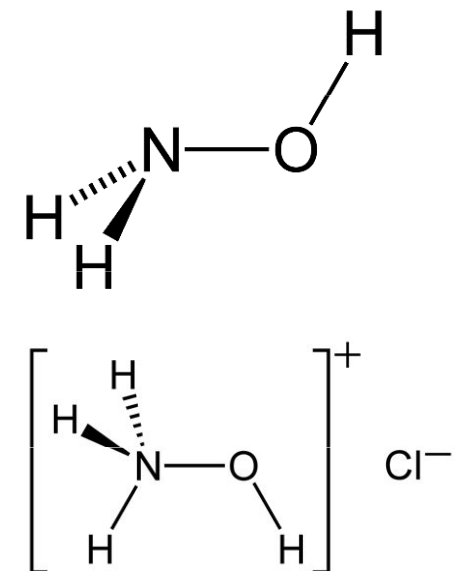
se v nízké koncentraci běžně používá pro dezinfekci vody ve veřejných vodovodních sítích jako alternativa chlorování. NH_2Cl má menší tendenci reagovat s organickými materiály, voda upravená chloraminem postrádá zápach chloru typický pro chlorovanou vodu a má lepší chuť.

Nezaměňovat s desinfekčním činidlem Chloraminem T !!!!



Hydroxylamin NH_2OH

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



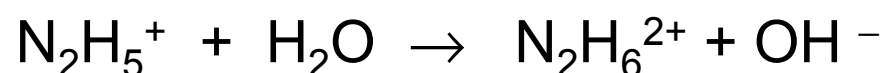
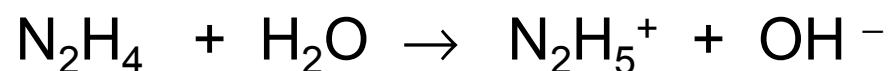
Hydrazin N₂H₄

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:



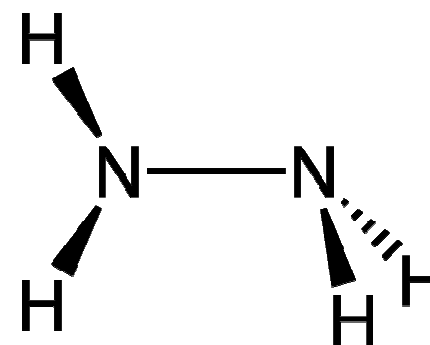
- bezvodý hydrazin je bezbarvá kapalina

- 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)

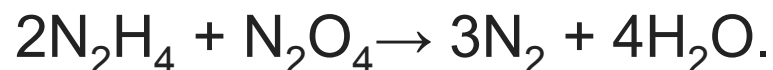
- v zásaditých roztocích je hydrazin silné redukční činidlo



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

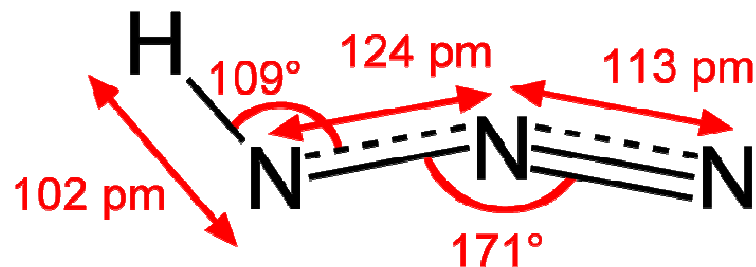
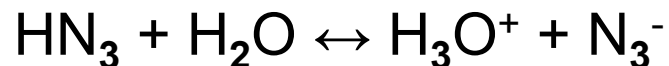


Směs hydrazinu s oxidem dusičitým je hypergolická, tj. uvedená reakce započne automaticky po smíchání obou složek pohonné látky. Proto při použití této směsi jsou raketové motory jednodušší, neboť nepotřebují zážehový systém. Méně často se jako okysličovadlo používá dýmavá kyselina dusičná (směs zvaná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

Azidovodík HN_3

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



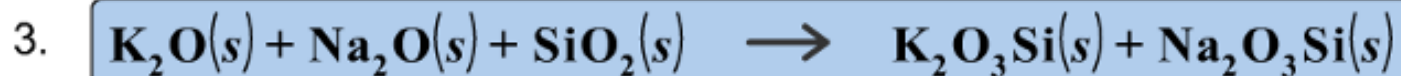
Azidy N_3^-

- azidy alkalických kovů jsou stálé, rozkládají se na prvky až po zahřátí, azidy těžkých kovů vybuchují při nárazu (např. $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ se používá do rozbušek)

Azid sodný je poměrně stálý, dá se bez rozkladu tavit. Pokud se NaN_3 dostane do styku s mědí nebo olovem, může vést k tvorbě explozivních nebo toxických sloučenin. Při styku se silnými kyselinami se uvolňuje kyselina azidovodíková

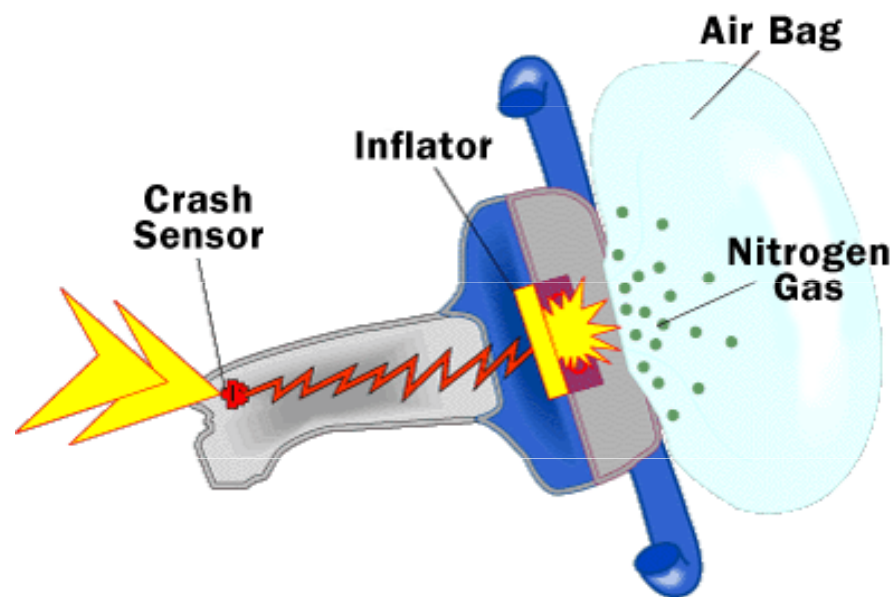
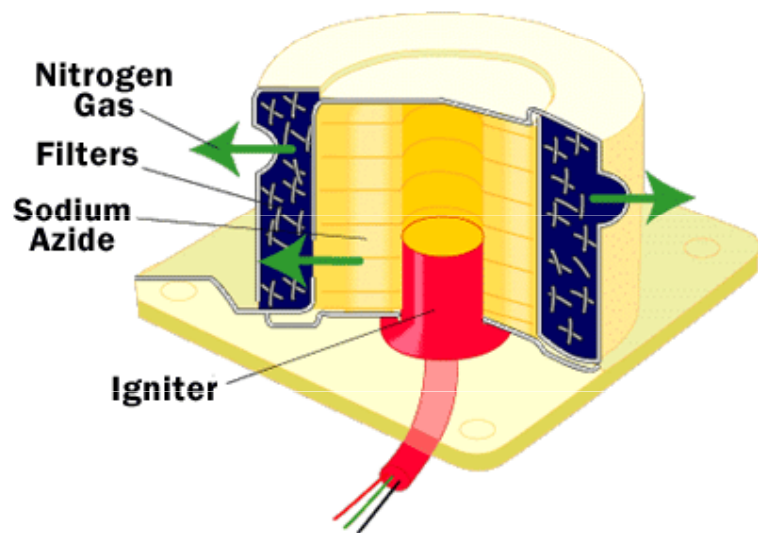


Snadného rozkladu azidu sodného se využívá při konstrukci automobilových airbagů.



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“.

Air Bag Inflation Device



Nitridy:

binární sloučeniny dusíku především s kovy (t.j. méně elektronegativními prvky) lze 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



intersticiární:

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

IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		
Ti*	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

 MC/MN	 M_3C_2/M_3N_2	 M_3C/M_3N
 MC_{1-x}/MN_{1-x}	 M_2C/M_2N	 M_3N
 No stable carbide/nitride		

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.



Fosfan (fosfin) PH₃

- 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:



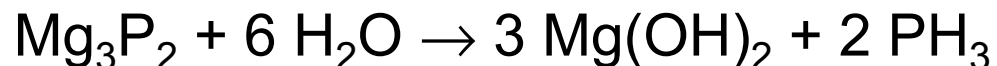
Fosfoniové sloučeniny

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



Fosfidy

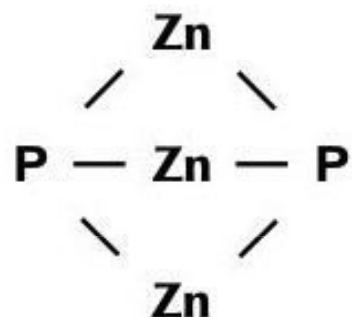
- analogie k nitridům
- fosfidy silně elektropozitivních kovů jsou odvozeny od fosfanu
- při reakci s vodou uvolňují fosfan:



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



Rodenticidní fosfid zinečnatý mívá podobu černého prášku obsahující 75 % fosfidu a 25 % vlnanu 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.

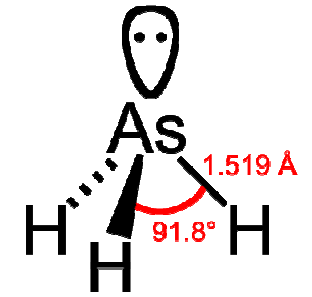


Zn₃P₂ je také polovodič, má použití ve fotovoltaických člancích.

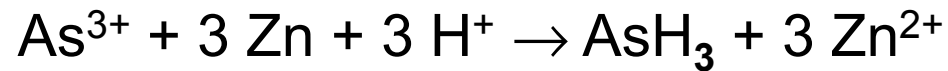
Fosfid vápenatý Ca₃P₂ po styku s vodou uvolňuje samozápalný **difosfan** P₂H₄ a používá se jako náplň signalizačních prostředků pro námořnictvo.

Arsan (arsin, arsenovodík) AsH_3

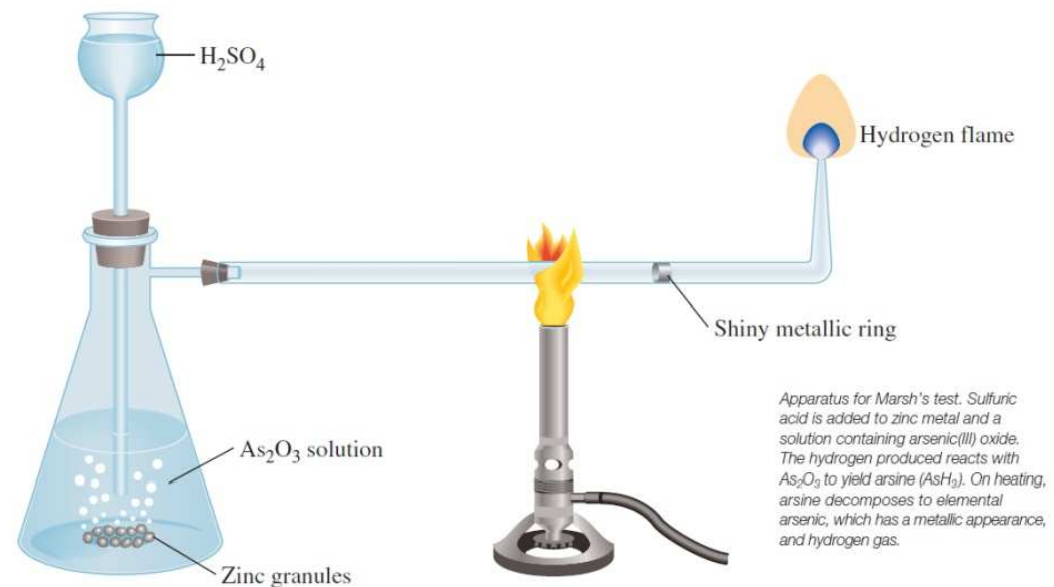
- bezbarvý plyn, páchnoucí, silně jedovatý
- silné redukč. činidlo, nemá zásaditý charakter (netvoří AsH_4^+)



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.

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.

SbH_3 (stiban, antimonovodík)

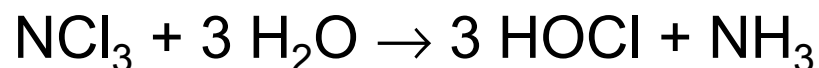
BiH_3 (bismutan, bismutovodík)

se chovají jako AsH_3 , ale jsou velmi nestálé.

Halogenidy dusíku:

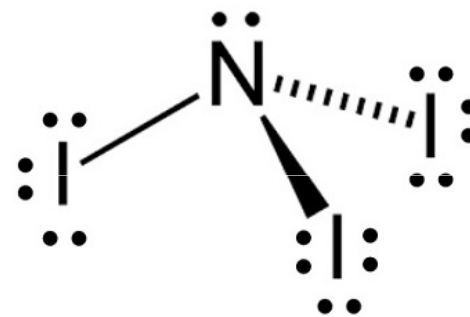
- existují trihalogenaminy (NX_3 , odvozené od amoniaku) a halogenazidy (XN_3 , odvozené od azidovodíku)
- s výjimkou NF_3 jde o velice reaktivní, nestálé až explozivní látky

NCl_3 , NBr_3 a NI_3 jsou explozivní látky, vznikají halogenací kapalného NH_3 , hydrolyticky se rozkládají:



Fluorid dusitý NF_3 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) NI_3 je černo-zelená krystalická chemická sloučenina kovového lesku, řadí se mezi třaskaviny. Suchý je velice citlivý a exploduje i při velmi slabém mechanickém podnětu.

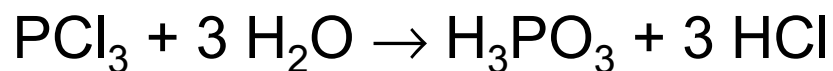


Halogenidy fosforu

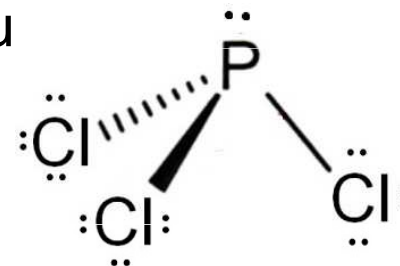
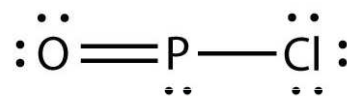
Halogenidy fosforité PX_3

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

PCl_3 - kapalina, prudce se hydrolyzující na kyselinu fosforitou



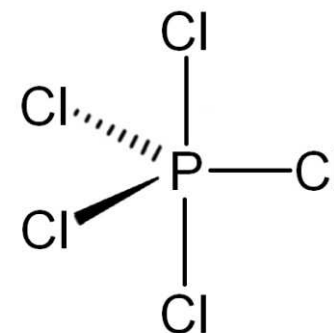
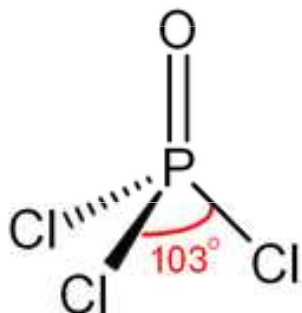
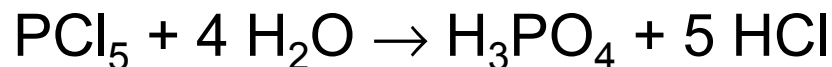
(meziproduktem je chlorid fosforylu $POCl$)



Halogenidy fosforečné PX_5

-vznikají přímým slučováním halogenidů fosforitých s odpovídajícími halogeny

-nejznámější je PCl_5 , bílá krystalická látka, vodou postupně hydrolyzuje přes trichlorid fosforylu $POCl_3$ až na kyselinu fosforečnou:



Halogenidy arsenu

- analogické chem. chování, stejně jako u ostatních prvků 5. podskupiny existují všechny trihalogenidy, z pentahalogenidů existuje pouze AsF_5

Halogenidy antimonu

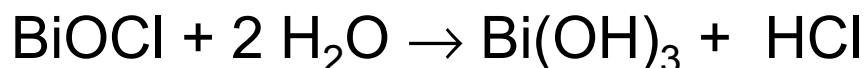
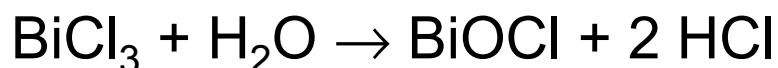
- analogické chem. chování
- z pentahalogenidů existuje jen SbF_5 a SbCl_5

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:



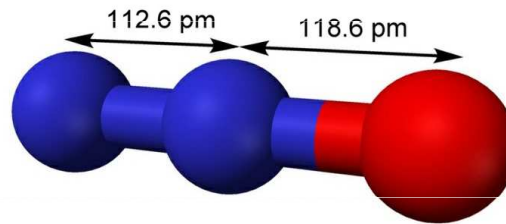
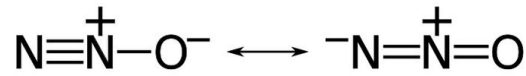
chlorid-oxid bismutitý je meziproduktem (intermediátem) hydrolýzy

Properties of halides

Property	Gradation	Reason
Stability of trihalides of nitrogen	$\text{NF}_3 > \text{NCl}_3 > \text{NBr}_3$	Large size difference between N and the halogens
Lewis base strength	$\text{NF}_3 < \text{NCl}_3 < \text{NBr}_3 < \text{NI}_3$	Decreasing electronegativity of halogens.
Bond angle among the halides of phosphorus	$\text{PF}_3 < \text{PCl}_3 < \text{PBr}_3 < \text{PI}_3$	Due to decreased bond pair-bond pair repulsion as these move away from P due to increased electronegativity of X (X = F, Cl, Br, I)

Oxosloučeniny

Oxidy dusíku

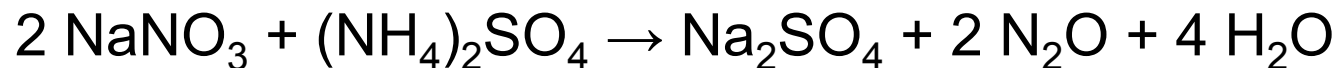


Oxid dusný N₂O

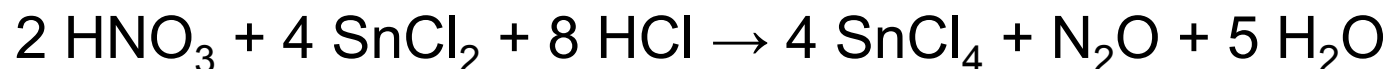
- bezbarvý plyn (v kap. a tuhé fázi modrý), málo reaktivní, anestetikum "rajský plyn", vzniká při rozkladu dusičnanu amonného za vyšší teploty:



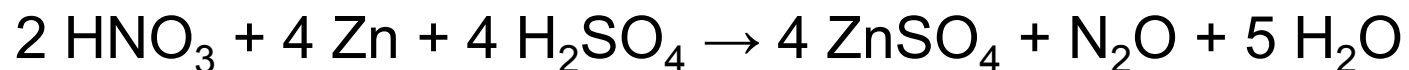
Mnohem bezpečnější je příprava zahříváním směsi alkalického dusičnanu (např. dusičnanu sodného) se síranem amonným



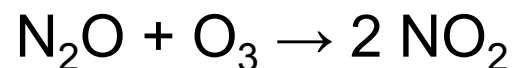
nebo redukcí kyseliny dusičné například chloridem cínatým za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové



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.

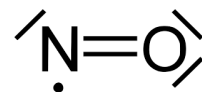
V medicíně se dříve používal ve směsi s kyslíkem (85 % N_2O + 15 % O_2) jako **anestetikum** ke krátkodobým narkózám (v porodnictví nebo ve stomatologii).

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

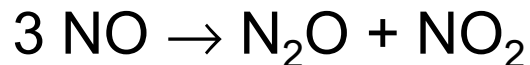
V raketových motorech, zejména hybridních, slouží jako **oxidační činidlo**. Někdy se vstříkuje do spalovacích motorů pro zvýšení výkonu, protože jeho rozkladem se získá více kyslíku než ze vzduchu.



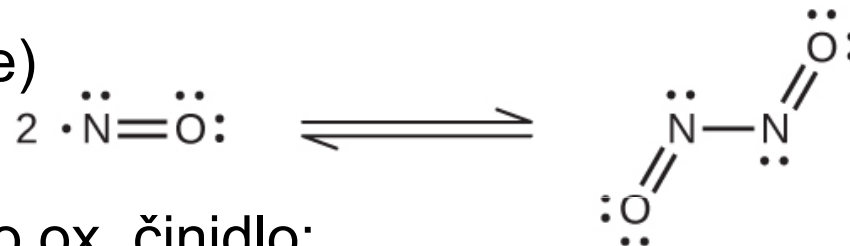
Oxid dusnatý NO



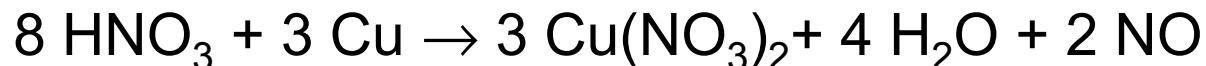
- bezbarvý plyn, středně reaktivní, nepárový elektron (radikál), pro radikál netypické chování: nemá tendenci dimerizovat; snadno se rozkládá:



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



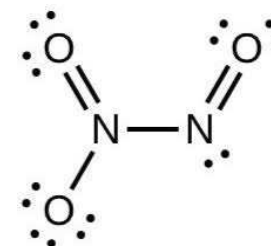
- vzniká při reakcích, kdy HNO₃ vystupuje jako ox. činidlo:



- 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.

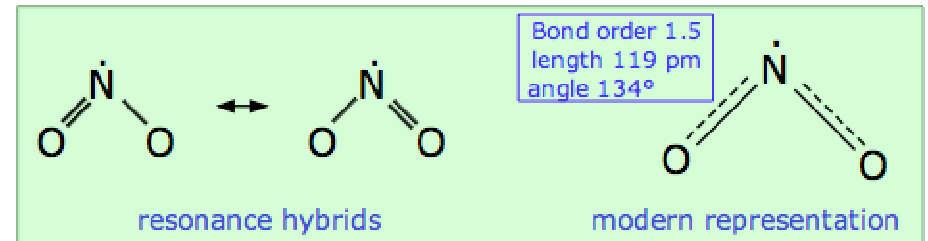
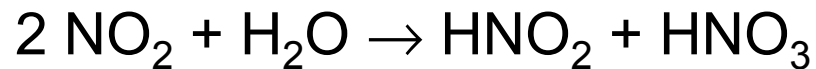
Oxid dusitý N₂O₃ existuje za nízké teploty (b.t. - 102 °C) v pevném stavu, světle modrý, při teplotách vyšších než - 100 °C se uplatňuje reversibilní rozklad:



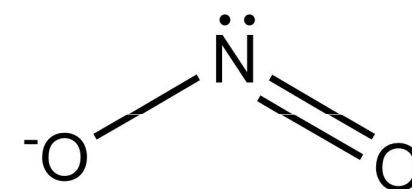
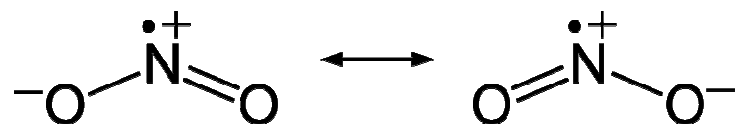
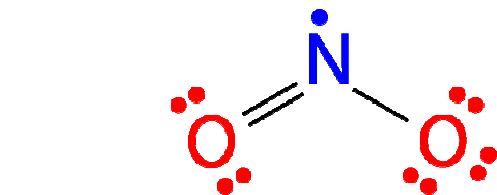
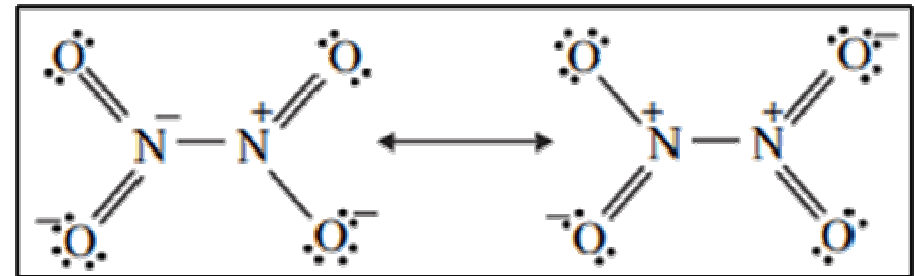
Oxid dusičitý NO₂ - existuje ve formě monomeru a dimeru v rovnováze,

která 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



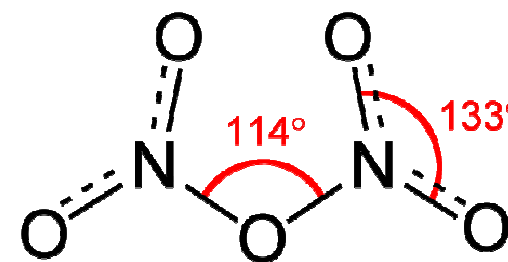
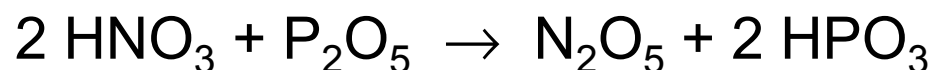
dusitan

Oxid dusičný N_2O_5

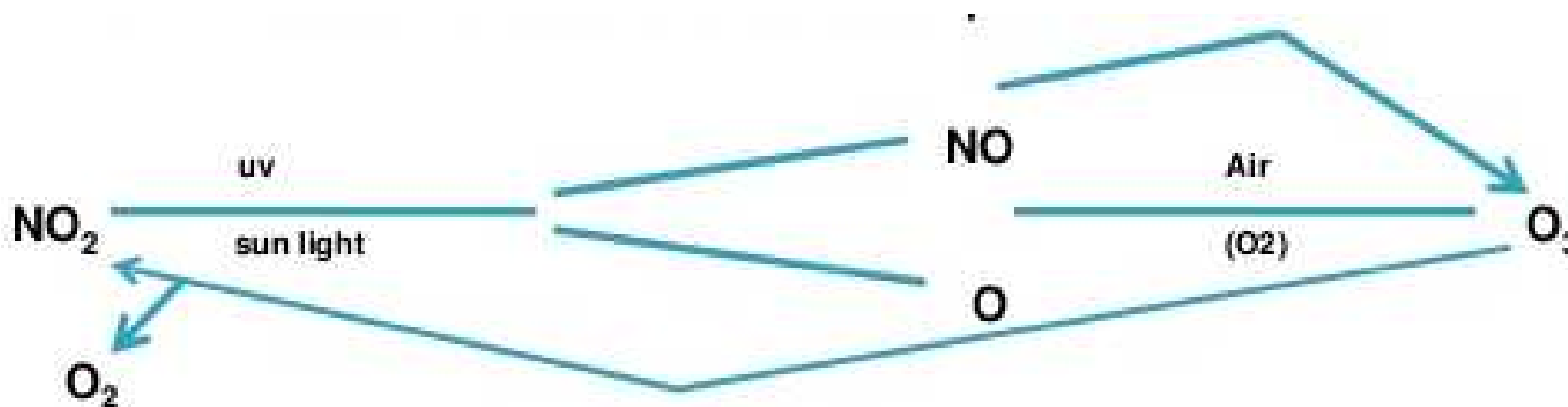
- bezbarvá krystalická látka (b.t. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$), nestálý, snadno se rozkládá na oxid dusičitý a kyslík, někdy i explosivně, je anhydridem kyseliny dusičné:

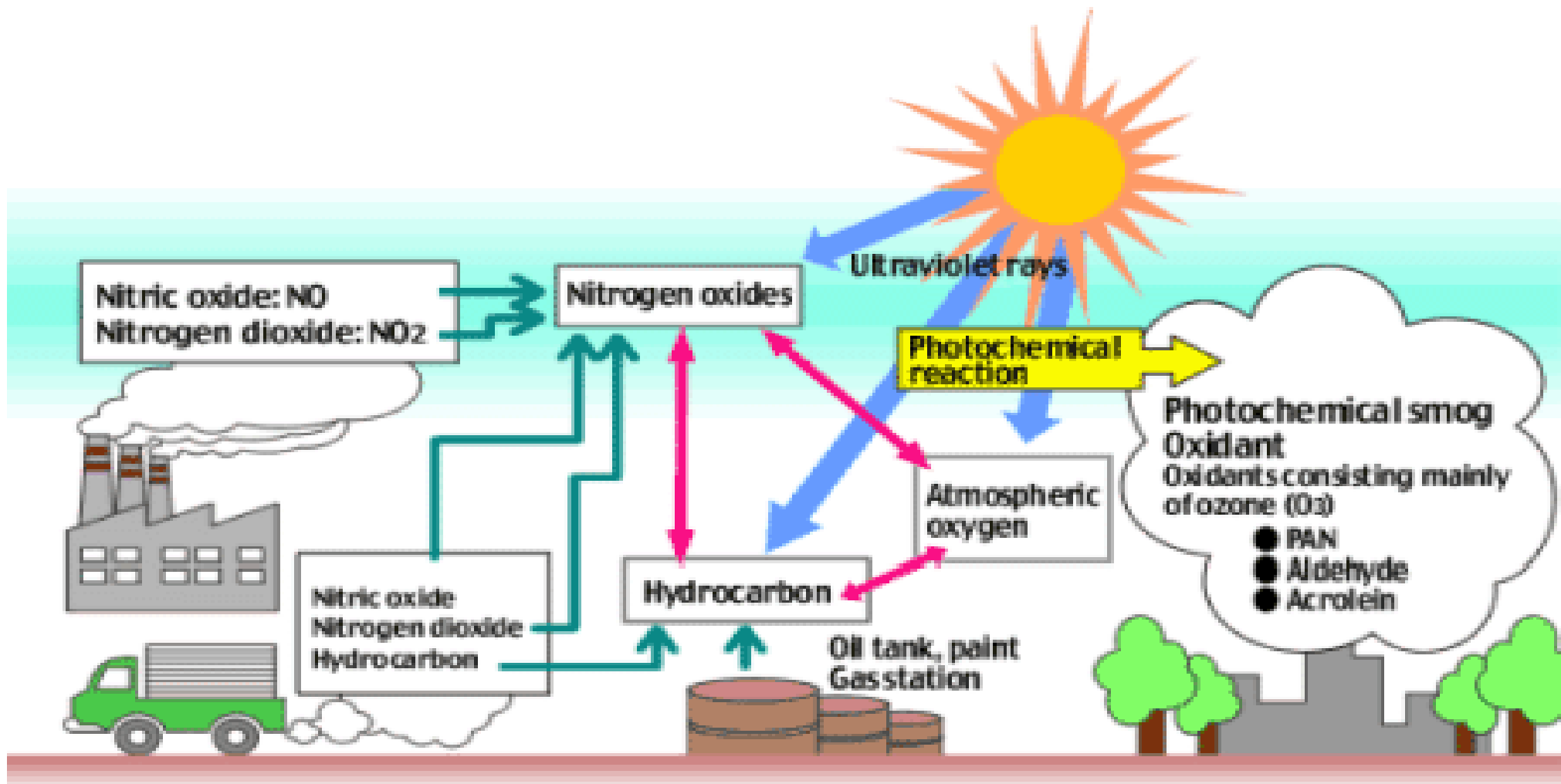


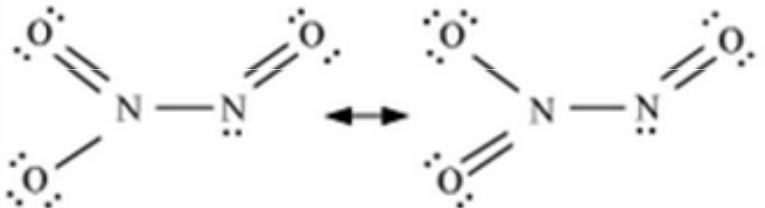
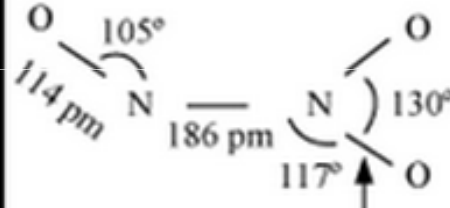

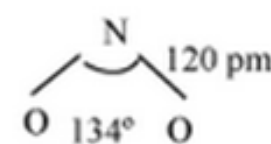
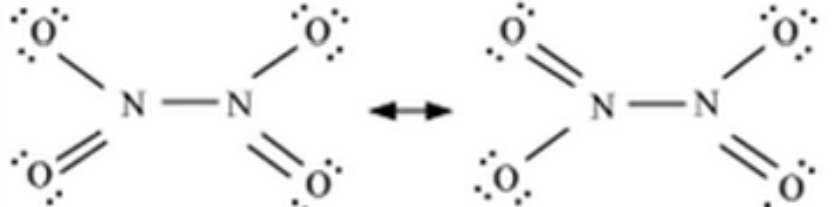
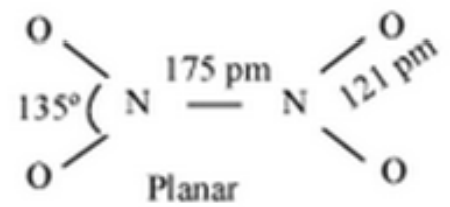
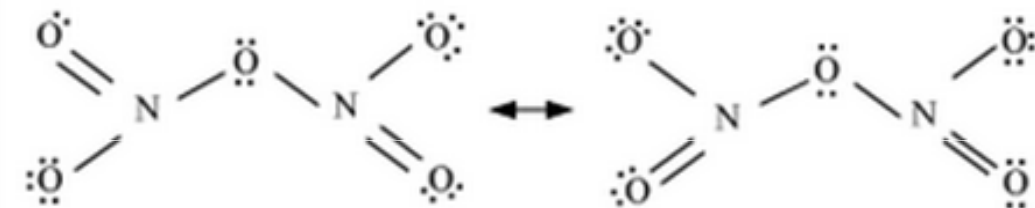
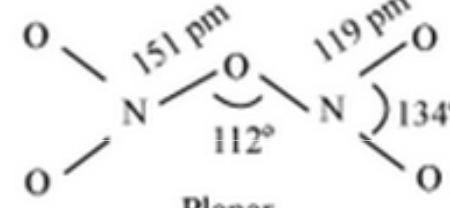
vzniká její dehydratací:



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

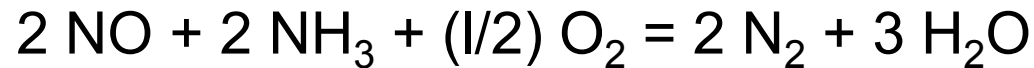
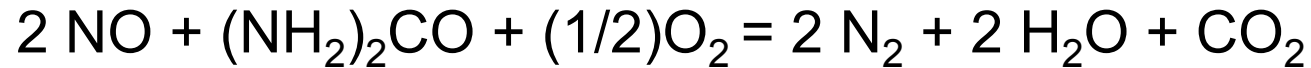




Formula	Resonance Structure	Bond Parameters
N_2O	$\ddot{N}=\ddot{N}=\ddot{O} \longleftrightarrow :N\equiv N-\ddot{O}:$	$N - N - O$ 113 pm 119 pm Linear
NO	$:\ddot{N}=\ddot{O}:\longleftrightarrow :\dot{N}=\ddot{O}:$	$N - O$ 115 pm
N_2O_3		 Planar
NO_2		 Angular
N_2O_4		 Planar
N_2O_5		 Planar

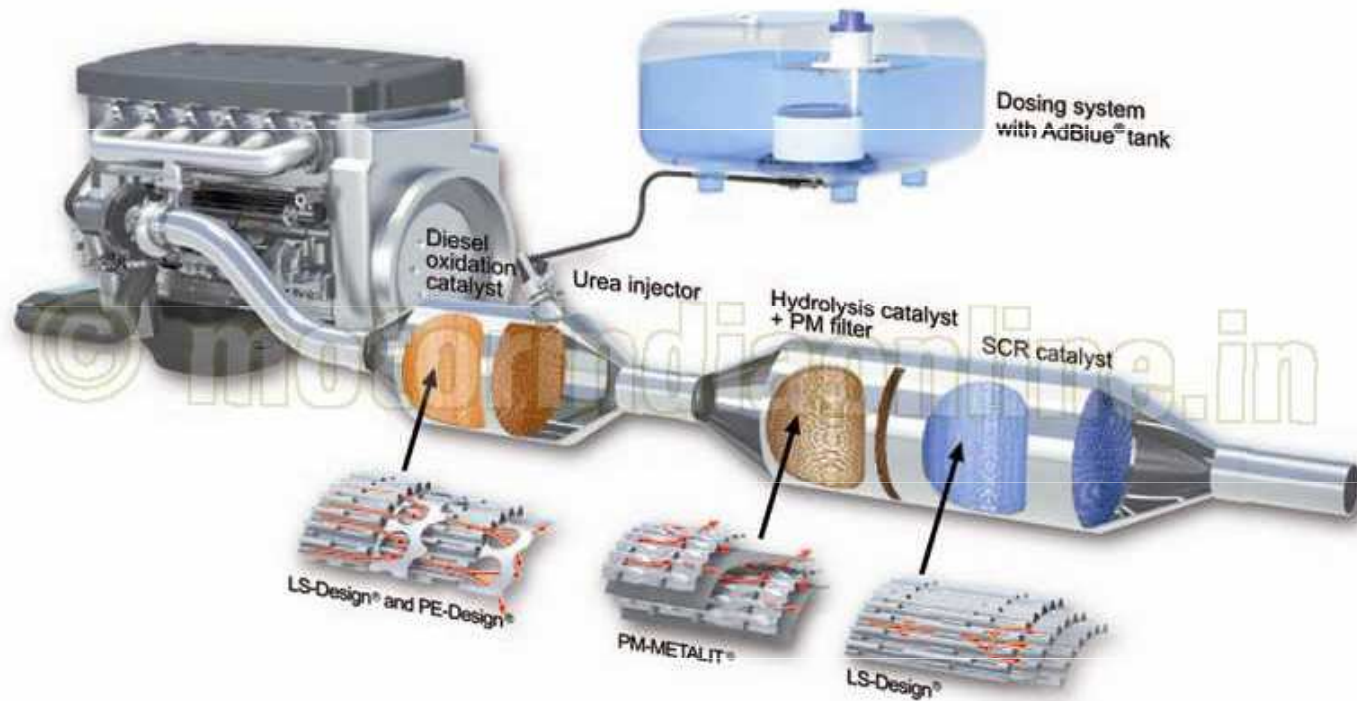
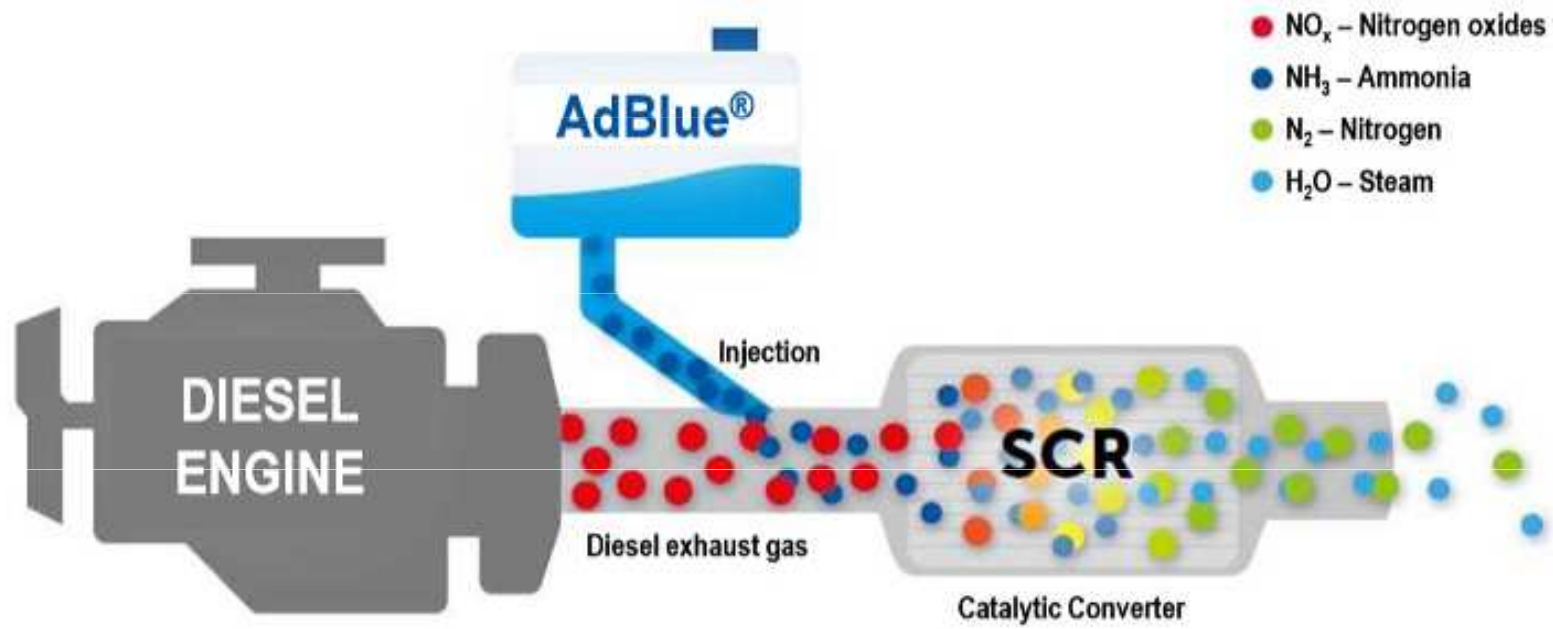
SCR technologie

Rredukcí 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***.

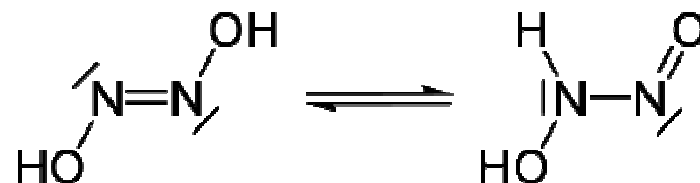
Vzniklý amoniak se adsorbuje na elektrárenský popílek a omezuje tak možnost jeho použití jako aditiva do stavebních hmot.



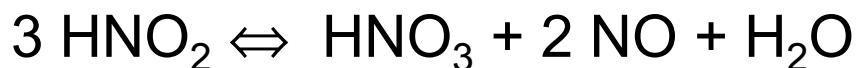
Oxokyseliny dusíku

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

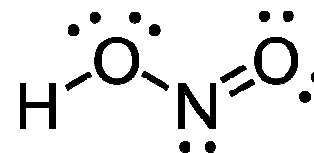
$\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$ (trans konfigurace)



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



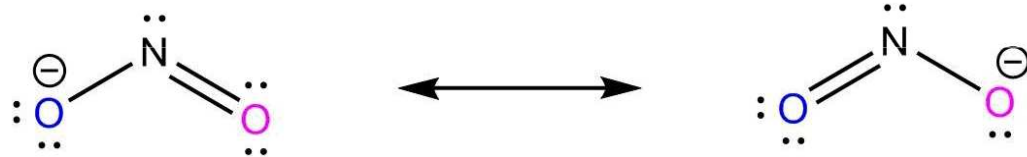
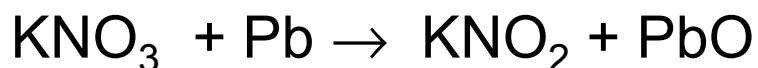
(disproporcionace $3 \text{N}^{\text{III}} \rightarrow \text{N}^{\text{V}} + 2 \text{N}^{\text{II}}$)



Dusitany - připravují se tepel. rozkladem dusičnanů alkalických kovů:



nebo jejich redukcí:

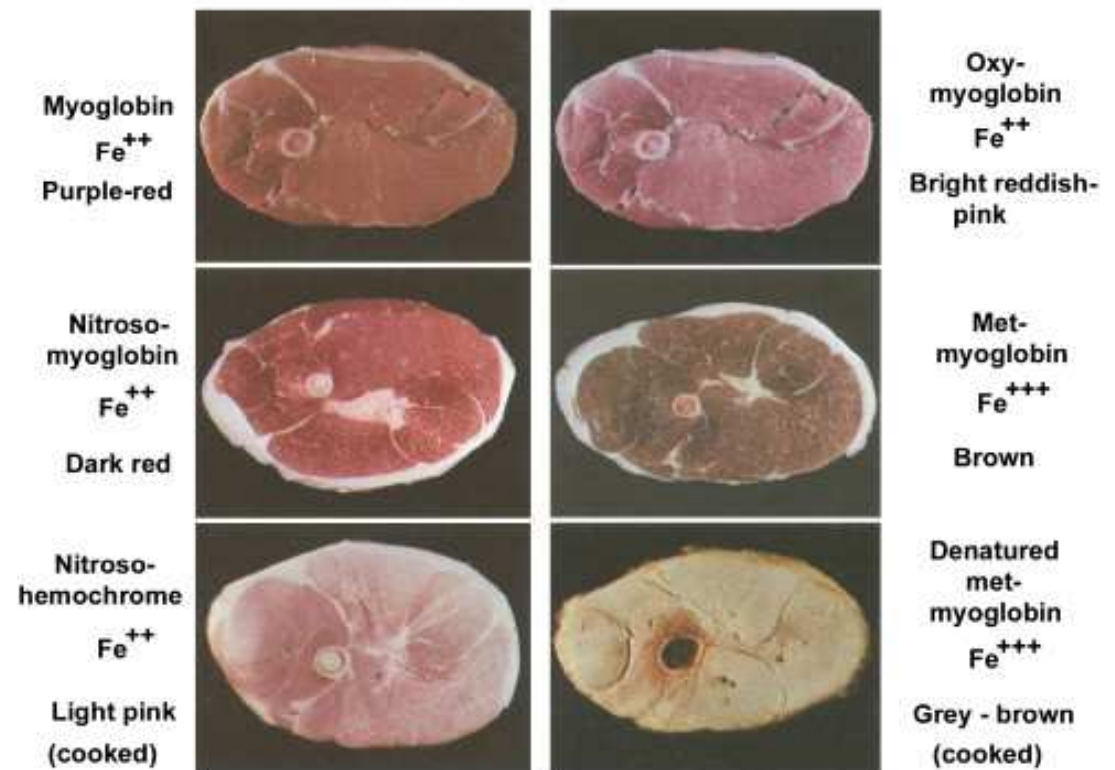
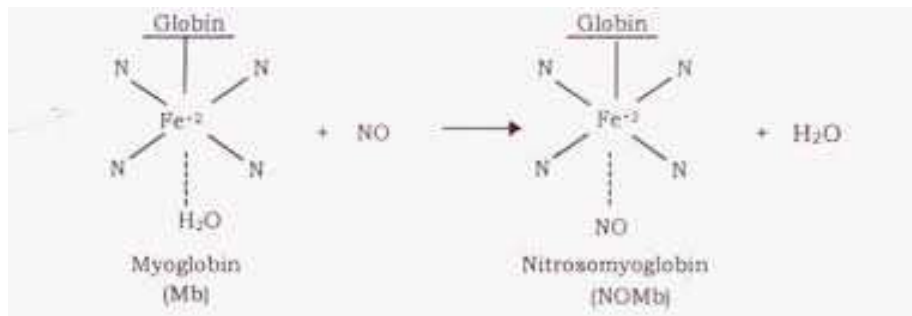
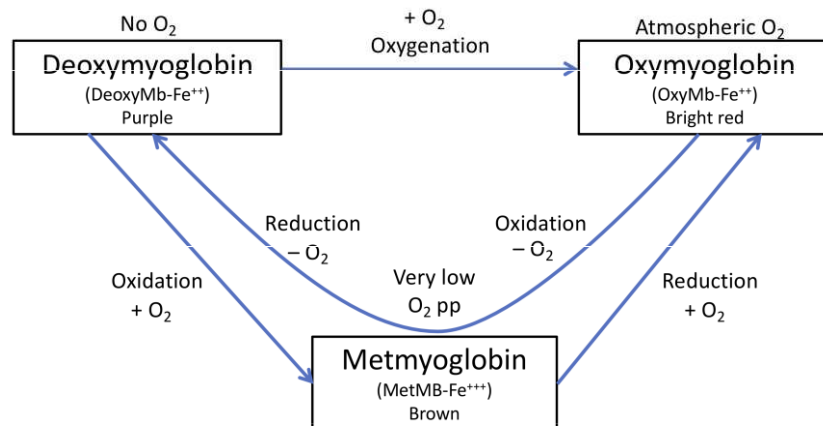


- dusitany většinou dobře rozpustné ve vodě a toxické!

Dusitan sodný (E250) se používá jako konzervant v masných výrobcích (především uzeninách, kde má zajistit delší trvanlivost a stálost barvy. K témuž účelu se používá také **dusitan draselný (E 249)** Dusičnany se během pochodů v těle na dusitany přeměňují. Tzv. *rychlosůl* obsahuje kromě NaCl i cca 6 % dusitanu sodného, případně též cca 4 % dusičnanu sodného.

Dusitany jsou podezřelé z karcinogenity.

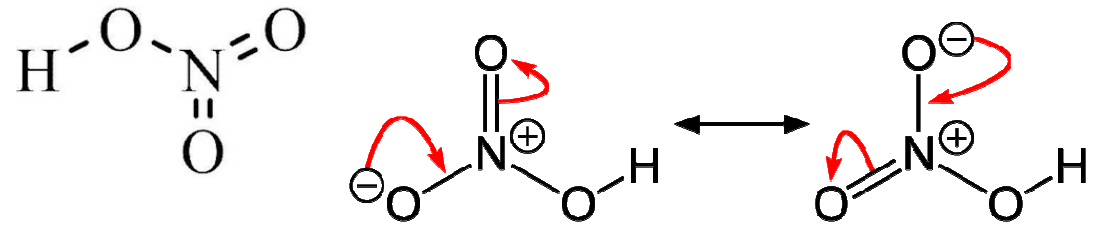
Different States of Myoglobin



(Modified from Koch Supplies, 1973)

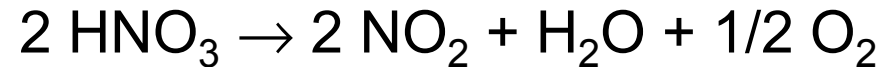
Kyselina dusičná - HNO₃

- bezbarvá kapalina, b.t. – 42 °C,
b.v. 84 °C, s vodou neomezeně



mísitelná, pro lab. použití se prodává obvykle 65 % vodný roztok (s vodou tvoří azeotrop při koncentraci cca 68 % HNO₃)

HNO₃ žloutne oxidem dusičitým, který vzniká fotorozkladem:



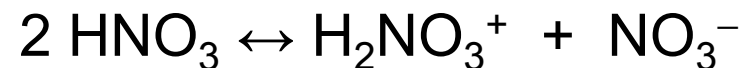
Koncentrovaná, tzv. dýmavá kyselina dusičná > 89 % je silné oxidační činidlo;

Au, Rh a Ir odolávají

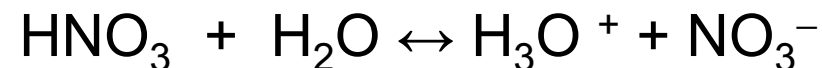
Al, Fe a Cr se pasivují (pokrývají se vrstvičkou resistantních oxidů)

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

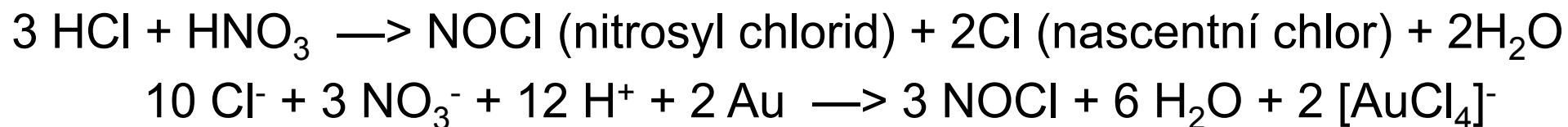
V čisté (neředěné) HNO₃ se ustavuje autoionizační (autoprotolytická) rovnováha:



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)

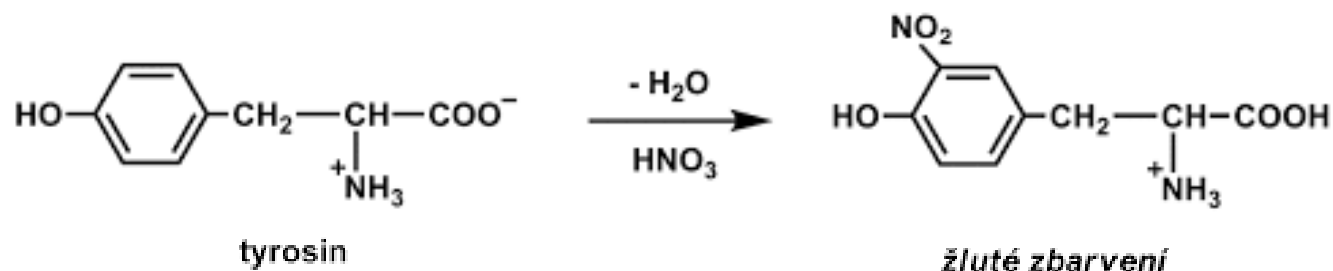


Lučavka Leffortova (*obrácená lučavka*) je směs stejných kyselin v opačném poměru – 3 díly HNO₃ a 1 díl HCl.

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.



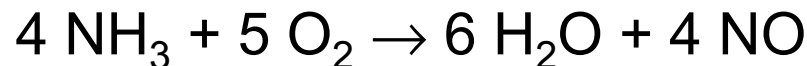
Oxyacids of Nitrogen

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

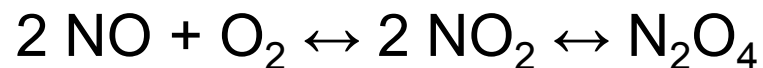
E(OH) _m	pK _a	EO(OH) _m	pK _a	EO ₂ (OH) _m	pK _a	EO ₃ (OH) _m	pK _a
Very weak		Weak		Strong		Very strong	
Cl(OH)	7.5	ClO(OH)	2	ClO ₂ (OH)	-3	ClO ₃ (OH)	-10
Br(OH)	8.7	NO(OH)	3.4	NO ₂ (OH)	-1.4		
I(OH)	10.6	IO(OH)	1.6	IO ₂ (OH)	0.8		
Si(OH) ₄	9.7	SO(OH) ₂	1.8	SO ₂ (OH) ₂	-3		
Sb(OH) ₃	11.0	SeO(OH) ₂	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 :

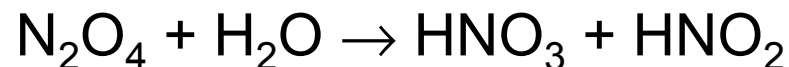
Ostwaldův způsob - založen na selektivní oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem:



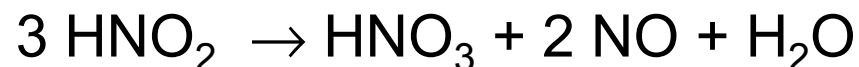
- optimální teplota 800 °C při atm. tlaku, vznikající nitrózní plyny je třeba rychle zchladit (zamezit rozklad na dusík a kyslík) - styk s katalyzátorem (Pt, Rh) jen krátký (0,1 ms), plyny vháněny velkou rychlostí přes katalyzátor ve formě síťky; v další etapě probíhá samovolně oxidace:



- vznikající oxid dusičitý se absorbuje ve vodě:

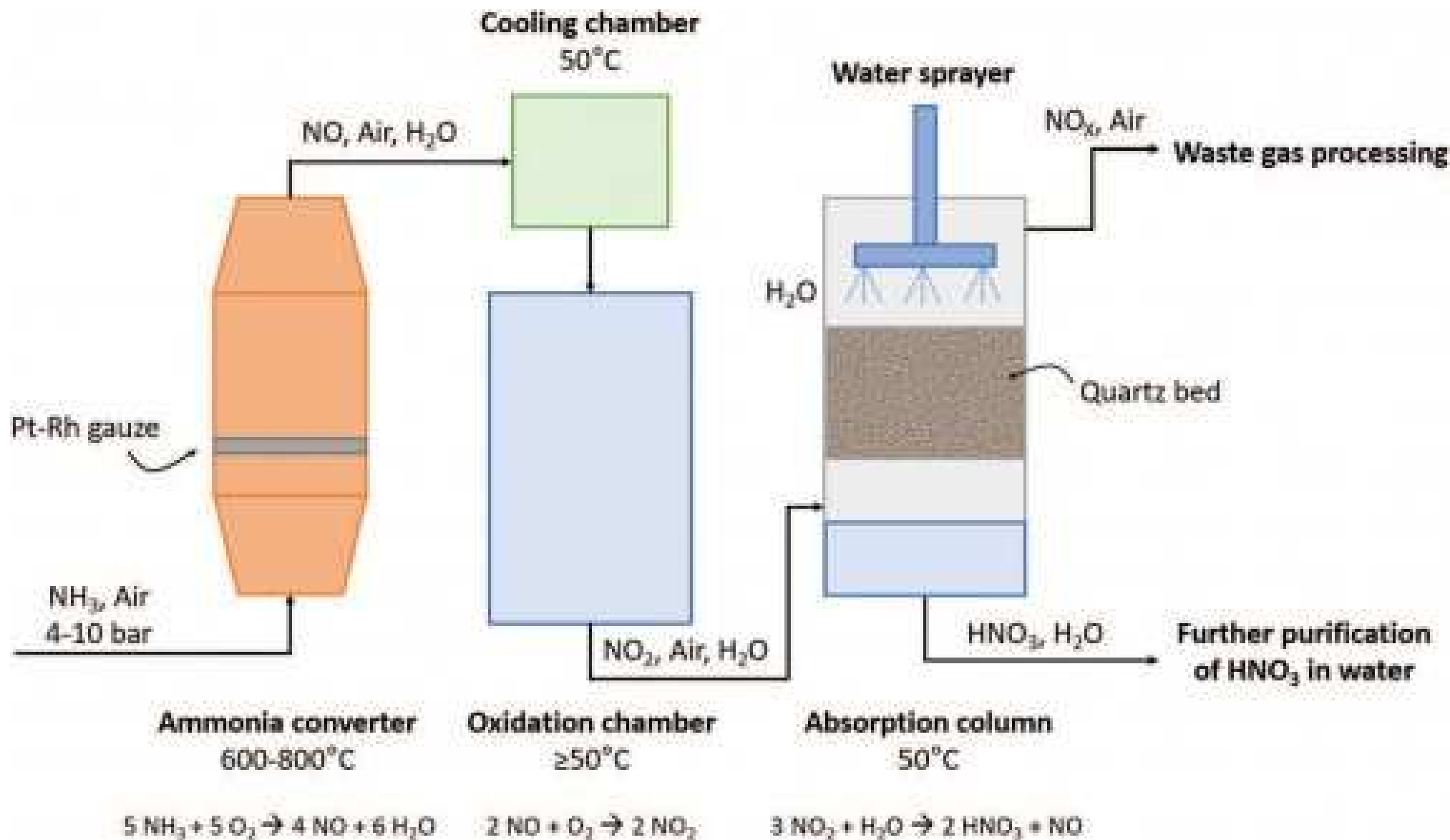


- nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:



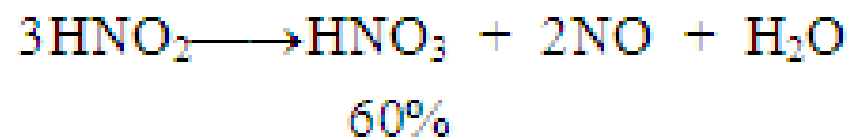
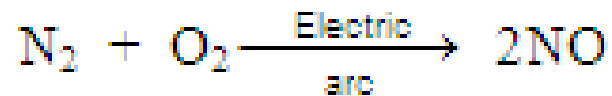
- uvolněný NO se vrací zpět do výroby.

Výroba kyseliny dusičné - Ostwaldův způsob



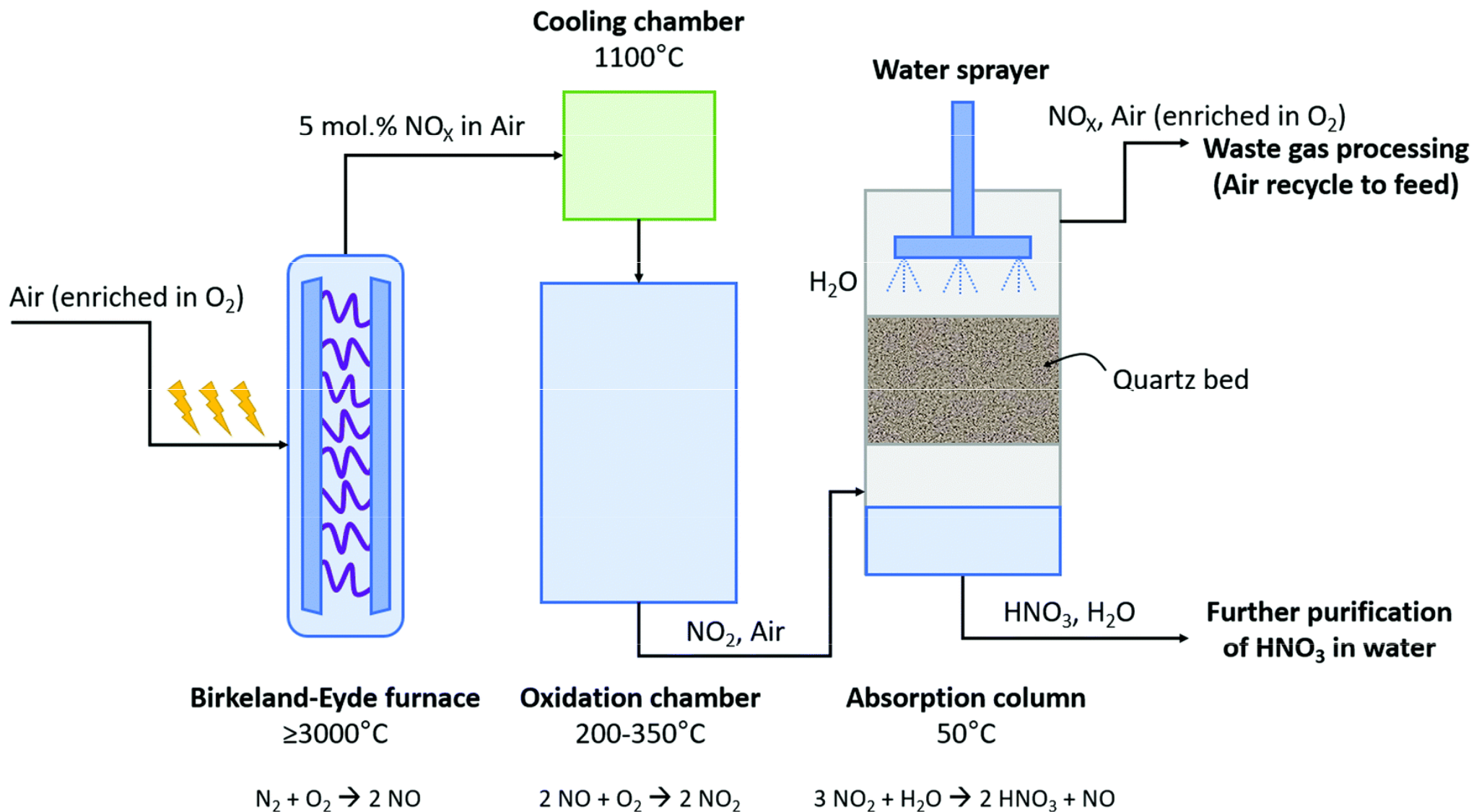
Výroba kyseliny dusičné :

Birkeland - Eydeho způsob - založen na oxidaci dusíku kyslíkem v elektrickém oblouku (při teplotách kolem 3000 °C):



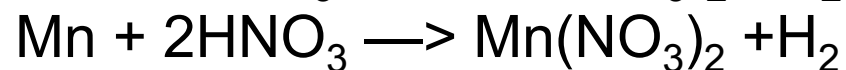
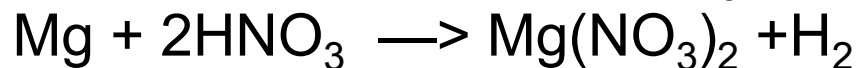
Metoda byla velmi energeticky náročná (cca 15 MWh/t HNO₃), továrny proto stály v blízkosti elektráren (např. v blízkosti Niagarských vodopádů). Během 1. poloviny 20. století byla tato technologie postupně opuštěna.

Výroba kyseliny dusičné - *Birkeland - Eydeho způsob*

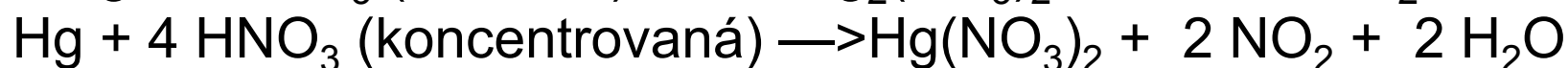
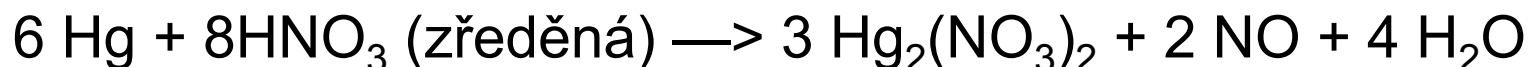
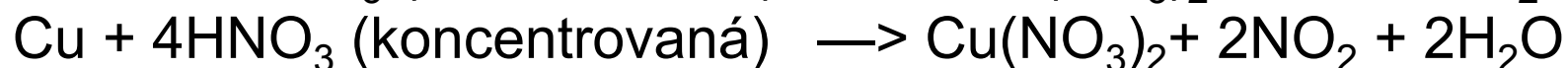
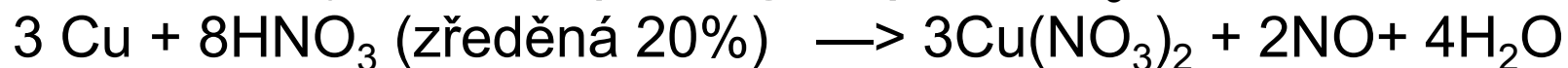


Rozpouštění kovů HNO_3

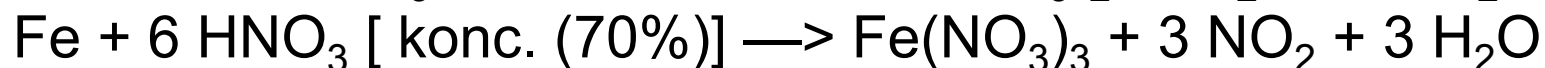
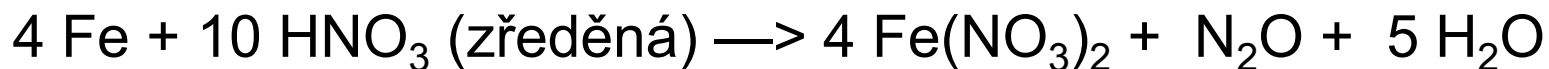
a) Reakce Mg nebo Mn s velmi zředěnou HNO_3 (6%)



b) Reakce ušlechtilých kovů (Cu, Ag, Pb) s HNO_3 :

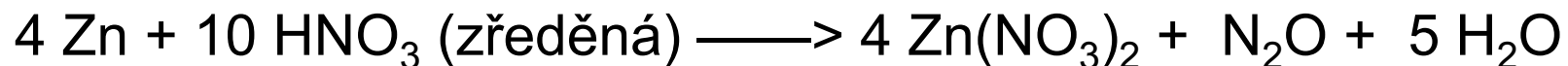


c) Oxidace železa :

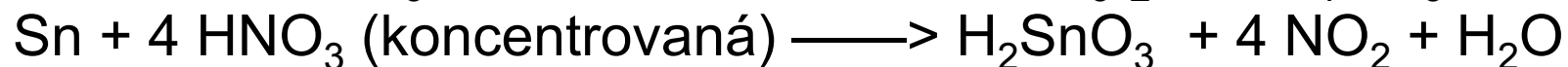
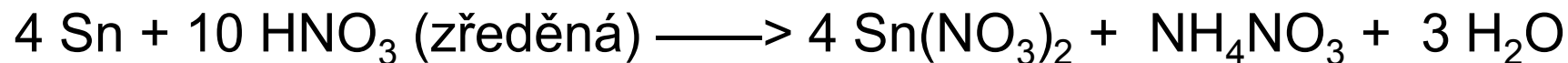


Železo nereaguje se silně koncentrovanou HNO_3 (80%), pasivuje se vznikem ochranné vrstvičky $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na povrchu železa.

d) Oxidace zinku:



e) Oxidace cínu:

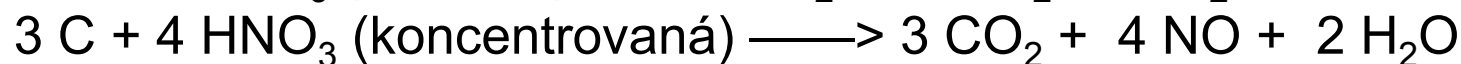
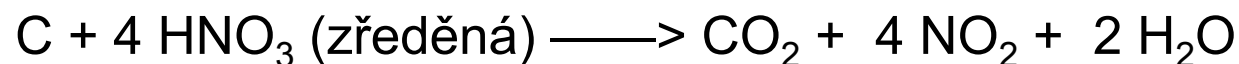


f) Oxidace hliníku

Hliník nereaguje se zředěnou ani s koncentrovanou 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.



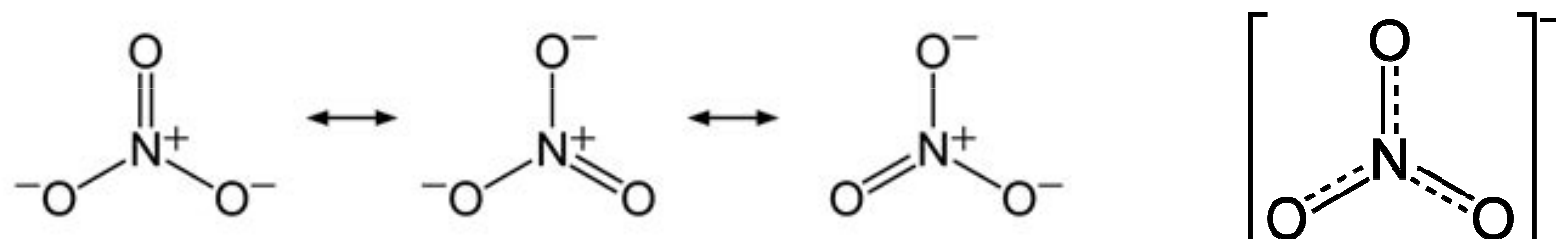
Concentrated



Concentrated **hot**

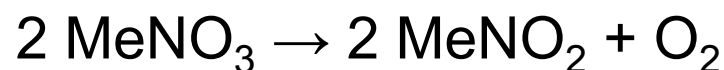


Dusičnany - známy od všech kovů, téměř všechny se rozpouštějí ve vodě, za vyšších teplot lze použít dusičnany jako oxidační činidla (oxidační tavení)



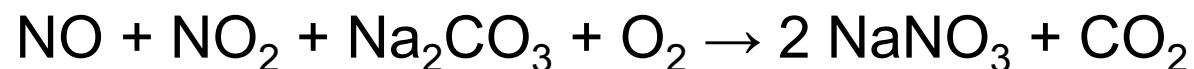
Dusičnany alkalických kovů

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



Díky vzniklému kyslíku jsou tyto dusičnany dobrými oxidačními činidly.

NaNO_3 (chilský ledek) uplatnění nalézá v pyrotechnice, potravinářství k nasolování masa (E 251) a také 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 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

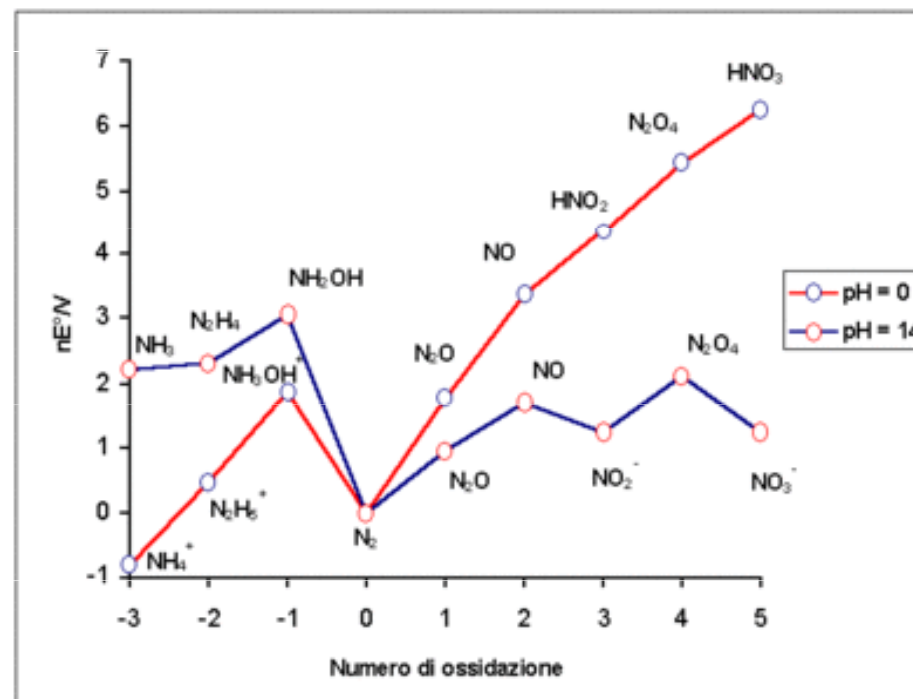
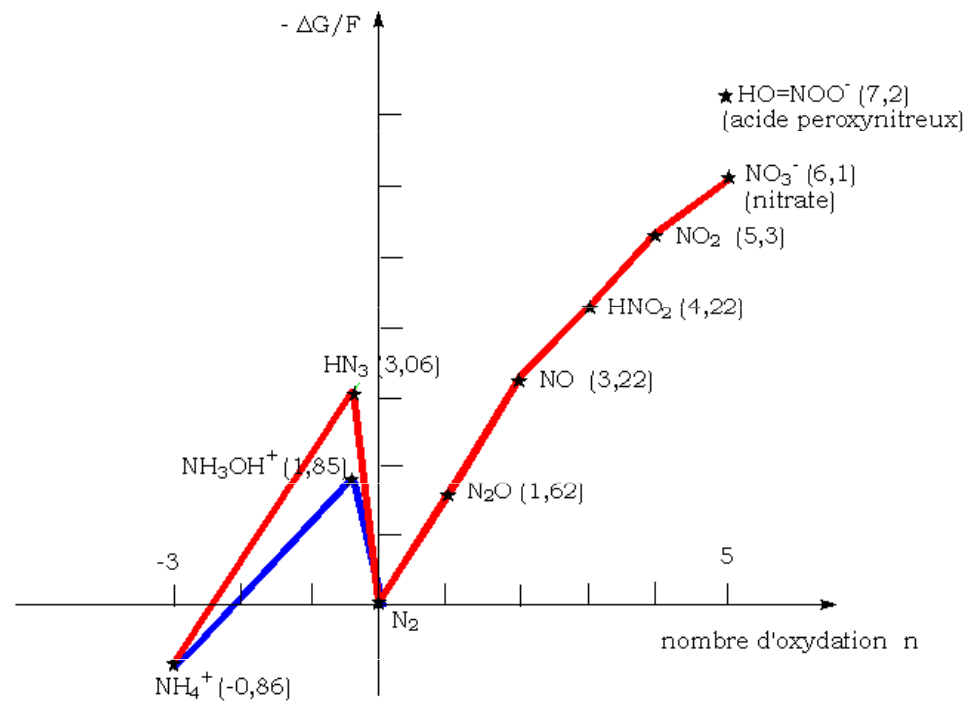
ve vodě rozpustné látky při zahřívání tvoří oxid kovu a oxid dusičitý:



Často se užívají v chemii na další syntézy.

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

Frostuv diagram



Oxohalogenidy dusíku

Známe dvě řady oxohalogenidů dusíku:

halogenidy nitrosylu (NOX)

halogenidy nitrylu (NO₂X).

Halogenidy nitrosylu

První jsou velmi reaktivní plyny, které lze vyrobit přímou halogenací oxidu dusného.

Fluorid nitrosylu (NOF) je bezbarvý plyn, jde o silné fluorační a nitrační činidlo.

Chlorid nitrosylu (NOCl) je žlutý plyn, je to silný elektrofil a oxidační činidlo (Tildenovo činidlo), produkt rozkladu lučavky královské.



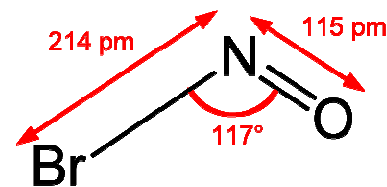
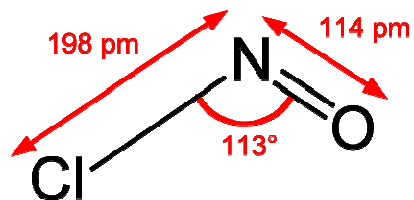
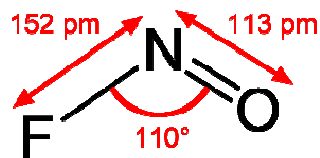
Nitric acid

Hydrochloric
acid

Nitrosyl
chloride

Water

Chlorine

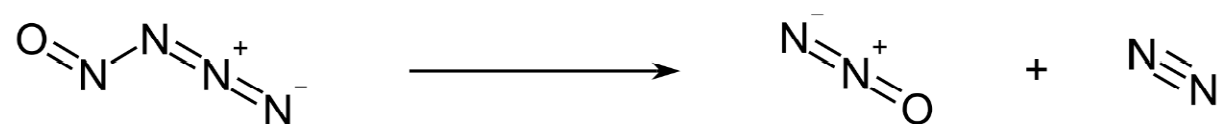


Chlorid nitrosylu se používá v potravinářském průmyslu jako stabilizátor (E919), jeho použití není v EU povoleno.

Reakcí NOCl s azidem sodným vzniká velmi nestabilní **azid nitrosylu** (N_4O).



Pod $-50\text{ }^\circ\text{C}$ existuje azid nitrosylu jako nažloutlá pevná látka. Nad touto teplotou se rozkládá reakcí



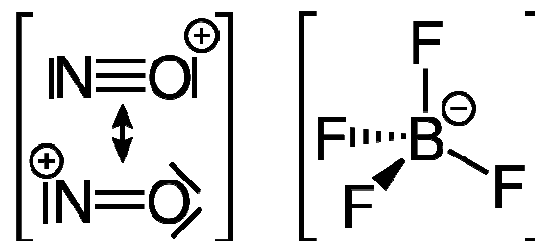
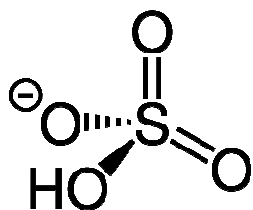
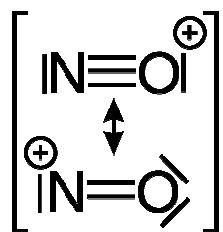
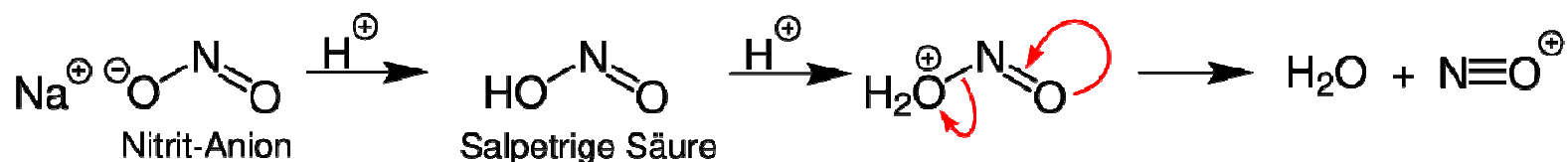
Bromid nitrosylu (NOBr) je červený plyn, silné oxidační činidlo. Za pokojové teploty částečně disociuje na oxid dusnatý a brom.

Halogenidy nitrylu

Fluorid nitrylu (NO_2F) a **chlorid nitrylu** (NO_2Cl) jsou bezbarvé plyny a silná oxidační činidla.



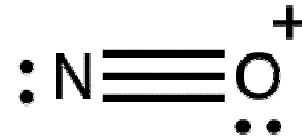
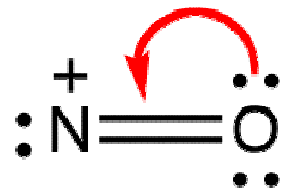
Vzniká např. rozkladem dusitanů v kyselém prostředí



Hydrogensíran nitrosylu vzniká při výrobě HNO_3 komorovým způsobem.

Tetrafluoroboritan nitrosylu

Nitrosonium a nitrosyl



nitrosonium
(nitrosylový kation)



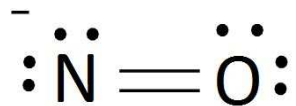
- e



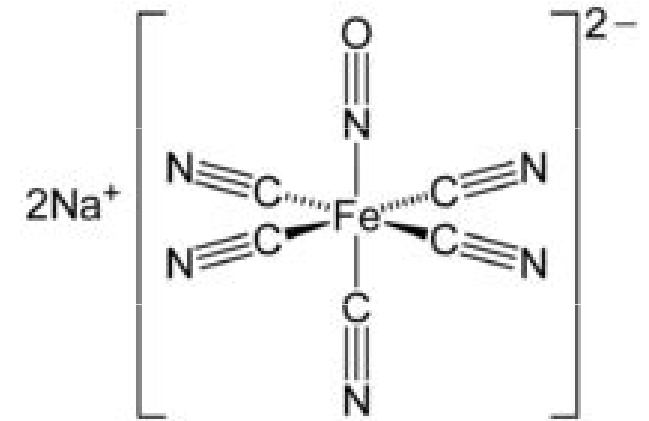
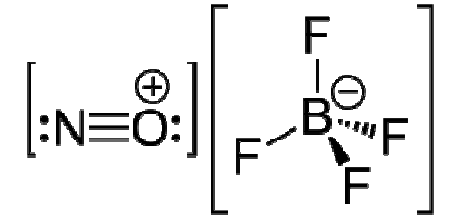
oxid dusnatý



+ e



nitrosyl
(nitrosylový anion)



Nitroprusid sodný

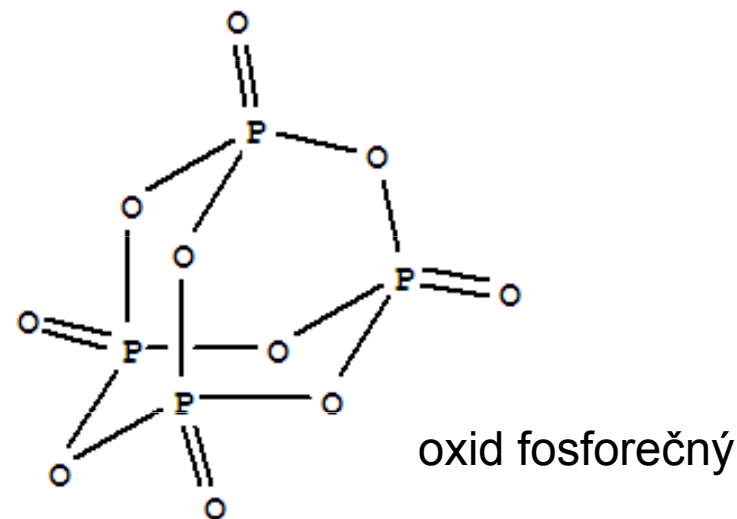
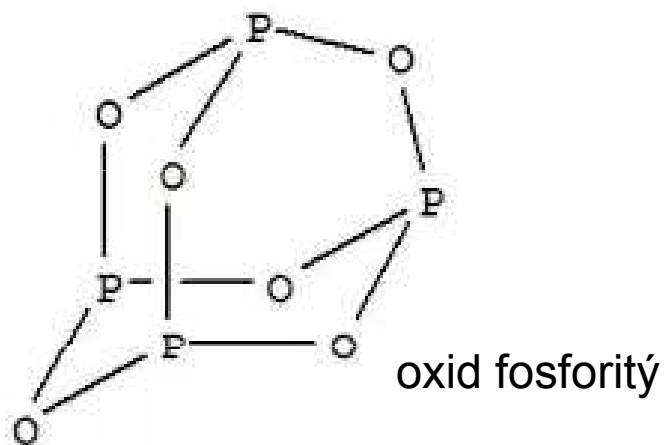


Oxosloučeniny fosforu:

Oxidy

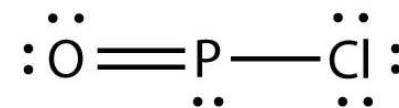
Oxid fosforitý (P_4O_6) vzniká spalováním fosforu za nedostatku kyslíku; prudce jedovatý; vzdušným kyslíkem se oxiduje na oxid fosforečný; ve studené vodě poskytuje kyselinu fosforitou

Oxid fosforečný (P_4O_{10}) vzniká spalováním fosforu v nadbytku vzduchu; bílá krystalická látka, po osvětlení zeleně fosforeskuje, snadno sublimuje; - **silně hygroskopický** \Rightarrow sušící prostředek v laboratoři, s vodou poskytuje HPO_3 , která postupně přechází na H_3PO



Oxohalogenidy fosforu

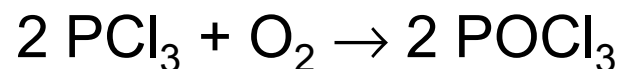
Chlorid fosforylu POCl



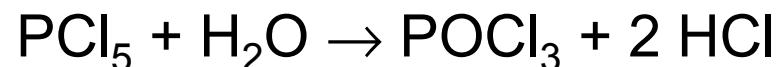
- meziprodukt hydrolýzy PCl_3 na kyselinu fosforitou H_3PO_3 .

Trichlorid fosforylu POCl₃

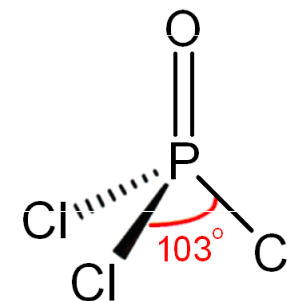
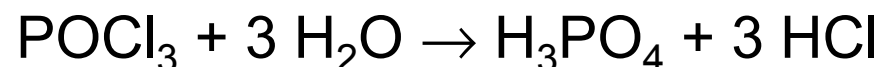
- produkt oxidace PCl_3



-vznik též v první fázi hydrolýzy chloridu fosforečného:



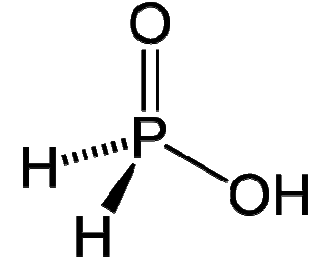
vznikající trichlorid-oxid fosforečný dále hydrolyzuje na H_3PO_4 :



Oxokyseliny fosforu

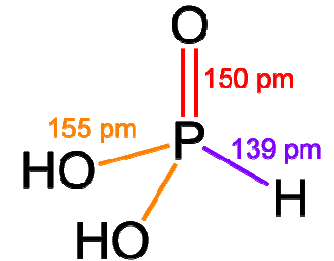
Kyselina fosforná H_3PO_2

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 H_3PO_4 , popřípadě její soli



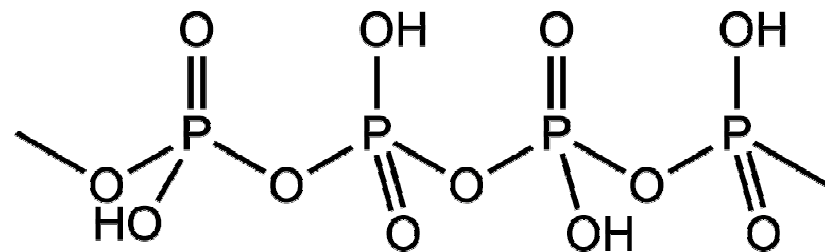
Kyselina fosforitá H_3PO_3 :

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



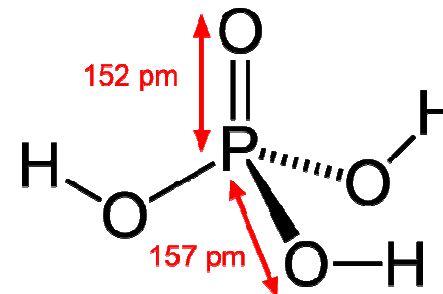
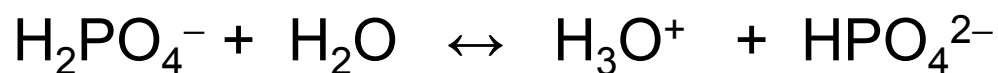
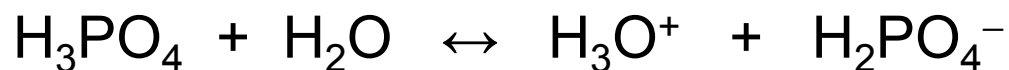
Kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná) HPO_3

vznikne zahříváním H_3PO_4 ; má tendenci polymerovat: $(\text{HPO}_3)_n$, nejznámější je cyklický tetramer ($n = 4$)



Kyselina trihydrogenfosforečná (orthofosforečná) H_3PO_4

vyrábí se působením H_2SO_4 na fosfáty jako 85 % sirupovitá kapalina, čistá je bezbarvá krystal. látka, trojsytná kyselina:



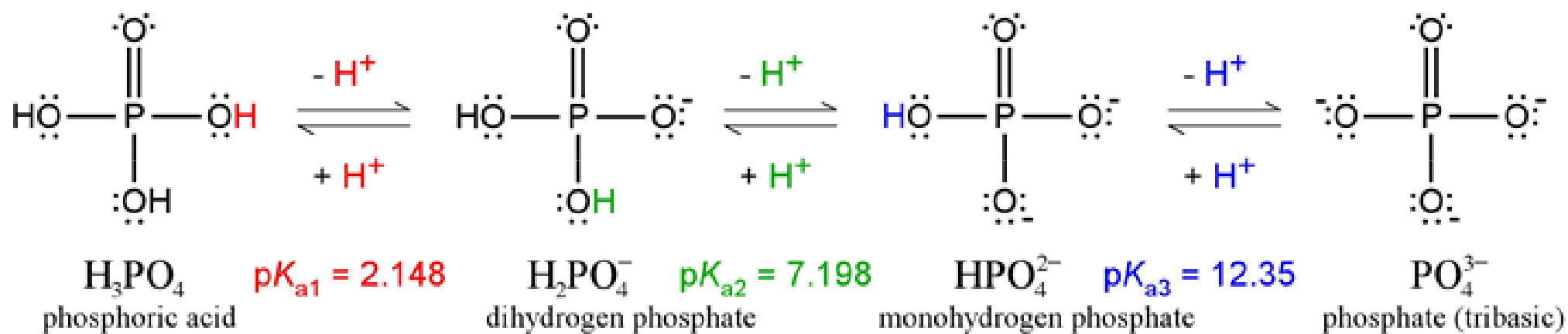
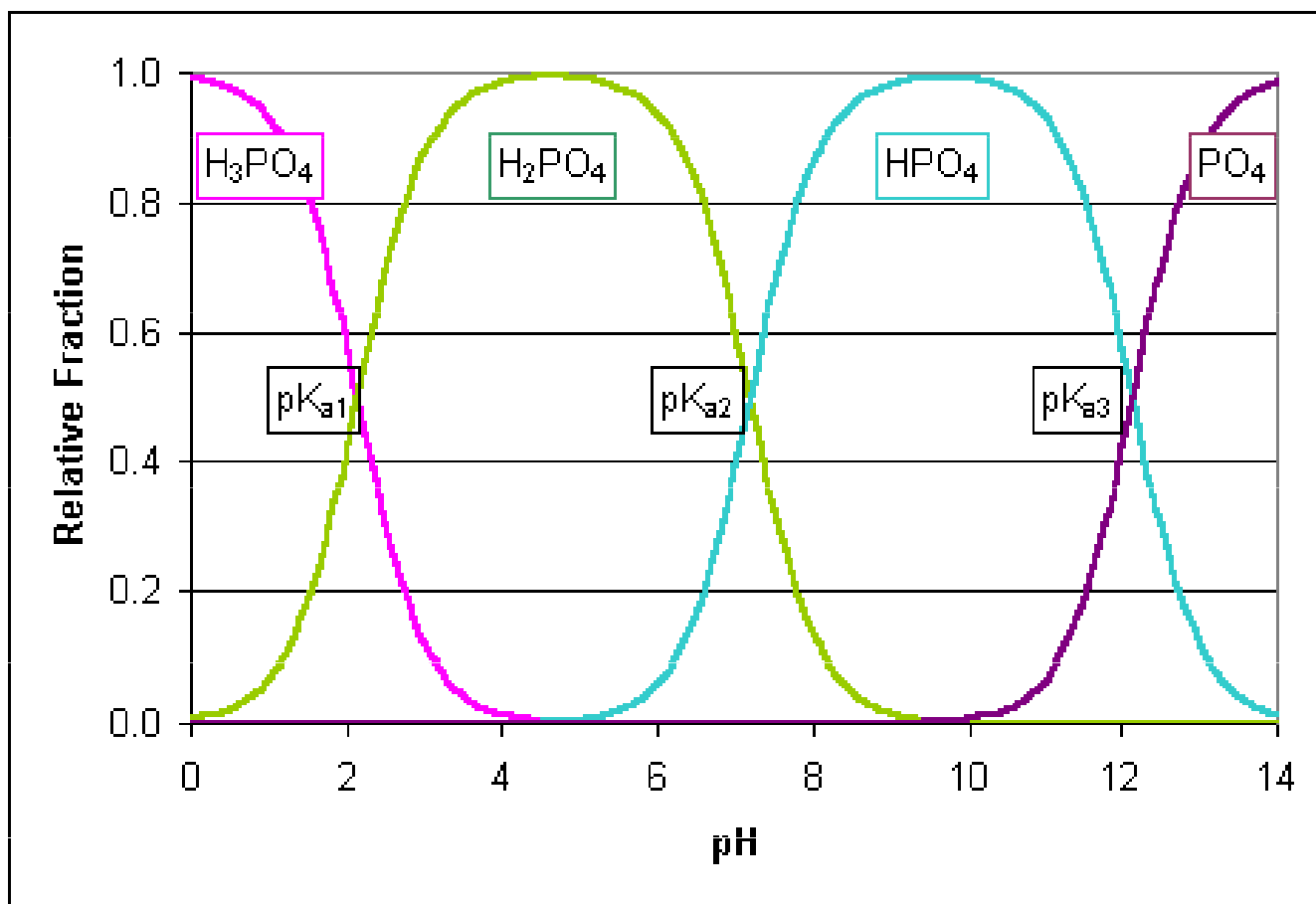
Využívá se také při výrobě nealkoholických nápojů (E338; obsahuje ji např. Coca-Cola) a při výrobě zubních tmelů. Dále je kyselina fosforečná hlavní složkou odrezovače.

Fosforečnany

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

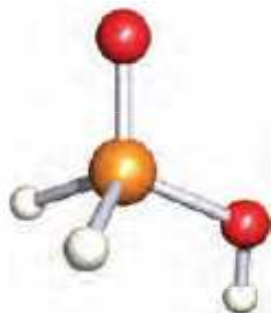
alkalické dihydrogenfosforečnany (H_2PO_4^-) reagují kysele,

hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-}) a fosforečnany (PO_4^{3-}) reagují alkalicky



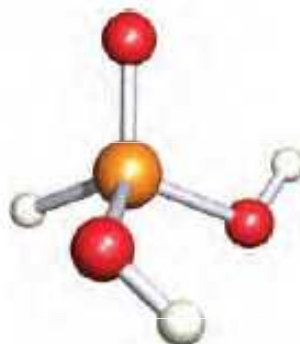
H_3PO_2 Phosphinic acid

$\text{p}K_a = 1.24$



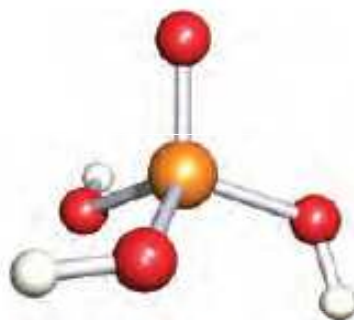
H_3PO_3 Phosphonic acid
(phosphorous acid)

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



H_3PO_4 Phosphoric acid
(orthophosphoric acid)

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

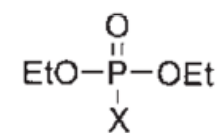
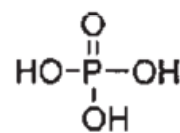
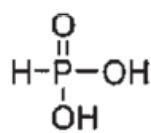
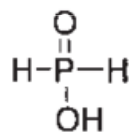


Phosphinic acid

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
6.7

2.1
7.2
12.7

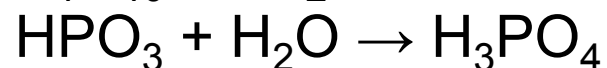
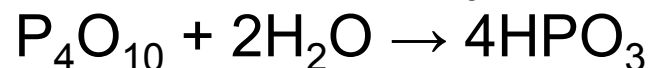
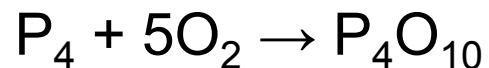
0.55
4.8

Name	Formula	Oxidation state of phosphorus	Characteristic bonds and their number	Preparation
Hypophosphorous (Phosphinic)	H_3PO_2	+1	One P - OH Two P - H One P = O	white P_4 + alkali
Orthophosphorous (Phosphonic)	H_3PO_3	+3	Two P - OH One P - H One P = O	$\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Pyrophosphorous	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	+3	Two P - OH Two P - H Two P = O	$\text{PCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3$
Hypophosphoric	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	+4	Four P - OH Two P = O One P - P	red P_4 + alkali
Orthophosphoric	H_3PO_4	+5	Three P - OH One P = O	$\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
Pyrophosphoric	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+5	Four P - OH Two P = O One P - O - P	heat phosphoric acid
Metaphosphoric [†]	$(\text{HPO}_3)_n$	+5	Three P - OH Three P = O Three <u>P - O - P</u>	phosphorus acid + Br_2 , heat in a sealed tube

Výroba kyseliny fosforečné

Termická kyselina fosforečná

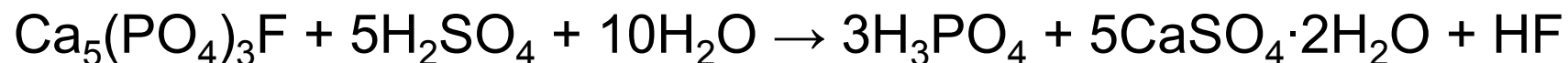
Fosfor je základní surovinou pro výrobu termické kyseliny fosforečné, která se vyrábí spalováním fosforových par s následnou absorpcí ve vodě.



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

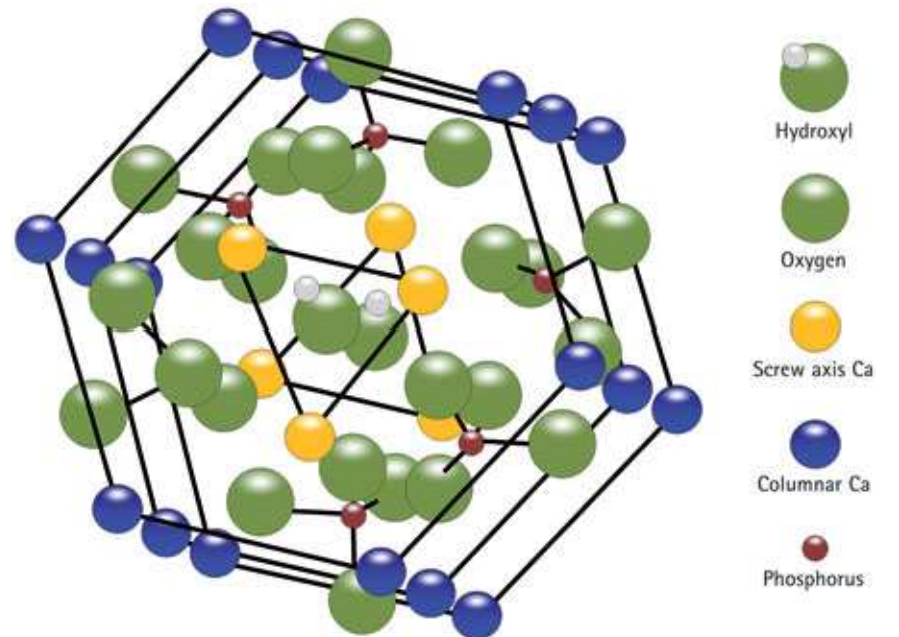
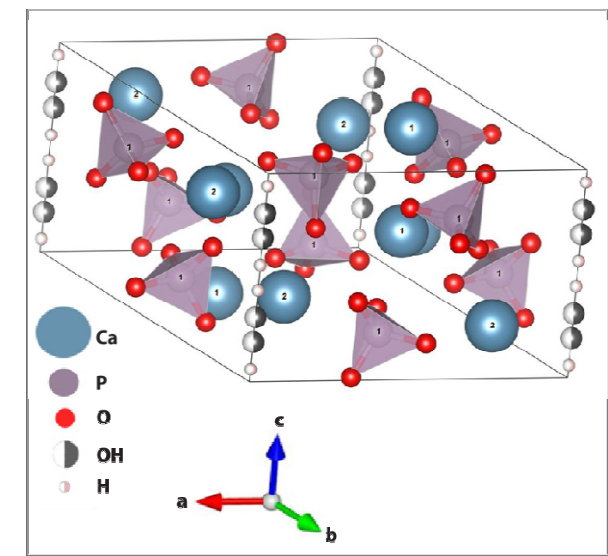
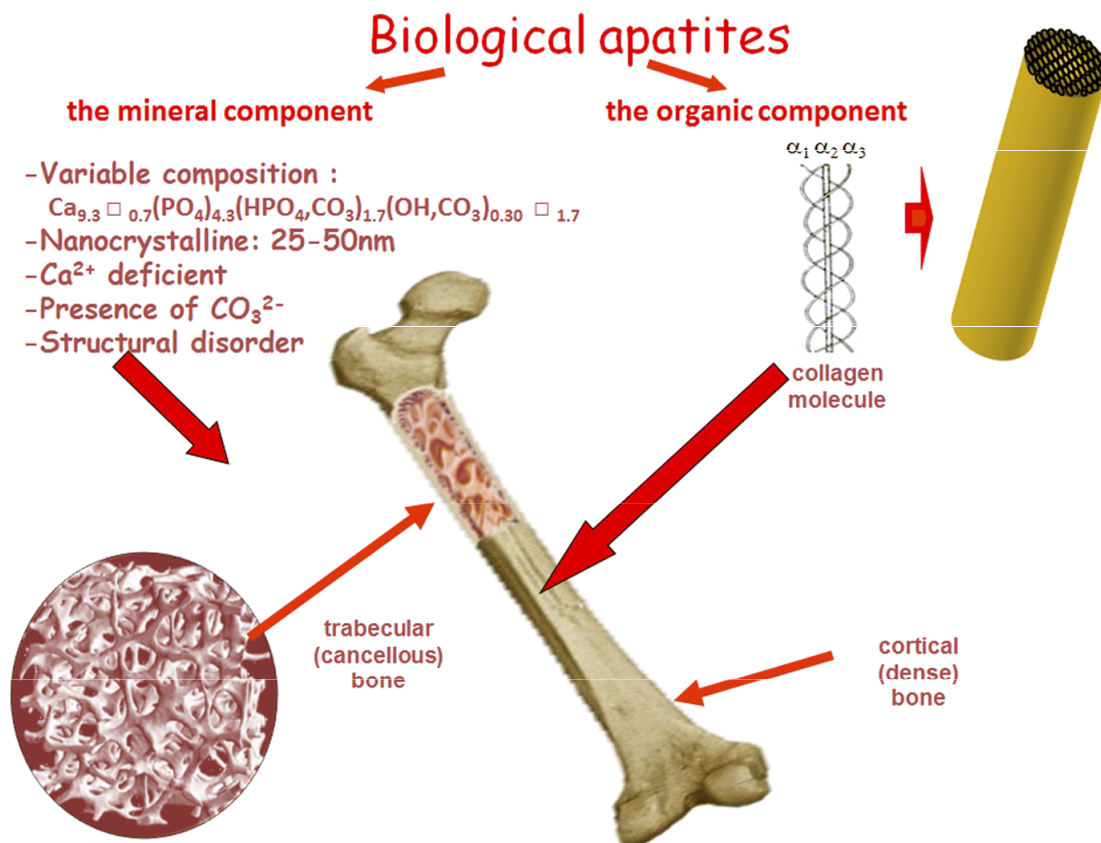
Extrakční kyselina fosforečná

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:



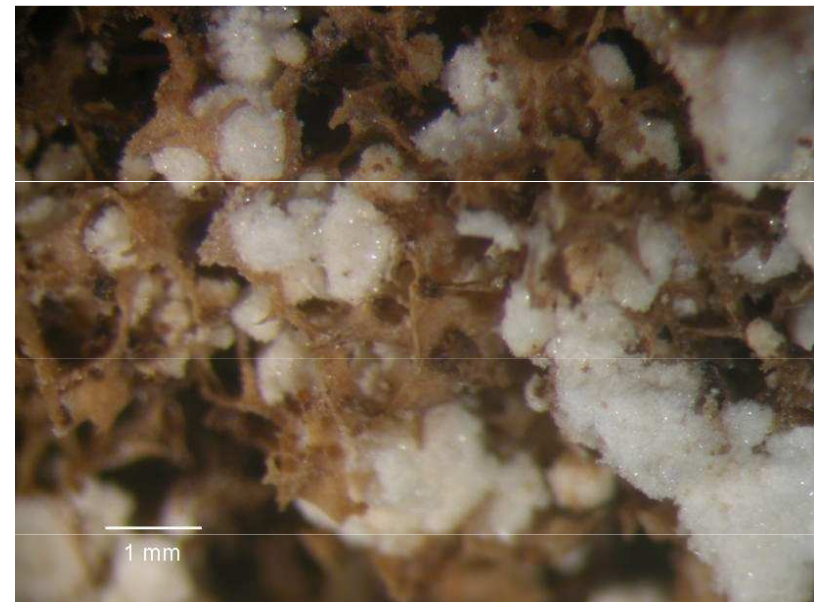
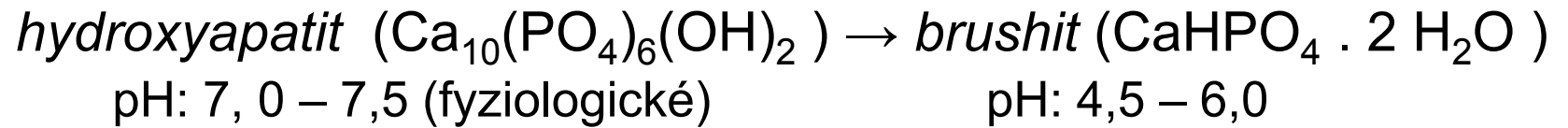
Rafinace vysrážením As přídavkem roztoku sulfidu sodného Na_2S , vzniklý As_2S_3 se separuje filtrací. Další možností rafinace kyseliny fosforečné je extrakce do vyšších alkoholů (*amylalkohol, izopropylalkohol, butanol*), znečišťující ionty kovů zůstávají ve vodném roztoku, organické rozpouštědlo se poté oddestiluje.

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



Transformace kostního minerálu

V kyselém prostředí (krypty, hrobky):



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

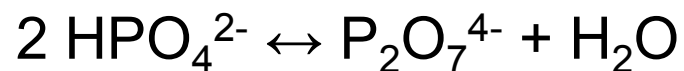
Superfosfát - fosforečnan vápenatý vyskytující se v přírodě ve formě apatitu je nerozpustný, převádí se působením H_2SO_4 na směs $Ca(H_2PO_4)_2$ a $CaSO_4$



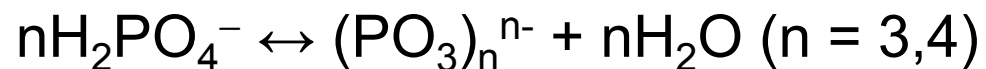
Fosforečnan železitý – účinná látka přípravku na slimáky a plže (Ferramol).



Tepelnou dehydratací HPO_4^{2-} vznikají **difosforečnany**:



Tepelnou dehydratací H_2PO_4^- vznikají cyklické **polyfosforečnany**:

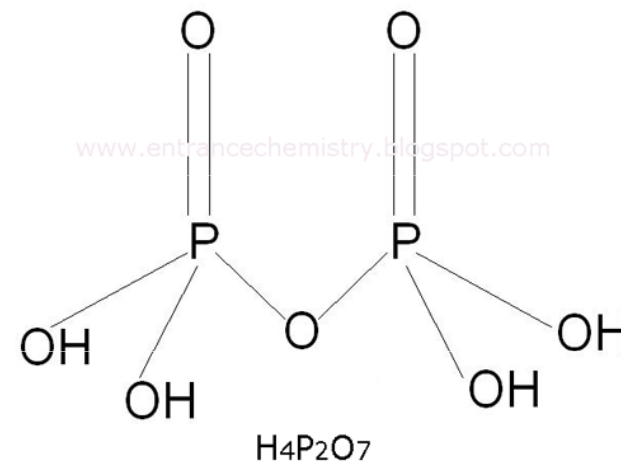


Tvorba specifických polyfosfátů závisí na podmínkách zahřívání a žíhání.

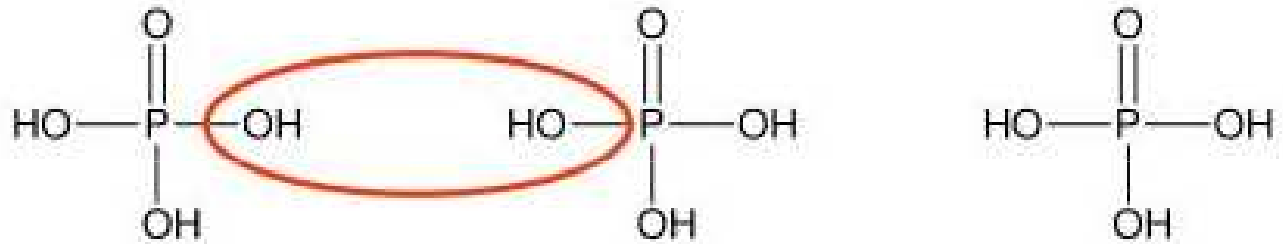
Amorfní polyfosfáty = **Grahamova sůl**, krystalické polyfosfáty = **Kurrolova**
a **Maddrellova sůl**: $[\text{NaPO}_3]_n[\text{NaPO}_3(\text{OH})]_2$ kde $n \leq 2000$.

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

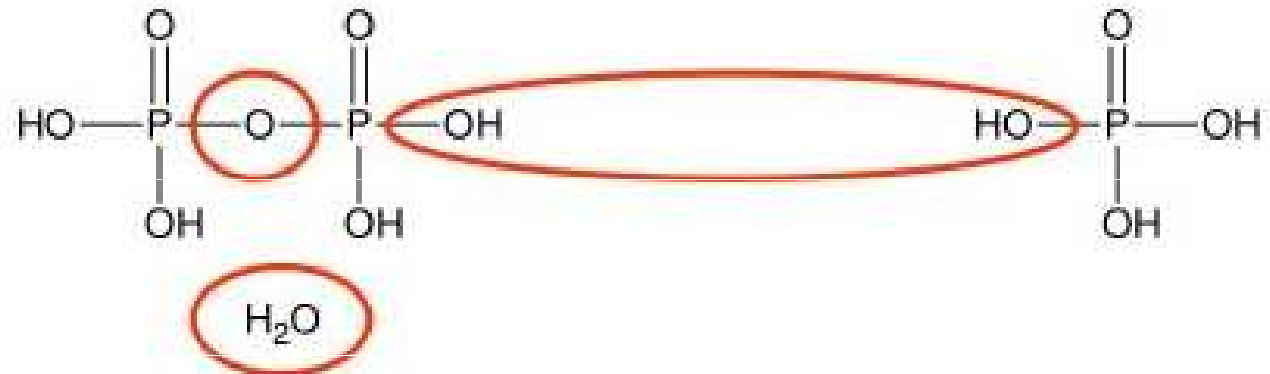
vytváří jen dvě řady solí: **dihydrogendifosforečnany** s aniontem $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
a **difosforečnany** s aniontem $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$



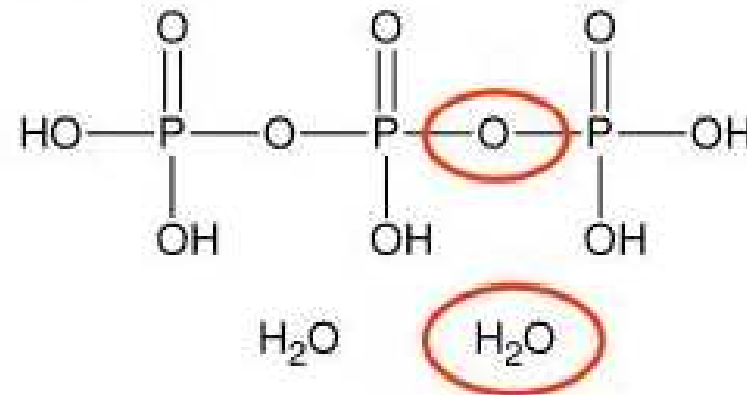
Three phosphoric acid molecules

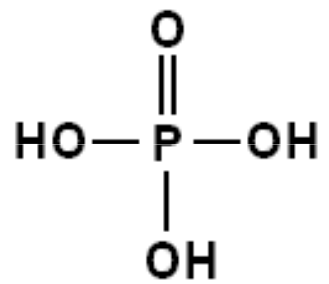


Two may undergo a condensation reaction, with a water molecule being eliminated

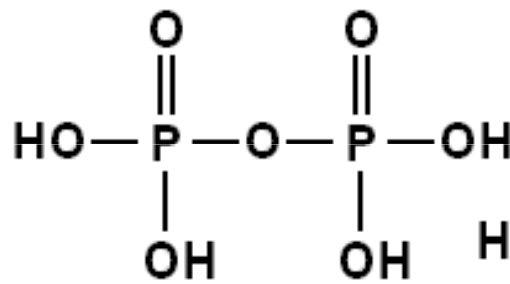


And a third will also undergo a condensation reaction, again with the elimination of a water molecule

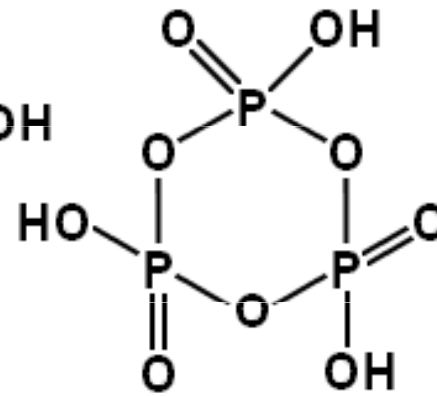




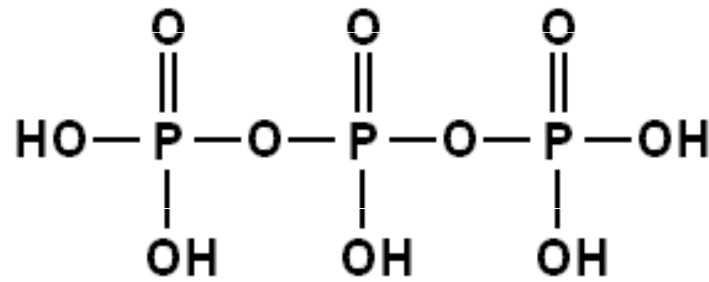
orthophosphoric acid



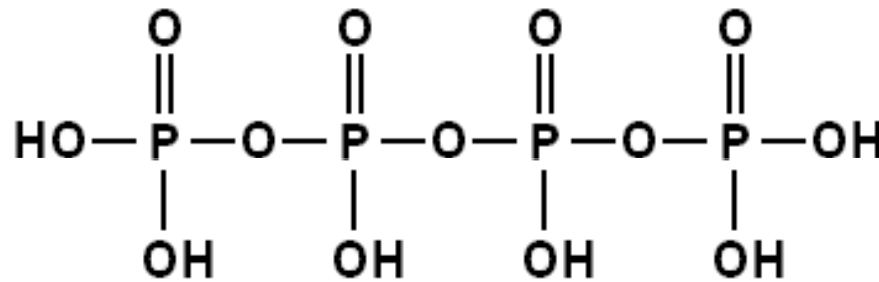
pyrophosphoric acid



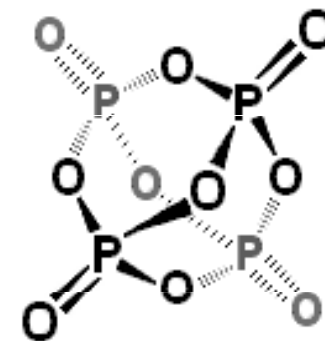
trimetaphosphoric acid



tripolyphosphoric acid



tetrapolyphosphoric acid



phosphoric anhydride
(P₄O₁₀)

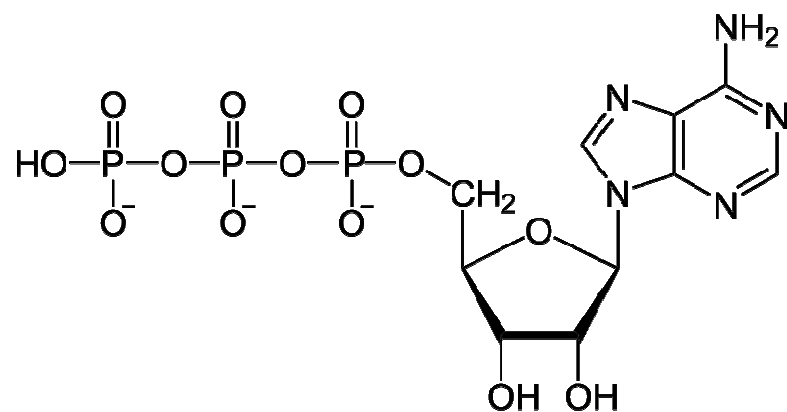
Polyfosforečnany (polyfosfáty) jsou obvykle sodné soli polyfosforečných kyselin. Mezi technicky významné polyfosforečnany patří **dihydrogendifosforečnan disodný** (užívá se jako prášek do pečiva), **difosforečnan tetrasodný** (je součástí technických čisticích prostředků) a **trifosforečnan pentasodný** (používá se při výrobě pracích prostředků).

Polyfosforečnany se užívají jako změkčovače vody, v zemědělství jako hnojivo.

V potravinářském průmyslu (**E 452**) se používají jako zvlhčující látky, tavicí soli, stabilizátory, sekvestranty, kypřící látky a emulgátory. Polyfosforečnany se přidávají do masných výrobků a ryb, protože mají schopnost vázat a udržovat v nich vodu. Užívají se jako tavicí soli v tavených sýrech.

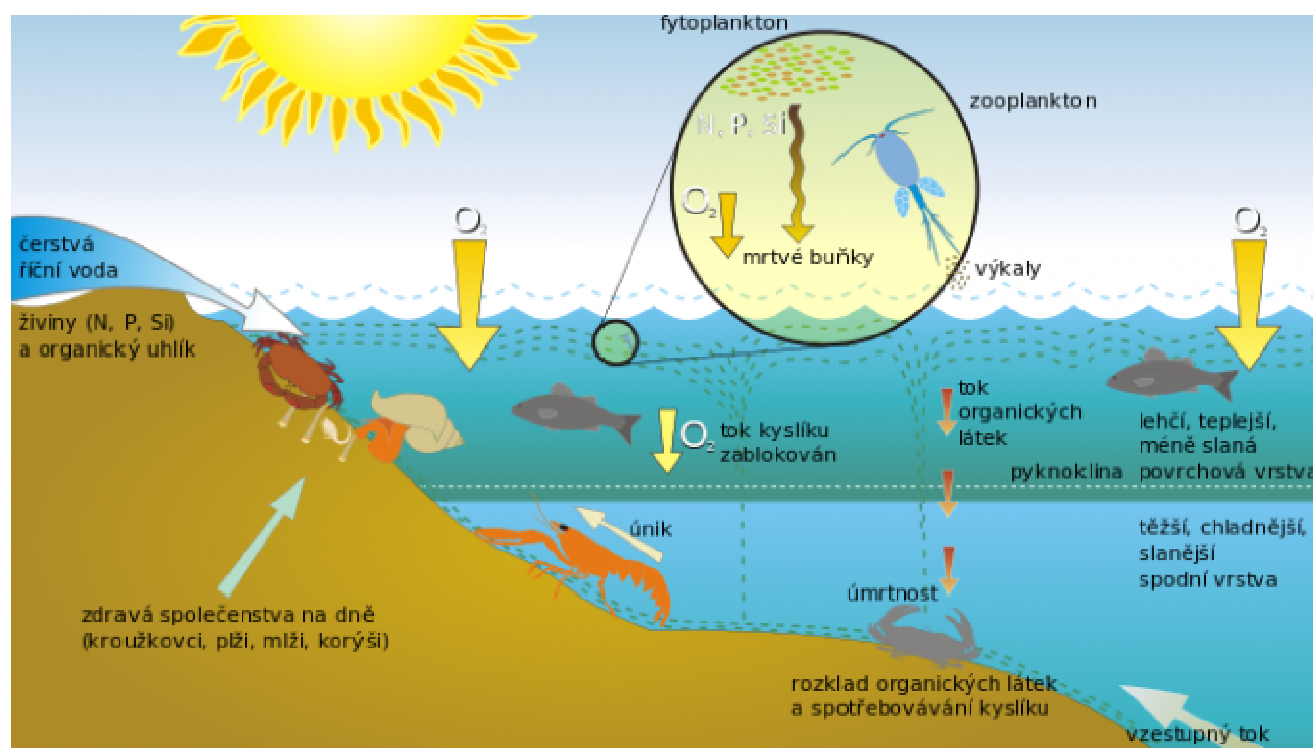
V menších dávkách jsou polyfosforečnany považovány za bezpečné látky, avšak jejich vysoké dávky může způsobit odvápnění kostí.

Adenosin trifosfát (ATP) je zásadní pro funkci všech známých buněk. Při rozkladu ATP na ADP dochází k uvolnění značného množství energie. Tato energie se využívá téměř ve všech typech buněčných pochodů



Eutrofizace vody

= obohacování vod o živiny, zejména dusík a fosfor. Dusíkaté látky a fosfáty často pocházejí z hnojiv používaných v zemědělství, dešti splavovaných do vodních toků, u fosforu jsou to také prací prostředky, přicházející do řek (kanalizací). Důsledkem je nejprve přemnožení planktonu a také sinic a posléze, po masovém odumření, se projeví nedostatek kyslíku ve vodě (zejména u dna, kde ho odebírá tlení hmoty) a následné vymírání ryb a dalších organismů. Přístupu kyslíku do spodních vrstev brání *pyknoklina* – vrstva oddělující vodu s odlišnou hustotou.



Frostuv diagram

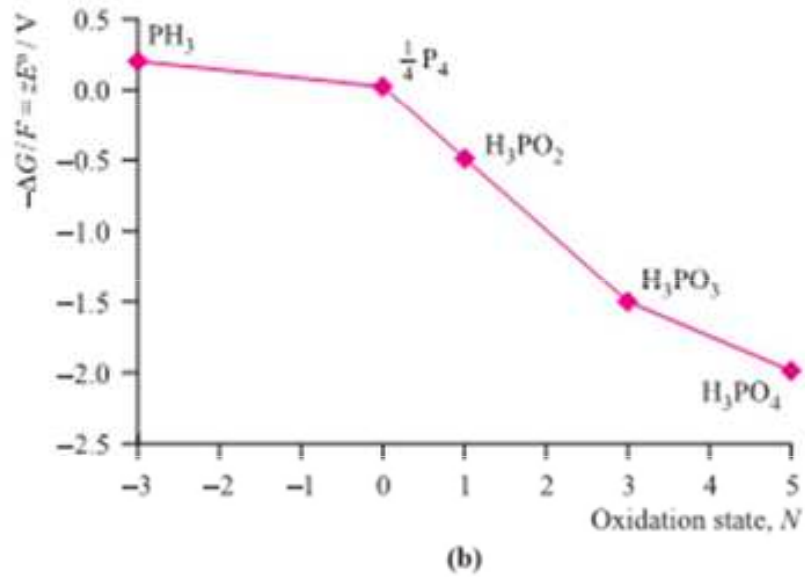
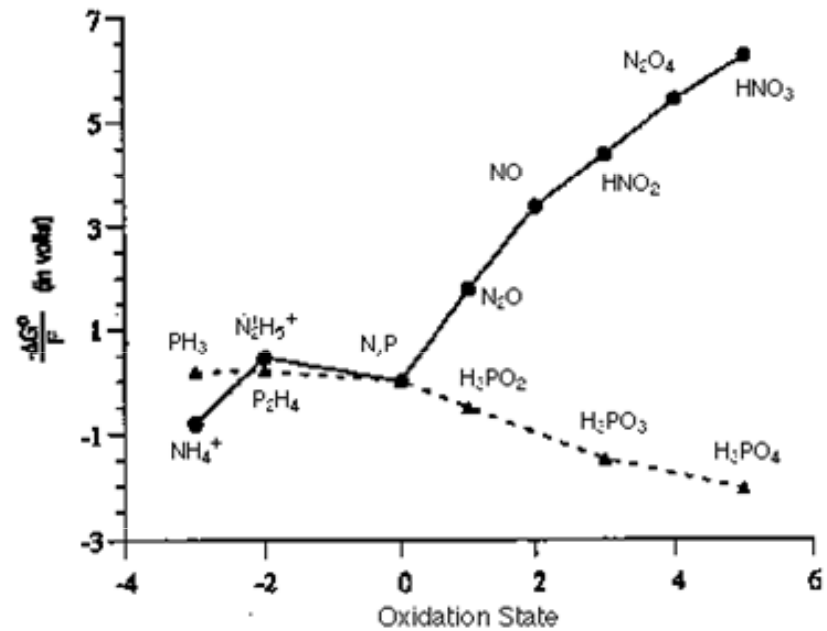


Fig. 8.4 Frost–Ebsworth diagrams in aqueous solution at pH 0, i.e. $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, for (b) phosphorus



Phosphorus Oxidation States in Organic Compounds

-3	-1	0	+1	+3	+5
<p style="color: green; margin: 0;">PH_3 phosphine</p> <p style="margin: 0;">R_3P trialkyl phosphines</p> <p style="margin: 0;"> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{P}^{\oplus}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$ tetraalkyl phosphonium </p>	<p style="margin: 0;"> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ phosphine oxides </p>	<p style="color: green; margin: 0;">P elemental</p>	<p style="margin: 0;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$ phosphenic acids </p>	<p style="margin: 0;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ phosphonic acids </p> <p style="margin: 10px 0 0 0;"> $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ phosphite esters </p>	<p style="color: green; margin: 0;">P_2O_5</p> <p style="margin: 0;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ phosphate esters </p>

Oxosloučeniny arsenu

Oxid arsenitý (arsenik)

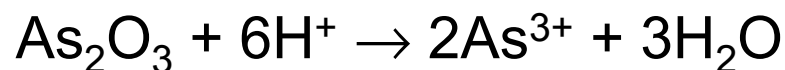
Arsenolit (As_4O_6)

Claudetit (As_2O_3)

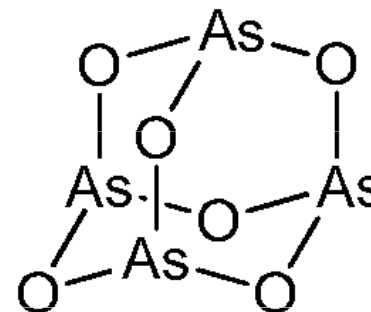
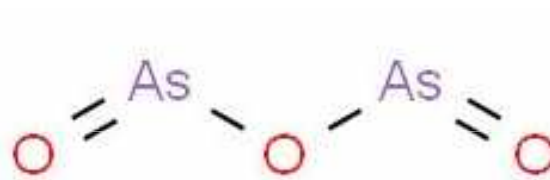
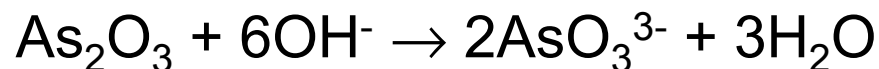
známý jed (“dědický prášek”)

- vzniká hořením As na vzduchu

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

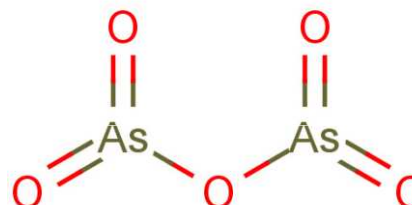


a v zásadách za vzniku arsenitanů:



Oxid arseničný (As_2O_5)

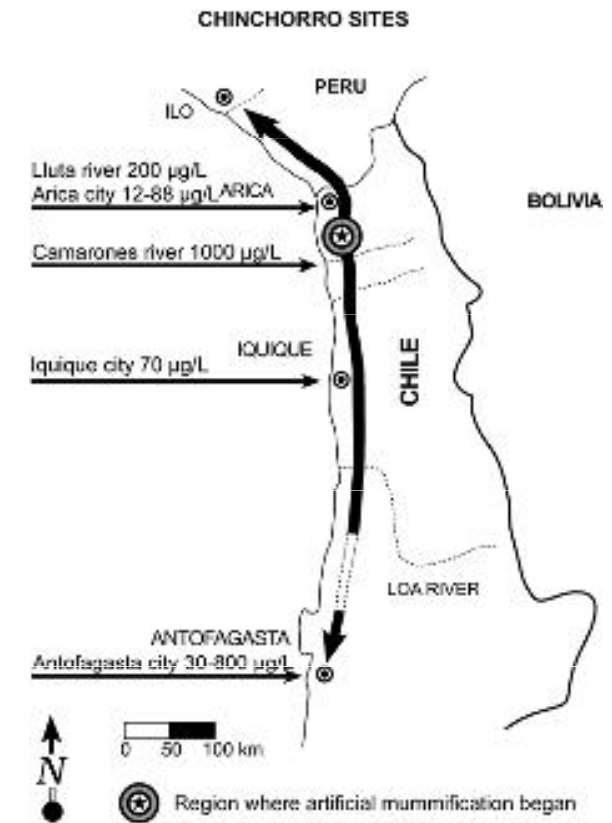
- vzniká dehydratací kyseliny arseničné zahříváním jako bílá, sklovitá, amorfni, hygroskopická látka.



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.

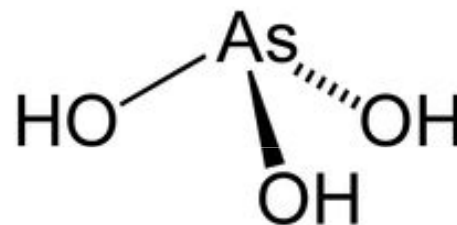
Hromadná otrava cukrovinkami v Bradfordu

Náhodná otrava arsenikem v Bradfordu v Yorkshire roku 1858. Z více než 200 intoxikovaných jich 20 zemřelo, ostatní měli vážné zdravotní problémy. Místo neškodného prášku zvaného „daft“ (směs drceného vápence a sádry) byl do cukroví omylem přidán arsenik. Obě bílé práškovité látky byly skladovány vedle sebe v nedostatečně označených nádobách.

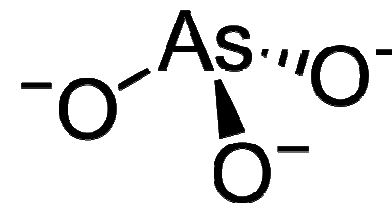
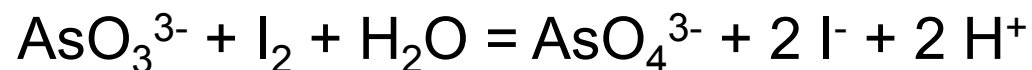


Oxokyseliny

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 využíváná k důkazu arsenitanů

Arsenitan trisodný Na_3AsO_3 – fungicid, insekticid

Scheeleova zeleň $CuHAsO_3$,

Svinibrodská zeleň



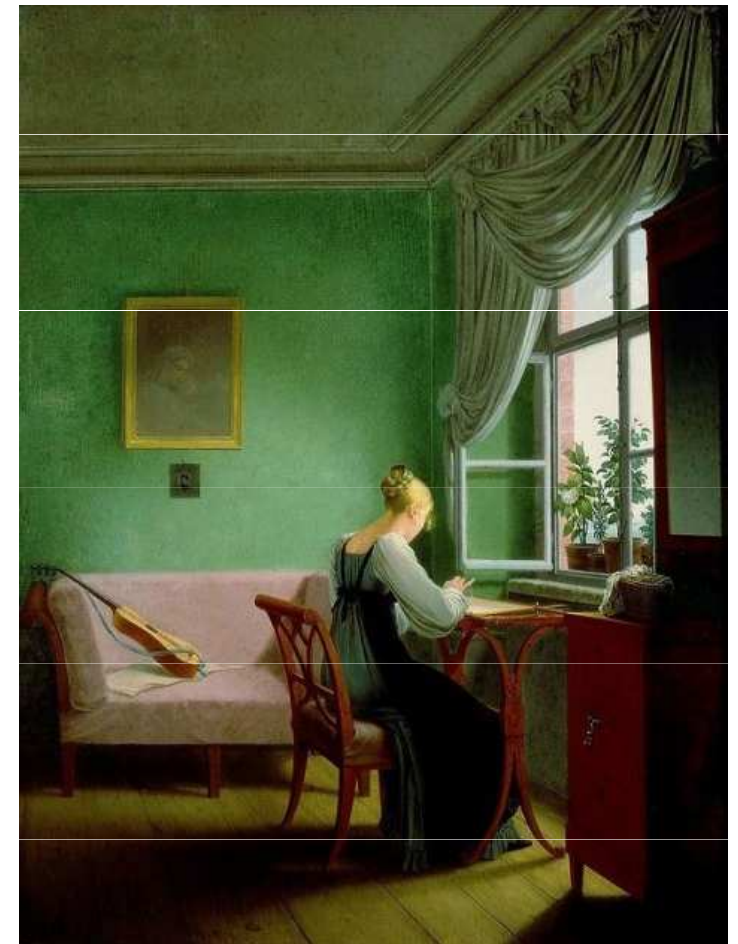
- v minulosti používány jako **zelená** barviva, též k barvení tapet. Působením plísní se z tapet uvolňovaly toxické formy As.



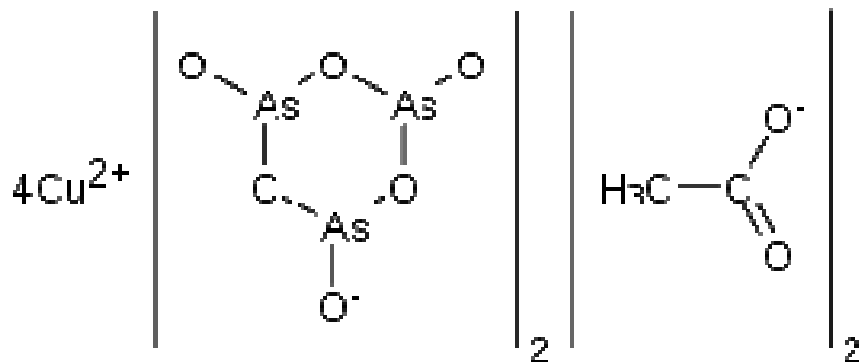
Scheeleova zeleň je žlutozelený pigment s převažující složkou arsenitanu měďnatého. Ve skutečnosti skládá z mnoha různých sloučenin, např. $\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3$, CuHAsO_3 , $\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuAsO_2 , $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ a $2\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Oproti pigmentům na bázi uhličitanu měďnatého je Scheeleova zeleň zářivější a stálější. Vzhledem k obsahu mědi však měla tendenci časem blednout a za přítomnosti sirovodíku a sulfidů dokonce černat.

Scheeleova zeleň se v 19. století používala jako pigment pro barvení papíru a tapet, bavlněných a lněných tkanin, voskových svíček, dětských hraček a dokonce i cukrovinek. Ve 30. letech 20. století byla použita jako insekticid.



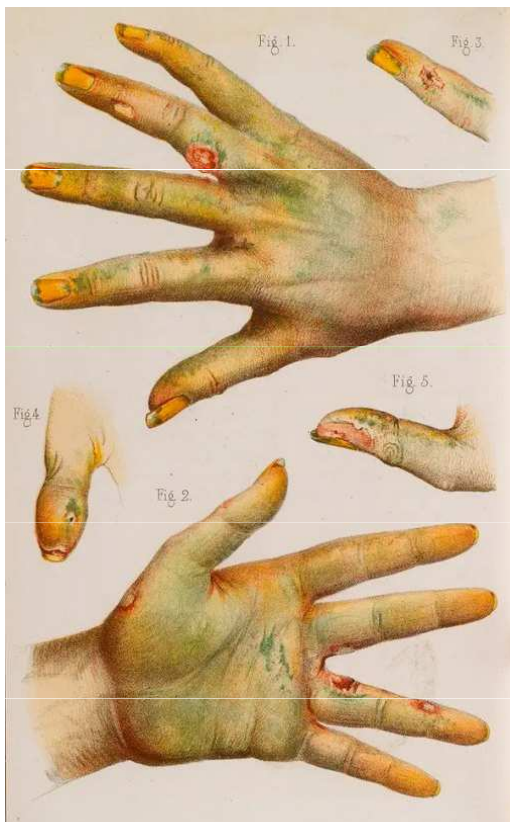
Svinibrodská (schweinfurtská) zeleň (triarsenitan-octan měďnatý; také Pařížská zeleň, Vídeňská zeleň, smaragdová zeleň) je vysoce toxický smaragdově zelený krystalický prášek. Používala se jako syntetické barvivo, rodenticid a insekticid.



Na počátku 20. století bylo hojně rozšířeno (zejména v Americe) použití směsi svinibrodské zeleně a hydrogenarseničnanu olovnatého jako insekticidu v jabloňových sadech. Ve 40. letech 20. století byla svinibrodská zeleň rozprašována z letadel na Sardinii a Korsice jako insekticid proti malárii. Byla též použita na hubení krys v pařížské kanalizaci, odtud též název *Pařížská zeleň*.

Pro zářivý zelený odstín, dobré krycí schopnosti, světelnou stálost a odolnost vůči povětrnostním podmínkám byla oblíbena u malířů, jako např. anglický krajinář William Turner, impresionisté Claude Monet a Auguste Renoir i postimpresionisté Paul Gauguin, Paul Cézanne a Vincent van Gogh.

V 19. století se zejména *Scheeleova zeleň* a později též *svinibrodská (pařížská) zeleň* používala k barvení látek na zeleno. Proto ve viktoriánské době řada žen (včetně švadlen) měla zdravotní problémy či dokonce umírala. K symptomům otravy patřily zelené ruce, žluté nehty a hluboké jizvy.



Oba pigmenty, *Scheeleova* i *svinibrodská zeleň*, byly hojně používány k výrobě tapet. Toxické sloučeniny arsenu se z nich mohly uvolňovat dvěma způsoby:

1. Nepatrné částičky pigmentu se mohly uvolnit do ovzduší (odkud mohly být absorbovány plícemi) a/nebo se stát se součástí prachu.

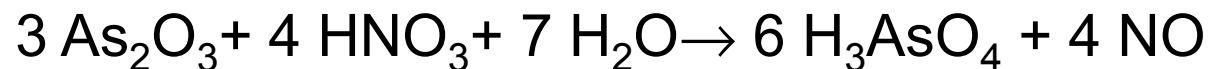
2. Působením vyšší teploty, vlhkosti a mikroorganismů (zejm. plísní), se z tapet uvolňují toxické plyny AsH_3 nebo $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ je však velmi málo toxický a zřejmě tak nebyl zdrojem otrav.



Kulečnickový sál na zámku Krásný vrch (sev. úpatí Rychlebských hor) – tapety barvené Scheeleho zelení.

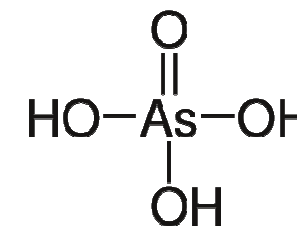
Kyselina trihydrogenarseničná (H_3AsO_4)

- vznikne rozpouštěním As_2O_5 ve vodě nebo oxidací As_2O_3 kys. dusičnou:



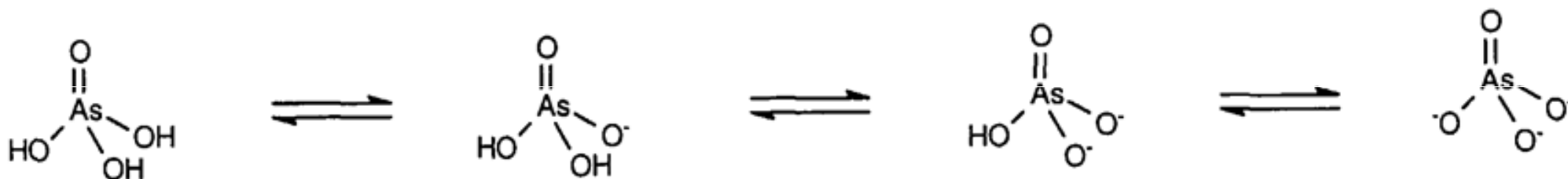
- krystaluje jako hemihydrát (t.j. s $1/2 \text{H}_2\text{O}$)

- - slabá kyselina



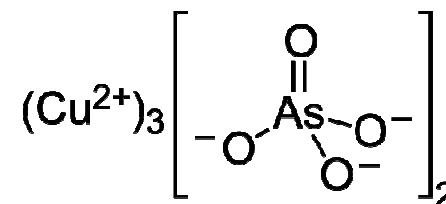
Arseničnany

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

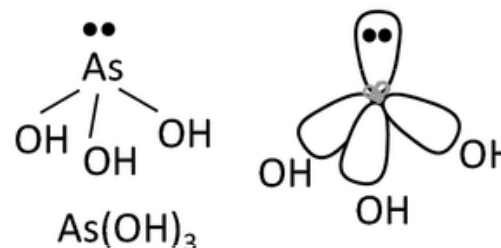
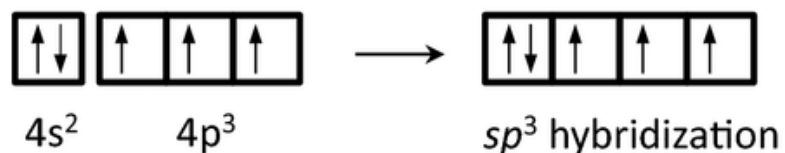


$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ – dříve se používal v ochranných prostředcích pro rostliny.

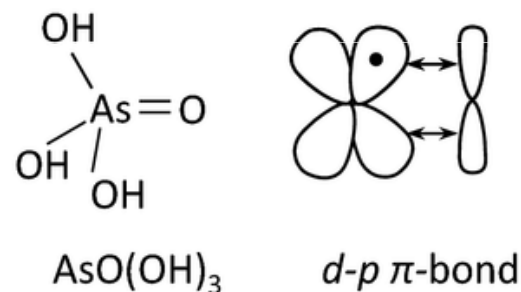
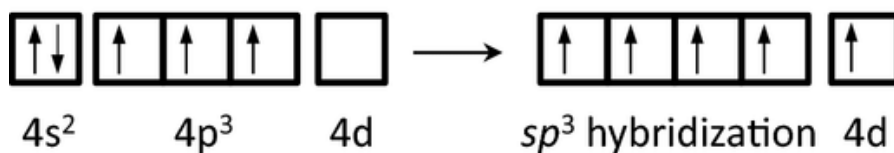
CCA (arseničnan měďnatý dopovaný chromem) – ochrana dřeva, používán zejména v USA.



Arsenous acid (pKa 9.2)

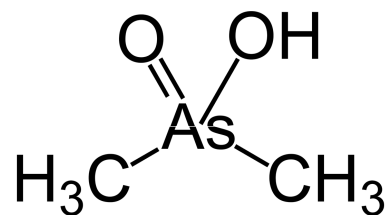


Arsenic acid (pKa 2.3, 6.9, 11.6)

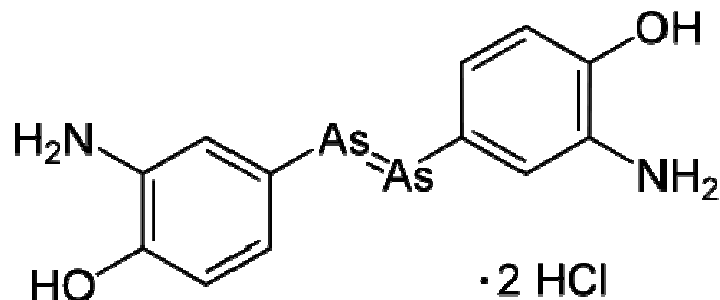


Speciation	Dissociation reactions	pKa
Arsenate As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	2.24
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	6.69
	$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	11.5
Arsenite As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	9.2
	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_3^{2-}$	12.1
	$\text{HAsO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_3^{3-}$	13.4

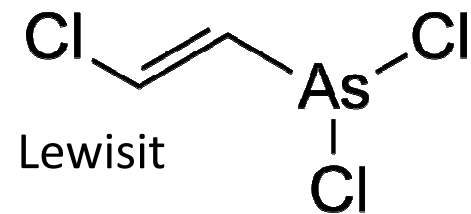
Organické sloučeniny arsenu



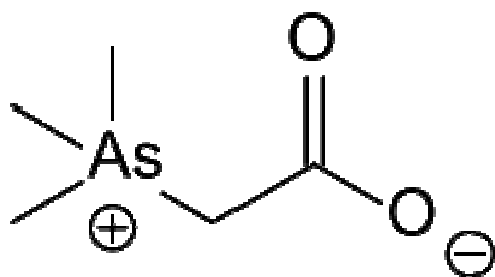
kyselina kakodylová



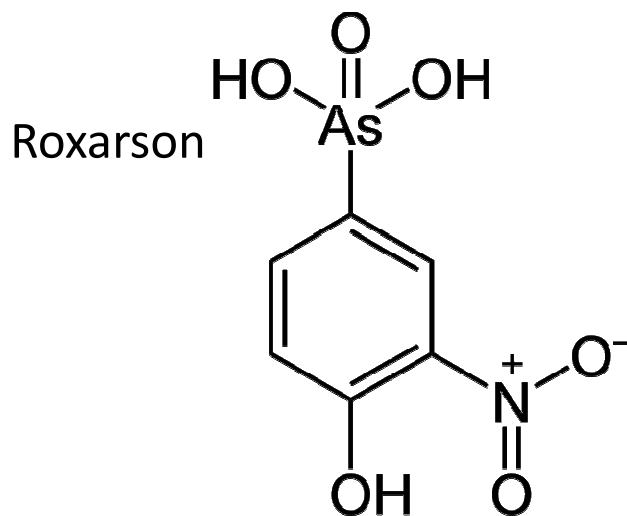
Salvarsan



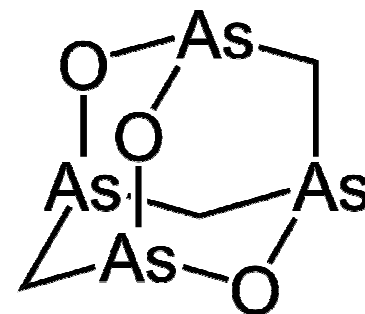
Lewisit



Arsenobetain



Roxarsone

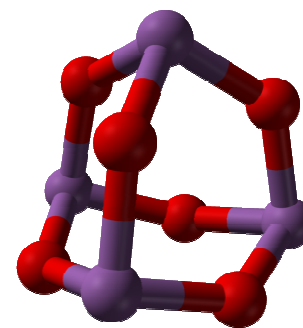


[Arsenicin A](#)

Oxosloučeniny antimonu

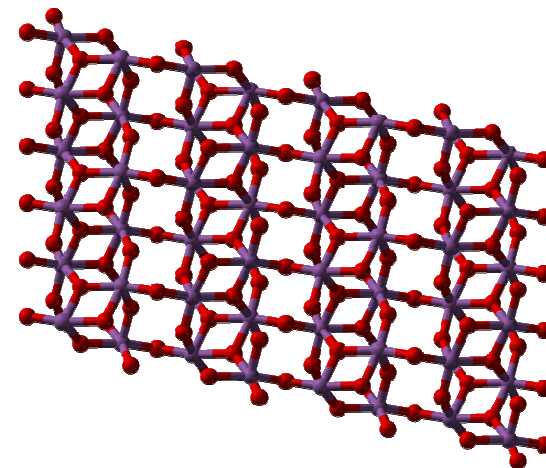
Oxid antimonitý Sb_4O_6

- ve vodě málo rozpustný, amfoterní charakter: rozpouští se v kyselinách (za vzniku solí antimonitých) , v hydroxidech alkalických kovů vznikají antimonitany (např. NaSbO_2)



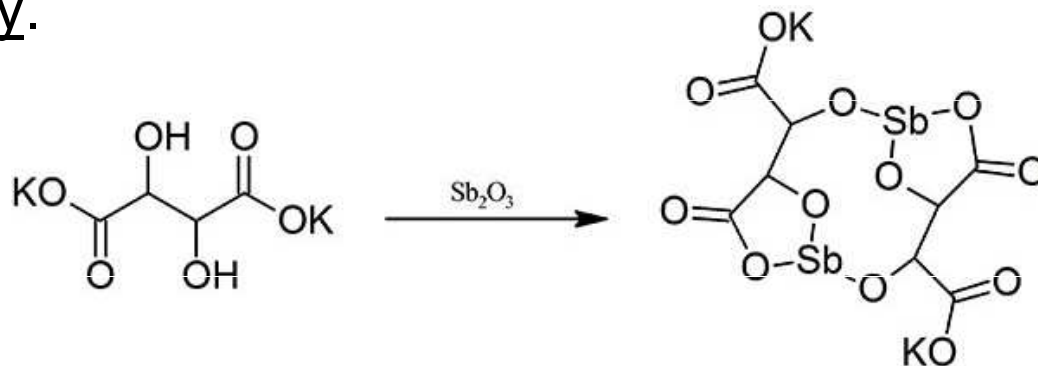
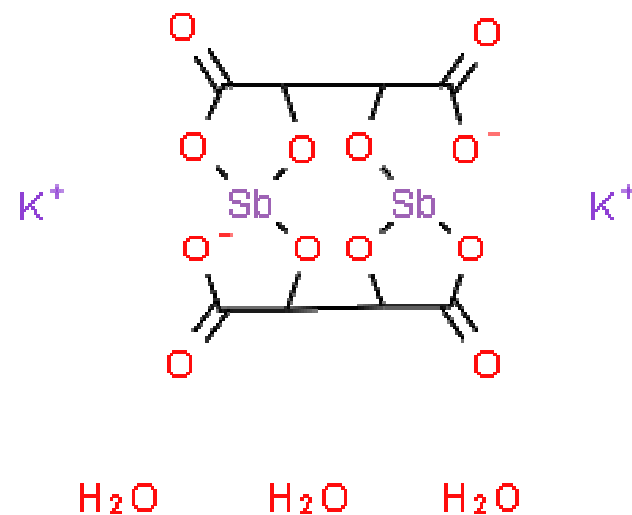
Oxid antimoničný Sb_2O_5

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



Antimonité soli

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



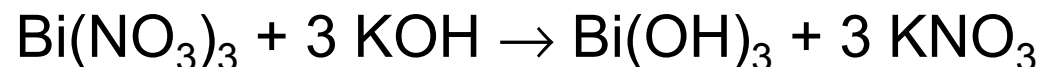
Síran antimonitý $Sb_2(SO_4)_3$ je bezbarvá krystalická látka. Získává se rozpouštěním antimonu, oxidu antimonitého nebo sulfidu antimonitého v horké koncentrované kyselině sírové.

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

Oxosloučeniny bismutu

Oxid bismutitý Bi_2O_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 $\text{M}^{\text{I}}\text{BiO}_3$, $\text{M}^{\text{I}}_3\text{BiO}_4$

- oxidací Bi_2O_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.

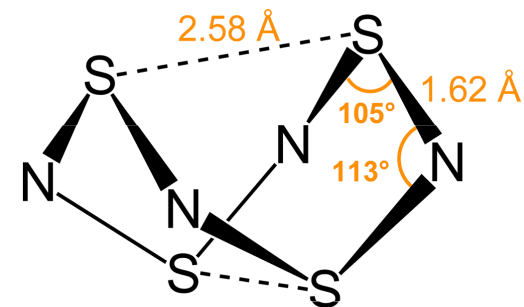
Síran bismutitý $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ je bílá krystalická hygroskopická a rozpustná látka. Získává se rozpouštěním kovu, oxidu nebo sulfidu v kyselině sírové.

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

Properties of oxides

Property	Gradation	Reason
Acidic strength of trioxides	$N_2O_3 > P_2O_3 > As_2O_3$	Electronegativity of central atom decreases
Acidic strength of pentaoxides	$N_2O_5 > P_2O_5 > As_2O_5 > Sb_2O_5 > Bi_2O_5$	Electronegativity of central atom decreases
Acidic strength of oxides of nitrogen	$N_2O < NO < N_2O_3 < N_2O_4 < N_2O_5$	Oxidation state of central atom increases
Stability of pentaoxides	$P_2O_5 > As_2O_5 > Sb_2O_5 > N_2O_5 > Bi_2O_5$	Stability of oxides of a higher oxidation state, i.e. M_2O_5 decreases with increasing atomic number

Sírné sloučeniny dusíku

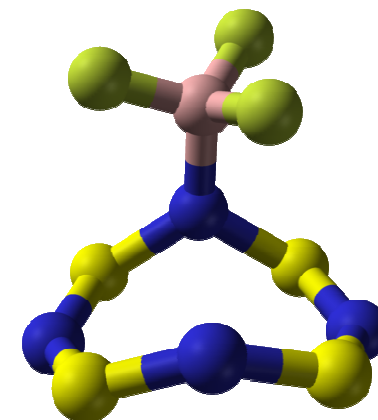
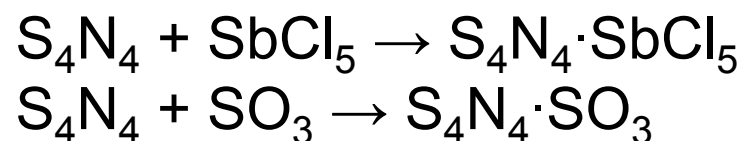


Tetrasulfur tetranitrid S₄N₄

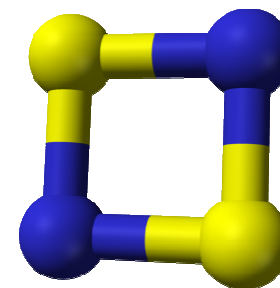
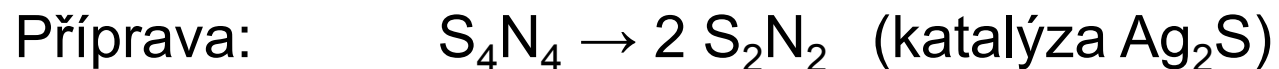
= prekurzor pro přípravu dalších sloučenin s S-N vazbou



Lewisovská báze, která s lewisovskými kyselinami tvoří adukty.



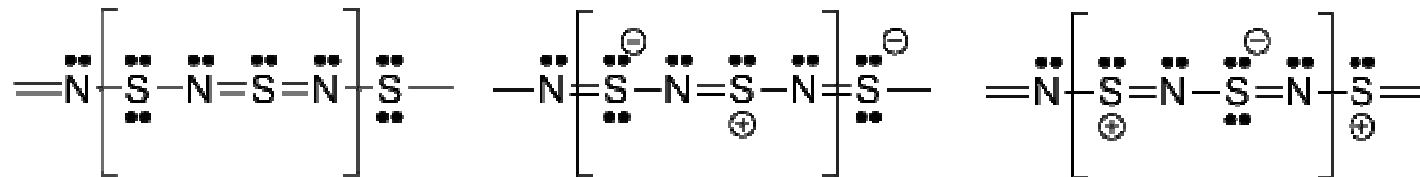
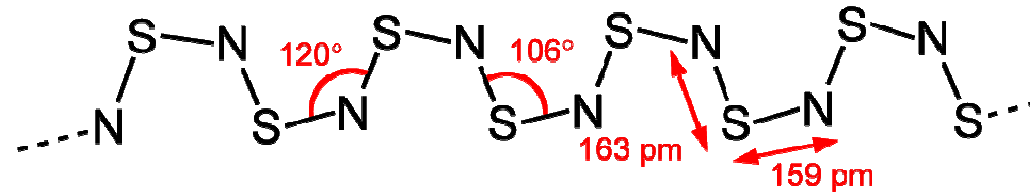
Disulfur dinitrid S₂N₂



Polythiazyl $(\text{SN})_x$

= vodivý polymer nazlátlé barvy a kovového lesku.

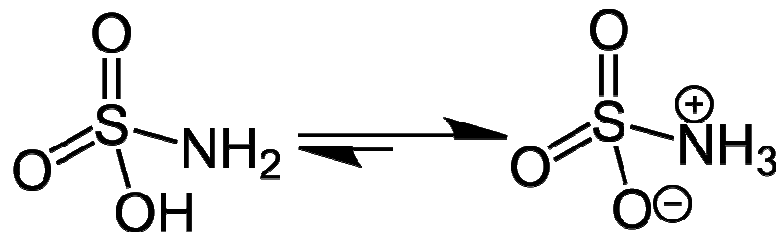
Vzniká polymerací S_2N_2



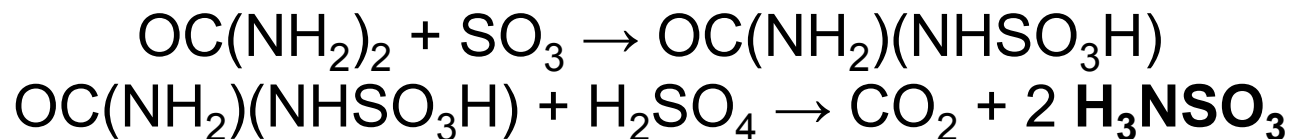
Je používán v LED žárovkách, transistorech, akumulátorech a solárních člancích.

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 $^+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$

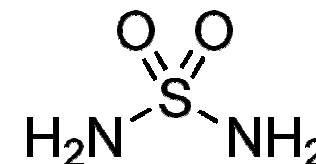


Výroba: reakcí močoviny se směsí oxidu sírového a kyseliny sírové (nebo olea).



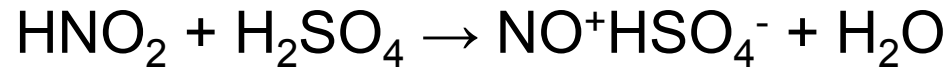
Použití: prekurzor při výrobě umělých sladidel (Acesulfam K), antibiotik a antivirotik, léků proti rakovině, herbicidů, barviv, čistících prostředků.

Sulfamid (diamid kyseliny sírové) vzniká reakcí SOCl_2 a NH_3

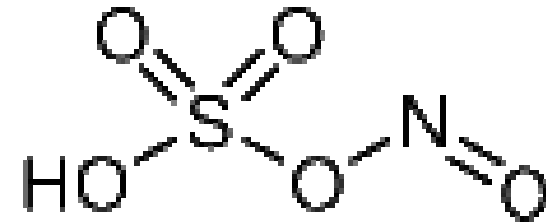
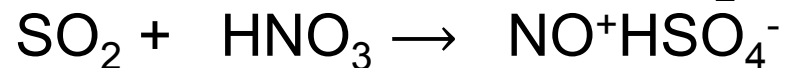


Kyselina nitrosylsírová (hydrogensíran nitrosylu) $\text{NOHSO}_4, \text{NO}^+\text{HSO}_4^-$

Vzniká rozpuštěním dusitanu sodného ve studené kyselině sírové

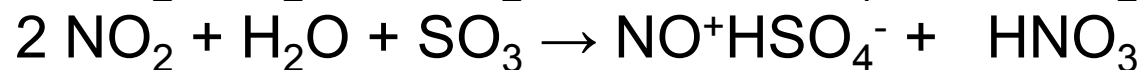
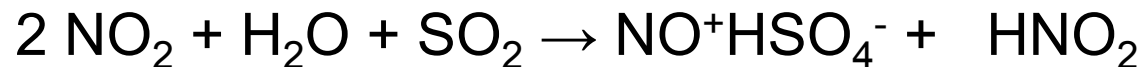


nebo reakcí reaction kyseliny dusičné s SO_2



Oxidační, nitrosační a diazotační činidlo.

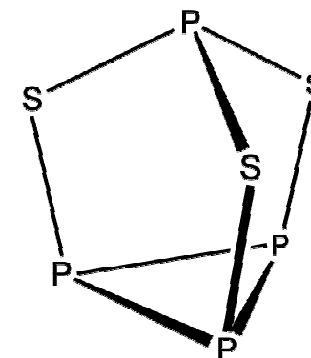
Vzniká též při výrobě HNO_3 komorovým způsobem („komorové krystaly“)



S NO vzniká tzv. „fialová“ nebo „modrá“ kyselina



Sírné sloučeniny fosforu



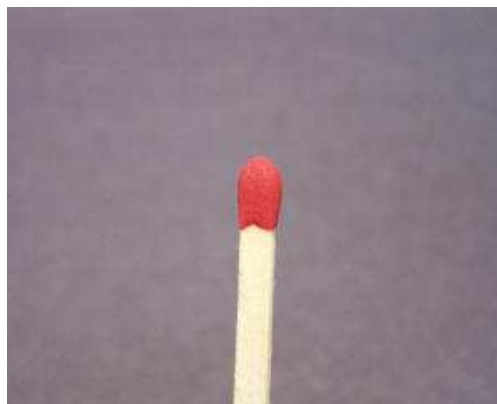
Trisulfid tetrafosforu P_4S_3

vzniká zahřátím odpovídajícího množství síry a bílého nebo červeného fosforu.

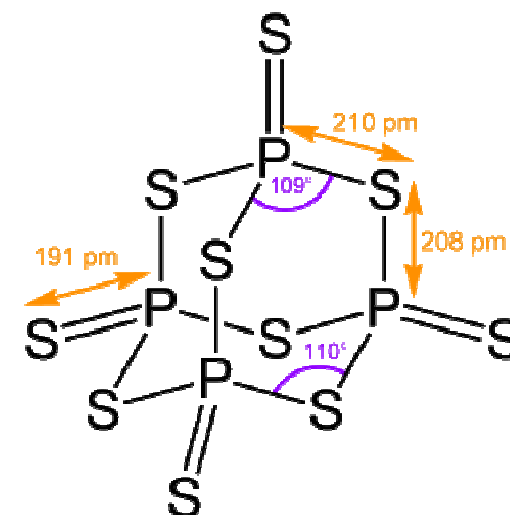
P_4S_3 spolu s $KClO_3$ jsou v hlavičkách zápalek které se vzněcují na jakékoli třecí ploše ("strike-anywhere matches,") – bouřlivá reakce P_4S_3 s $KClO_3$



„Strike-anywhere matches“



„Safety matches“

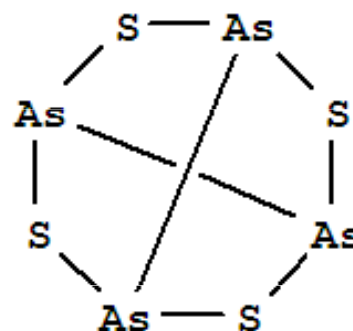
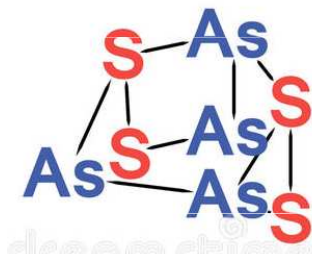


Nadbytek síry vede ke vzniku **dekasulfidu tetrafosforu** (P_4S_{10})

Sirné sloučeniny arsenu

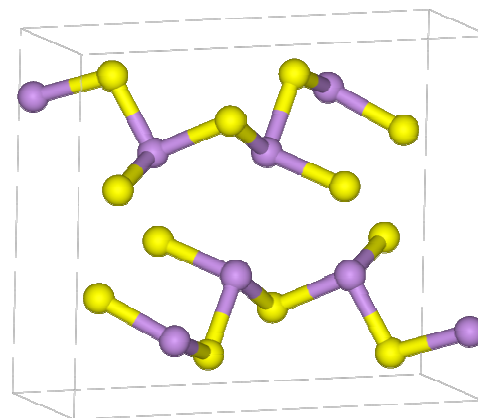
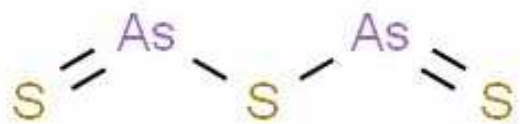
As₄S₄ - realgar,

V malířství jako **červený** pigment.



As₂S₃ - auripigment,

V malířství jako **žlutý** pigment.



FeAsS – arsenopyrit

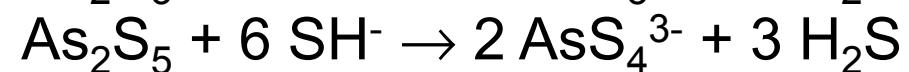
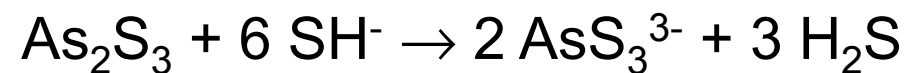
ruda arsenu, As se vyrábí tepelným rozkladem :





– 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 Sb_2S_3



Tetrathioantimoničnan sodný Na_3SbS_4



Bismutinit Bi_2S_3

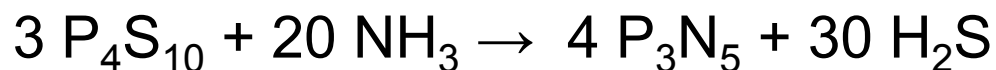


Sloučeniny dusíku a fosforu

Pentanitrid trifosforu P_3N_5

= bezbarvá amorfní látka.

Příprava:



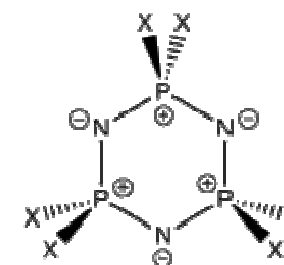
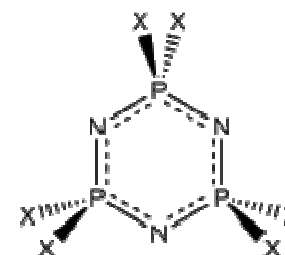
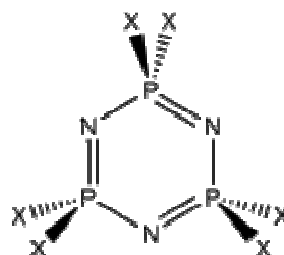
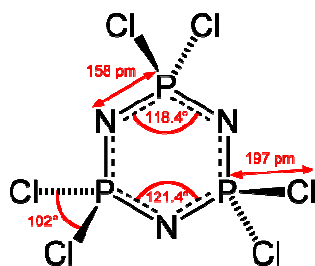
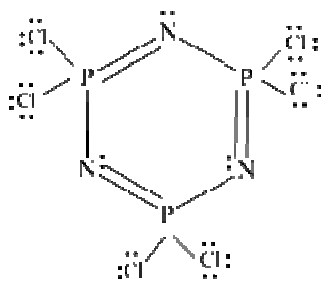
Při teplotě cca 800 °C se rozkládá na bezbarvý **nitrid fosforitý** PN , který

Při nižších teplotách polymeruje

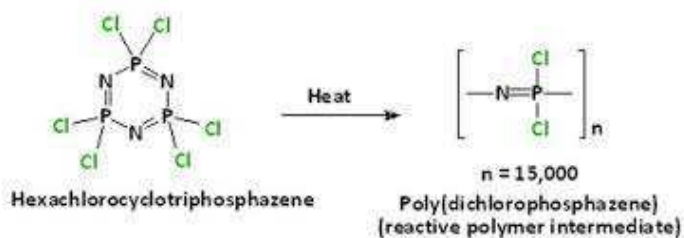
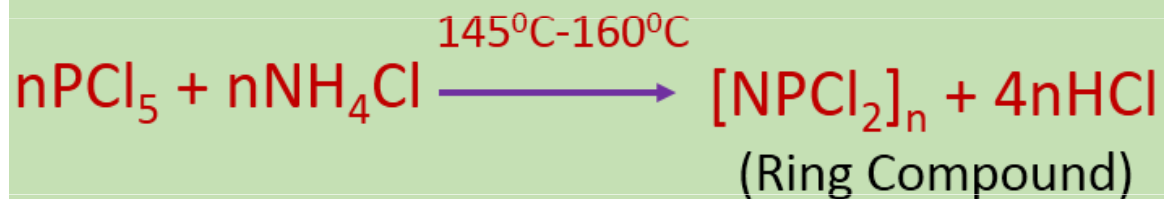


Fosfazeny

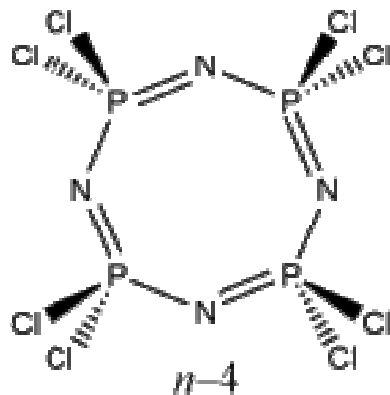
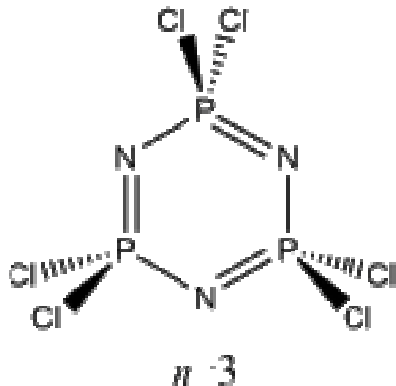
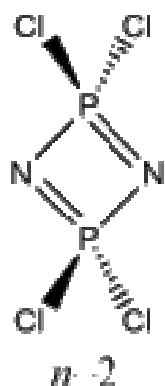
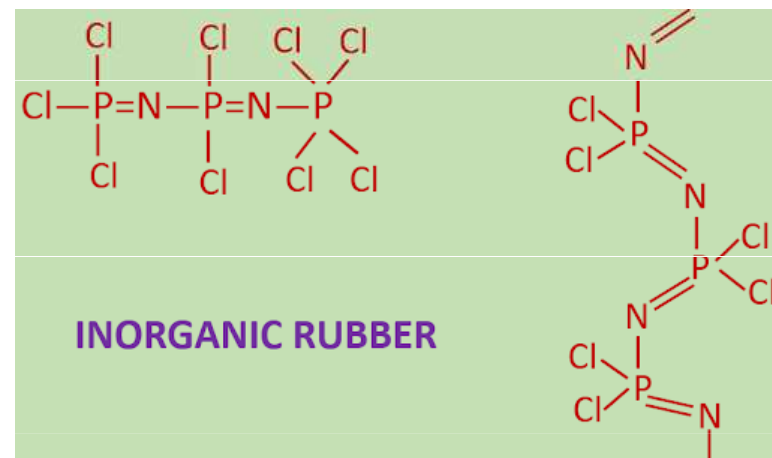
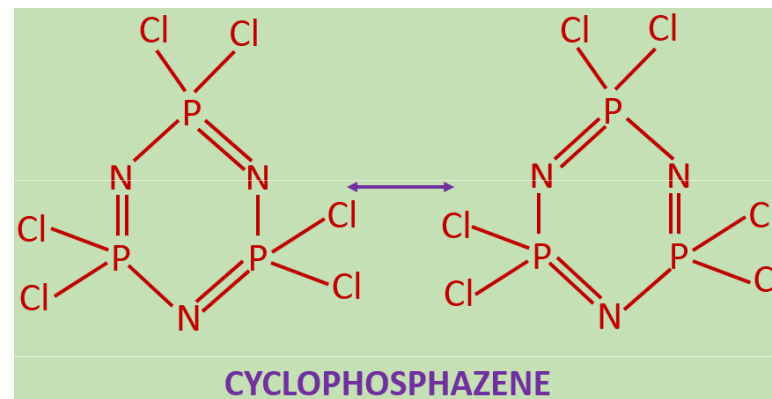
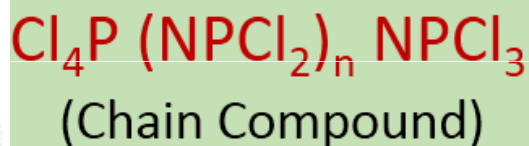
jsou tvořené řetězci nebo cykly z atomů fosforu a dusíku, v nichž se pravidelně střídá jednoduchá a dvojná vazba. Nejznámějším představitelem je cyklický trimer **hexachlorocyklotrifosfazen**, který se připravuje reakcí chloridu fosforečného a chloridu amonného.



Fosfazeny



and



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