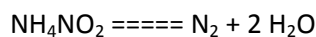


# Dusík a fosfor

K prvkům 15. Skupiny patří dusík (N), fosfor (P), arsen (As), antimon (Sb) a bismut (Bi). Valenční vrstva jejich elektronového obalu má elektronovou konfiguraci  $ns^2p^3$ . Z toho vyplývá, že prvky 15. skupiny mají pět valenčních elektronů. S rostoucím protonovým číslem roste i kovový charakter těchto prvků. Dusík a fosfor jsou nekovy, arsen polokov a antimon a bismut kovy.

## Dusík:

Dusík se v přírodě vyskytuje volný i vázaný. Vzduch, který nás obklopuje, obsahuje 78 objemových % tohoto plynu. I přes svou malou reaktivitu je dusík vázán v celé řadě přírodních sloučenin. Příkladem jsou soli kyseliny dusičné ( $\text{NaNO}_3$  – chilský ledek). Dusík je také součástí všech živých organismů, patří proto mezi významné biogenní prvky. Průmyslová výroba dusíku je založena na frakční destilaci zkapalněného vzduchu. Laboratorně se připravuje termickým rozkladem dusitanu amonného:



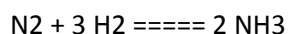
Elementární dusík se používá jako surovina při výrobě amoniaku, kyseliny dusičné a dusičnanů (např.  $\text{KNO}_3$ ), které jsou významnými

- C, bod varu - C. Molekuly dusíku jsou tvořeny dvěma atomy, vzájemně poutanými trojnou vazbou, která je velmi pevná a je příčinou velmi malé reaktivity molekulárního dusíku. Ve valenční vrstvě dusíku se nachází pět elektronů. Nejvyšší kladné oxidační číslo, kterého může ve sloučeninách dosáhnout, je rovno V a nejnižší –III. Vzhledem k umístění v pravé horní části periodické tabulky má dusík vysokou hodnotu elektronegativity (3,0), díky které se může podílet na tvorbě vodíkových můstků. Vzhledem k tomu, že dusík tvoří velké množství významných sloučenin, rozdělíme si je do několika skupin:

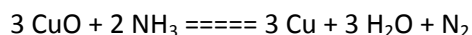
### *A.) sloučeniny dusíku s vodíkem:*

Amoniak  $\text{NH}_3$

- C) jsou dokladem existence vodíkových můstků mezi jeho molekulami. Vyrábí se přímou syntézou z prvků:

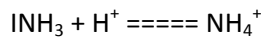


Amoniak je dobře rozpustný ve vodě. V jeho vodném roztoku se kromě molekul  $\text{NH}_3$  vyskytují i ionty  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{OH}^-$ . Vodný roztok amoniaku má proto zásaditou reakci. (Ve starší literatuře často uváděná sloučenina – hydroxid amonný  $\text{NH}_4\text{OH}$  – neexistuje ani volná, ani ve vodném roztoku.) Amoniak je při běžných teplotách stálý, ale za vysokých teplot, se zvláště v přítomnosti katalyzátorů, rozkládá na dusík a vodík. Touto reakcí lze vysvětlit jeho redukční vlastnosti. Při vysokých teplotách redukuje oxidy ušlechtilých kovů. Jako příklad si uvedeme reakci amoniaku s oxidem měďnatým:

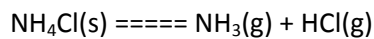


Do prodeje přichází amoniak ve formě 25% vodného roztoku nebo zkapalněný v tlakových lahvích. Velké množství amoniaku se spotřebuje především při výrobě kyseliny dusičné a při výrobě

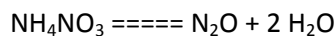
průmyslových dusíkatých hnojiv. Amoniak se také používá jako chladicí médium v některých chladicích zařízeních. Od tohoto využití se však postupně upouští. Velký průmyslový význam má reakce amoniaku s kyslíkem. Produktem jeho katalytického spalování je oxid dusnatý. Pokud je však reakce provedena bez přítomnosti katalyzátoru, tak vzniká elementární dusík a voda. Směs amoniaku se vzduchem, která obsahuje 16 až 27 % amoniaku, je výbušná. V molekule amoniaku je na atomu dusíku volný elektronový pár, který se může účastnit tvorby donor-akceptorních vazeb. Jako příklad si uvedeme reakci amoniaku s vodíkovým kationtem, která vede ke vzniku kationtu amonného  $\text{NH}_4^+$ :



Amonné soli jsou pevné krystalické látky, které ve své struktuře obsahují amonný kationt  $\text{NH}_4^+$ . Většinou jsou dobře rozpustné ve vodě. Nejčastěji se připravují zaváděním plynného amoniaku do vodného roztoku příslušné kyseliny nebo vzájemnou reakcí jejich vodných roztoků. Většina amonných solí se při zvýšené teplotě rozkládá na plynný amoniak a kyselinu. Například:



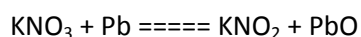
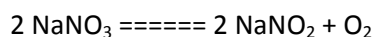
Pokud má anion kyseliny oxidační vlastnosti, vznikající amoniak se oxiduje až na elementární dusík nebo jeho oxid:



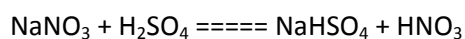
Příkladem amonných solí je chlorid amonný  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , užívaný jako elektrolyt v Leclancheových suchých článcích, a dusičnan amonný  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , který je významným průmyslovým hnojivem.

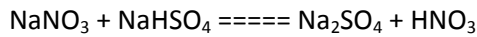
#### *B.) sloučeniny dusíku s kyslíkem:*

Dusík tvoří s kyslíkem několik oxidů. K nejvýznamnějším patří oxid dusný, oxid dusnatý a oxid dusičitý. Oxid dusný  $\text{N}_2\text{O}$  je plynná látka. Není jedovatý, ale má narkotizační účinky. Používá se při operacích jako uspávací prostředek. Oxid dusnatý  $\text{NO}$  je bezbarvý plyn. Na vzduchu se velmi rychle oxiduje na oxid dusičitý. Vzniká jako meziprodukt při výrobě kyseliny dusičné (viz dále) a je také obsažen ve výfukových plynech. Oxid dusičitý  $\text{NO}_2$  je hnědočervený plyn, který za normálních podmínek obsahuje malé množství bezbarvého dimeru  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Podíl dimeru ve směsi s klesající teplotou roste. Oxid dusičitý je vedlejším produktem řady průmyslových výrob a vzniká také při spalování pohonných hmot. Patří mezi zdraví škodlivé látky a jeho koncentrace v ovzduší je proto trvale sledována. Oxid dusičitý se také podílí na vzniku kyselých dešťů. Dalšími významnými kyslíkatými sloučeninami dusíku jsou kyseliny a jejich soli. Kyselina dusitá  $\text{HNO}_2$  patří mezi středně silné kyseliny. Její soli se připravují termickým rozkladem dusičnanů nebo jejich redukcí kovy:

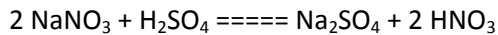


Dusitany jsou s výjimkou dusitanu stříbrného  $\text{AgNO}_2$  dobře rozpustné ve vodě. Dusitan amonný  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  je sloučeninou používanou k laboratorní přípravě dusíku. Kyselina dusičná  $\text{HNO}_3$  patří mezi nejvýznamnější anorganické kyseliny. Dříve se vyráběla reakcí čilského ledku (dusičnanu sodného) s kyselinou sírovou. Skutečný průběh reakce vyjadřují dvě následující rovnice:

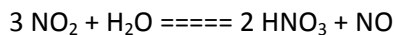
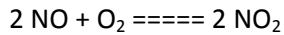
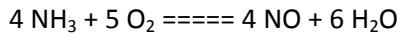




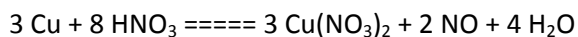
Reakce se často zapisuje jedinou souhrnnou rovnicí:



V současné době se kyselina dusičná vyrábí katalytickou oxidací amoniaku. Vznikající oxid dusnatý reaguje se vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý a ten pak reaguje s vodou za vzniku kyseliny dusičné:



Poslední ze tří uvedených rovnic je pouze sumárním vyjádřením složitějšího děje. Kyselina dusičná se nejčastěji prodává ve formě 64% vodného roztoku. Má značné využití např. při výrobě výbušnin a barviv. Zapamatujte si, že kyselina dusičná vystupuje v celé řadě chemických reakcí jako oxidační činidlo. Zředěná reaguje například s mědí (tedy s ušlechtilým kovem) za vzniku dusičnanu měďnatého a oxidu dusnatého:



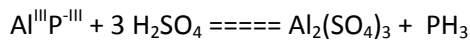
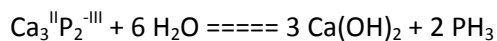
Uvědomte si, že v průběhu reakce se neuvolňuje vodík. Tato skutečnost je dána polohou mědi v řadě napětí kovů.

### Fosfor:

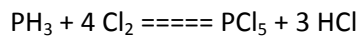
Fosfor se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Nejvýznamnější z nich je fosforečnan vápenatý, který tvoří podstatnou složku fosforitu a apatitu. Oba zmíněné minerály jsou základní surovinou pro výrobu elementárního fosforu. Fosforečnan vápenatý je též stavebním materiálem kostí a zubů živočichů. Fosfor je vázán i v organických sloučeninách. Některé z nich jsou součástí šedé kůry mozkové, nervů a buněčných jader. Fosfor je tedy významným biogenním prvkem. Fosfor se vyskytuje ve třech modifikacích. Bílý fosfor je ze všech modifikací nejreaktivnější. Jeho molekuly jsou složeny ze čtyř atomů. Tato alotropická modifikace je na vzduchu samozápalná, proto se bílý fosfor uchovává pod vodou. Je velmi jedovatý. Červený fosfor vzniká z bílého zahříváním v inertní (netečné) atmosféře a podle způsobu přípravy má různou barvu – od tmavočervené přes hnědou až po fialovou. Molekuly červeného fosforu mají podobu řetězců. Červený fosfor není na rozdíl od bílého jedovatý a je podstatně méně reaktivní. Černý fosfor je krystalický, má kovový lesk a od bílého a červeného fosforu se kromě jiného liší tím, že dobře vede teplo a elektrický proud. Ze všech modifikací je nejméně reaktivní. Nejvyšší kladné oxidační číslo, kterého může fosfor vázaný ve sloučeninách dosáhnout, je +V, nejnižší –III. Fosfor má poměrně nízkou elektronegativitu (2,1), a proto se na rozdíl od dusíku, který je prvním prvkem 15. skupiny, nemůže podílet na tvorbě vodíkových můstků. S většinou prvků (s výjimkou Sb, Bi a vzácných plynů) tvoří binární sloučeniny. Za laboratorní teploty reaguje fosfor s kyslíkem a halogeny, reakce s ostatními prvky probíhají až po zahřátí. Fosfor tvoří velké množství významných sloučenin, proto si je rozdělíme do několika větších skupin.

*A.)sloučeniny fosforu s vodíkem:*

Fosfan  $\text{PH}_3$  je bezbarvý, jedovatý plyn, který páchne po česneku. Připravuje se reakcí fosfidů (binární sloučeniny fosforu s kovy) s vodou nebo zředěnými kyselinami. Jeho přímá syntéza z prvků není možná:



Fosfan je silné redukční činidlo. Jako příklad si uvedeme jeho reakci s elementárním chlorem. Produktem reakce je chlorid fosforečný:



Fosfan je špatně rozpustný ve vodě a je podstatně slabší zásadou než amoniak. Se silnými kyselinami reaguje za vzniku fosforových solí ( $\text{PH}_4^+$  - fosfonium), které jsou obdobou solí amonných. Tyto soli však ve vodných roztocích snadno hydrolyzují za vzniku příslušné kyseliny a fosfanu. Fosfoniové soli reagují i s roztoky hydroxidů. V průběhu reakce vzniká fosfen, sůl kyseliny a voda. Například:

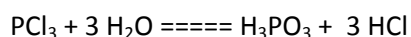


#### *B.) sloučeniny fosforu s kovy:*

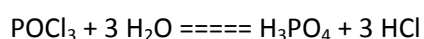
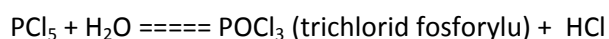
Fosfidy jsou sloučeniny fosforu s elektropozitivnějšími prvky. Připravují se zahříváním kovů s červeným fosforem na vysokou teplotu v inertní atmosféře. Složení fosfidů je obdobně jako složení boridů a karbidů velmi rozmanité a pohybuje se v rozmezí  $\text{M}_4\text{P}$  až  $\text{MP}_{15}$  (M = atom kovu). Jako příklad si uvedeme fosfid vápenatý  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  a fosfid hlinitý  $\text{AlP}$ , které se používají k přípravě fosfanu.

#### *C.) sloučeniny fosforu s halogeny:*

Fosfor tvoří s halogeny tři typy binárních sloučenin: halogenidy fosforité, fosforečné a tetrahalogendifosfany. Z halogenidů fosforitých  $\text{PX}_3$  (X = atom halogenu) má největší praktický význam chlorid fosforitý  $\text{PCl}_3$ . Vodou se všechny tyto sloučeniny rozkládají za vzniku příslušného halogenovodíku a kyseliny fosforité. Například:



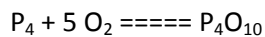
Halogenidy fosforečné mají obecný vzorec  $\text{PX}_5$  (X = F, Cl, Br). Jejich stabilita klesá s rostoucím atomovým poloměrem halogenu. Působením vody se všechny tyto sloučeniny rozkládají. Prvním stupněm reakce je vznik trihalogenidu fosforylu neboli trihalogenidu kyseliny fosforečné  $\text{POX}_3$ , který v nadbytku vody přechází až na kyselinu trihydrogenfosforečnou. Obě reakce jsou doprovázeny vznikem příslušného halogenovodíku. Jako příklad si uvedeme hydrolyzu chloridu fosforečného:



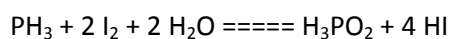
#### *D.) sloučeniny fosforu s kyslíkem:*

V současné době je známo šest dobře definovaných oxidů fosforu. My se však budeme věnovat pouze dvěma nejvýznamnějším – oxidu fosforitému a oxidu fosforečnému. Oxid fosforitý  $\text{P}_4\text{O}_6$  je bílá krystalická látka, vznikající řízeným spalováním fosforu. Je velmi jedovatý. Základem jeho struktury je

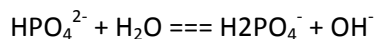
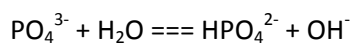
tetraedr  $P_4$ , ve kterém jsou všechny atomy fosforu pospojovány pomocí kyslíkových můstků. Oxid fosforitý je anhydridem kyseliny fosforité  $H_3PO_3$ , která vzniká jeho reakcí se studenou vodou. S horkou vodou reaguje za vzniku fosfenu, červeného fosforu a kyseliny trihydrogenfosforečné. Oxid fosforečný  $P_4O_{10}$  je znám v několika modifikacích. Vzniká se spalováním fosforu v nadbytku vzduchu:



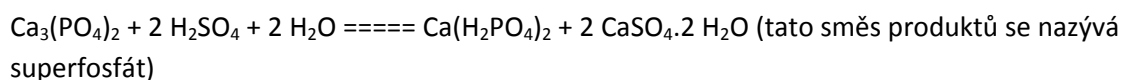
Velmi ochotně reaguje s vodou (má mimořádné dehydratační vlastnosti). Afinita oxidu fosforečného k vodě je tak vysoká, že je schopen odejmout vodu i kyselině sírové a dusičné za vzniku jejich anhydridů. V laboratořích se proto užívá k sušení plynů. S vodou energicky reaguje a konečným produktem poměrně složitého sledu reakcí je kyselina trihydrogenfosforečná. Dalšími významnými kyslíkatými sloučeninami fosforu jsou kyseliny a jejich soli. Kyselina fosforná (dihydridohydrogenfosforečná)  $H_3PO_2$  je bílá krystalická látka, která vzniká reakcí fosfanu s jodem v přítomnosti vody:



C se rozkládá za vzniku fosfanu, fosforu, kyseliny fosforité a vodíku. Kyselina fosforná i její soli jsou dobře rozpustné ve vodě a mají silné redukční vlastnosti. Kyselina fosforitá (hydridodihydrogenfosforečná)  $H_3PO_3$  je bezbarvá, ve vodě dobře rozpustná krystalická látka. Je dvojsytnou kyselinou. Kyselina hydrogenfosforečná  $(HPO_3)_n$  je polymerní, sklovitá látka, dobře rozpustná ve vodě. Reakcí s vodou přechází na kyselinu trihydrogenfosforečnou. Kyselina trihydrogenfosforečná  $H_3PO_4$  je bezbarvá krystalická látka s vrstevnatou strukturou. Je velmi dobře rozpustná ve vodě a patří mezi poměrně silné kyseliny. Do prodeje je dodávána ve formě svého 85% vodného roztoku. Používá se k povrchové antikorozi úpravě kovů (tzv. fosfátování) a k okyselování nápojů (potravinářský průmysl). Kyselina fosforečná je trojsytnou kyselinou, která tvoří tři řady solí. Všechny dihydrogenfosforečnany obsahují anion  $H_2PO_4^-$  a jsou rozpustné ve vodě. Z hydrogenfosforečnanů a fosforečnanů jsou rozpustné pouze soli alkalicých kovů. Anionty fosforečnanový  $PO_4^{3-}$  a hydrogenfosforečnanový  $HPO_4^{2-}$  podléhají ve vodném roztoku hydrolýze:



Jednou z významných solí kyseliny trihydrogenfosforečné je fosforečnan vápenatý  $Ca_3(PO_4)_2$ . Je podstatnou složkou fosforitu a apatitu, které jsou základní surovinou pro výrobu průmyslových fosforečných hnojiv. Je ve vodě nerozpustný, a proto se reakcí s kyselinou sírovou převádí na rozpustný dihydrogenfosforečnan vápenatý. Jeho směs s dihydrátem síranu vápenatého, který je dalším produktem této reakce, se nazývá superfosfát:



Další průmyslově významnou sloučeninou fosforu je trifosforečnan sodný  $Na_5P_3O_{10}$ . Používá se jako změkčovač vody, protože váže hořečnaté a vápenaté ionty, které způsobují její tvrdost.