

V. skupina PS, ns^2np^3

Dusík, fosfor, arsen, antimon, bismut

- **N** a **P** jsou nekovy (tvoří kovalentní vazby), **As**, **Sb** jsou polokovy, **Bi** je typický kov
- pro **N** je charakteristická tvorba π_p vazeb
- **P** má vakantní 3d-orbitaly a je schopen se silně elektronegativními prvky (F, O) vytvářet π_{pd} interakce
- je schopen tyto orbitaly použít pro tvorbu vyšších koordinačních čísel (5 a 6) v uspořádání trigonální bipyramidy a oktaedru
- **As** a **Sb** jsou amfotery
- v oxidačním stupni V mají oxidační vlastnosti.
- **As** upřednostňuje koordinační číslo 4, **Sb** v antimoničnanech má většinou koordinační číslo 6
- vůči vodíku jsou všechny prvky ve formálním oxidačním stupni -III
- stabilita tohoto oxidačního stupně se stoupajícím atomovým číslem klesá, což souvisí s klesající energií vazby M—H

Vlastnosti prvků V. sk. PS

	N	P	As	Sb	Bi
atomové číslo	7	15	33	51	83
hustota [g.cm ⁻³]	1,027	1,828 (bílý)	5,73	6,68	9,80
teplota tání °C	- 210	44,1	816 (4 MPa)	630,7	271,4
teplota varu °C	- 195,8	280,5	615 (subl.)	1587	1564
Kov. poloměr [pm]	70	110	121	141	146
Ion. energie [eV] I ₁	14,53	10,488	9,81	8,639	7,287
I ₂	29,60	19,72	18,63	16,5	16,68
I ₃	47,43	30,16	28,34	25,3	25,56
I ₄	77,5	51,4	50,1	44,1	45,3
I ₅	97,9	65,0	62,3	56	56
oxidační stupně	-III až +V	-III až +V	-III, +III, +V	-III +III +V	-III +III +V
elektronegativita	3,07	2,06	2,20	1,82	1,9

Dusík

Výskyt

- je součástí zemské atmosféry (cca 78 %)
- chilský ledek NaNO_3
- amonné soli
- jako biogenní prvek je amidickou součástí bílkovin

❖ Molekula dusíku je **izostrukturní a izoelektronová** s některými jinými molekulami eventuálně ionty:



❖ Rozdělení elektronové hustoty je však v molekule N_2 symetrické, čímž si (také vzhledem k vysoké vazebné energii) vysvětlujeme nízkou chemickou reaktivitu molekulárního dusíku.



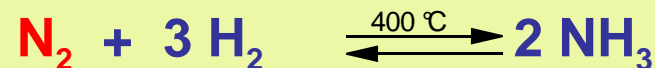
Vazebné možnosti dusíku

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklady
sp^3	4σ	NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
	$3\sigma + 1 \text{ vp}$	NH_3 , NF_3 , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$
	$2\sigma + 2 \text{ vp}$	Na^+NH_2^-
	$1\sigma + 3 \text{ vp}$	$\text{Li}_2^{2+}\text{NH}^{2-}$
	$3\sigma + 1\pi \text{ delok.}$	HNO_3 , NO_2Cl , NO_3^-
	$2\sigma + 1 \text{ vp} + 1 \text{ delok.}$	NOF , NO_2^-
	$2\sigma + 2\pi \text{ delok.}$	NO_2^+
	$1\sigma + 1 \text{ vp} + 2\pi$	NNO (koncový atom N)

vp – volný elektronový pár

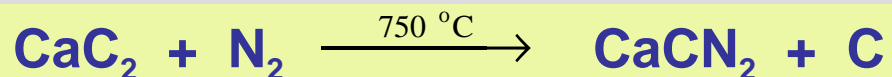
Reaktivita dusíku

❖ Dusík reaguje pouze s malým počtem látek, většinou až za vysoké teploty, příp. přítomnosti katalyzátorů (Fe, Al₂O₃):



❖ S kovy tvoří za vysokých teplot nitridy: Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Si a Ti.

❖ Průmyslový význam má reakce, při které vzniká kyanamid vápenatý

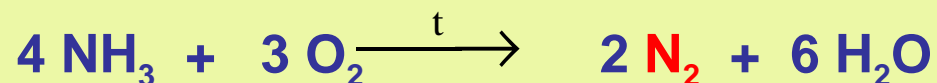
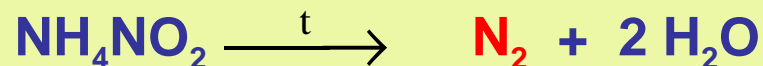


❖ Fixace molekulárního dusíku jako ligandu v komplexních sloučeninách (izoelektronové CO, NO⁺ a CN⁻ totiž tvoří komplexy velmi snadno) se podařila teprve v nedávné době,

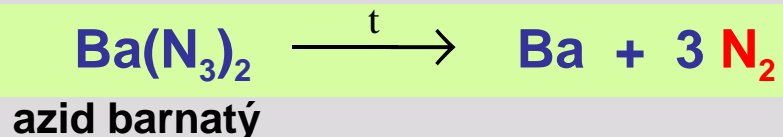
např. [CoH(N₂)(PPh₃)₂], [Ru(NH₃)₅N₂]Cl

Příprava, výroba a užití dusíku

Příprava



Příprava velmi čistého dusíku



Výroba

frakční destilací
zkapalněného vzduchu

Užití

- výroba amoniaku, kyseliny dusičné, kyanamidu vápenatého CaCN_2
- jako ochranná atmosféra proti oxidaci látek vzdušným kyslíkem.

	t.v.(°C)
N_2	- 196
O_2	- 183

Sloučeniny dusíku a vodíku

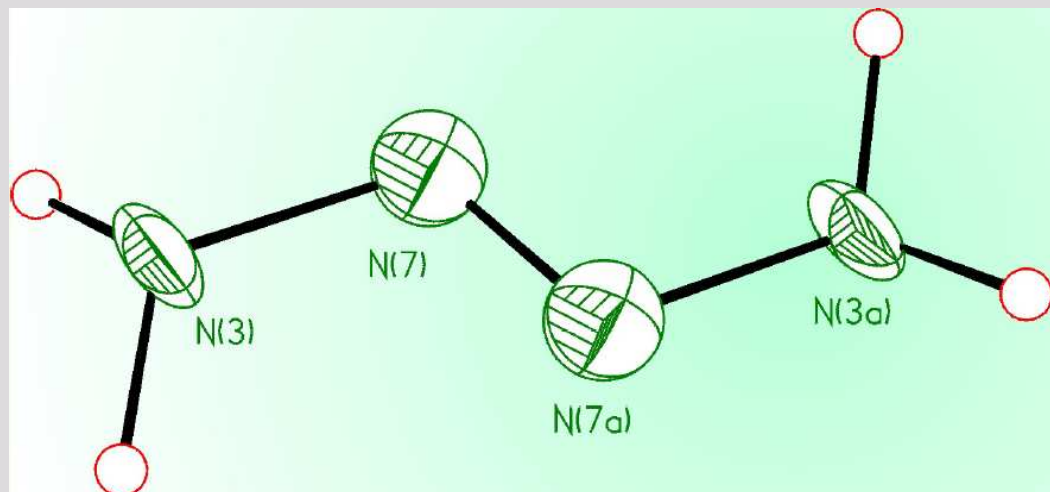
Baze: amoniak NH_3 hydrazin N_2H_4

Kyselina: azoimid HN_3

Soli: azid amonný NH_4N_3 azid hydrazinia(1+) $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$

Nestabilní: diazen (diimid) $\text{HN}=\text{NH}$ (-180 °C) tetrazen $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ (-30 °C)

Neexistuje: hydrid amonný NH_4H



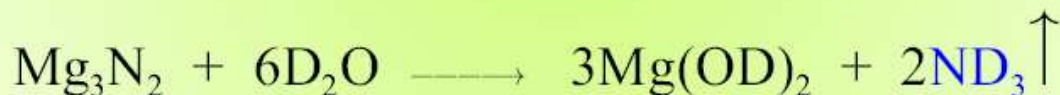
tetrazen N_4H_4

Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak



Bezbarvý plyn, charakteristického zápachu,
teplota tání $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$, teplota varu $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$

Příprava

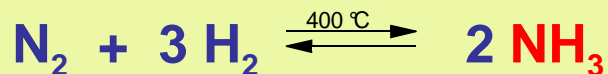


příprava deuterovaného amoniaku

Výroba

ze **čpavkových vod** (odpadní produkt výroby
v plynárnách a koksovárnách) reakcí s $\text{Ca}(\text{OH})_2$

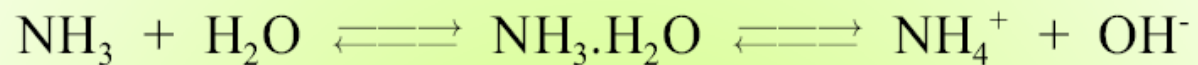
přímou syntézou dle Habera a Bosche



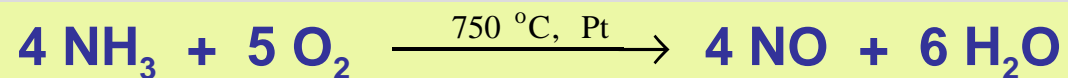
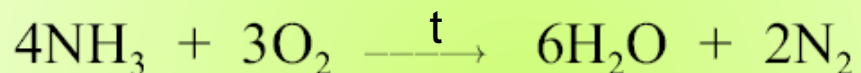
$\Delta H = -92\text{ kJ mol}^{-1}$, 20-100 MPa

Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

Reakce amoniaku



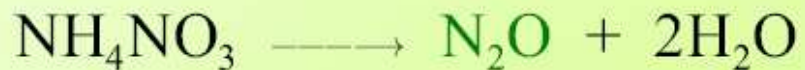
amoniak se výborně se rozpouští ve vodě



amoniak jako redukční činidlo



rozdíl ve výsledku termického rozkladu amonných solí



Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

Reakce v kapalném amoniaku



$$K \approx 10^{-30}$$

Amonolýza vede k amidům, imidům nebo nitridům



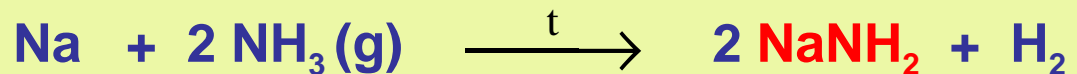
Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

Použití amoniaku

- ❖ v podobě amonných solí slouží jako dusíkaté hnojivo
- ❖ je výchozí surovinou pro výrobu kyseliny dusičné
- ❖ výroba sody Solvayovou metodou
- ❖ cirkulační kapalina v chladicích zařízeních
- ❖ do prodeje přichází jako 25 % vodný roztok nebo zkapalněný v ocelových lahvích
- ❖ celosvětová roční produkce amoniaku se pohybuje v řádu 100 milionů tun

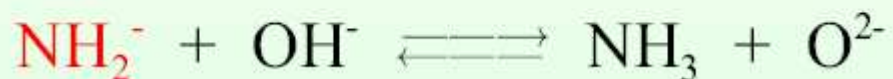
Sloučeniny dusíku a vodíku – amidy, imidy

Průmyslově se vyrábí **amid sodný**
(používá se v organické syntéze)



Amidy

Ve vodě a roztocích alkálií podléhají hydrolyze



Imidy

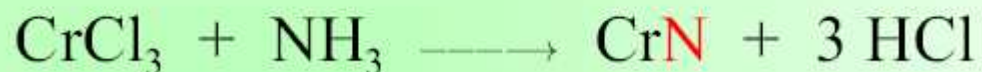
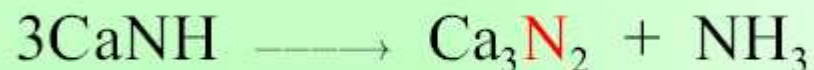
Imidů kovů je známo jen několik, např. Li_2NH , CaNH apod.
Vznikají obvykle (spontánním) termickým rozkladem amidů.



Sloučeniny dusíku a vodíku - nitridy

Nitridy

Příprava



Rozdělení nitridů

Iontové (Li_3N , Mg_3N_2 , Be_3N_2 , Ca_3N_2)

Intersticiální XN ($X = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{U}$), X_2N ($X = \text{Mo}, \text{W}$), .. (Mn_3N_2 , U_2N_3)

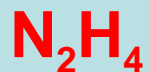
Kovalentní (AlN , BN , S_xN_y)

S vodou hydrolyzují



Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Hydrazin



Bezbarvá, na vzduchu dýmající kapalina

teplota tání 1,4 °C, teplota varu 113,5 °C

Zahříváním na vyšší teplotu se rozkládá (někdy s výbuchem).

meziprodukt

Výroba:

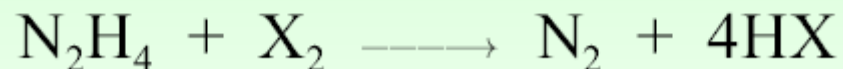
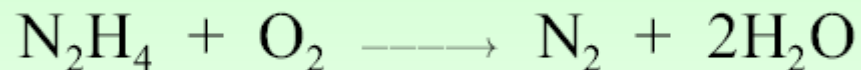
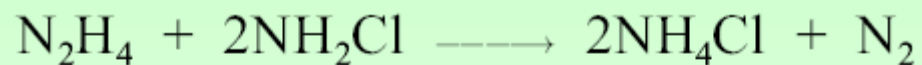


Hydrazin se izoluje v podobě málo rozpustného hydrogensíranu hydrazinia $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{HSO}_4^-$.

Hydrazin se mísí s vodou v libovolném poměru. Podobně jako amoniak vytváří hydrát $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a takto přichází obvykle do prodeje.

Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Reakce hydrazinu



Pozn.: Redukční účinky hydrazinu se využívají při výrobě drahých kovů

Hydrazidy

Vodík v hydrazinu je “kyselý” \Rightarrow lze připravit **hydrazidy**



S chloridy kyseliny lze získat hydrazidy kyselin



Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Použití hydrazinu

- ❖ N_2H_4 a jeho methylderiváty se využívají jako raketová paliva
- ❖ Samotný hydrazin je vynikající redukční činidlo (jeho oxidační zplodiny jsou plynný dusík a voda)
- ❖ Řada derivátů má použití v zemědělství, medicíně aj.

Příprava tetrafluorhydrazinu



Sloučeniny dusíku a vodíku – azoimid

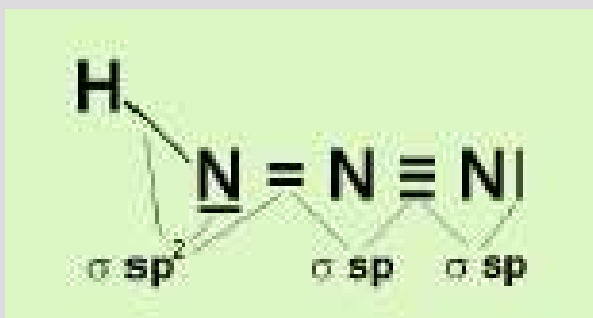
kyselina azidovodíková

Azoimid

HN_3

Bezbarvá kapalina, **teplota tání - 80 °C**, **teplota varu 35,7 °C** ,
úderem vybuchuje

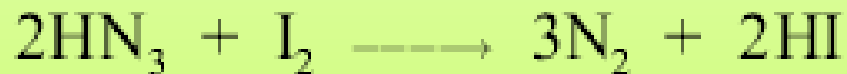
Vodné roztoky reagují kyselě ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).



Výroba



Reakce s jodem

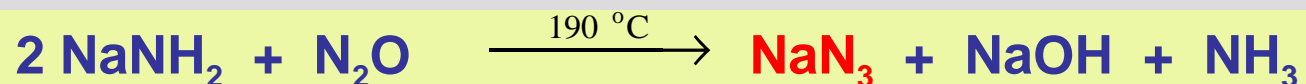
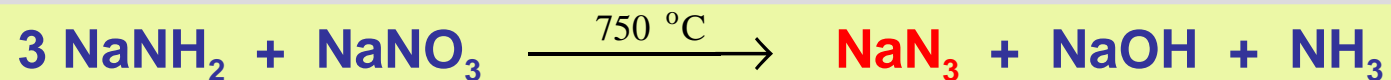


Sloučeniny dusíku a vodíku – azidy



Azidy

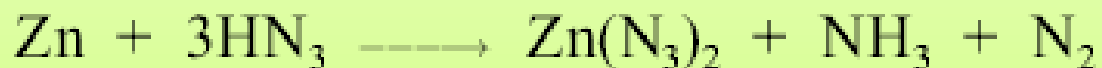
Stálejší jsou alkalické soli :



Azidy alkalických kovů a alkalických zemin jsou stálé, ve vodě rozpustné, teplem se rozkládají za vzniku dusíku a kovu bez výbuchu.

Využití do patron pro airbagy:

Azidy těžkých kovů jsou explozivní, AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ a $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ se používají do roznětek (lze je získat srážením).



Sloučeniny dusíku a vodíku – hydroxylamin

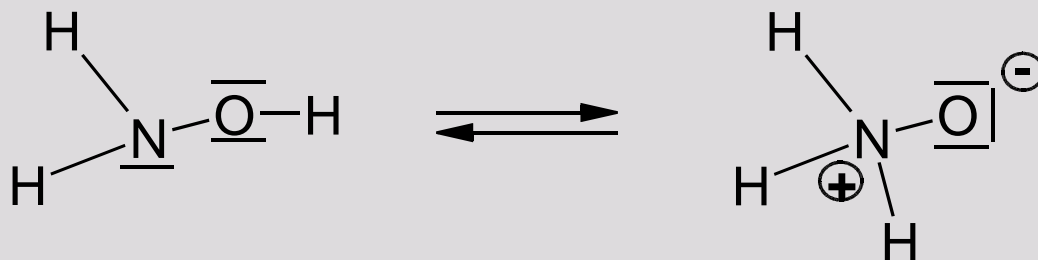
Hydroxylamin
 NH_2OH

Bílá krystalická látka (t. tání 32 °C), dobře rozpustná ve vodě.

V bezvodém stavu disproportionuje (zahřátím s výbuchem).

Je slabší zásadou než amoniak, $K_b = 6,6 \cdot 10^{-9}$.

Má redukční i oxidační účinky, podléhá i disproportionaci.

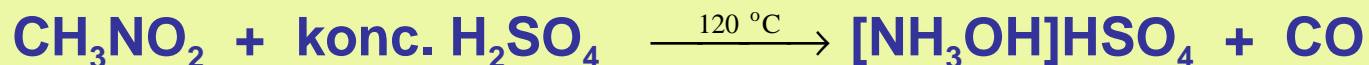


tautomerní rovnováha

Jeden z mnoha způsobů výroby



v praxi



Sloučeniny dusíku a vodíku – hydroxylamin

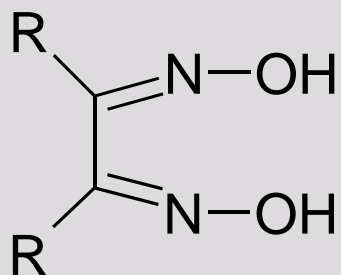
Existují hydroxylamonné soli, např. $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$, $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ aj.

Tvoří komplexy typu $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$.

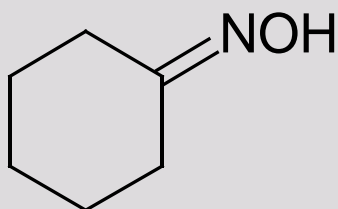
S aldehydy a ketony reaguje za vzniku **oximů**



α - oxim



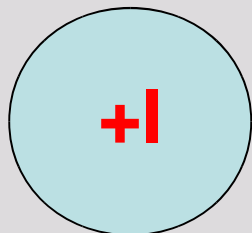
diacetyldioxim ($\text{R}=\text{CH}_3$) (Čugajevovo činidlo) se používá ke gravimetrickému **stanovení Ni^{2+} , Pd^{2+}** (tvorba jasně červené sraženiny)



cyklohexanonoxim – prekurzor pro výrobu polymerů na bázi ϵ – kaprolaktamu (polyamidy jako silon, nylon, perlon)

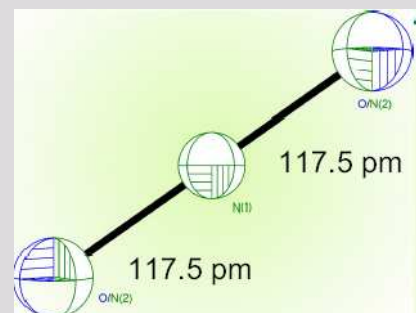
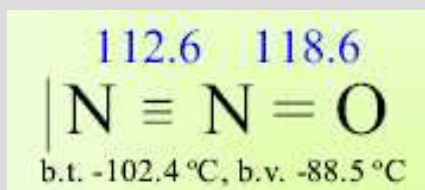
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Dusík tvoří oxidy v oxidačních stupních **I – V**,
ne vždy známe odpovídající kyseliny.



Azoxid \equiv **oxid dusný**

Bezbarvý plyn (teplota tání $-90.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, t. varu $-88,5\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Výroba



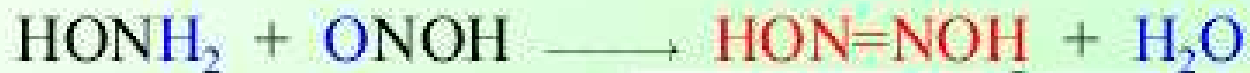
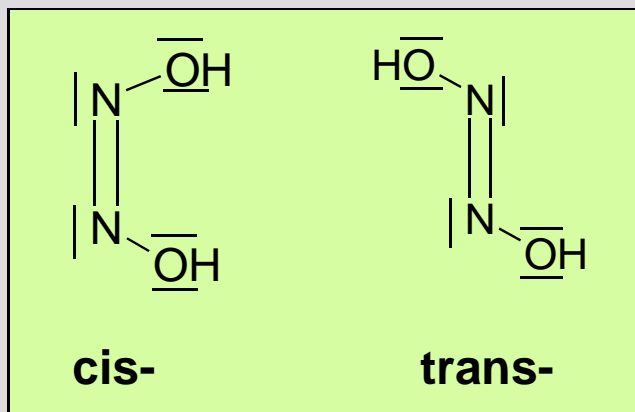
Chemicky reaktivní, za zvýšené teploty se však rozkládá na dusík a kyslík a vykazuje pak oxidační vlastnosti.



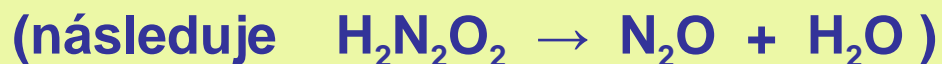
Používal se jako „rajský plyn“ při narkózách a rovněž jako hnací plyn do šlehaček.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Kyselina didusná $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ - slabá dvojsytná kyselina, v suchém stavu je to nestálá kyselina (rozklad za výbuchu)



Výroba



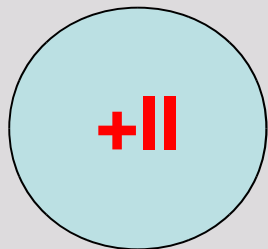
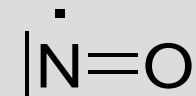
Stálejší **soli** vznikají redukcí dusitanů či dusičnanů ve vodném prostředí sodíkovým amalgámem:



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxid dusnatý NO

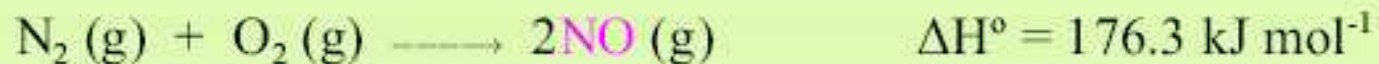
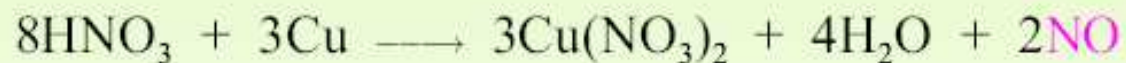
Bezbarvý paramagnetický plyn
(teplota tání $-163,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, varu $-151,8\text{ }^{\circ}\text{C}$).



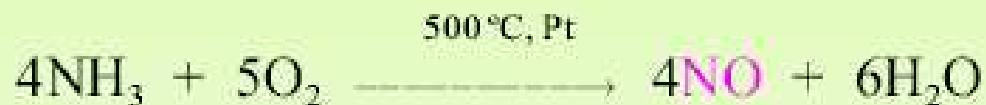
Nepárový elektron je delokalizován po celé molekule, čímž je zabráněno tvorbě dimeru N_2O_2 .

Oxid dusnatý je neutrálním oxidem, nereaguje s vodou.

Příprava



Výroba



Reakce s kyslíkem:



Oxidace silnými oxidačními

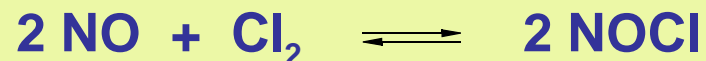
činnidly $\Rightarrow \text{HNO}_3$

Redukce vede k NH_3 , NH_2OH , N_2O

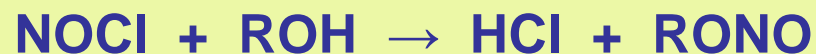
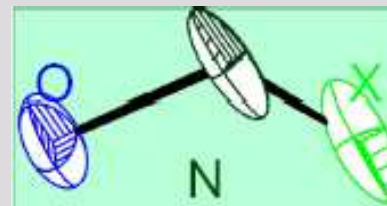
Pozn.: Oxid dusnatý je velmi jedovatý !

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Sloučeniny nitrosylu NOX (X = F, Cl, Br)



kovalentní sloučenina



příprava esterů kyseliny dusité

Sloučeniny s nitrosylovým kationtem NO⁺

Oxid dusnatý celkem snadno odštěpuje nepárový elektron za vzniku nitrosylového kationtu NO⁺.



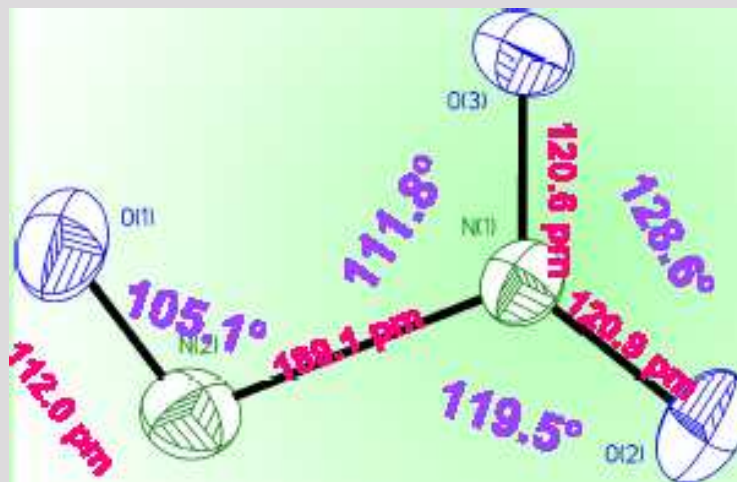
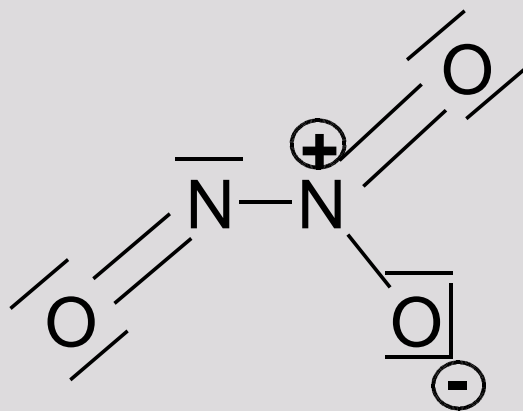
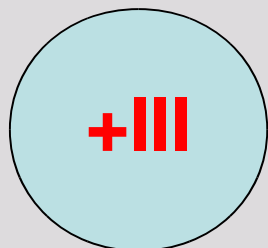
Kation NO⁺ je izoelektronový s CO, CN⁻, N₂.

Vytváří komplexy, např. nitroprussid sodný Na₂[Fe(CN)₅NO] – kvalitativní důkaz přítomnosti železa

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

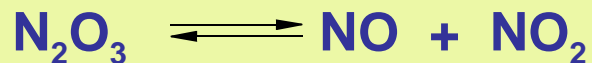
Oxid dusitý N_2O_3

Existuje jako chemické individuum pouze při velmi nízkých teplotách v pevném stavu jako světle modrá látka (t. t. $-102\text{ }^\circ\text{C}$).



plošné uspořádání s neobvykle dlouhou vazbou N- N

V kapalném stavu, tím spíše nad teplotou varu ($\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$) dochází ke zřetelné disproportionaci:



\Rightarrow Jako oxid dusitý se chová i ekvimolární směs $NO + NO_2$, resp. směs $NO + O_2$ v náležitém poměru.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxid dusitý považujeme za anhydrid kyseliny dusité



V alkalickém prostředí poskytuje N_2O_3 dusitan



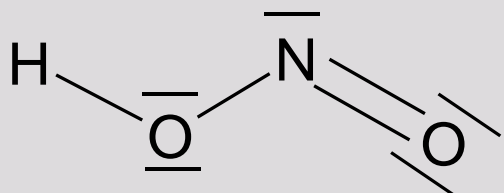
Se silnými kyselinami reaguje N_2O_3 za vzniku kationtů NO^+



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Kyselina dusitá HNO_2

Středně silná kyselina ($K_a = 6 \cdot 10^{-4}$)



Vznik



Příprava



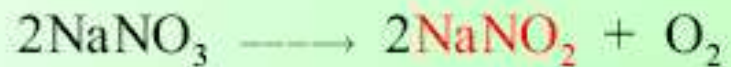
Kyselina dusitá je **nestálá**, už při pokojové teplotě disproportionuje



Redoxní
vlastnosti HNO_2

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Soli (**dusitany**) jsou v pevném stavu stálé



NaNO_2 pro průmyslové účely se připravuje absorpcí nitrózních plynů



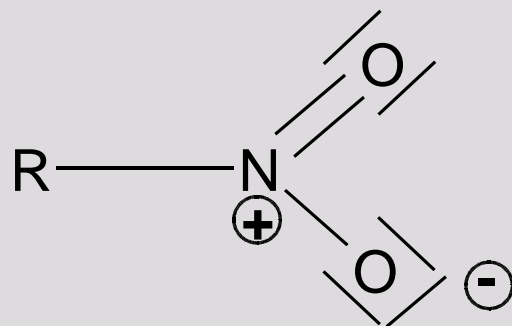
Oxidace dusitanu silnými oxidačními činidly



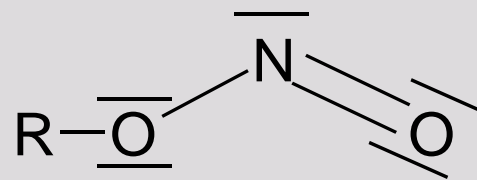
Tvorba komplexů

nitro- a nitrito- komplexy

Např. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$



nitroalkany

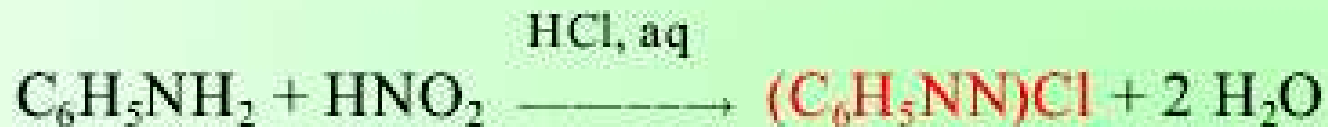


alkylnitrity

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Velmi důležité a zajímavé jsou kondenzační reakce s amoniakem, alifatickými a aromatickými aminy

Diazotační reakce mají průmyslové využití při výrobě tzv. **azobarviv**.



anilin

chlorid benzendiazonia

Kopulační reakce a fenolem vede ke vzniku azobarviv

Pozn.: **Dusitany jsou jedovaté !**

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

+IV

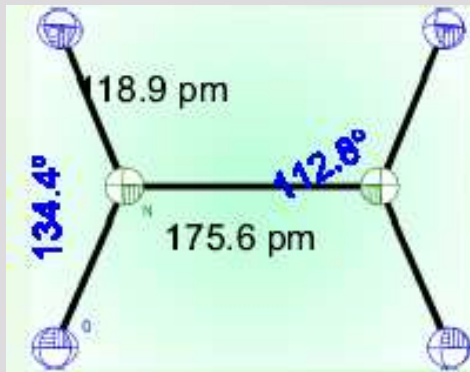
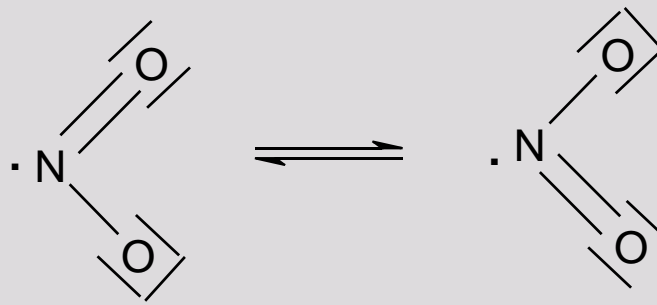
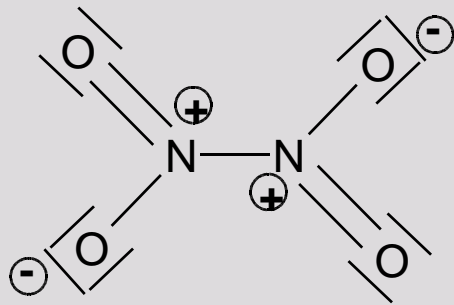
Oxid dusičitý NO_2 , resp. N_2O_4



21,2 °C	0,1 %
100 °C	90 %
140 °C	100 %

bezbarvá diamagnetická forma

hnědá paramagnetická forma

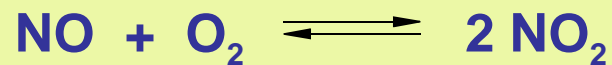


neobvykle dlouhá vazba N-N

Příprava



Výroba



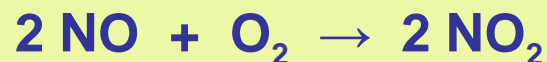
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Reaktivita **oxidu dusičitého** je značná a je důsledkem přítomnosti jednak nepárového elektronu, jednak π_p vazeb

Disproporcionace



následuje:

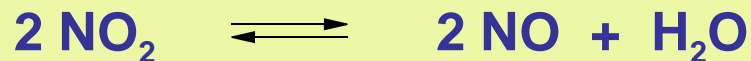


princip průmyslové výroby kyseliny dusičné

V alkalickém prostředí, v němž jsou dusitany stálé, probíhá disproporcionační reakce jen do prvního stupně



Za vysoké teploty (nad 150 °C) se rozkládá



Pozn. : Rozklad je úplný při asi 650 °C. Tím si vysvětlujeme mohutné oxidační vlastnosti NO_2 při vyšších teplotách (v atmosféře NO_2 hoří uhlík, fosfor, síra a řada kovů).

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Řadu reakcí lze vysvětlit i disociací, k níž dochází obvykle v rozpouštědlech o vysoké permitivitě (konc. H_2SO_4 , HClO_4) a v kapalném N_2O_4



následuje



Konkrétní aplikace



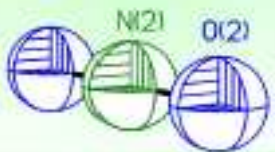
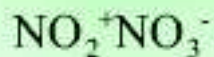
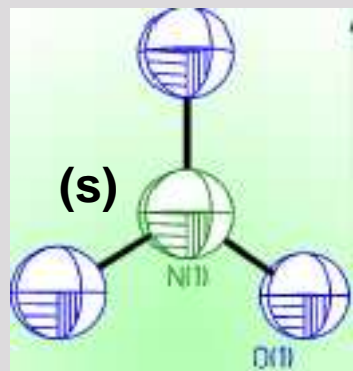
Pozn.: Oxid dusičitý je velmi jedovatý !

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

+V

Oxid dusičný N_2O_5

Výroba opatrnou dehydratací

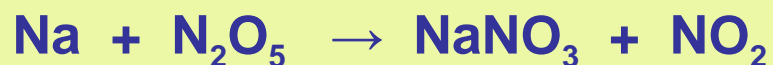


(t. tání 30 °C)

Je anhydridem
kyseliny dusičné



Má mohutné
oxidační účinky



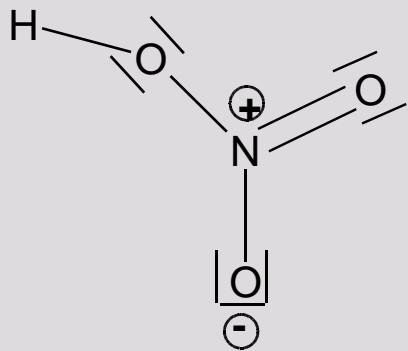
NO₂ podléhá iontové disociaci a poskytuje

soli nitrylu



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Kyselina dusičná HNO_3

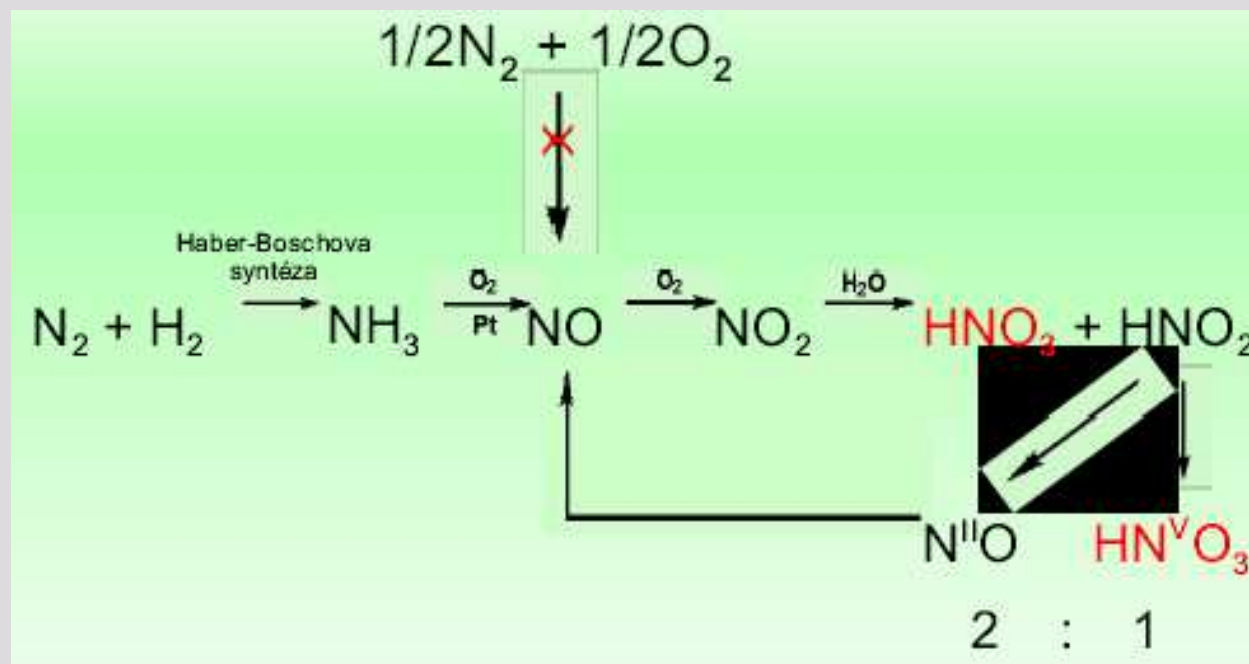


V krystalickém stavu bezbarvá,
v kapalném stavu je zbarvena žlutě
(teplota tání - 41,6 °C, teplota varu 84 °C)

Vytváří hydráty $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Do prodeje přichází jako 68 % azeotrop
(t. varu 121,9 °C)

Schema výroby



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Výroba bezvodé HNO_3 – původní výroba HNO_3 z chilského ledku



resp. vakuovou destilací konc. HNO_3 s konc. H_2SO_4 , popř. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Rozpuštěním NO_2 v bezvodé HNO_3 se získává tzv. **dýmavá kyselina dusičná**, používaná v organické chemii pro nitrace.

Autoprotolýza



zásada

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Rozdíly v chování zředěné (pod 5 %) a koncentrované HNO_3



průběh závisí na koncentraci HNO_3

Z ušlechtilých kovů takto nereagují pouze Au, Pt, Rh a Ir, reaguje však stříbro i rtuť.

Konc. HNO_3 sloužila k oddělování (odlučování) zlata a stříbra, odtud historický název „lučavka“.

Lučavka královská

směs konc. HCl a konc. HNO_3 (3 : 1)

Má mnohem silnější oxidační vlastnosti
reaguje i se **Au a Pt**



Pozn.: Podobné vlastnosti má i směs $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl}$.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

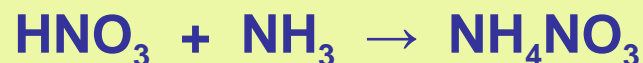
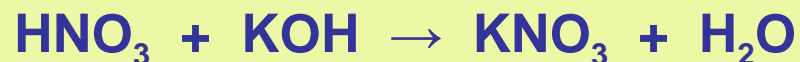
Oxidační vlastnosti konc. HNO_3 se projevují i vůči nekovovým prvkům:

např. fosfor je oxidován až na H_3PO_4 , síra na H_2SO_4 , jod na HIO_3 .

Dusičnany

Jsou všechny rozpustné, není-li barevný kation, jsou bezbarvé.

Možnosti přípravy



neutralizace



podvojný rozklad

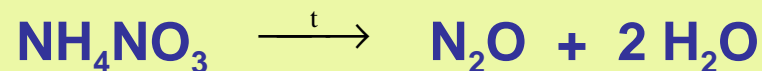
rozpuštění kovů v kyselině

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

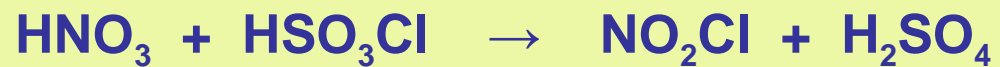
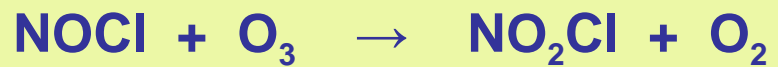
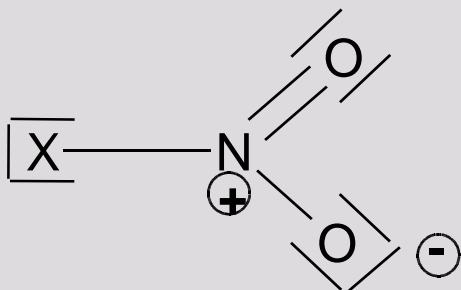
Vodné roztoky dusičnanů postrádají oxidační vlastnosti.

V taveninách jsou však dusičnany silná oxidační činidla (historická výroba černého střelného prachu).

Všechny dusičnany jsou termicky nestálé, rozklad probíhá různě podle druhu kationtu.



Halogenidy nitrylu



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Použití HNO_3

Použití HNO_3 je obrovské.

výroba průmyslových hnojiv (ledek sodný, draselný, vápenatý, amonný)

výroba dusitanů má HNO_3

výroba nitrosloučenin, organických barviv, léčiv

jako základní chemikálie

Pozn. Existuje i kyselina orthodusičná H_3NO_4



Sloučeniny s vazbou dusík - halogen

Výchozí látka	F	Cl	Br	I
NH_3	NH_2F	NH_2Cl	NH_2Br expl.	NH_2I expl.
	NHF_2	NHCl_2	NHBr_2 expl.	
	NF_3 velmi stálý	NCl_3	$\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ expl.	$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ expl.
N_2H_4	N_2F_4			
HN_3	FN_3 expl.	ClN_3 expl.	BrN_3 expl.	IN_3 expl.

Halogenderiváty amoniaku nemají s výjimkou **chloraminu NH_2Cl** (důležitý meziprodukt při výrobě hydrazinu) praktické použití.

Sloučeniny s vazbou dusík - halogen

fluoridy

$\text{NH}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0 - 2$) elektrolýzou taveniny NH_4HF_2 (vzniká i N_2F_2)



chloridy

$\text{NH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0 - 2$) zaváděním chloru do roztoku chloridu amonného

NH_2Cl pH > 8.5 NHCl_2 pH ≈ 5 NCl_3 pH < 4.5

Reakce halogenidů dusitých



jodidy

$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ “jododusík”

jeho vznik je možný při reakcích amoniaku se sloučeninami jodu – je silně explozivní

Sloučeniny s vazbou dusík - síra

Jednoduchá vazba N-S je velmi pevná.

Běžně se vyskytuje v amidech sulfonových kyselin

Př. **sulfonamidy** (farmaceutika) $R-SO_2-NR_2$

cyklamáty (umělá sladidla) $C_6H_{11}NH-SO_3Na$

Binární sloučeniny dusíku a síry

Tetranitrid tetrasíry S_4N_4 Oranžové krystaly (t. t. je 178 °C), záhřevem, třením, úderem snadno vybuchující.



Existuje celá řada **thiazenových sloučenin** obsahujících vazebné seskupení **S – N - halogen**