

Chemie prvků 2

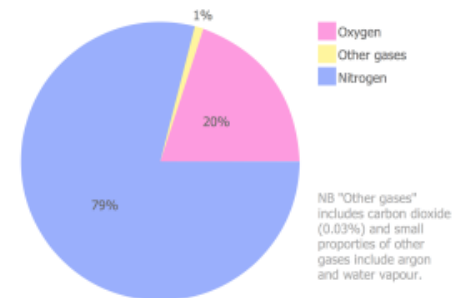
V. skupina

- el. konfigurace: $ns^2 np^3 \Rightarrow$ 5 valenčních elektronů
- s rostoucím Z – roste kovový charakter, klesá elektronegativita
- N, P, As (nekovy), Sb (polokovy), Bi (kovy)

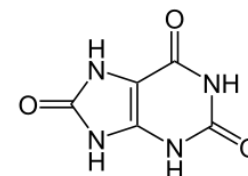
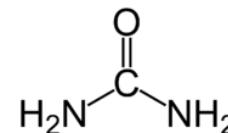
Dusík 7 N 14,00674(7)
Fosfor 15 P 30,973761(2)
Arsen 33 As 74,92160(2)
Antimon 51 Sb 121,760(1)
Bismut 83 Bi 208,98038(2)

Dusík

Approximate composition of the air



- el. konfigurace: $[\text{He}] 2s^2 2p^3 \Rightarrow$ 5 valenčních elektronů
- Biogenní prvek - obsažen v bílkovinách, vitamínech, hormonech, bazích atd.
- Obsažen v amoniaku a jeho solích, v močovině a kyselině močové.
- Minerály: ledek draselný KNO_3 , ledek sodný (chilský ledek) NaNO_3
- **N_2**
- bezbarvý plyn bez chuti a zápachu lehčí než vzduch.
- Nehoří a ani hoření nepodporuje. Dá se zkapalnit.
- Molekulový dusík je za běžné teploty inertní.
- Výroba N_2 : frakční destilace vzduchu.
- Využití: vytváření inertní atmosféry (v železářském a ocelářském průmyslu),
- dále v elektrotechnickém průmyslu nebo při balení zpracovaných potravin a léků.
- Dále k udržování tlaku v elektrických a telefonních kabelech a k huštění pneumatik.
- Elementární dusík je surovinou na výrobu amoniaku, kyseliny dusičné,
- dusíkatých hnojiv a řady dalších látek.
- Kapalný dusík se používá na mražení potravin a také v lékařství.

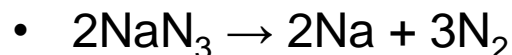


Dusík

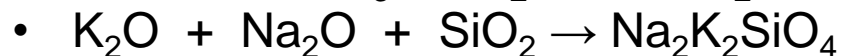
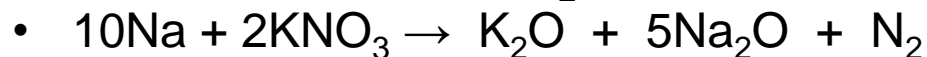


- **Airbag**

- Snadného rozkladu azidu sodného na dusík se využívá při konstrukci airbagů.
- Při nárazu automobilu je elektricky odpáleno (zahřátí na 300°C) přesně dávkované množství azidu sodného, který se rozkládá podle rovnice:



- Vzniklý dusík okamžitě naplní airbag (airbag vystřelí ven rychlostí přes 300 km/h), zatímco kovový sodík je přeměněn reakcí s dusičnanem draselným (KNO_3) a oxidem křemičitým (SiO_2) na bezpečnou formu silikátového „skla“.



- Aby byl airbag schopen zabránit zranění při nárazu řidiče do volantu nebo skla, musí k jeho naplnění dojít v intervalu cca 40 milisekund.

K tomu všemu se ve chvíli kontaktu lidského těla s povrchem airbagu plyn již musí opět vypouštět, jinak by byl dopad neuvěřitelně tvrdý.

To je hlavní důvod, proč je používání airbagu podmíněno zapnutím bezpečnostního pásu, který člověka zpomalí, a ke kontaktu dojde ve správnou chvíli.

Amoniak NH_3

- bezbarvý alkalický plyn s pronikavým zápachem
- dráždí a při vyšších koncentracích leptá sliznice
- Výroba: Haberova-Boschova vysokotlaká redukce dusíku vodíkem
- $p=20 \text{ MPa}$, $t=400 \text{ °C}$, katalyzátor Fe.
- $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g})$
- redukuje oxidy ušlechtilých kovů: $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
- redukuje halogeny: $3\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 6\text{HCl} + \text{N}_2$
- reaguje s kyselinami za vzniku amonných solí: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Chlorid amonný neboli salmiak (NH_4Cl) - bílá krystalická látka, lehce sublimuje a
- je snadno rozpustná ve vodě. Používá se na pájení kovů a jako elektrolyt v suchých
- článcích. Švédí ho přidávají do bonbonů. Příprava: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
- Síran amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) tvoří bezbarvé, ve vodě snadno rozpustné krystalky.
- Používá se jako dusíkaté hnojivo. Vzniká reakcí: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Uhličitan amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) je bílá krystalická látka, která je ve vodě snadno
- rozpustná. Je součástí kypřicího prášku. Na vzduchu se snadno rozkládá na amoniak

Amoniak NH_3

- Uhličitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ je bílá krystalická látka, která je ve vodě snadno rozpustná. Býval součástí kypřicího prášku.
 - Na vzduchu se snadno rozkládá na amoniak a hydrogenuhličitan amonný,
 - při dalším zahřívání až na amoniak, oxid uhličitý a vodu:
-
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3$
 - $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Oxidy dusíku NO_x

- **Oxid dusný** = rajský plyn **N₂O**
- bezbarvý plyn, bez chuti, obecně málo reaktivní.
- Připravuje se termickým rozkladem roztaveného dusičnanu amonného,
- za teploty 250°C: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Dříve se používal v lékařství jako anestetikum, dodnes se prý někde používá ve stomatologii. Dříve jako hnací plyn do bombiček na přípravu šlehačky.
- Použití v automobilismu, kde se přidává do palivové směsi, čímž se při zážehu zvyšuje výkon motoru, viz. Rychle a zběsile nebo Need For Speed.
- **Oxid dusnatý NO** bezbarvý plyn, nestálý a při vyšší teplotě se rozkládá na prvky. Vzdušným kyslíkem se oxiduje na oxid dusičitý NO₂.
- Připravuje se reakcí mědi se zředěnou HNO₃ nebo redukcí okyselených vodných roztoků dusitanů jodidy:
- $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{I}_2$

Oxidy dusíku NO_x

- **Oxid dusitý** N₂O₃
- Připravuje se kondenzací oxidu dusnatého NO a oxidu dusičitého NO₂
- při teplotě -20 °C, při 3°C se rozkládá na NO a NO₂
- **Oxid dusičitý** NO₂ hnědočervený, paramagnetický plyn, který je silně jedovatý a má charakteristický zápach. Připravuje se oxidací oxidu dusnatého
- nebo reakcí mědi s koncentrovanou kyselinou dusičnou, popřípadě termickým rozkladem dusičnanu olovnatého:
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- Reakce: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

Oxidy dusíku NO_x

- **Oxid dusičný N₂O₅** bezbarvá krystalická explozivní látka, která při 30 °C sublimuje.
- Připravuje se dehydratací kyseliny dusičné např. oxidem fosforečným:
$$2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$$
- Jako oxidační činidlo reaguje prudce s mnoha kovy:
$$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Na} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NO}_2$$
- Reaguje s vodou na kyselinu dusičnou, je tedy jejím anhydridem:
$$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$$
- Oxidy NO a NO₂ hrají spolu s oxidy síry hlavní roli při tvorbě kyselého deště.
- V Evropě způsobují asi 1/3 okyselení dešťových srážek.
- Oxid dusičitý navíc způsobuje snižování odolnosti vůči virovým onemocněním, bronchitidě a zápalu plic.

Kyseliny a soli

- **Kyselina dusitá HNO_2** je slabá kyselina, stálá pouze ve zředěných roztocích.
- Připravuje se působením kyseliny chlorovodíkové na roztok dusitanu sodného:
 $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NaCl}$
- Její soli jsou **dusitany $(\text{NO}_2)^-$**
- Připravují se mírnou redukcí dusičnanů pomocí C, Fe nebo Pb za zvýšené teploty:
 $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{PbO}$
- **Dusitan sodný NaNO_2** se používá jako nakládací sůl na maso, na výrobu hydroxylaminu a v kyselém roztoku při diazotaci primárních aromatických aminů, při výrobě azobarviv.

Kyseliny a soli

- **Kyselina dusičná HNO_3**
- Dnes je již prakticky jediným zdrojem kyseliny dusičné výrobní proces, při němž se
- plynný amoniak katalyticky spaluje ve směsi se vzduchem na oxid dusnatý.
- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$
- Vzniklý NO se pak samovolně oxidauje vzduchem na N_2O_4 , kt. pak reaguje s vodou.
- Uvolňující se NO je recyklován a znovu oxidován na N_2O_4 .
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- Dýmavá kyselina dusičná (98%) se obvykle připravuje tak, že se kapalný N_2O_4
- pod tlakem rozpouští v horké zředěné kyselině dusičné. Kyselina dusičná je
- bezbarvá kapalina, která má vlastnosti silné kyseliny, má oxidační vlastnosti.
- Uchovává se v tmavých lahvích, poněvadž se působením světla rozkládá:
- $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- HNO_3 reaguje s většinou kovů s výjimkou Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta, často však záleží
- na její koncentraci. Čím zředěnější kys. dusičná, tím silnější oxidační účinky.
- Koncentrovaná pasivuje některé kovy (vytváří filmy oxidů, které brání další reakci
- např. Al, Cu, Fe), některé nekovy oxidauje až na kyselinu:
- $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$

Kyseliny a soli

- Lučavka královská = směs HNO_3 a HCl (v poměru 1:3) rozpouští i Au a platin. kovy.
- Kyselina dusičná se používá na výrobu hnojiv, výbušnin, zápalných prostředků, plastů, léčiv, barviv atd.
- Její soli jsou **dusičnany** (NO_3^-). Ty často krystalizují jako hydráty a jsou rozp. ve vodě. Připravují se reakcí kovu, oxidu kovu nebo hydroxidu s HNO_3 .
- Používají se jako dusíkatá hnojiva (NaNO_3 chilský ledek, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ norský ledek, KNO_3 draselný ledek, NH_4NO_3 amonný ledek). Fungují jako oxidační činidla.
- Jako bezpečnostní trhavina se používá nejčastěji ve formě ledku amonno-vápenatého (směs NH_4NO_3 s CaCO_3).

Fosfor

- el. konfigurace: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3 \Rightarrow 5$ valenčních elektronů
- pevná, nekovová látka
- oxidační číslo od $-III$ až $+V$.
- Minerály: směsný fosforečnan vápenatý – apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$).
- fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fluoroapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- Bílý fosfor, červený fosfor, černý fosfor



Fosfor

- **Bílý fosfor**
- Nejreaktivnější, voskovitý, bílý. Na vzduchu samozápalný, proto se uchovává pod vrstvou vody, v které je nerozpustný. Rozpouští se například v sirouhlíku nebo etheru. Je velmi jedovatý, ochromuje nervy (0,05g je pro člověka smrtelná dávka, páry vdechované v malých množstvích po delší dobu způsobují odumření čelistních a nosních kostí, toto pak označujeme jako fosforovou nekrózu).
- Vyskytuje se jako čtyřatomová molekula tvaru tetraedru. Na vzduchu shoří na oxid fosforečný. Ve vlhkém prostředí fosforeskuje. Snadno reaguje s kyslíkem, sírou i halogeny. Používá se jako jed na krysy.

Fosfor

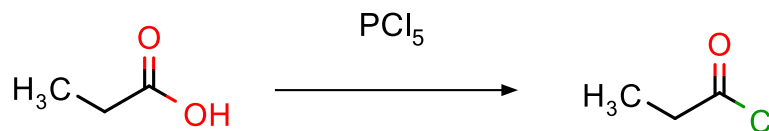
- **Červený fosfor**
- Vzniká zahříváním bílého fosforu v inertní atmosféře.
- Červenofialový prášek, má amorfnní strukturu. Je nerozpustný téměř ve všech rozpouštědlech.
- Není jedovatý ani samozápalný. Tvoří dlouhé řetězce P_n . Používá se při výrobě škrtaček, kde je společně s burelem a skelným prachem. (Na hlavičce sirek je chlorečnan draselný, při škrtnutí přejde červený fosfor na bílý a sirka se zapálí.)
- **Černý fosfor**
- Černá krystalická látka s vlastnostmi kovu, má kovový lesk, výborně vede elektrický proud a teplo. Vytváří vrstevnaté krystaly. Je nejméně reaktivní z modifikací fosforu a tvoří makromolekulární strukturu. Není rozpustný ve vodě ani v organických rozpouštědlech. Vzniká působením velkých tlaků na červený fosfor.
- Výroba
- Fosfor se vyrábí z fosfátů (fosforečnan vápenatý) v elektrických pecích, redukcí uhlíkem za přítomnosti skla. Vznikají páry bílého fosforu, které se chytají pod vodou. Využívá se na výrobu oxidu fosforečného, kyseliny fosforečné, insekticidů a hnojiv. $2Ca_3(PO_4)_2 + 6C + 10SiO_2 \rightarrow P_4 + 10CO + 6CaSiO_3$

Sloučeniny fosforu

- **Fosfan PH_3**
- bezbarvý, jedovatý, česnekově páchnoucí plyn
- Připravuje se hydrolýzou fosfidů kovů nebo reakcí fosfidů s kyselinou a nebo alkalickou
- hydrolýzou bílého fosforu:
- $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$
- $2\text{AlP} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{PH}_3$
- $\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$

Sloučeniny fosforu

- **Halogenidy**
- Fosfor tvoří tři řady halogenidů: P_2X_4 , PX_3 , PX_5
- Fosforité halogenidy podléhají hydrolýze, při níž vzniká trihydrogenfosforitá kyselina a halogenvodík:
- $PX_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HX$
- Fluorid fosforitý PF_3 je bezbarvá látka, bez zápachu, který vytváří komplex s hemoglobinem, takže je považován za krevní jed. Připravuje se působením fluoridu vápenatého na chlorid fosforitý:
- $3CaF_2 + 2PCl_3 \rightarrow 2PF_3 + 3CaCl_2$
- Halogenidy fosforečné PX_5 existují od všech halových prvků. Fluorid je plyný,
- ostatní jsou pevné látky.
- Chlorid fosforečný PCl_5 je bílá krystalická látka – chlorační činidlo
- $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$



Oxidy fosforu

- **Oxid fosforitý P_2O_3 - molekula P_4O_6**
- bílá krystalická látka, rozpustná v organických rozpouštědlech.
- Je prudce jedovatý. Připravuje se spalováním fosforu:
- $P_4 + 3O_2 \rightarrow P_4O_6$
- Ve studené vodě se rozpouští na kyselinu trihydrogenfosforitou:
- $P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3$

- **Oxid fosforičitý P_2O_4**
- v kontaktu s vodou hydrolyzuje. Vzniká zahříváním P_4O_6 na 400°C bez přístupu vzduchu.

- **Oxid fosforečný P_2O_5 – molekula P_4O_{10}** existuje v různých formách (krystalické, amorfni, kapalné). Jako obchodní preparát se prodává krystalická modifikace, což je bílá látka, která při 360 °C sublimuje. Po osvětlení silně zeleně fosforeskuje. Je hygroskopický.
- Připravuje se spalováním fosforu v nadbytku suchého vzduchu a ochlazením par:
- $P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$
- Používá se v laboratoři při sušení plynu a kapalin (jako dehydratační činidlo), ale také na výrobu kyseliny trihydrogenfosforečné a polyfosforečné.

Kyseliny fosforu

- Kyselina fosforečná (metafosforečná) HPO_3 je amorfni sklovitá látka. Má řetězovité uspořádání $(\text{HPO}_3)_n$. Je hygroskopická a dobře rozpustná ve vodě. Jedná se o středně silnou kyselinu.
- Připravuje se zahříváním kyseliny tetrahydrogendifosforečné nebo trihydrogenfosforečné:
 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Její soli fosforečnany (metafosforečnany), obzvláště $(\text{NaPO}_3)_6$ hexafosforečnan sodný se používá na změkčování vody, protože tvoří pevný komplex s Ca^{2+} ionty.

Kyseliny fosforu

- Kyselina trihydrogenfosforečná H_3PO_4
- tvoří bezbarvé krystaly, které jsou dobře rozpustné ve vodě. Běžně je 75 - 85%. Často se vyskytuje jako krystalický hemihydrát $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.
- Je to trojsytná, středně silná kyselina. Vyrábí se spalováním rozprášeného roztaveného fosforu ve směsi vzduchu a páry v nerezové nádobě, nebo reakcí přírodního fosfátu s kyselinou sírovou:

$$\text{P}_4 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$$
$$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$$
- H_3PO_4 se používá na povrchovou úpravu kovů (ochrana před rezivěním), jako podklad natíraných nebo smaltovaných povrchů, jako ochrana před tvorbou puchýřů a oprýskání (karoserie aut, ledničky, pračky), na chemické leštění hliníku (nahrazuje chromování ozdobných částí aut), při výrobě solí pro potravinářský průmysl, na výrobu detergentů, zubních past, při okyselení nápojů sycených oxidem uhličitým (např. coca cola) a na výrobu hnojiv.
- Tvoří 3 řady solí: dihydrogenfosforečnany $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$, hydrogenfosforečnany $(\text{HPO}_4)^{2-}$, fosforečnany $(\text{PO}_4)^{3-}$. Tyto se připravují reakcí kyseliny s hydroxidy nebo uhličitany:

Kyseliny fosforu

- $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{NaH}_2\text{PO}_4$
- Fosforečnany amonné a alkalických kovů (kromě fosforečnanu lithného) jsou rozpustné ve vodě, od jiných kovů jsou rozpustné jen dihydrogenfosforečnany. Vodné roztoky alkalických dihydrogenfosforečnanů reagují kyselě (důsledek disociace H_2PO_4^-), zatímco vodné roztoky hydrogenfosforečnanu a fosforečnanu reagují zásaditě (důsledek hydrolýzy).
- Fosforečnan trisodný Na_3PO_4 je součástí prášků na praní a používá se jako odstraňovač nátěrů i jako prášek do myček nádobí.
- Dihydrát hydrogenfosforečnanu disodného $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se používá jako emulgátor při výrobě sýra zpracovaného pasterizací a při nakládání šunky (brání uvolnění šťavy během vaření).
- Dihydrogenfosforečnan vápenatý $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ se používá v potravinářství, na výrobu zubních past, ale je i součástí krmiva pro dobytek.

Fosforečná hnojiva

- Základní surovina pro výrobu fosforečných hnojiv je ve vodě nerozpustný
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, převádí se na formu rozpustnou reakcí s kyselinou sírovou (**superfosfát**) nebo reakcí s kyselinou trihydrogenfosforečnou (**trojitý superfosfát**):
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{CaHPO}_4$
- Dalšími hnojivy jsou hydrogenfosforečnan diamonný a dihydrogenfosforečnan amonný
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$