

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA CHEMIE

PRVKY SKUPINY DUSÍKU A JEJICH VÝZNAMNÉ

SLOUČENINY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vít Mrákota

Chemie se zaměřením na vzdělávání

Vedoucí práce: PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.

Plzeň 2015

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím
uvedené literatury a zdrojů informací.

V Plzni 28. června 2015

.....

vlastnoruční podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji PaedDr. Vladimírovi Sirotkovi, CSc. za odborné vedení práce, poskytování rad a materiálových podkladů a za pomoc při formálním zpracování práce. .

ZDE SE NACHÁZÍ ORIGINÁL ZADÁNÍ KVALIFIKAČNÍ
PRÁCE.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. SKUPINA DUSÍKU	9
2.1 Obecná charakteristika skupiny	9
3. DUSÍK	11
3.1 Historie.....	11
3.2 Výskyt dusíku	11
3.3 Základní fyzikální a chemické vlastnosti dusíku	12
3.4 Laboratorní příprava dusíku.....	14
3.5 Průmyslová výroba dusíku.....	14
3.6 Využití a význam	15
3.7 Bezokyslíkaté sloučeniny dusíku	15
3.7.1 Amoniak.....	15
3.7.2 Amidy.....	17
3.7.3 Imidy	17
3.7.4 Nitridy	18
3.7.5 Hydrazin.....	19
3.7.6 Azidovodík.....	19
3.7.7 Další binární sloučeniny dusíku	20
3.8 Kyslíkaté sloučeniny dusíku	20
3.8.1 Oxidy dusíku	20
3.8.2 Kyseliny dusíku.....	21
3.8.3 Dusičnany.....	23

4. FOSFOR.....	24
4.1 Historie.....	24
4.2 Výskyt fosforu.....	24
4.3 Základní fyzikální a chemické vlastnosti fosforu	26
4.4 Průmyslová výroba fosforu	28
4.5 Významné sloučeniny fosforu.....	29
4.5.1 Oxidy fosforu	29
4.5.2 Kyseliny fosforu.....	29
4.5.3 Fosfan.....	31
4.5.4. Další sloučeniny fosforu	31
4.6 Využití a význam	32
5. ARSEN.....	33
5.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti.....	33
5.2 Výroba.....	33
5.3 Využití.....	33
5.4 Významné sloučeniny arsenu.....	34
5.5 Zdravotní rizika arsenu	35
6. ANTIMON	36
6.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti.....	36
6.2 Výroba.....	37
6.3 Využití.....	37
6.3.1 Slitiny antimonu	37
6.3.2 Elektronika	38

6.4 Významné sloučeniny antimonu	38
7. BISMUT	41
7.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti	41
7.2 Výroba	41
7.3 Využití bismutu	42
7.4 Významné sloučeniny bismutu	42
8. UNUNPENTIUM	44
8.1 Známé izotopy	44
9. Závěr	45
10. Použitá literatura:	46
11. Resume	47

1. Úvod

Cílem této bakalářské práce je teoretické shrnutí a zhodnocení zajímavých informací o prvcích skupiny dusíku a jejich významných sloučeninách. Tato bakalářská práce je tvořena teoretickou částí, ve které se objevují zajímavosti o uvedených chemických prvcích. U každého prvku jsou zmíněny jejich fyzikální a chemické vlastnosti, historie jejich objevování, příprava, výroba a využití v praxi

Bakalářská práce zahrnuje i významné sloučeniny prvků skupiny dusíku, jejich význam a možné praktické uplatnění.

2. SKUPINA DUSÍKU

Prvky 15. skupiny periodické soustavy prvků (PSP), někdy také označované starším způsobem jako prvky V.A skupiny, nazýváme také p^3 -prvky (lze nalézt také označení „pentely“). Jedná se o dusík, fosfor, arsen, antimon, bismut. Mezi nově objevené a čistě uměle připravené prvky patří ununpentium (Uup). Jde o transuran s protonovým číslem 115.

2.1 Obecná charakteristika skupiny

Základní atomové vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Atomy prvků 15. skupiny mají ve valenčních orbitalech pět elektronů, konfigurace $ns^2 np^3$.

Dusík je za běžné teploty plyn, ostatní prvky jsou pevné látky, krystalující v různých alotropických modifikacích.

Tabulka 1 **Základní charakteristiky p^3 -prvků** ¹

Z	Značka	Elektronová konfigurace	Elektro-negativita	Teplota (°C)		Oxidační číslo
				tání	varu	
7	N	(He) $2s^2 2p^3$	3,1	-210	-195,8	-III, -II, -I, I, II, III IV, V
15	P	(Ne) $3s^2 3p^3$	2,1	44,1 *	280,0	-III, III, V
33	As	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^3$	2,2	816,0 **	615,0 ***	-III, III, V
51	Sb	(Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^3$	1,8	630,7	1380,0	(-III), III, V
83	Bi	(Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	1,7	271,4	1564,0	III, (V)

* bílý fosfor

** za tlaku 3,9MPa

*** šedý arsen (sublimuje)

Tyto prvky mohou sdílet tři elektronové páry ve třech kovalentních vazbách. Dosáhnou tak stabilní konfiguraci nejbližšího vzácného plynu a mají v těchto sloučeninách nejmenší oxidační číslo -III (např. v amoniaku NH_3). Mohou však

odevzat až všech pět valenčních elektronů a mít ve sloučeninách oxidační číslo až V (např. ve fluoridu fosforečném PF_5).

S rostoucím protonovým číslem Z klesá stabilita sloučenin s oxidačním číslem V a roste stálost sloučenin s oxidačním číslem III. Dusík je prvek druhé periody (obsahuje pouze s a p-orbitaly) a jako takový může vázat nejvýše 4 vazebné partnery – to znamená, že je maximálně čtyřvazný (například v iontu NH_4^+). Ostatní prvky mohou být až šestivazné, protože mají volné d-orbitaly. Kovový charakter stoupá ve skupině s rostoucím protonovým číslem. Dusík a fosfor jsou nekovy, arsen a antimon jsou polokovy, bismut je typický kov. Oxidy dusíku a fosforu jsou kyselinotvorné, oxidy arsenu a antimonu jsou amfoterní. Oxid bismutitý je zásadotvorný.

Dusík a fosfor jsou biogenní prvky, které mají nezastupitelnou funkci v živých organismech. Arsen, antimon a bismut jsou ve volné přírodě rozšířeny málo.

3. DUSÍK

Chemická značka dusíku je N. Dusík se vyskytuje ve všech třech skupenstvích v dvouatomových molekulách N_2 . Dusík tvoří hlavní složku zemské atmosféry. Patří mezi biogenní prvky, které jsou základními stavebními kameny živé hmoty².

3.1 Historie

Dusík byl objeven v druhé polovině 18. století. Byla tehdy objevena složka vzduchu, která brání hoření plamene. Tento za běžných podmínek plynný prvek byl popsán jako první Němcem Carlem Wilhelmem Scheelem v roce 1777. Francouz Antoine Lavoisier tento nový prvek jako **azote** (znamená to „dusivý plyn“). Potom bylo také objeveno, že kyselina dusičná, běžně používaná v tehdejších alchymistických dílnách, je sloučenina vycházející z dusíku. A tak pro dusík navrhl Chaptal označení **nitrogéne**. Znamená to „ledkotvorný“. Tento název se udržel v latinském označení **nitrogenium**. Český název pro **dusík** vznikl pouhým přeložením jeho německého názvu Stickstoff³.

3.2 Výskyt dusíku

Většina dusíku se vyskytuje v zemské atmosféře jako molekuly N_2 (přibližně 78% objemu vzduchu). Vzduch je tedy hlavním zdrojem dusíku pro chemickou výrobu. Vázaný dusík se vyskytuje zejména v dusičnanech a bílkovinách.

V přírodě vzniká amoniak, oxid dusný, oxid dusnatý a oxid dusičitý převážně činností mikroorganismů. Při blesku může také dojít v atmosféře k reakci dusíku s kyslíkem za vzniku oxidu dusnatého, který ihned reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu dusičitého a ten reaguje s vzdušnou vlhkostí a kyslíkem za vzniku kyseliny dusičné, která se vyskytuje v kyselých deštích. Vzhledem k velmi dobré rozpustnosti prakticky všech svých anorganických solí se téměř nevyskytuje v běžných horninách. Tyto látky byly v průběhu času již dávno spláchnuty do řek a oceánů. Tam se znovu zapojily do již fungujících a probíhajících biologických cyklů. Výjimku tvoří např. chilský ledek neboli dusičnan sodný $NaNO_3$, který pravděpodobně vznikl rozkladem rostlinných a živočišných látek zejména na chilském pobřeží. Ložiska chilského ledku byla v minulosti velmi dlouho jediným přirozeným zdrojem sloučenin dusíku. Významným

zdrojem organicky vázaného dusíku jsou především objemné vrstvy ptačího trusu, nazývané guano a využívané především jako hnojivo. V současnosti se do životního prostředí dostává nadměrně velké množství sloučenin dusíku hlavně lidskou činností¹.

3.3 Základní fyzikální a chemické vlastnosti dusíku

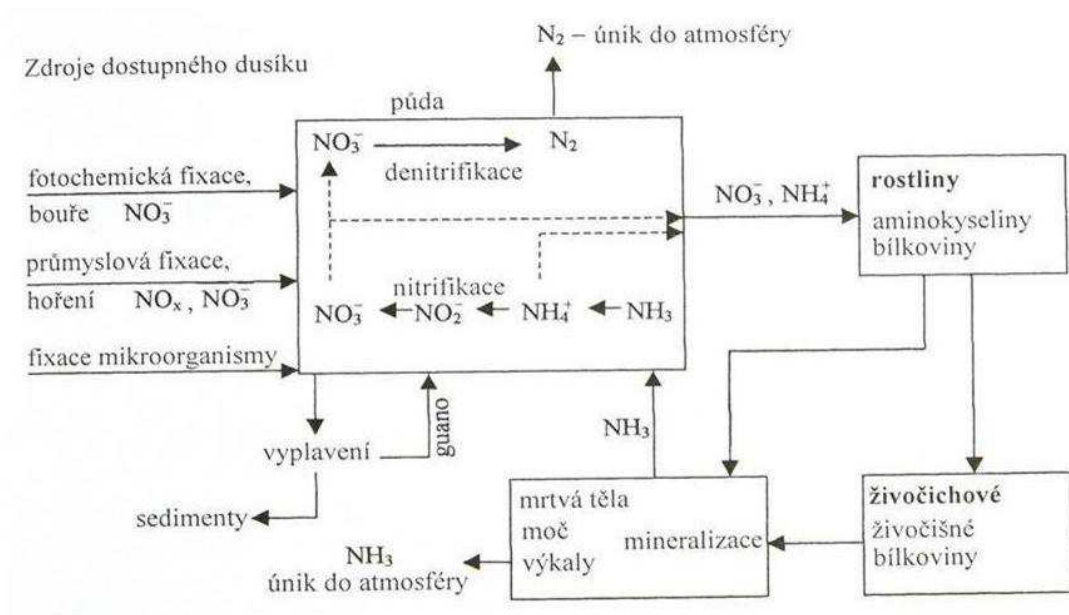
Dusík je málo rozpustný ve vodě, nehořlavý a hoření nepodporuje. Není jedovatý. Je bezbarvý, bez chuti a bez zápachu. Molekula N₂ je mimořádně stálá, mezi atomy dusíku je trojná vazba s velkou vazebnou energií (945 kJ.mol⁻¹). Tato trojná vazba má za následek jeho nízkou reaktivitu. Dusík je inertní plyn, reaguje s většinou látek až při zvýšené teplotě a zvýšeného tlaku. Za laboratorní teploty reaguje pouze s lithiem, hořčíkem a vápníkem. Zahřátím reaguje s křemíkem, borem, hliníkem a s²-prvky za vzniku nitridů.

Oproti molekule dusíku je atomární dusík značně reaktivní. Z tohoto důvodu ho nelze uchovávat. Jeho vysoká reaktivita je způsobena tím, že má 3 liché valenční elektrony v orbitalech 2p. Atomu dusíku může docílit stability přijetím až tří elektronů (oxidační číslo -III, -II, -I), nebo odevzdáním až 5 elektronů (oxidační číslo I, II, III, IV nebo V). Dusík má třetí největší hodnotu elektronegativity po kyslíku a fluoru. Díky tomu má schopnost tvořit anion, který se nazývá nitridový N³⁻. Pouze ve sloučeninách obsahujících kyslík a fluor tvoří dusík ionty, kde se vyskytuje v kladných oxidačních číslech.

Velké množství sloučenin dusíku patří do oblasti organické chemie. Dusík je významný biogenní prvek, který se vyskytuje ve významných organických sloučeninách a ve všech živých organismech. Rostliny ho přijímají kvůli svému růstu a nevyučují ho. Živočichové ho využívají k tvorbě bílkovin a vylučují ho v podobě močoviny, amoniaku nebo kyseliny močové.

Tabulka 2 **Příklady sloučenin dusíku v různých oxidačních stavech**

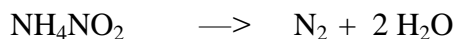
oxidační číslo dusíku	chemický vzorec	název
-III	NH_3	amoniak
-II	N_2H_4	hydrazin
-I	NH_2OH	hydroxylamin
0	N_2	dusík
I	N_2O	oxid dusný
II	NO	oxid dusnatý
III	N_2O_3	oxid dusitý
IV	NO_2	oxid dusičitý
V	HNO_3	kyselina dusičná



Obrázek 1 **Cyklus dusíku v přírodě**⁴

3.4 Laboratorní příprava dusíku

Plynný dusík se nejčastěji laboratorně připravuje zahřátím koncentrovaného roztoku dusitanu amonného. Během této reakce mohou vznikat také oxidy dusíku, které se odstraňují promýváním chromsírovou směsí (směs dichromanu draselného a kyseliny sírové).



Laboratně se dusík také připravuje ze vzduchu. Jeho vedením přes rozžhavenou měď. Během této přípravy reaguje rozžhavená měď s kyslíkem za vzniku oxidu měďnatého. Takto připravený dusík (tzv. atmosférický dusík) není úplně čistý, protože ve vzduchu je kromě kyslíku obsaženo ještě přibližně 1 % argonu a dalších vzácných a netečných plynů. Tyto zůstanou ve směsi s plynným dusíkem.

Velmi čistý dusík lze v laboratoři získat tepelným rozkladem amoniaku. Při této přípravě prochází amoniak za vysoké teploty (1000 °C) přes práškový nikl. Vzniká směs dusíku a vodíku. Následně lze vodík oddělit na základě různých teplot varu.

3.5 Průmyslová výroba dusíku

V minulosti se dusík připravoval vedením vzduchu přes rozžhavené uhlí nebo koks. Žhavý uhlík zreaguje se vzdušným kyslíkem na oxid uhličitý. Oxid uhličitý se poté od dusíku oddělí promýváním ve vodě. Během této výroby dusíku byl získáván tzv. atmosférický dusík viz kapitola 3.4.

Dnes se dusík průmyslově vyrábí výhradně rektifikací zkapalněného vzduchu. Dusík přitom tvoří spíše přebytky při výrobě kyslíku, který je žádán více. Při postupném ochlazování se odděluje jako první kapalný CO_2 . Při dalším poklesu teploty dochází k oddělení kapalného kyslíku a dusíku (případně ještě s argonem). Helium zůstává i při velmi nízkých teplotách plynné a tím je ze směsi odděleno společně s jinými vzácnými plyny. Kapalná směs zbavená vzácných plynů je pak dělena v rektifikační koloně. Velkokapacitní výroba dusíku je v rámci ČR realizována např. v průmyslové zóně Litvínov-Záluží (areál spol. Unipetrol RPA)³.

3.6 Využití a význam

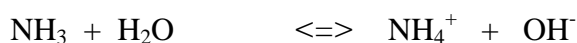
Mimo přímého expedování v tlakových nádobách se dusík přímo v areálu využívá např. k výrobě amoniaku. A také jako důležitý prvek zajišťující bezpečnost umístěných chemických výrob. V plynném stavu se dusík velmi často používá jako ochranná atmosféra při citlivých chemických reakcích. Dusík je výchozí surovinou při výrobě amoniaku a oxidu dusnatého. Dusík se uchovává a přepravuje v plynném stavu v ocelových tlakových nádobách (pod tlakem 15 MPa). Také jej lze uchovávat a přepravovat zkapalněný ve speciálních Dewarových nádobách.

Zkapalněný dusík je používán v řadě procesů, během nichž je třeba udržet prostředí a látky na velmi nízké teplotě (např. uchovávání tkání nebo spermií a vajíček v lázni z kapalného dusíku). Kapalný dusík je také používán v elektrotechnice k chlazení polovodičových obvodů (např. detektory v různých spektrometrických aplikacích). V medicíně se používá kapalný dusík například při léčbě bradavic a jiných kožních obtíží.

3.7 Bezokyslíkaté sloučeniny dusíku

3.7.1 Amoniak

Amoniak NH_3 (azan, starším triviálním názvem označovaný jako čpavek) je nejvýznamnější sloučenina dusíku s vodíkem. Za běžných podmínek se jedná o bezbarvý, štiplavě páchnoucí plyn. Amoniak NH_3 je plyn lehčí než vzduch, leptá sliznice a používá se jako hnojivo a surovina pro výrobu dalších anorganických a organických sloučenin. Při rozpouštění amoniaku ve vodě se reakcí s vodou tvoří z části molekul amoniaku tzv. hydroxid amonný. V přírodě vzniká amoniak rozkladem dusíkatých látek organického původu. Molekula NH_3 je polární, s volným elektronovým párem na atomu dusíku. Má tvar trojboké pyramidy. Protože je amoniak schopen vázat proton, má v chemických reakcích nejčastěji zásaditou povahu a vzniká amonný kation NH_4^+ . Amoniak se dobře rozpouští ve vodě a částečně s ní reaguje. Plynný amoniak se v poslední době stává náhradou freonů v chladiřnictví

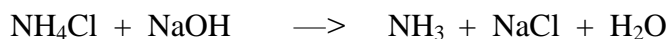


Amoniak se průmyslově vyrábí vysokotlakou syntézou z čistých prvků. Tato výroba je po kyselině sírové druhou největší v celosvětovém měřítku. Tato metoda se

nazývá Haber-Boschova syntéza. Jedná se o katalytické slučování dusíku a vodíku (katalyzátorem je železo) za výrazně zvýšeného tlaku (20 - 100 MPa) a vysoké teploty (nad 500 °C) ⁵



Amoniak se dá v laboratoři připravit z amonných solí působením silného hydroxidu



Amoniak také vzniká hydrolýzou nitridů kovů:



Amonné soli (NH_4^+) jsou nejčastěji bílé krystalické látky, dobře rozpustné ve vodě, lehce těkavé. Za vyšší teploty se rozkládají. Amoniak se může účastnit ve vodných roztocích protolytických reakcí, ale také komplexotvorných reakcí, jako donor elektronového páru. Je to velmi významný ligand v komplexních sloučeninách, například:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
chlorid triammin-aqua-dichlorokobaltitý

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
síran tetraamminměďnatý

Největší využití amoniaku je v průmyslové výrobě kyseliny dusičné, jako kapalné hnojivo a při výrobě dusíkatých hnojiv. Výroba kyseliny dusičné a dusičnanu amonného probíhá dle následujících reakcí ⁵:



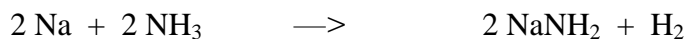
Tabulka 3 Použití některých amonných solí

Vzorec	Název	Použití
NH ₄ Cl	chlorid amonný	v suchých člancích, při pájení
(NH ₄) ₂ SO ₄	síran amonný	průmyslové hnojivo
NH ₄ NO ₃	dusičnan amonný	průmyslové hnojivo, výroba třaskavin
(NH ₄) ₂ CO ₃	uhličitan amonný	součást kypřících prásků do pečiva
(NH ₄) ₂ S	sulfid amonný	v analytické chemii - důkazy kationtů

Mezi deriváty amoniaku se řadí amidy, imidy a nitridy, které vznikají nahrazováním atomů vodíků v jeho molekule.

3.7.2 Amidy

Derivát, který vzniká nahrazováním jednoho atomu vodíku v molekule amoniaku, se nazývá amid. **Amidy** (NH₂⁻) jsou deriváty amoniaku, které mají atom vodíku nahrazen kovem (např. amid sodný NaNH₂). Vazba v nich má iontový charakter. Je možné je připravit reakcí plynného NH₃ s roztaveným alkalickým kovem:



Lze si je také představit odvozené náhradou skupiny OH⁻ v kyselinách za skupinu -NH₂ (např. diamid kyseliny uhličité neboli močovina CO(NH₂)₂).

3.7.3 Imidy

Derivát, který vzniká nahrazením dvou atomů vodíku v amoniaku, se nazývá **imid**. Anion má tvar NH²⁻. Imidy vznikají tepelným rozkladem některých amidů, nebo srážením solí kovů amidem alkalického kovu v roztoku amoniaku:



3.7.4 Nitridy

Derivát, který vznikne odtržením všech tří atomů vodíku z amoniaku, se nazývá **nitrid** N^{3-} . Nitridy jsou obecně dvouprvkové sloučeniny dusíku s jinými prvky, nejčastěji sloučeniny kovů s dusíkem, kde dusík má oxidační číslo $-III$. Nitridový anion je vynikajícím ligandem zvláště vůči přechodným kovům druhé a třetí řady. Je považován za nejsilnější π -donor elektronů. Většinou to jsou pevné látky s velmi vysokými teplotami tání a varu. Nitridy se často dělí na čtyři skupiny: iontové, kovalentní, diamantového typu a kovové (intersticiální).

Klasickým příkladem **iontových nitridů** jsou sloučeniny jako je nitrid lithný Li_3N (teplota tání $538\text{ }^\circ\text{C}$ za rozkladu) a M_3N_2 , kde M může být Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Chemické vzorce těchto sloučenin je možné snadno zapsat pomocí iontu N^{3-} , i když je málo pravděpodobné (zvláště u sloučenin I.B a II.B skupin periodické tabulky), že by rozdělení náboje bylo úplné. Fyzikálně je stálost nitridů dosti rozdílná: např. Be_3N_2 taje při $2\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, Mg_3N_2 se rozkládá ohřevem nad $271\text{ }^\circ\text{C}$. Iontové nitridy tvoří bezbarvé krystaly a v reakci s vodou se rozkládají za vzniku amoniaku:



Příkladem **kovalentních nitridů** jsou například BN, P_3N_5 , S_4N_4 . Specifickou skupinou jsou nitridy prvků 13. skupiny (III.A), které mají složení MN, kde M může být B, Al, Ga, In a Tl. Jejich fyzikální vlastnosti se značně mění. S rostoucím atomovým číslem se vazba mění na kovalentní, přes částečně iontovou až k čistě kovové. Fyzikální a chemické vlastnosti kovalentních nitridů se výrazně mění, podle toho, se kterým kovem se dusík slučuje

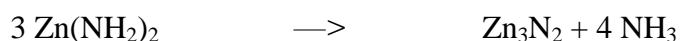
Nejobsáhlejší skupinou nitridů jsou **kovové nitridy** mající obecný vzorec MN, M_2N a M_4N . Tyto látky jsou velmi často neprůsvitné, velmi tvrdé, chemicky stálé. Jsou odolné vysokým teplotám, mají kovový lesk a jsou vodivé. Zajímavá je podobnost fyzikálních vlastností těchto látek s boridy a karbidy. Teploty tání nitridů jsou velmi vysoké, až kolem $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Tvrdost kovových nitridů je podle Mohsovy stupnice často vyšší než 8 (topas) a někdy se blíží až 10 (diamant). Pro svou vysokou tvrdost jsou nitridy velmi často používány pro tvorbu chemických laboratorních kelímků, vysokoteplotních reakčních nádob, pouzder termoelektrických článků apod.

Nitridy lze připravit dvěma metodami:

1. přímou reakcí kovů s dusíkem N_2 nebo amoniakem NH_3 (obvykle za vysokých teplot)



2. termickým rozkladem kovových amidů

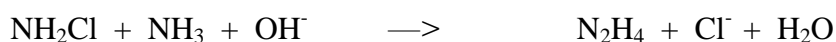


Častou variantou je také redukce oxidu nebo halogenidu kovu uhlíkem za přítomnosti dusíku N_2 . Nebo reakce kovů s kapalným amoniakem NH_3 (jako meziproduct vzniká kovový amid):



3.7.5 Hydrazin

Hydrazin N_2H_4 je další binární sloučeninou dusíku a vodíku. Je to bezbarvá, na vzduchu silně dýmající kapalina. Má zásaditý charakter a je schopen tvořit soli hydrazínia (hydrogensíran hydrazínia $N_2H_5HSO_4$). Hydrazin se používá jako redukční činidlo a v dnešní době jako raketové palivo při cestách do vesmíru. Připravuje se reakcí chlornanu alkalického kovu s amoniakem ve vodném roztoku ⁶:



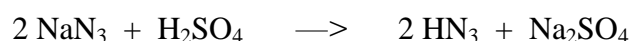
3.7.6 Azidovodík

Azidovodík HN_3 (neboli azoimid) je další významnou sloučeninou dusíku s vodíkem. V této molekule jsou na sebe navázány tři atomy dusíku, jejich uspořádání je lineární. Kyselina azidovodíková HN_3 (také trinitrid vodíku) je bezbarvá, ostře

páchnoucí kapalina. Její páry jsou jedovaté. Při styku s horkým předmětem velmi snadno a prudce explodují. Ve vodném roztoku je kyselina azidovodíková stálá. Je to slabá kyselina (je slabší než kyselina octová) a má jak oxidační, tak i redukční účinky. Její soli **azidy** jsou ve vodě velmi dobře rozpustné a jsou stálejší než volná kyselina ⁶. Lze ji připravit reakcí hydrazinu s dusitanem:



Azidovodík je také možné připravit reakcí azidu sodného s kyselinou sírovou (touto cestou HN_3 poprvé připravil německý chemik Theodor Curtius v roce 1890):



Nejdůležitější solí je právě azid sodný NaN_3 , ze kterého se následně připravují ostatní azidy. Azid sodný je poměrně stálý. Lze jej i tavit. ⁸⁾

3.7.7 Další binární sloučeniny dusíku

Mezi halogenidy dusíku se řadí fluorodusík NF_3 (bezbarvý plyn), chlorodusík NCl_3 (tmavě žlutá olejovitá kapalina, těkavá) a jododusík NI_3 (pevná látka hnědočervené barvy). Bromodusík se dosud nepodařilo připravit zcela čistý, ale pouze ve formě jeho amoniakátu $\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$. Všechny tyto látky jsou velmi nebezpečné, protože velmi snadno explodují, jododusík dokonce už při dotyku.

Mezi sloučeniny síry s dusíkem patří několik látek, z nichž nejznámější jsou tetranitrid síry S_4N_4 a dinitrid síry S_2N_2 . Obě dvě tyto látky jsou pevné krystalické látky, které při zahřátí detonují a rozkládají se na dusík a síru.

3.8 Kyslíkaté sloučeniny dusíku

3.8.1 Oxidy dusíku

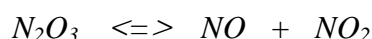
Dusík reaguje s kyslíkem za vzniku oxidů, ve kterých mají atomy dusíku oxidační číslo I až V. Mezi nejvýznamnější oxidy dusíku patří oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO_2 (existuje také jako dimer N_2O_4). Tyto oxidy vznikají během redoxních reakcí dusíkatých sloučenin, jsou to meziprodukty při výrobě kyseliny dusičné z amoniaku (viz kapitola 3.7.1). Oxidy dusíku jsou také složkou průmyslových emisí a výfukových plynů z dopravní techniky. Tyto oxidy jsou jedovaté a jejich zvýšená

koncentrace poškozují a narušují životní prostředí. Oxidy dusíku s oxidačním číslem II až V jsou hlavními složkami tzv. suchého neboli losangelského smogu.

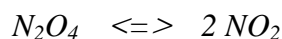
Oxid dusný N_2O , který se také nazývá „rajský plyn“ je bezbarvý plyn, slabě zapáchá a má nasládlou chuť. V dřívějších dobách byl používán jako narkotizační plyn při chirurgických operacích a dnes se používá jako hnací plyn ve sprejích (např. šlehačka ve speji).

Oxid dusnatý NO je bezbarvý plyn, velmi jedovatý, který při kontaktu s kyslíkem reaguje na oxid dusičitý. Ve vodě je velmi málo rozpustný. Je to důležitý meziprodukt při výrobě kyseliny dusičné.

Oxid dusitý N_2O_3 je temně modrá kapalina, která se za pokojové teploty rychle rozkládá na oxid dusnatý a oxid dusičitý.



Oxid dusičitý NO_2 je hnědočervený plyn, který je silně jedovatý. Má charakteristický zápach. Za pokojové teploty dimeruje na N_2O_4 , který je bezbarvý. Oxid dusičitý je posledním meziproduktem při výrobě kyseliny dusičné a snadno se rozpouští ve vodě za vzniku kyseliny dusité a kyseliny dusičné.



Oxid dusičný N_2O_5 je bezbarvá krystalická látka, která se na vzduchu rychle rozplývá. Oxid dusičný je nestabilní a může bez zjevné vnější příčiny explodovat.

3.8.2 Kyseliny dusíku

Nejstálejší a nejvýznamnější kyselinou dusíku je kyselina dusičná.

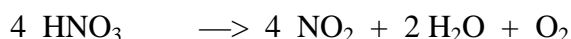
Kyselina didusná $H_2N_2O_2$ je bílá krystalická látka, v suchém stavu je krajně explozivní. Dobře se rozpouští ve vodě a ethanolu. Je to velmi slabá kyselina, protože její disociace v roztoku je velmi malá. Její soli se nazývají **didusnany** (hyponitridy) a jsou znatelně stabilnější.

Kyselina dusitá HNO_2 je látka stálá pouze v chladných, silně zředěných roztocích. Při vyšší teplotě nebo ve větší koncentraci se rychle rozkládá na kyselinu dusičnou, oxid dusnatý a vodu. Soli kyseliny dusité jsou **dusitany** (nitrity). Na rozdíl od kyseliny jsou znatelně stabilnější a mají praktické využití při organických syntézách

např. diazotaci. Kyselina dusitá má oxidační i redukční účinky. V reakcích, kde je kyselina dusitá redukčním činidlem se oxiduje na kyselinu dusičnou, nebo na dusičnanový anion. Když vystupuje v reakci jako oxidační činidlo, může se redukovat na oxid dusnatý NO, oxid dusný N₂O, dusík N₂, hydroxylamin NH₂OH, ale až na amoniak NH₃. Její využití je především při výrobě barviv

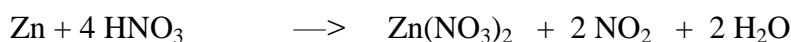
Kyselina dusičná HNO₃ je silná kyselina a je to velmi významná velkoobjemová chemikálie v anorganickém průmyslu (výroba viz kapitola 3.7.1). Čistá kyselina je bezbarvá. Je velmi dobře mísitelná s vodou v jakémkoliv poměru. Při koncentraci 68,4 hmot. % tvoří s vodou azeotropickou směs (směs dvou nebo více kapalin, které nelze rozdělit destilací). Vysoce koncentrovanou kyselinu lze vyrobit pouze speciálními postupy.

Protože se vlivem působení světla pomalu rozkládá, je uchovávána v tmavých zásobních lahvích. Uvolňující se oxid dusičitý zůstává v rozotoku a barví jež do žluta až do hnědočervena.

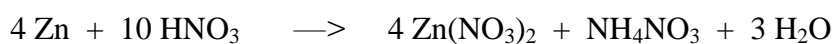
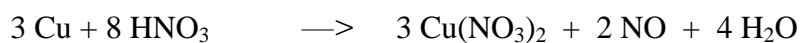


Kyselina dusičná je silné oxidační činidlo. Její využití je velice široké. Největší objem kyseliny dusičné se zpracovává na výrobu průmyslových hnojiv, jako nitrační činidlo v organických syntézách, v metalurgii a k výrobě dalších anorganických látek a výbušnin. Oxiduje všechny kovy s výjimkou zlata a některých platinových kovů (tyto se pak rozpouštějí pouze v lučavce královské – směs koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny chlorovodíkové v poměru 1 : 3). Reakce některých kovů je podmíněna koncentrací kyseliny dusičné, teplotou a typem kovu. Hliník, železo a chrom reagují pouze se zředěnou kyselinou, protože v koncentrované kyselině dochází k pasivaci kovu – na povrchu kovu se v koncentrované kyselině vytvoří souvislá vrstva oxidů, která brání další reakci.

Příklad reakce kovu s koncentrovanou kyselinou dusičnou:



Příklad reakce kovu se zředěnou kyselinou dusičnou:



3.8.3 Dusičnany

Dusičnany NO_3^- jsou ve vodě velmi dobře rozpustné soli kyseliny dusičné. Při zahřátí dochází k jejich rozkladu. Některé dusičnany jsou také používány jako průmyslová hnojiva (ledky). Jedná se o silná oxidační činidla.

NaNO_3	dusičnan sodný	chilský ledek
KNO_3	dusičnan draselný	draselný ledek
NH_4NO_3	dusičnan amonný	amonný ledek
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	dusičnan vápenatý	vápenatý ledek

Dusičnan amonný NH_4NO_3 je často používané hnojivo bohaté na obsah dusíku. Dusičnan amonný se také využívá k výrobě výbušnin, třaskavin, bengálských ohňů a samozápalných směsí.

4. FOSFOR

Fosfor je nekov. Jeho chemická značka je P. Vyskytuje se v přírodě pouze vázaný ve formě sloučenin. V nich se lze běžně setkat s fosforem, která má oxidační číslo V. Existují ale i sloučeniny, ve kterých se fosfor vyskytuje v oxidačním čísle –III, III a IV (např. fosfidy a fosforitany).

4.1 Historie

Čistý fosfor byl poprvé izolován německým alchymistou Henningem Brandtem v roce 1669. Ten hledal kámen mudrců (asi jako všichni alchymisté v té době). Fosfor získal následujícím postupem: nechal několik dnů rozkládat lidskou moč, kterou poté zahustil. Nakonec ji destiloval. Produktem této destilace byla látka voskovité konzistence, která ve tmě fosforeskovala. Brandt nazval tuto látku phosphorus: z řeckého phos – světlo a phoros – nesoucí, tedy světloňoš. Konkrétně se tehdy jednalo o bílý fosfor. Další alchymista, Robert Boyle, tento způsob přípravy zdokonalil v roce 1680. V dalších letech Robert Boyle ještě připravil oxid fosforečný a kyselinu fosforečnou. Za chemický prvek byl ale prohlášen až Antoine Lavoisierem ³.

4.2 Výskyt fosforu

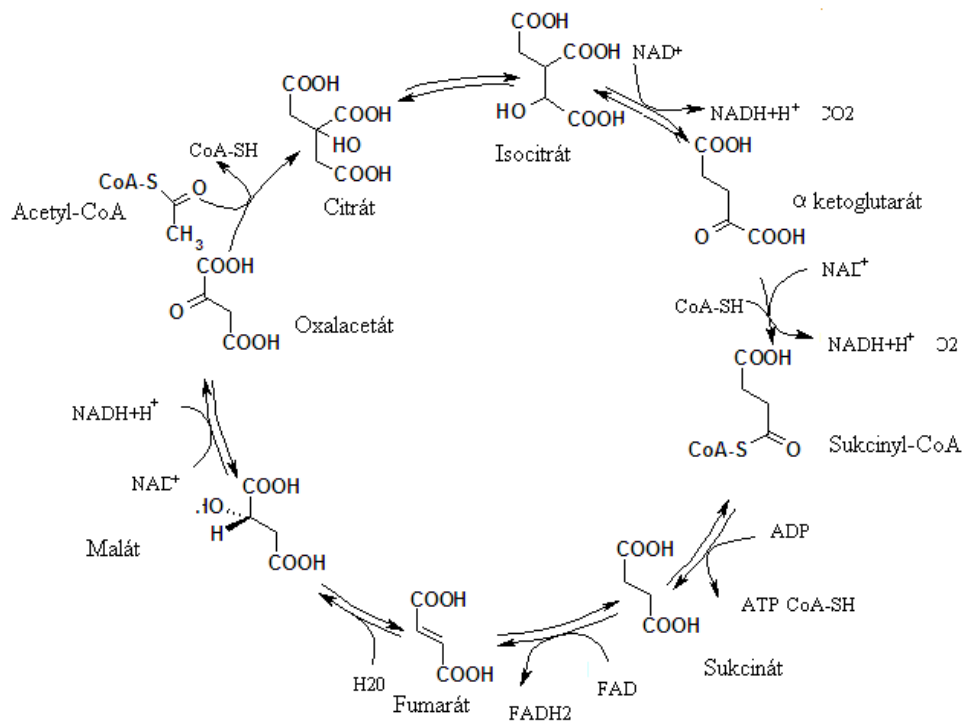
Fosfor se v přírodě vyskytuje výhradně ve sloučeninách odvozených od kyseliny fosforečné, v kostech, v buňkách živých organismů. Nejdůležitějším minerálem s obsahem fosforu je apatit. Jedná se o směsný fosforečnan vápenatý. Jeho složení lze vyjádřit jako $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, kde složkou X může být fluor F - fluoroapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, nebo chlor Cl – chloroapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, nebo skupina OH^- - hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Apatit v dnešní době slouží jako základní surovina pro průmyslovou výrobu fosforu a především jeho sloučenin. Hlavní oblasti těžby apatitu se nacházejí v Rusku (poloostrov Kola), Maroku a v USA ³.

Další méně významné minerály, které jsou zdrojem fosforu jsou např. fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ a wavelit $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

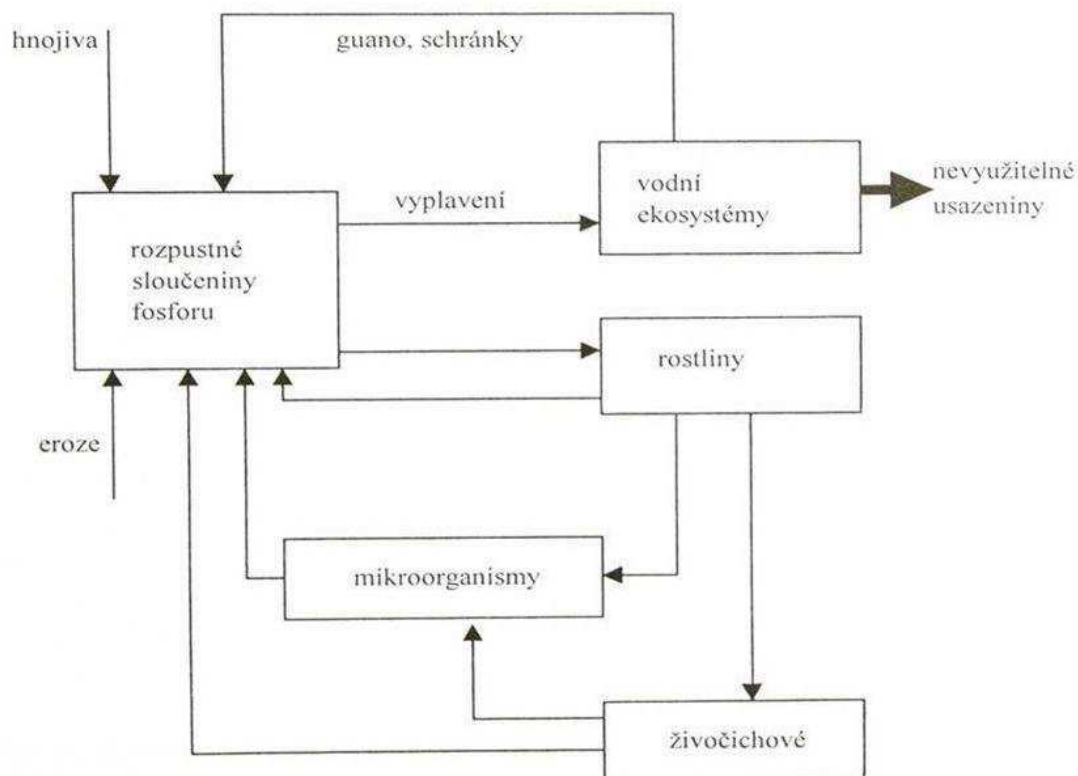
Fosfor se vyskytuje vázaný ve všech živých organizmech na Zemi. Jedná se o významný biogenní prvek, který je v tělech živočichů uložen především v kostech a zubech. Sloučeniny fosforu jsou významnou složkou důležitých organických

makromolekul jako jsou DNA a RNA. Sloučeniny fosforu se účastní důležitých metabolických cyklů jako součást energetických přenašečů (ADP, ATP).

Rostliny přijímají fosfor, stejně jako ostatní minerální látky, z vody ve formě aniontu H_2PO_4^- . Odštěpování fosforečnanového aniontu z ATP je biologicky velmi významná reakce. Během této reakce (probíhá za běžné teploty za účasti enzymů) se uvolňuje velké množství energie. Tento proces se označuje jako citrátový cyklus (Krebsův cyklus) (viz obr. 2).



Obrázek 2 Citrátový cyklus⁷



Obrázek 3 Cyklus fosforu v přírodě⁸

4.3 Základní fyzikální a chemické vlastnosti fosforu

Fosfor jako čistý prvek existuje v různých modifikacích, které se liší svou reaktivitou. Nejběžnější jsou:

Bílý fosfor – ze všech alotropických modifikací je nejreaktivnější, prudce jedovatý (smrtná dávka pro člověka je již 0,15g), samozápalný, na vzduchu nestálý. Tvoří ho tetraedrické molekuly P_4 . Toto uspořádání, které způsobuje deformace vazeb mezi jednotlivými atomy fosforu, je příčinou jeho vysoké reaktivity. Je to měkká látka nažloutlé barvy (někdy bývá proto označován jako fosfor žlutý), lze jej krájet nožem. Jeho páry ve tmě fosforeskují, protože dochází k jejich oxidaci vzdušným kyslíkem, během které dochází k vyzařování světla. Fosforescence je zeslabována příměsí mnoha látek. Aby jej bylo možné dlouhodobě uchovávat, musí být ponořen ve vodě, která zabraňuje jeho samovolnému vzplanutí. Bílý fosfor ve vodě nerozpustný. Dobře se ale rozpouští v sirouhlíku CS_2 . Bílý fosfor je velmi reaktivní, a proto se již za normální pokojové teploty slučuje s mnoha látkami. V roztoku hydroxidu draselného KOH

(nutno zahřívát) se rozpouští a vzniká dihydrogenfosforečnan draselný KH_2PO_4 a fosfan (fosforovodík) PH_3 . Kovy, které lze snadno redukovat (hlavně ušlechtilé kovy), z jejich sloučenin fosfor vylučuje a zčásti s nimi tvoří jedovaté fosfidy⁶.

Bílý fosfor bývá používán i jako zbraň (někdy bývá označen za chemickou zbraň hromadného ničení). Bílý fosfor lze použít jako součást „fosforové“ bomby. Bojovým efektem na lidský organismus jsou velmi vážné, často smrtelné, popáleniny. Ničivé účinky na lidský organismus má fosfor i ve formě aerosolu či hustého dýmu (produkt jeho hoření). Poprvé byl jako zbraň použit fosfor v 19. století. Během válečných konfliktů 20. století byl fosfor také použit jako zbraň (v obou světových válkách, během Korejské války i během války ve Vietnamu, atd.).³

Použití bílého fosforu ve válečných konfliktech je obvykle vnímáno jako velmi kontroverzní, především v hustě obydlených oblastech s civilním obyvatelstvem. Přestože je bílý fosfor jedovatý, bývá častěji použit jako hořlavina, než jako chemická zbraň. Lze jej použít k osvětlení bojiště a označení cílů, také k zahalení bojiště kouřem.

Červený fosfor – nejedovatý, poměrně stálý, amorfni s polymerní strukturou. Používá se na výrobu zápalek (společně se skelným prachem a oxidem manganičitým MnO_2 na škrátku). Není sice samovznětlivý, ale může vzplanout při silném lokálním zahřátí. Například právě mechanickým třením na škrátku běžných zápalek. Zároveň se tyto vlastnosti využívají při výrobě různých pyrotechnických potřeb – zápalek, roznětek atd. Červený fosfor je výchozí látkou, ze které se připravují téměř všechny další sloučeniny obsahující fosfor.³

Vzniká zahřátím bílého fosforu v uzavřené nádobě v inertním prostředí na teplotu 250 °C. Tato přeměna probíhá velmi pomalu také za normálních podmínek vlivem světla, konkrétně jeho ultrafialové složky. Červený fosfor nefosforeskuje. Na vzduchu je neomezeně stálý. Je nerozpustný v rozpouštědlech polárních ani nepolárních. Nerozpouští se ve vodě ani v sirouhlíku. Teplota tání je 597 °C. S většinou prvků reaguje až při vyšších teplotách.²

Černý fosfor – je velmi stálý, svými fyzikálními vlastnostmi připomíná spíše kovy. Má kovový lesk, je dobře vodivý tepelně i elektricky. Jeho struktura je polymerní. Vzhledem ke svým kovovým vlastnostem se velmi často používá v elektrotechnice na výrobu polovodičů typu N. Chemickými vlastnostmi se značně

podobá červenému fosforu, ale na vzduchu oxiduje rychleji. Černý fosfor lze vyrobit zahříváním červeného fosforu pod tlakem a za teploty přes 400 °C, nebo snáze zahřátím bílého fosforu na teplotu 380 °C v přítomnosti jemně rozptýlené kovové rtuti. Ze všech těchto tří modifikací je černý fosfor nejstabilnější.

Tabulka 4 **Příklady sloučenin fosforu v různých oxidačních stavech**

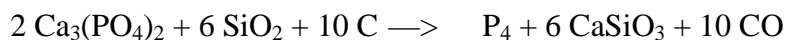
oxidační číslo fosforu	chemický vzorec	název
-III	PH ₃	fosfan
-II	P ₂ H ₄	difosfan
-I		nevyskytuje se
0	P ₄	fosfor
I	H ₃ PO ₂	kyselina fosforná
II	P ₂ Cl ₄	chlorid fosfornatý
III	PCl ₃	chlorid fosforitý
IV	H ₄ P ₂ O ₆	kyselina difosforičitá
V	H ₃ PO ₄	kyselina fosforečná

4.4 Průmyslová výroba fosforu

Průmyslová výroba elementárního fosforu probíhá redukcí fosforečnanů uhlíkem (koks) v přítomnosti křemenného písku (oxid křemičitý váže na sebe oxid vápenatý) dle následující rovnice :



Proces lze vyjádřit souhrně reakcí:



Fosfor v tavenině těká při vysokých teplotách (okolo 1300 °C) jako molekula P₄. Je zachycován po kondenzaci ve formě bílého fosforu. Při následném zahřívání bílého fosforu v inertní atmosféře mění svou modifikaci na červený fosfor. Nejčastěji se ale bílý fosfor, který touto reakcí vzniká, spaluje ihned na oxid fosforečný, ze kterého se dále vyrábí fosforečnany, nebo kyselina fosforečná.⁶

4.5 Významné sloučeniny fosforu

4.5.1 Oxidy fosforu

Oxid fosforečný P_4O_{10} vzniká spalováním fosforu v nadbytku vzduchu. Vyskytuje se ve formě dimerních molekul P_4O_{10} , je silně hygroskopický. Pro tuto vlastnost se velmi často používá např. v exsikátorech k vysoušení látek. Jedná se o pevnou bílou látku, která v reakci s vodou poskytuje kyselinu trihydrogenfosforečnou H_3PO_4



Oxid fosforitý P_4O_6 – bílá krystalická látka, velmi jedovatá. V chladné vodě se rozpouští pomalu a vzniká kyselina fosforitá. V horké vodě se rozkládá a vzniká fosfan a kyselina trihydrogenfosforečná. Vyrábí se spalováním bílého fosforu za nízkého přístupu vzduchu.

Oxid fosforičitý P_2O_4 - tvoří bezbarvé a lesklé krystaly. Při jeho rozpouštění ve vodě se uvolňuje značné teplo a vzniká kyselina fosforitá. Dále vzniká kyselina trihydrogenfosforečná. Přípravuje se tepelným rozkladem oxidu fosforitého.

4.5.2 Kyseliny fosforu

Kyselina fosforečná (trihydrogenfosforečná, orthofosforečná) H_3PO_4 je další významná sloučenina fosforu. Je to za normálních podmínek bezbarvá krystalická látka (bod tání $42^\circ C$), středně silná trojsytná kyselina, má velmi vysoký bod varu, se silnými hygroskopickými účinky. Průmyslově se vyrábí spalováním fosforu za přítomnosti vodní páry.



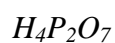
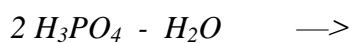
Nemá výrazné oxidační vlastnosti a na rozdíl od kyseliny dusičné je poměrně stálá. Během zahřívání se z ní uvolňují molekuly vody a kyselina polymeruje postupným spojováním fosforečnanových skupin až na celou řadu polyfosforečných kyselin s obecným vzorcem $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$

kyselina

kyselina

trihydrogenfosforečná

tetrahydrogendifosforečná

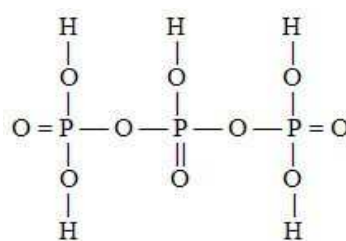
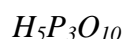
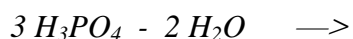


kyselina

kyselina

trihydrogenfosforečná

pentahydrogentrifosforečná



Obrázek 5 **Strukturní vzorec kyseliny pentahydrogentrifosforečné** ⁹

Většina kovů se v kyselině fosforečné nerozpouští, protože během reakce se zředěnou kyselinou fosforečnou se na povrchu kovů tvoří tenká vrstvička nerozpustných fosforečnanů. 10 Protože se jedná o trojsytnou kyselinu, poskytuje tři řady solí: dihydrogenfosforečnany H_2PO_4^- , hydrogenfosforečnany HPO_4^{2-} a fosforečnany PO_4^{3-} . Soli s^1 -prvků jsou ve vodě rozpustné všechny, dihydrogenfosforečnany také tvoří rozpustné soli s^2 -prvků.

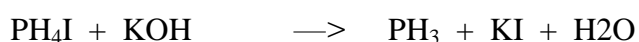
Další kyseliny fosforu jsou:

kyselina fosforitá H_3PO_3 , **kyselina difosforičitá** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$

kyselina fosforitá H_3PO_2 , **kyselina fosforečná** HPO_3 (metafosforečná)

4.5.3 Fosfan

Fosfan PH_3 je jedovatý plyn bez zápachu. Technický fosfan zapáchá často po česneku. Je to způsobeno nečistotami. Je velmi málo rozpustný ve vodě. **Difosfan** P_2H_4 je bezbarvá samozápalná kapalina. Sloučeniny fosforu s vodíkem jsou jedovaté a značně reaktivní. Fosfan lze nejlépe připravit působením vody na kation fosfonia PH_4^+ nebo rozkladem fosforových solí alkalickým hydroxidem:



Nejčastější vstupní cestou do živočišného organismu je vdechnutí plynného fosfanu. Způsobuje to silné podráždění plic, jejich edém, kóma až smrt. Mohou se také objevit zažívací potíže a poškození ledvin. Po požití kovových fosfidů (především hliníku a zinku) dochází v trávicím traktu k hydrolyze fosfidů a následnému uvolnění fosfenu (viz předchozí reakce) do organismu, dochází ke zhroucení krevního oběhu a poruchy CNS..

Otrava fosfanem má srstící účinky obvykle do čtyř dnů (může k ní ale dojít až za týden). Dlouhodobé vystavení organismu účinkům fosfanu způsobuje bolesti zubů, otékání čelistí, nekrózy v dutině ústní, výrazné úbytky tělesné hmotnosti a samovolné zlomeniny kostí.

Fosfan je z těla vylučován nezměněný ve vydechovaném vzduchu a v moči v podobě solí (fosforanů a fosforitanů). Fosfan je inhibitorem řady enzymů.

4.5.4. Další sloučeniny fosforu

Chlorid fosforatý PCl_2 se připravuje obtížně. Vzniká působením elektrického výboje na směs chloridu fosforitého PCl_3 a vodík H_2 . Je to bezbarvá kapalina, olejovité konzistence, silně zapáchající.

Chlorid fosforitý PCl_3 vzniká přímým sloučením chloru s fosforem, je to bezbarvá kapalina. Halogenidy fosforité jsou poměrně stálé látky, ale vodou se rozkládají na kyselinu fosforitou a halogenvodíkovou kyselinu.



Chlorid fosforečný PCl_5 vzniká spalováním fosforu v nadbytku chloru, nebo sloučením chloridu fosforitého s chlorem.



Halogenidy fosforečné hydrolyzují na oxyhalogenid fosforečný, v nadbytku vody až na kyselinu trihydrogenfosforečnou.



Chlorid fosforylu POCl_3 (oxychlorid fosforečný, trichlorid fosforylu) je bezbarvá kapalina. Je možné jej připravit výše uvedenou reakcí, ale protože se reakce s vodou obtížně reguluje, průmyslově se připravuje reakcí chloridu fosforitého s čistým kyslíkem (ne vzduch).⁶

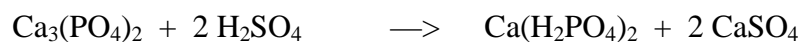


Nejvýznamnější využití chloridu fosforilu je v organické chemii při výrobě organofosfátů. Tyto se používají jako změkčovače v plotech a zpomalovače hoření.

4.6 Využití a význam

Kyselina fosforečná se používá především k průmyslové výrobě hnojiv a také k povrchové úpravě kovů. Fosforečnany jsou využívány jako změkčovadla, jako součást čistících a pracích prostředků, při výrobě léčiv a také v potravinářském průmyslu.

Průmyslová fosforečná hnojiva se připravují z přírodních zdrojů – rozkladem apatitů a fosforitů. Hlavní složkou je fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, který je ve vodě nerozpustný. Působením silné kyseliny sírové H_2SO_4 se ale převádí na dihydrogenfosforečnan vápenatý $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, který již rozpustný je. Tímto procesem vzniká nejrozšířenější fosforečné hnojivo – superfosfát. Jedná se o směs dihydrogenfosforečnanu vápenatého a síranu vápenatého.



5. ARSEN

5.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti

Chemická značka arsenu je As. Arsen je polokov, značně toxický. Arsen se ve svých sloučeninách vyskytuje v oxidačních číslech $-III$, III , V . Elementární arsen se vyskytuje v několika alotropních modifikacích, nejznámější je žlutý (tetraedr As_4) a šedý arsen (kovový). Již ve starověku byly známy toxické vlastnosti sloučenin arsenu. Poprvé byl elementární arsen izolován kolem roku 1250. Za jeho objevitele je označován středověký učenec sv. Albert Veliký.³

Arsen je v zemské kůře velmi vzácným prvkem. Zdrojem arsenu a jeho nejvýznamnější rudou je arsenopyrit $FeAsS$, (směsný sulfid železa a arsenu), a také löllingit $FeAsS_2$. V horninách se arsen vyskytuje jako příměs v rudách jiných kovů (niklu, kobaltu, antimonu, stříbra, zlata a železa).

5.2 Výroba

Elementární arsen se vyrábí z arsenopyritu oxidačním pražením, během kterého je zachycován těkavý oxid arsenitý. Pro účely polovodičového průmyslu, který vyžaduje velmi čistý arsen, se připravuje metodou zonálního tavení.

5.3 Využití

Současné využití arsenu je především v průmyslu elektroniky, v polovodičovém průmyslu a v metalurgii jako součást speciálních slitin. Arsenidy (např. arsenid gallia, $GaAs$) mají vynikající vlastnosti pro výrobu polovodičů. Přestože je jejich výroba cenově náročná, jsou používány k mnoha speciálním elektrotechnickým účelům.

Ve slitinách se používá arsen pouze okrajově. Nejvýznamnější je slitina arsenu s olovem (obsah As kolem 0,5%), která se používá pro výrobu střeliva.³

5.4 Významné sloučeniny arsenu

Oxid arsenitý As_4O_6 (triviálně arsenik nebo otrušík) je nejznámější sloučenina arsenu. Je to bílý prášek bez zápachu, silně toxický, dobře rozpustný ve vodě, s karcinogenními účinky. Byl pro svou toxicitu používán jako jed na hlodavce nebo při lovu kožešinové zvěře v arktických oblastech. Velmi zředěný roztok byl používán k léčbě některých kožních onemocnění. Dlouhodobé vystavování organismu arseniku vede ale k chronické otravě, proto byl historicky častým nástrojem travičů. Předpokládá se, že Napoleon Bonaparte byl na Svaté Heleně, kde byl ve vyhnanství, postupně otráven tímto jedem.³

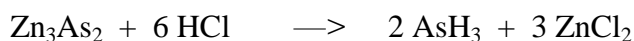
Oxid arsenitý je možné připravit snadno ve vysoké čistotě, proto se v analytické chemii používá jako standard při oxidometrických titracích. Připravuje se oxidací kovového práškového arsenu vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty.



nebo žháním arsenových rud (např. arsenopyritu) za přístupu vzduchu,:



Arsan AsH_3 (arsenovodík) je bezbarvá plynná látka, prudce jedovatá. Vdechnutí způsobuje selhání ledvin, hemolýzu, má také karcinogenní účinky. Má silné redukční účinky. Připravuje se rozkladem arsenidů neušlechtilých kovů vodou, nebo zředěnými kyselinami.



Arsan se zahříváním rozkládá na kovový arsen a vodík, což je využíváno k jeho důkazu (Marshova zkouška).⁶

Sulfid arsenitý As_2S_3 je krystalická látka citronovožluté barvy. Používá se jako barevný pigment (královská žlut'), který má velmi dobrou kryvost.

5.5 Zdravotní rizika arsenu

Arsen je znám jako jedovatý prvek, ale kovový arsen není toxický. Při požití je však metabolizován v trávicím traktu na toxické látky, nejčastěji se jedná o oxid arsenitý (viz kap. 5.4). Akutní otravy se projevují zvracením, průjmy, svalovými křečemi, ochrnutím a zástavou srdce. Oxid arsenitý As_2O_3 , chlorid arsenitý AsCl_3 a fluorid arsenitý AsF_3 mají mnohem vyšší toxicitu než sloučeniny pětivazného arsenu. Tyto sloučeniny mají mutagenní, teratogenní a karcinogenní účinky.

Sulfidy arsenu As_2S_3 , As_2S_2 jsou velmi málo toxické, rozpouštějí se ale v kyselém prostředí žaludku. Velmi nízké dávky arsenu, kterým jsme v běžném životě každý den vystavováni v přijímané potravě, jsou důležité a prospěšné. Je však prokázáno, že dlouhodobé vystavování organismu zvýšeným dávkám arsenu a jeho sloučenin vede ke zdravotním problémům. Projevy jsou různorodé:

- dermatologické potíže – změny na pokožce, vznik různých ekzémů a alergické dermatitidy
- zvýšený výskyt kardiovaskulárních chorob
- u žen trvale vystavených vysokým dávkám arsenu je zvýšený výskyt potratů
- zvýšený výskyt rakoviny plic a rakoviny kůže
- zvýšený výskyt vrozených vad u novorozenců

Zvýšená koncentrace arsenu ve vzduchu je především v okolí metalurgických závodů na zpracování a výrobu barevných kovů, v tepelných elektrárnách, které spalují uhlí s vysokým obsahem arsenu. Mikroskopické aerosolové částice se zvýšeným obsahem arsenu, které tam zaměstnanci a obyvatelé okolí vdechují mohou způsobit vznik rakoviny plic.

Vysoký obsah arsenu ve zdrojích podzemní pitné vody způsobuje dermatologické potíže. Zvýšený příjem arsenu z potravy způsobují nejčastěji mořské ryby z lokalit, kde je zvýšená koncentrace prvku ve vodě. Příčinou je nejčastěji lidská aktivita, ale může být způsobena také podmořskou vulkanickou činností.³

6. ANTIMON

Chemická značka antimonu je Sb. Je to polokov, vyskytuje se v několika alotropních modifikacích. Nejstálější je šedý antimon.

6.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti

Antimon je stříbrolesklý kovový prvek, ve sloučeninách má oxidační čísla –III, III, IV a V.

Protože stojí v elektrochemické řadě napětí kovů až za vodíkem, rozpouští se výhradně v silných minerálních kyselinách. Snadno se také rozpouští v kyselině chlorovodíkové (za přítomnosti oxidačních činidel HNO_3 , H_2O_2 ...). Velmi snadno a ochotně reaguje s halogeny a sulfanem H_2S . Při zahřátí reaguje antimon se sírou, fosforem, arsenem a dalšími prvky. Zahříváním práškového antimonu se silnými oxidačními činidly (např. dusičnany, chlorečnany) dochází až k explozivní reakci, při které vznikají soli kyseliny antimoničné.

Elementární antimon se vyskytuje v několika alotropních modifikacích:

Kovový neboli šedý antimon (někdy také modro-bílý) je středně tvrdý a velmi křehký. Na vzduchu je za normálních teplot velmi stabilní.

Žlutý antimon je nestálý a má nekovový charakter. Tvoří tetraedrické molekuly Sb_4 , je velmi reaktivní a nestálý. Lze jej připravit reakcí kyslíku s kapalným antimonovodíkem při teplotě $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Nad $-80\text{ }^\circ\text{C}$ se jeho barva s strukturou mění a přechází na modifikaci černého antimonu.

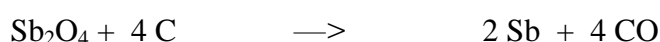
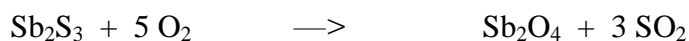
Černý antimon vzniká ze žlutého antimonu nebo reakcí vzdušného kyslíku s kapalným antimonovodíkem při teplotách vyšších než $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Je výrazně reaktivnější než šedý antimon. Oxiduje se vzduchem již na normální teploty, může dojít i k samovznícení.

Hlavní rudou pro výrobu antimonu je sulfid antimonitý Sb_2S_3 (antimonit). Další rudy, ze kterých lze získat antimon jsou ullmannit NiSbS , breithauptit NiSb , pyrargyrit Ag_3SbS_3 , jamesonit $2\text{PbS}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ nebo stefanit $5\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$. Nálezy elementárního

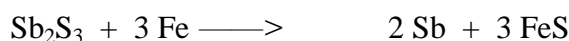
antimonu v přírodě jsou velmi vzácné.. Největší světové zásoby antimonu jsou v Tádžikistánu.³

6.2 Výroba

Průmyslově se antimon vyrábí redukcí ze svých sulfidických rud. Meziproduktem pražení jsou oxidy, které se redukují uhlíkem (žhavý koks).



Alternativní způsob výroby antimonu je srážecí reakce, při které reaguje antimonit se železem. Tato varianta je použitelná v případě, že ruda antimonitu neobsahuje příliš vysoké množství hlušiny.



Velmi čistý antimon pro další průmyslové použití se získává elektrolyticky z roztoků nebo tavenin.

6.3 Využití

Antimon se používá v metalurgii jako složka různých slitin. Obvykle v nich však tvoří pouze menšinovou příměs, která ale významně zlepšuje vlastnosti základní slitiny – např. zvýšení odolnosti a mechanické pevnosti slitiny proti vnějším vlivům.

6.3.1 Slitiny antimonu

Použití antimonu do slitiny olova, antimonu a selenu značně prodlužuje životnost akumulátoru v důsledku vyšší mechanické pevnosti této slitiny, která pak tvoří pozitivní desky nových typů olověných **akumulátorů**.

Antimon se používá při **výrobě pájek** na bázi olova a cínu. Přidáním antimonu a některých dalších kovů mají tyto pájky lepší vodivost a vyšší pevnost sváru, přestože přítomnost antimonu způsobuje vyšší bod tání pájecí slitiny.

Liteřina je slitina pro výrobu tiskařských liter, která má přibližné složení 75 % olova, 15 % cínu a 10 % antimonu. V minulosti byla základním materiálem pro výrobu

tiskařských liter používaných pro sazbu tisku. Již v 15. století tuto slitinu vytvořil zlatník Johannes Gutenberg, který vynalezl knihtisk.

Ložiskový kov obsahuje také přídavky antimonu. V průmyslové praxi se rozlišují dva typy ložiskových kovů – bílý a červený. Bílý kov do ložisek obsahuje 80–90 % cínu, 7–20 % antimonu a několik procent mědi. Červený kov do ložisek obsahuje 75–90 % mědi, 10 % cínu a menší množství zinku, olova a antimonu. Přestože jsou ložiskové kovy poměrně měkké, vyznačují se vysokou odolností proti otěru, slouží proto k výrobě ložisek pro automobilový průmysl a jiné pohyblivé díly.³ V zubním lékařství je velmi vzácně používán antimon do **dentálních slitin**.

6.3.2 Elektronika

Antimon se v elektrotechnickém průmyslu přidává do krystalů superčistého křemíku, vznikají tak polovodiče typu N pro výrobu základních součástí současné elektroniky – diod a tranzistorů.

Optické disky (CD, DVD, Blu-ray) s možností opakovaného zápisu používají pro záznam dat velmi tenkou kovovou vrstvu na bázi slitin s podílem antimonu. Během záznamu na disk dochází ke změně struktury materiálu kovové slitiny z krystalické formy do amorfnní formy. Využívá se tak odlišných optických vlastností obou forem. Při zahřátí laserem nad teplotu krystalizace a následném ochlazení, získává krystalickou strukturu. Pokud však dojde k zahřátí materiálu až nad teplotu tání a poté prudkému ochlazení, přechází slitina do amorfnní struktury.³

6.4 Významné sloučeniny antimonu

Antimonovodík SbH_3 (stiban) vzniká redukcí sloučenin antimonitých atomárním vodíkem.



Je to zapáchající, bezbarvý a snadno zápalný plyn, ve vodě velmi málo rozpustný. Je nestabilní, rozkládá se již za normální teploty na prvky.

Antimonovodík shoří po zapálení za vzniku oxidu antimonitého Sb_2O_3 .⁶



Sulfid antimonitý Sb_2S_3 se vyskytuje jako ve vodě nerozpustná sraženina oranžovočervené barvy nebo šedočerná krystalická látka kovového lesku. Pokud je oranžovočervený sulfid zahříván, přechází na šedočernou modifikaci. Sulfid antimonitý je jednou ze sloučenin používaných při výrobě zápalek a je základní rudou, ze které se vyrábí elementární antimon.

Sulfid antimoničný Sb_2S_5 je ve vodě nerozpustná sraženina oranžové barvy. Vzniká reakcí sirovodíku s roztkem antimoničných sloučenin.



Halogenidy arsenu lze (s výjimkou chloridu antimonického SbCl_4) připravit přímým sloučením prvků. Všechny halogenidy antimonité se snadno hydrolyzují.

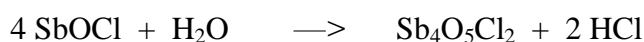
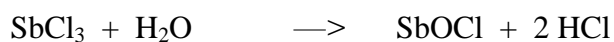
Fluorid antimonitý SbF_3 je bezbarvá krystalická látka, na vzduchu se snadno rozkládá.

Fluorid antimoničný SbF_5 je bezbarvá olejovitá kapalina.

Chlorid antimonitý SbCl_3 je měkká, bezbarvá, na vzduchu dýmající látka. Používá se v medicíně a k moření kovů v metalurgii. Připravuje se rozpouštěním jemného práškového sulfidu antimonitého v horké koncentrované kyselině chlorovodíkové.⁶



Chlorid antimonitý se hydrolyzuje za vzniku nerozpustných oxydochloridů.



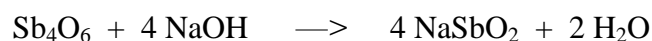
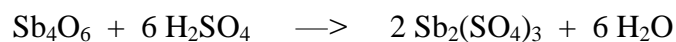
Chlorid antimoničný SbCl_5 je nažloutlá olejovitá kapalina. Používá se hlavně jako chlorační činidlo v organických syntézách.

Bromid antimonitý SbBr_3 je bezbarvá krystalická látka.

Jodid antimonitý SbI_3 je rubínově červená krystalická látka.

Oxidy antimonu slouží při přípravě různých barevných pigmentů a barvení keramiky.

Oxid antimonitý Sb_2O_3 (případně dimer Sb_4O_6) je bílá práškovitá látka, ve vodě nerozpustná, má amfoterní charakter. Reakcí se silnou kyselinou vznikají soli antimonité, reakci s hydroxidem vznikají antimonitany.⁶



Oxid antimoničitý Sb_2O_4 (oxid antimonito-antimoničný) je bílý prášek. Má strukturu polymeru. Antimon se v něm nachází v oxidačním čísle III a V. Vzniká dlouhým žháním oxidu antimonitého nebo antimoničitého na vzduchu při teplotě 800-900 °C.

Oxid antimoničný Sb_2O_5 je nažloutlý prášek. Získává se oxidací oxidu antimoničitého.

Síran antimonitý $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ je bezbarvá krystalická látka. Připravuje se reakcí elementárního antimonu, oxidu antimonitého nebo sulfidu antimonitého s horkou koncentrovanou kyselinou sírovou.

7. BISMUT

Bismut (dříve také vizmut) má chemickou značku Bi. Bismut se vyskytuje v přírodě jako ryzí kov i vázaný ve sloučeninách. Hlavní rudou pro získávání bismutu je sulfid bismutitý Bi_2S_3 (bismutinit). Dále se bismut vyskytuje jako oxid Bi_2O_3 . Vyskytuje se často jako příměs v rudách jiných kovů (stříbra, zlata, cínu, mědi a olova). V České republice se zdroje rudy bismutu nacházejí v Českosaském Rudohoří. Ve světovém měřítku nejvíce bismutu těží Čína, Mexiko, Peru a Bolívie.

7.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti

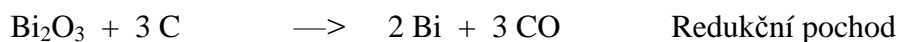
Bismut je těžký kovový prvek bílé barvy se slabým leskem, je křehký a tvoří hrubé krystaly. Sloučeniny bismutu nejsou toxické, bismut se v nich vyskytuje v oxidačním čísle III, výjimečně V. Bismut se nerozpouští se tedy v neoxidujících kyselinách. Snadno reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel (HNO_3 , H_2O_2 , ...). Za normální teploty je . Při vysokých teplotách se bismut slučuje s většinou prvků, na vzduchu shoří na oxid bismutitý Bi_2O_3 .

Elementární kovový bismut má největší diamagnetickou konstantu a Hallovu konstantu ze všech známých kovových prvků, má velmi vysoký elektrický odpor a jednu z nejnižších hodnot tepelné vodivosti.

Bismut ^{209}Bi byl považován za stabilní izotop. Až v roce 2003 bylo ve Výzkumném institutu astrofyziky v Orsay prokázáno, že u bismutu dochází k radioaktivní přeměně. Poločas rozpadu bismutu je přibližně 2×10^{19} let, čímž je jedním z nejpomaleji se přeměňujících přirozených radioizotopů.

7.2 Výroba

Bismut se ze svých rud získává podobně jako antimon, redukčním pochodem s uhlíkem. Další metodou přípravy bismutu je tavení bismutinitu se železem.



Velmi čistý bismut se získává elektrolýzou tavenin jeho sloučenin.

7.3 Využití bismutu

Slouží jako součást různých lehkotavitelných slitin v protipožárních zařízeních. Některé slitiny bismutu mají velmi nízký bod tání, často nižší než bod varu vody (Woodova slitina je směs 55 % bismutu, 25 % olova, 15 % cínu a 5 % kadmia, teplota tání 70 °C; Lipowitzova slitina je směs 50 % bismutu, 25 % olova, 15 % cínu a 10 % kadmia, teplota tání 60 °C). Těto vlastnosti se využívá při konstrukci automatických hasicích systémů (tzv. sprinklerů), které při náhlém nárůstu teploty okolí automaticky začnou rozprašovat vodu.

Přidáváním bismutu do slitin dochází ke snížení tvrdosti materiálu, ale zvýší se tak jeho kujnost. Slitinu železa s bismutem lze snadno utvářet kováním i válcováním. Slitiny bismutu slouží k lití do forem, pro tvorbu přesných replik, protože během chladnutí zvětšují mírně svůj objem.

Bismut je velmi často používán jako náhrada olova, protože jeho toxicita je výrazně nižší. Proto se používá bismut například v keramickém průmyslu jako náhrada olova při přípravě glazur a barviv pro keramické materiály. Používá se také ve výrobě optických vláken s vysokým indexem lomu. Mnoho dalších sloučenin bismutu se používá v kosmetice nebo v medicíně, jako součást desinfekčních prostředků a při léčení žaludečních a střevních nemocí.³

7.4 Významné sloučeniny bismutu

Ve svých sloučeninách se bismut vyskytuje hlavně v oxidačním čísle III.

Oxid bismutitý Bi_2O_3 je za normální teploty žlutý a za horka červenohnědý prášek. Lze jej připravit přímou syntézou prvků nebo tepelným rozkladem dusičnanu bismutitého či uhličitanu bismutitého. Dobře se rozpouští v roztocích silných kyselin za vzniku příslušných solí, např. chloridu bismutitého BiCl_3 , chloristanu bismutitého $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nebo dusičnanu bismutitého $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Chlorid bismutitý BiCl_3 je bílá krystalická látka, na vlhkém vzduchu se rozkládá. Chlorid bismutitý reaguje s vodou za vzniku oxochloridu bismutitého BiOCl (barvivo - perlová běloba).

Bromid bismutitý BiBr_3 a jodid bismutitý BiI_3 jsou žluté krystalické látky, které mají podobné vlastnosti jako chlorid bismutitý.

Dusičnan bismutitý $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ je bezbarvá krystalická látka, rozpustná. Připravuje se reakcí kovového bismutu s kyselinou dusičnou. Zahřátím se mění na oxidusičnan bismutitý $\text{BiO}(\text{NO}_3)$. Dusičnan bismutitý používá také v lékařství.

Síran bismutitý $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ je bílá krystalická látka, Je hygroskopický a rozpustný ve vodě. Připravuje se reakcí čistého kovového bismutu (oxidu bismutitého) s kyselinou sírovou.

Sulfid bismutitý Bi_2S_3 je tmavěhnědá (příprava srážením se sirovodíkem) nebo šedá (tavení síry s bismutem) nerozpustná látka. Tmavěhnědý sulfid za normálních podmínek pomalu přechází na šedou variantu. Ve volné přírodě se vyskytuje jako minerál bismutinit, který je jednou z rud bismutu.

Bismutovodík BiH_3 (bismutan) je bezbarvá, nestálá, plynná látka. Připravuje se rozkladnou reakcí práškové slitiny bismutu s hořčíkem a kyselinou chlorovodíkovou.⁶

8. UNUNPENTIUM

Ununpentium má chemickou značku Uup, (lat. Ununpentium). Jedná se o transuran s protonovým číslem 115. Zpráva o přípravě tohoto umělého prvku byla publikována poprvé začátkem roku 2004.

Příprava ununpentia proběhla bombardováním atomů americia proudem atomů vápníku. Podařilo se tak připravit čtyři atomy ununpentia, které se během sekundy rozpadly na ununtrium, poté rozpad pokračoval.

V roce 2013 byla existence ununpentia prokázána spektroskopicky.³

8.1 Známé izotopy

Doposud jsou známy tyto izotopy ununpentia:

^{287}Uup rok objevu 2003

^{288}Uup rok objevu 2003

9. Závěr

Bakalářská práce teoreticky shrnuje důležité teoretické poznatky a zajímavé informace o prvcích skupiny dusíku a jejich významných sloučeninách. Jde o teoretickou práci, ve které se objevují i zajímavosti o uvedených chemických prvcích. Pro každý prvek 15. skupiny periodické tabulky prvků jsou v práci shrnuty jejich vlastnosti fyzikální a chemické, laboratorní příprava, výroba, využití v praxi i historie jejich objevování.

10. Použitá literatura:

- 1) Vacík J. a kolektiv: Přehled středoškolské chemie. SPN, Praha 1999, ISBN 80-7235-108-7
- 2) Klikorka J. a kolektiv: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985
- 3) wikipedia.org, <https://cs.wikipedia.org>
- 4) Cyklus dusíku v přírodě
http://images.slideplayer.cz/11/3433442/slides/slide_15.jpg, staženo 20.6.2015
- 5) Lhotka M. a kolektiv: Úvod do anorganické chemie. VŠCHT Praha, 2012,
- 6) Gažo J. a kol.: Všeobecná a anorganická chémie. ALFA, Bratislava 1974
- 7) Citrátový cyklus
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6e/Citr%C3%A1tov%C3%BD_cyklus.PNG, staženo 23.6.2015
- 8) Cyklus fosforu v přírodě
http://images.slideplayer.cz/11/3433442/slides/slide_16.jpg, staženo 23.6.2015
- 9) Strukturní vzorec kyseliny pentahydrogentrifosforečné
<http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/ps09/slouceniny/web/img/h5p3o10.jpg>,
staženo 23.6.2015
- 10) Greenwood N.N., Earnshaw A.: Chemie prvků 1. Díl. Informatorium, 1993, ISBN 80-85427-38-9

11. Resume

Bachelor thesis theoretically summarizes important theoretical knowledge and interesting information about the chemical elements of the nitrogen group and their important compounds. Bachelor thesis is composed of only a theoretical part in which some curiosities about these chemical elements appear too. For each element there are mentioned their physical and chemical properties, their history of discovery, development, production and use in practice.

In the thesis are mentioned the significant elements of nitrogen group compounds, their significance and practical application.

Keywords: chemistry, nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, periodic table of elements, chemical compounds, industrial production.