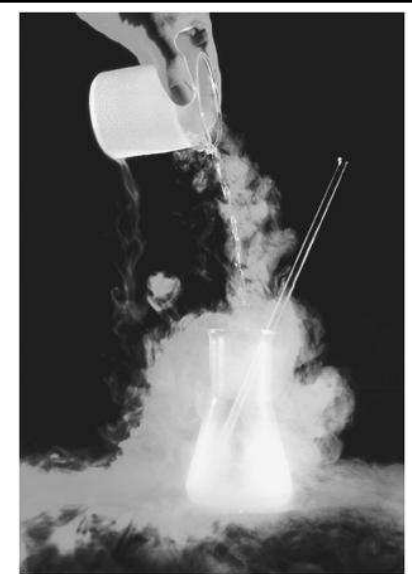


Pentely

V. hlavní podskupina

- N

- P



Kapalný N₂

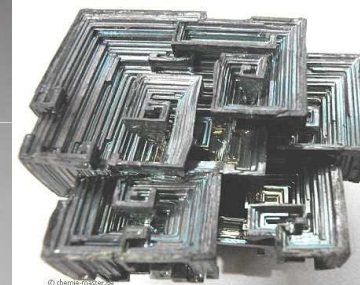
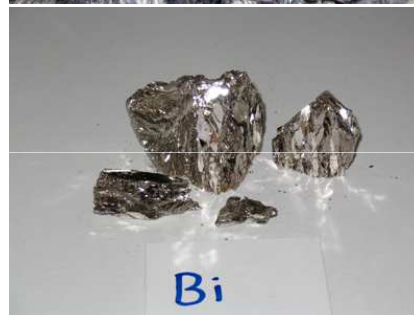
- As



- Sb



- Bi



- **N, P, As, Sb, Bi** - el. konfigurace **$ns^2 np^3$**

směrem od nejlehčích k nejtěžším homologům:

- roste at. poloměr, klesá IE, klesá elektronegativita, roste kovový charakter, roste basický charakter oxosloučenin

základní ox. čísla: **-III, +III, +V** (vyplývají z el.konfigurace)

jiná oxidační čísla jsou často způsobena násobnými vazbami nebo řetězením atomů

(+I v N_2O , +II v NO , +IV v NO_2 , -II v N_2H_4 apod.)

stálost skupinového ox. čísla + V klesá (s výjimkou sloučenin dusíku) podél skupiny, stálost ox. čísla +III se mění obráceně

proto např. bismutičné sloučeniny působí jako silná ox. činidla, fosforečné sloučeniny jsou oxidoredukčně stálé.

naopak sloučeniny fosforité jsou redukční činidla, sloučeniny bismutité jsou stálé

z halogenidů jsou známy všechny trihalogenidy, z pentahalogenidů existují jen:



tj. chybí pentahalogenidy dusíku (dusík nemá k dispozici d orbitaly) a pentahalogenidy u nichž se projevuje nestálost vlivem nedostatečné elektronegativity halogenu a vlivem zvýšení efektivního kladného náboje jádra (stabilizace volného el. páru s na centrálním atomu)

u hydridů MH_3 roste s velikostí atomu kys. charakter (roste meziatomová vzdálenost M-H)

elektropozitivní charakter prvků stoupá s velikostí atomů

oxidy dusíku, fosforu a arsenu jsou kyselinotvorné, Sb_2O_3 je amfoterní (rozpouští se v kyselinách i alk. hydroxidech) ale Bi_2O_3 je zásadotvorný (nerozpouští se v alk. hydroxidech)

Vzhledem k růstu elektropozitivního charakteru roste i iontovost vazby, např. u sloučenin typu MCl_3

- proto se liší chování těchto sloučenin vůči vodě:

PCl_3 se vodou okamžitě hydrolyzuje za vzniku H_3PO_3 zatímco trihalogenidy ostatních prvků tvoří roztoky, které se pomalu hydrolyzují (u $AsCl_3$ na As_2O_3 , u $SbCl_3$ a $BiCl_3$ na $SbOCl$ a $BiOCl$)

Podél skupiny roste kovový charakter: N a P jsou nekovy, As a Sb jsou polokovy, Bi je typickým kovem

Zvláštní postavení dusíku:

Velký rozdíl v chemickém chování dusíku a jeho homologů

- rozdíl ve velikosti atomů a rozdílné vazebné možnosti (dusík nemá k dispozici volné orbitaly d, ale může tvořit násobné vazby)
- N₂ výjimečně málo reaktivní biatomický plyn, oproti reaktivnímu krystalickému bílému fosforu s tetraedrickými molekulami P₄
- jen u sloučenin dusíku je možná vazba pp-pp
- rozdílné je též chování halogenidů, halogenidy dusíku mohou mít jen donorovou funkci (jako ligand, volný el. pár na atomu dusíku), halogenidy ostatních prvků mají navíc i akceptorovou funkci (mají volné d orbitaly)

Dusík

- bezbarvý. plyn, molekuly N_2 (b.t. $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$, **b.v. $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$**)
 - velká pevnost vazby dusíkových atomů v molekule N_2 ($| N \equiv N |$), které odpovídá velká disociační energie ($N_2(g) = 2 N$; $\Delta H = 944\text{ kJ/mol}$)
 - s rostoucí teplotou podíl disociovaných molekul roste avšak ani při $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ jich není významný podíl
- \Rightarrow molekula dusíku je chemicky málo reaktivní a proto se dusík často používá jako ochranná atmosféra.

Dusík je jeden z nejelektro negativnějších prvků, za vyšších teplot nebo v přítomnosti katalyzátoru se stává dusík reaktivnější:



Kapalný dusík je kapalina s hustotou menší než voda (0,81 g/ml) Za atmosférického tlaku se vaří už při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K).

Když jej nalijeme do vody, okamžitě se odpaří a strhne s sebou spoustu vodní páry, takže vytvoří mlhu (toho využívají tvůrci speciálních efektů).

Kapalný dusík slouží jako chladicí médium, například při skladování potravin nebo dlouhodobém uchovávání živých buněk a tkání v biologii či medicíně.



Za normálních podmínek je dusík chemicky inaktivní prvek.

za laboratorní teploty se dusík přímo slučuje pouze s lithiem za vzniku nitridu lithného Li_3N ,

při zahřátí na teplotu pouhých 100°C reaguje s radiem za vzniku nitridu radnatého Ra_3N_2

v elektrickém výboji reaguje za laboratorní teploty také s fluorem za vzniku fluoridu dusitého NF_3

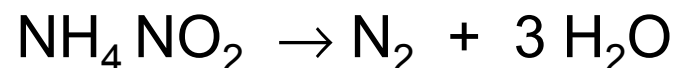
S ostatními prvky se dusík přímo slučuje až za podstatně vyšších teplot, s borem tvoří nitrid boritý BN při teplotě přes 900°C , s křemíkem se slučuje na nitrid křemičitý Si_3N_4 až při teplotě 1500°C .

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

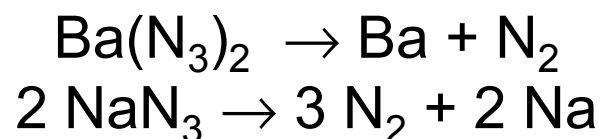
Příprava dusíku

většinou z tlakové láhve

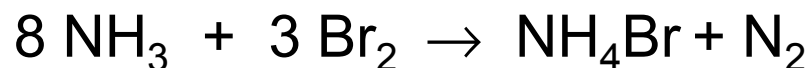
Zahřátím roztoku dusitanu amonného:



Tepelný rozklad azidů:



Reakcí amoniaku s bromem:



Výroba dusíku:

Frakční destilací kapalného vzduchu, lze získat až 99 %.

Dusík v tlakových lahvích označených **zeleným** pruhem.

Dusík:

V atmosféře: elementární dusík (78 % obj.), též oxidy dusíku (vznikají při el. výbojích – bouřky, jako odpadní produkty průmyslové činnosti a provozem spalovacích motorů)

Vedle SO_2 mají i ***oxidy dusíku významný podíl na kyselých deštích.***

Sloučeniny: dusičnany (chilský ledek, draselný ledek) , v mořské vodě jsou dusičnany a amonné soli;

Zdroje dusíkatých sloučenin v přírodě:

- atmosféra obsahuje asi 10^{15} t dusíku;
- zhruba 10^6 t cirkuluje a přechází do půdy,
základním mezistupněm látkové přeměny je amoniak (amonné soli),
které tvoří zdroj bílkovin. dusíku;

Biologická fixace dusíku (diazotrofie)

je schopnost některých prokaryotických organismů (bakterií, sinic) redukovat trojnou vazbu v molekule atmosferického dusíku a začlenit jej do organické sloučeniny. Tento proces probíhá enzymaticky, pomocí enzymu [*nitrogenázy*](#), a za dodání energie (ATP).

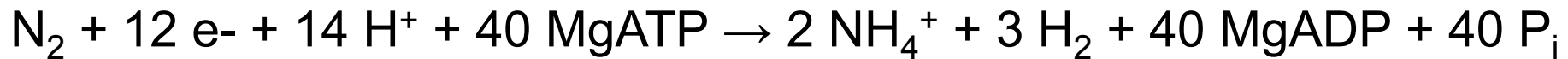
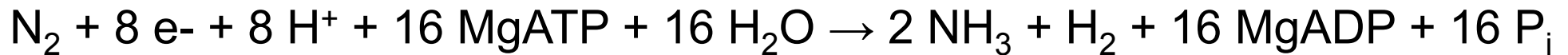
Díky této unikátní schopnosti bakterií, které umí fixovat dusík, s nimi mnoho jiných organismů vstoupilo do symbiotického svazku. Tyto symbiotické bakterie se často označují jako hlízkové bakterie, protože žijí v specializovaných orgánech, hlízkách. Mnoho dusík fixujících bakterií však nemá tendence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



Reakce se odehrává v několika krocích:

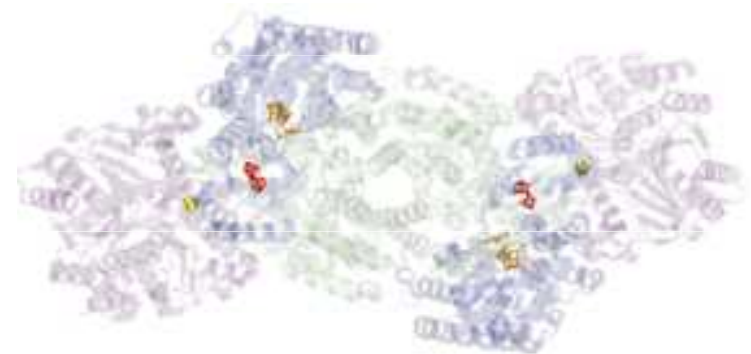


resp.

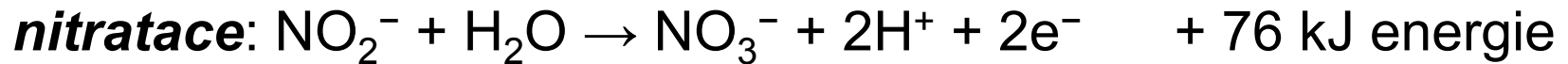
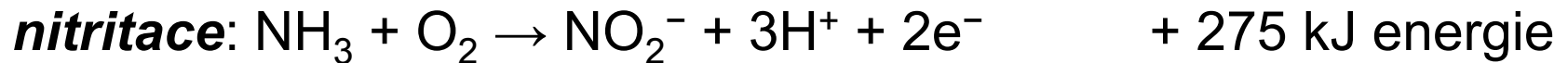


Amoniak je zabudováván do aminokyselin (např. glutaminu) a v této formě dále rozváděn po těle. Za pozornost stojí skutečně obrovské množství energie ve formě 16 molekul ATP, které je nutné k redukci jediné molekuly N_2 . Údajně až 20 % veškeré energie produkované při fotosyntéze v hostitelské rostlině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

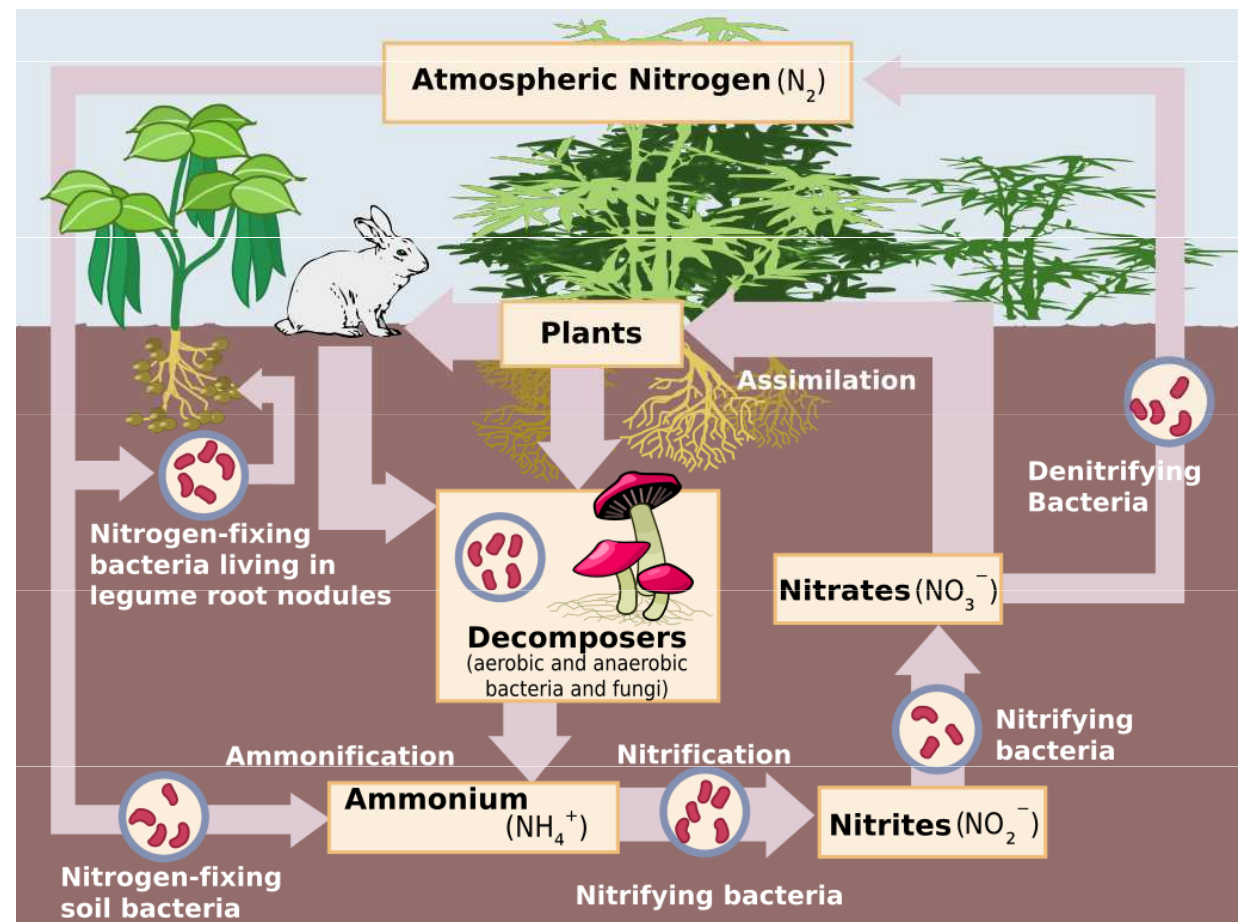
nitrogenáza



Nitrifikace je proces oxidace amoniaku (NH_3 , resp. NH_4^+) na dusičnany (NO_3^-), a to přes dusitany (NO_2^-). Z tohoto důvodu je proces nitrifikace rozdělen na dvě fáze, nitritace a nitratace. Souhrnné rovnice nitrifikace jsou následující:



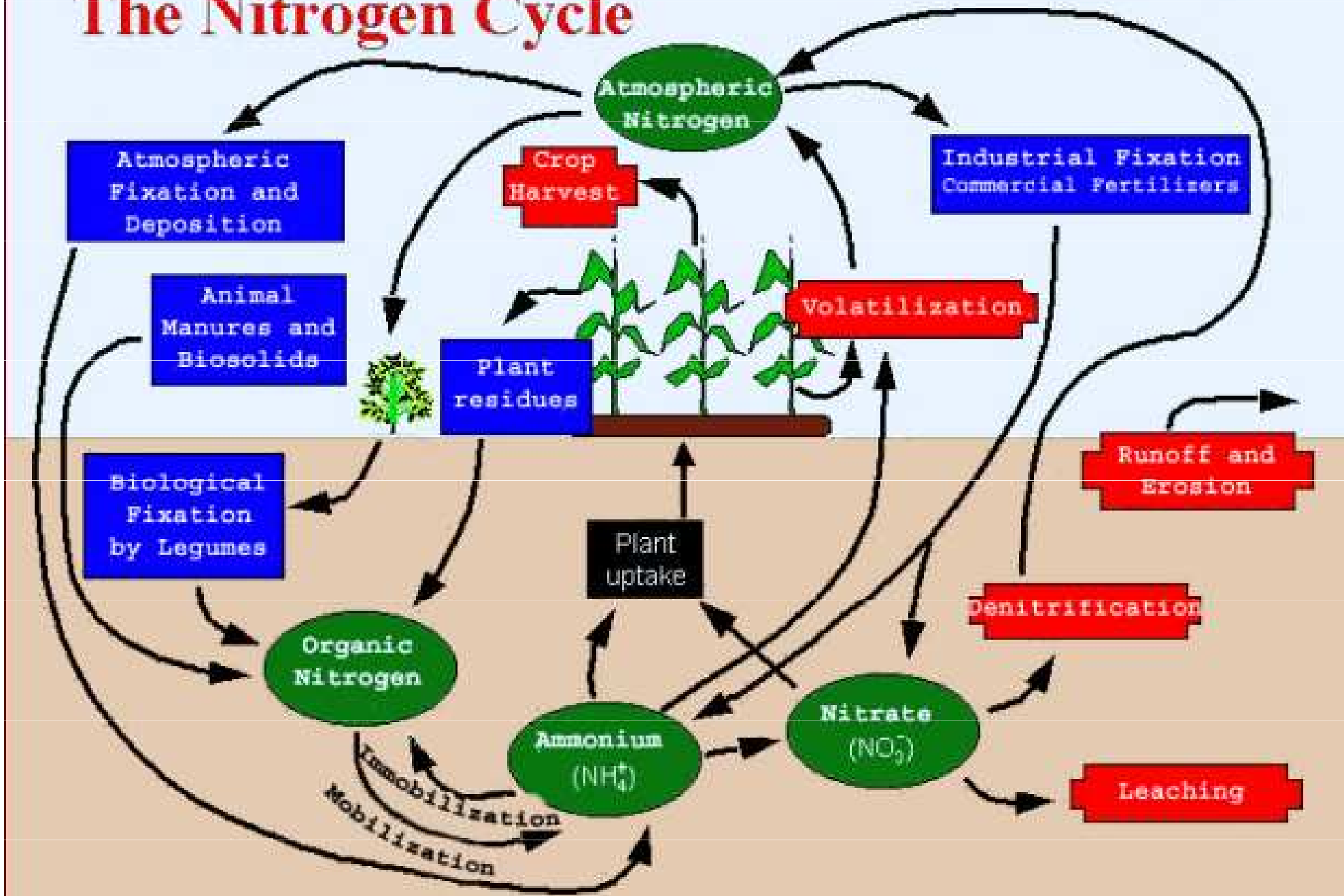
Nitrifikace je důležitým krokem koloběhu dusíku a jsou v něm zapojeny mnohé půdní bakterie



- důležitým zdrojem dusíkatých sloučenin v půdě je též rozklad odumřelých rostlin a produkty vyměšování živočichů
- dalším významným zdrojem spad dusíkatých sloučenin, které se dostávají do atmosféry průmyslovou činností a provozem spalovacích motorů

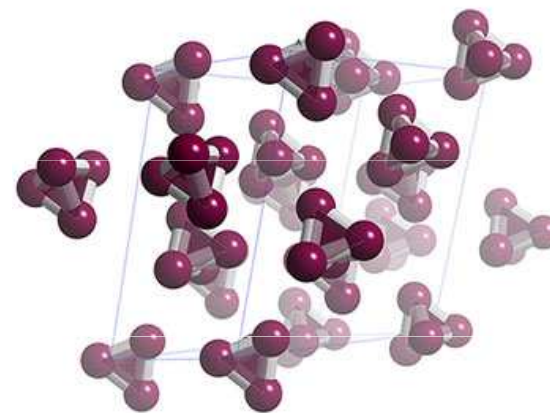
The Nitrogen Cycle

FORM INPUTS LOSSES



Fosfor

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



Bílý fosfor

- krystalizuje ve 2 modifikacích:

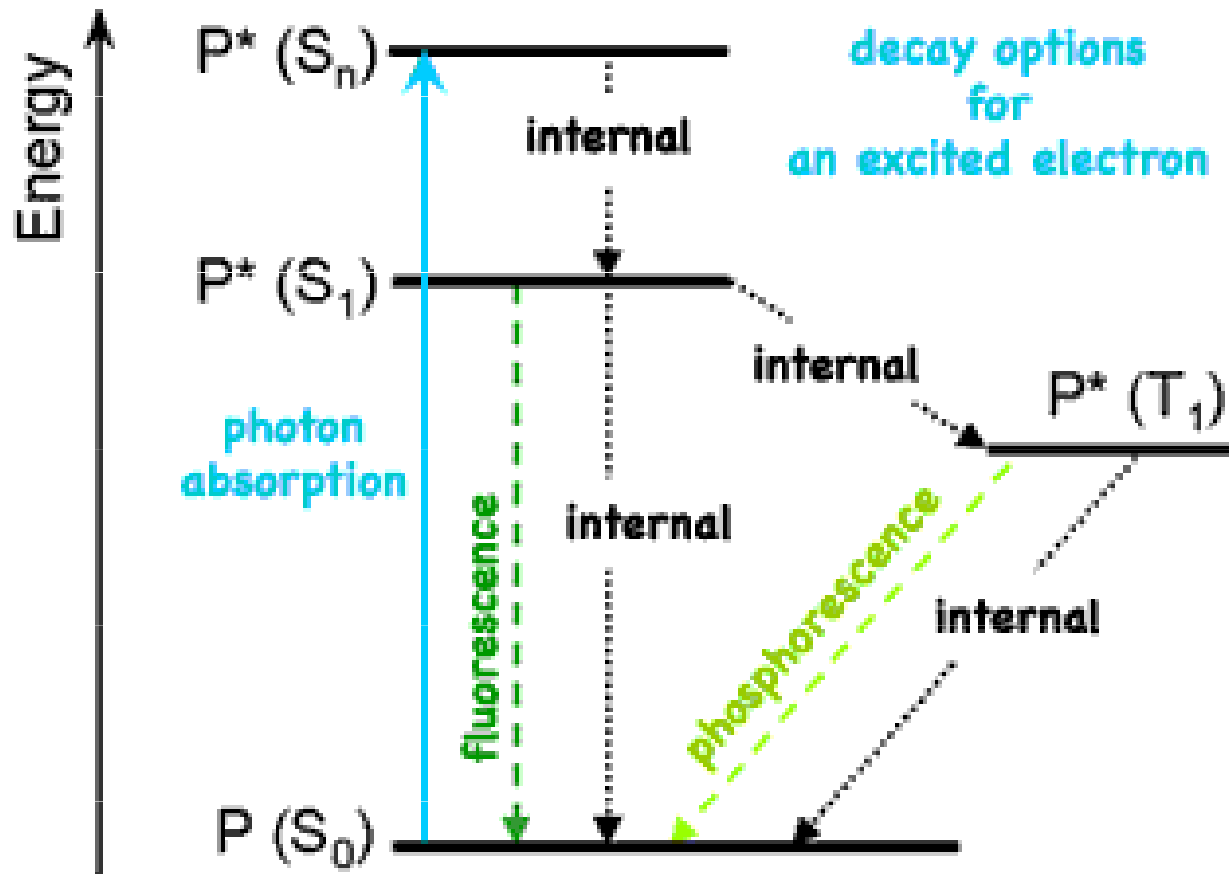
krychlové a (vzniká ochlazením par fosforu na lab. teplotu)

šesterečné b (vzniká ochlazením par fosforu na -77°C)

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

Fosforescence fosforu

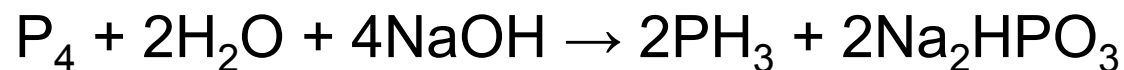
Alchymista **Henning Brandt** roku 1669 v Hamburku provedl izolaci fosforu destilací moči zahuštěné pískem, páry nechal kondenzovat pod vodní hladinou. Produktem byla nažloutlá voskovitá látka, která na vzduchu ve tmě světélkovala.



Hoření bílého fosforu



V alkalickém prostředí snadno podléhá hydrolýze za vzniku fosfanu PH_3 :



Červený fosfor

- zahřátím bílého fosforu na 250°C - 400°C (v inertní atmosféře);
- tvořen propojením atomů fosforu v tetraedrech do dlouhých řetězců;
- méně reaktivní než bílý fosfor, není jedovatý;
- nerozpustný ve všech rozpouštědlech a vznítí se až při cca 400°C

Za laboratorní teploty reaguje s fluorem za vzniku fluoridu fosforečného PF_5 , s chlorem, bromem a jodem se slučuje až za vyšších teplot na chlorid fosforitý PCl_3 , bromid fosforitý PBr_3 a jodid fosforitý PI_3 .

Se sodíkem a draslíkem reaguje při teplotě 200°C za vzniku zelených, snadno hydrolyzujících fosfidů Na_3P a K_3P .

Zapálen na vzduchu hoří na dimerní oxid fosforitý P_4O_6 , zapálen v atmosféře kyslíku tvoří dimerní oxid fosforečný P_4O_{10} , se sírou se slučuje při teplotě nad 500°C na sulfidy P_4S_{10} , P_4S_9 a P_4S_7 .

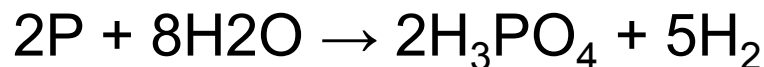
Ochotně se přímo slučuje s kadmíem za vzniku fosfidů Cd_3P_2 , CdP_2 a CdP_4 . Fosfidy ostatních kovů se obvykle získávají nepřímo reakcí jejich halogenidů nebo sulfidů s fosfanem.

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

S koncentrovanou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečné:



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

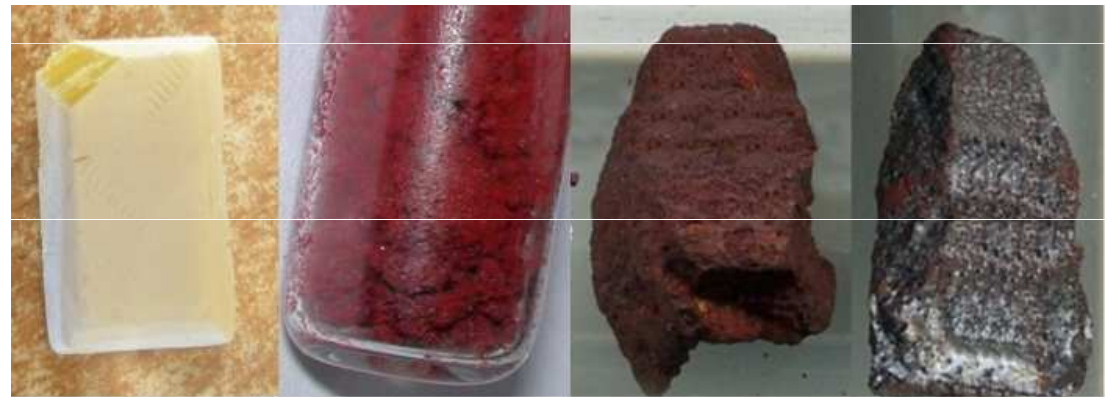
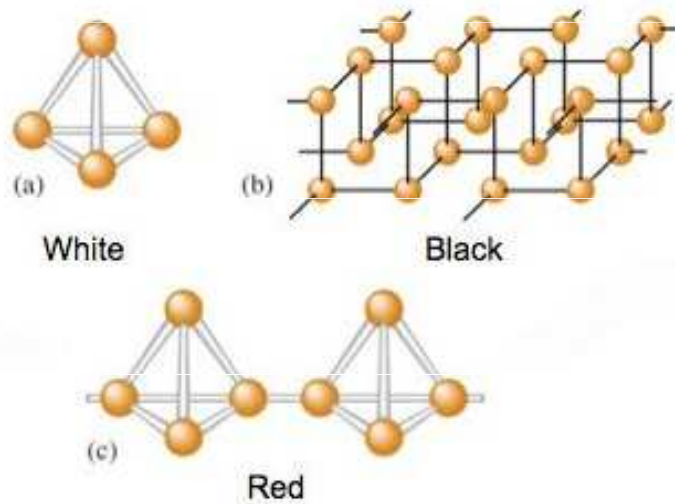


Černý fosfor

- zahříváním bílého fosforu za vysokých tlaků
- vrstevnatá struktura připomínající grafit;
- chemicky ještě méně reaktivní než červený fosfor, na vzduchu stálý, jen obtížně se zapaluje

Fialový (Hittorfův) fosfor

se připravuje zahříváním červeného fosforu na teplotu 530°C, nebo rozpouštěním bílého fosforu v roztaveném olovu za teploty 500°C, následným pomalým ochlazováním taveniny vykrytalizuje fialový fosfor. Fialový fosfor krystaluje v jednoklonné soustavě a je velice málo reaktivní.

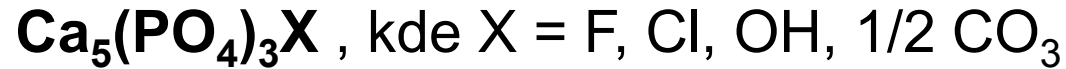


Allotropes of phosphorus

Bílý fosfor se využívá zejména ve farmacii a pro výrobu zápalné munice. Červený fosfor k výrobě zápalek, v pyrotechnice a k výrobě celé řady sloučenin fosforu. Černý fosfor slouží k výrobě polovodičů. Fosfor je důležitým legujícím prvkem při výrobě řady slitin.

Fosfor:

- v zemské kůře jen v nejvyšším oxidačním čísle V, avšak v meteoritech jako fosfid; nejdůležitější minerály jsou apatity, které mají obecný vzorec



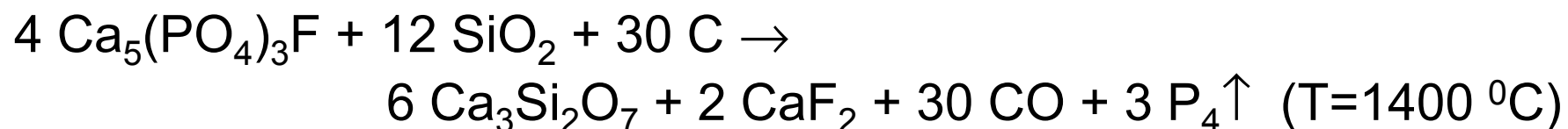
- fosfáty nezbytnou součástí výživy člověka (spotřeba asi 1 g/den), obsaženy v sýrech, mléku, vejcích

Biologický význam:

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

Výroba

z apatitů redukcí uhlím za přísady křemene (Readmanova-Parkerova metoda):



Arsen

polokovový prvek, který se ve svých sloučeninách vyskytuje v mocenstvích As^{-3} , As^{3+} a As^{5+} .

je znám v několika alotropických modifikacích, polokovový šedý α -As, amorfní černý nebo hnědý β -As a krystalický (*orthorombický*) žlutý měkký γ -As.

šedý - kovový, lesklý, křehký, stálý za běžných podmínek, vysokopolymerní látka, zahřátím sublimuje ($663\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 atm) jako As_4

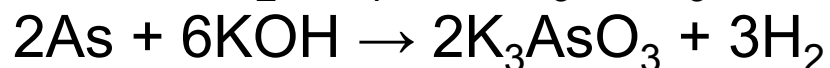
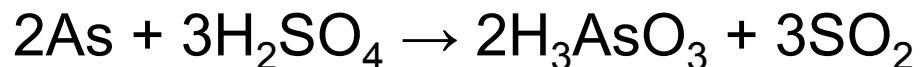
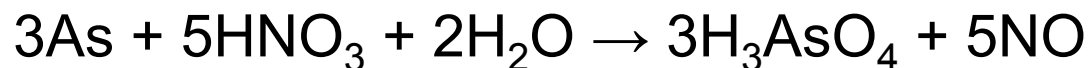
žlutý - molekuly As_4 (obdoba bílého fosforu P_4), nestálý, vznik rychlou kondenzací par, měkký, rozpustný v CS_2

Nejrozšířenější je šedý arsen, lesklá, křehká krystalická látka, krystalizující v trigonální soustavě.

Arsen přímo reaguje s chlorem a řadou dalších prvků. V plynném stavu tvoří čtyřatomové molekuly As_4 , při teplotě nad $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ se vyskytuje jako As_2 . Při zahřívání na vzduchu shoří modrým plamenem za vzniku bílého dýmu oxidu arsenitého As_2O_3 , který se vyznačuje typickým zápachem po česneku.

Arsen se dobře rozpouští v lučavce královské a koncentrované kyselině dusičné za vzniku kyseliny trihydrogenarseničné H_3AsO_4 .

Ve zředěné kyselině dusičné a v koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vzniku kyseliny trihydrogenarsenité H_3AsO_3 . Reakce arsenu s horkými koncentrovanými roztoky hydroxidů probíhá za vzniku arsenitanů a vývoje vodíku:



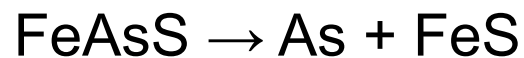
Reakce arsenu s kyselinou disírovou (*oleum*) probíhá za vzniku hydrogensíranu arsenitého:



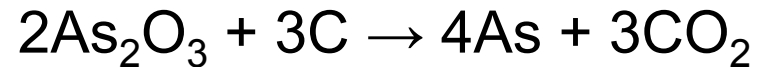
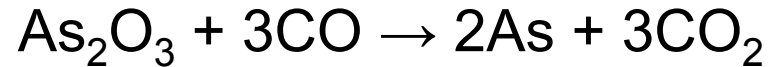
V přírodě nejčastěji ve formě sulfidů: As_4S_4 - realgar, As_2S_3 - auripigment, FeAsS – arsenopyrit

Výroba

tepelným rozkladem arsenopyritu nebo lolingitu při teplotě 700-800°C bez přístupu vzduchu. Arsen sublimuje a posléze kondenzuje:



V současné době je největším zdrojem arsenu oxid arsenitý As_2O_3 , který je součástí odpadních produktů při rafinaci kobaltu. Kovový arsen se z As_2O_3 získává redukcí oxidem uhelnatým nebo uhlíkem. Redukce oxidu arsenitého probíhá při teplotě 900°C :



Dalším významným zdrojem arsenu je arseničnan sodný Na_3AsO_4 , který vzniká jako odpadní produkt rafinace olova.

Jako surovina pro výrobu arsenu může sloužit i popel uhlí s vysokým výskytem tohoto prvku.

Vysoce čistý arsen pro polovodičové použití se připravuje především metodou zonálního tavení (viz křemík).

Elementární arsen není příliš toxický, ale v organismu je metabolizován na toxické látky, zejména na oxid arsenitý As_2O_3 , který je pod názvem arsenik znám jako účinný jed.

Využití

V oblasti **elektroniky**. Např. arsenid gallitý, GaAs, vykazuje vynikající polovodičové vlastnosti a přes svoji poměrně vysokou výrobní cenu se užívá v řadě speciálních elektrotechnických aplikací, např. v případech, kdy je vyžadována mimořádně nízká úroveň šumu vyráběných součástek. Dotování krystalů superčistého křemíku přesným množstvím atomů arsenu vytváří polovodič typu N, jednu ze základních součástí všech tranzistorů a tak i všech současných počítačových procesorů.

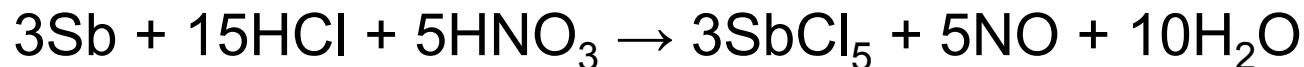
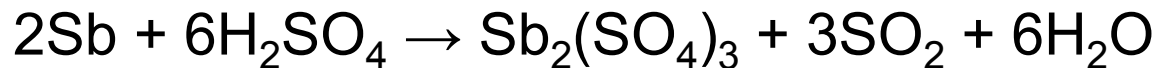
Ve slitinách se používá pouze okrajově, patrně nejvýznamnější je **slitina s olovem** s obsahem arsenu kolem 0,5 %, sloužící jako surovina pro výrobu broků a střeliva.

Antimon

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

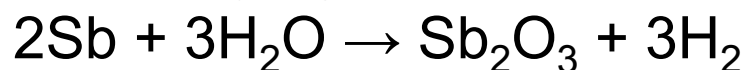
Antimon stojí v elektrochemické řadě napětí kovů až za vodíkem a proto se rozpouští pouze působením silných minerálních oxidačních kyselin, vůči kterým není antimon příliš odolný. Velmi rychle se také rozpouští v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel (HNO_3 , H_2O_2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

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

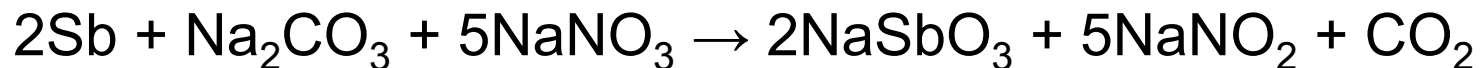
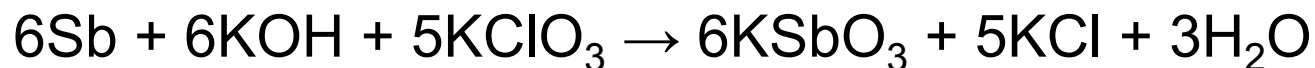


S kyselinou chlorovodíkovou a zředěnou kyselinou sírovou antimon nereaguje.

Při teplotě 600°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu antimonitého a vývoje vodíku:



Při teplotách 400-500°C reaguje s alkalickými oxidujícími taveninami za vzniku alkalických antimoničnanů:



Ochotně reaguje s halogeny a sulfanem. Za tepla se slučuje se sírou, fosforem, arsenem a dalšími prvky. Při zahřívání s oxidačními činidly (např. dusičnany, chlorečnany) práškový antimon vybuchuje za vzniku solí kyseliny antimoničné.

S chlorečnany a dusičnany alkalických kovů se slučuje prudce explozivně za vzniku alkalických solí kyseliny antimoničné.

Antimon se vyskytuje v několika allotropních modifikacích: modrobílý kovový antimon a nestálé nekovové formy žlutého a černého antimonu.

Kovový neboli **šedý antimon** je středně tvrdý a velmi křehký. Na vzduchu je za normálních teplot neomezeně stálý, za zvýšené teploty reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu antimonitého Sb_2O_3 .

Žlutý antimon lze získat zaváděním kyslíku do kapalného antimonovodíku při $-90\text{ }^\circ\text{C}$ a odpovídá modifikacím žlutého arsenu a bílého fosforu. Nad

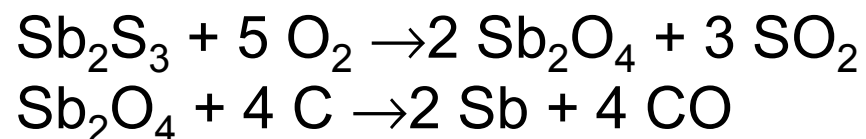
$-80\text{ }^\circ\text{C}$ černá a přechází na modifikaci černého antimonu.

Černý antimon vzniká buď ze žlutého nebo působením vzduchu na kapalný antimonovodík při teplotách vyšších než $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Černý antimon je reaktivnější než kovový. Za obvyčejné teploty se vzduchem oxiduje a může dokonce vznítit. Pokud je zahříván za nepřístupu vzduchu, přechází na kovovou modifikaci.

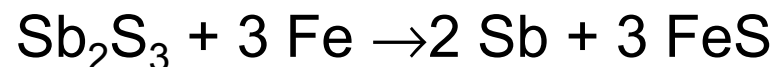
Hlavní rudou antimonu je **antimonit**, sulfid antimonitý Sb_2S_3 .

Výroba

1. **Pražně-redukční pochod** sulfidických rud za přístupu vzduchu za vzniku oxidů, které se dále **redukuje žárově uhlíkem** (koksem):



2. **Srážecí pochod**, kdy spolu reaguje antimonit a železo:



3. Velmi čistý antimon lze získat z roztoků nebo tavenin **elektrolyticky**.

Použití

Přísada k výrobě **slitin**, hlavně tzv. liteřiny (85% Pb, 10% Sn a 5% Sb)

Přídavkem utrčitého množství atomů antimonu do krystalu superčistého křemíku vznikne polovodič typu N, jedna z komponent pro výrobu základních součástí současné elektroniky – **diod** a **tranzistorů**.

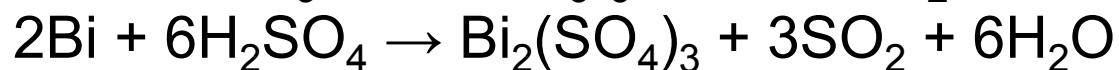
Optické disky (CD, DVD, Blu-ray) s možností vícenásobného zápisu používají pro záznam dat vrstvy nejčastěji na bázi slitin germanium-antimon-tellur nebo stříbro-indium-antimon-tellur. Záznam spočívá ve změně struktury materiálu z krystalické do amorfni formy, přičemž obě formy mají významně odlišné optické vlastnosti. Zahřeje-li se hmota laserem nad určitou teplotu (teplota krystalizace) a poté ochladí, získává krystalickou strukturu. Je-li však zahřáta nad teplotu tání a poté prudce ochlazená, přechází do amorfniho (tedy neuspořádaného) stavu.

Bismut

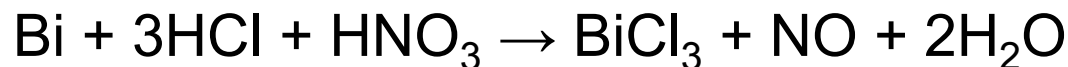
bílý kov s růžovým nádechem, lesklý a křehký, hůře vede el. proud a teplo. Na rozdíl od většiny ostatních těžkých kovů nejsou jeho sloučeniny toxické, vyskytuje se v nich v mocenství Bi^{3+} a méně často jako Bi^{5+} .

Bismut se nerozpouští v neoxidujících kyselinách, protože je to ušlechtilý prvek. Snadno se však rozpouští především v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel (HNO_3 , H_2O_2 ...).

Bismut je dobře rozpustný v HCl , s kyselinou dusičnou a sírovou reaguje bez vývoje vodíku:



S lučavkou královskou reaguje za vzniku chloridu bismutitého:



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

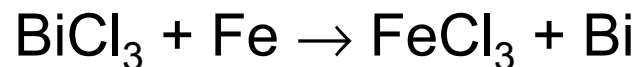
Bismut je na vzduchu za laboratorní teploty stálý, v červeném žáru shoří namodralým plamenem na oxid bismutitý Bi_2O_3 , za žáru se bismut slučuje s většinou prvků. Bismut tvoří s většinou kovů slitiny, které mají nízké teploty tání.

Stabilní sloučeniny tvoří pouze v oxidačním stupni III, vystupuje v nich jako kation bismutitý Bi^{3+} nebo jako kation bismutylu $[\text{BiO}]^+$. Sloučeniny bismutu v oxidačním stupni V jsou nestálé a chovají se jako silná oxidační činidla. Ve sloučeninách s elektropozitivnějšími prvky může vystupovat s oxidačním číslem -III, např. Mg_3Bi_2 .

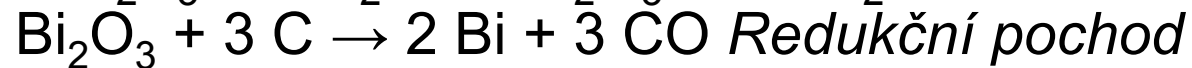
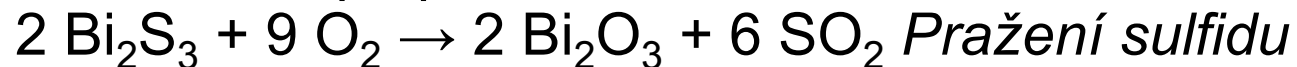
- v přírodě ve formě sulfidů např. Bi_2S_3 - bismutinit

Výroba

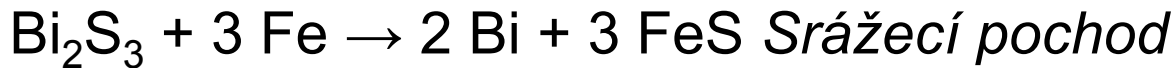
- loužení sulfidických rud pomocí HCl , z výluhu se bismut sráží železem:



1. Redukce uhlíkem po pražení bismutinitu



2. Tavení bismutinitu se železem



Při těchto pochodech je bismut ještě značně znečištěn příměsemi, které byly v rudě, proto se surový bismut musí ještě rafinovat.

3. Pro získání velmi čistého bismutu lze využít elektrolýzu tavenin jeho sloučenin.

Použití

Nízkotající slitiny: Woodův kov (b.t. cca 70 °C), Lipowitzova slitina (b.t. cca 60 °C), Roseův kov (b.t. 94 °C).

Velmi nízké teploty tání, často i pod teplotou varu vody, se využívá při **konstrukci automatických hasicích systémů** (tzv. sprinklerů), které jsou montovány do výškových budov a automaticky začnou rozprašovat vodu při náhlém nárůstu teploty v okolí.

Vzhledem ke své nízké toxicitě se bismut stále častěji používá jako **náhrada olova** v nejrůznějších aplikacích – především jako složka pájek pro instalátérské práce, ale i při výrobě střeliva a broků nebo při přípravě glazur.

Bismut je důležitou součástí kosmetických a lékařských přípravků: např. se používá zásaditá sůl kyseliny gallové $\text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ na zásyp ran, sloučeniny bismutu se používají i jako léky proti syfilidě a jako součást různých desinfekčních prostředků a léků používaných při léčení žaludečních a střevních chorob.

Po dlouhou dobu byl bismut ^{209}Bi pokládán za stabilní, podléhá však alfa rozpadu s poločasem přibližně 2×10^{19} let, jeden z nejpomaleji se přeměňujících přirozených radioizotopů.

Hydridy

- NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 a BiH_3
- všechny hydridy mají tvar trojboké pyramidy
- snadno zkapalnitelné jedovaté plyny s ostrým zápachem
- směrem od lehčích homologů k těžším vzrůstá bod varu (s výjimkou NH_3 v důsledku vodík. vazeb)
- stejným směrem vzrůstá redukční účinek a toxicita

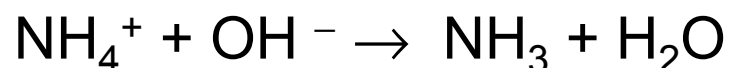
Hydridy dusíku

NH₃:

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

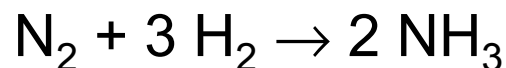
Příprava:

-působením hydroxidů alk. kovů na soli amonné:



Výroba:

Haberův proces - syntéza z prvků:



T= 400 - 500⁰C, p = 10 MPa -100 MPa, katal: α-železo + oxidy: Fe₃O₄, Al₂O₃

ΔH⁰₂₉₈ K = - 46,2 kJ mol⁻¹ ⇒ rovnováha nejpříznivější za nízkých teplot,

avšak i s katalyzátorem za lab. teploty probíhá reakce pomalu ⇒

používaná teplota 400 – 500 °C je kompromisem mezi rychlostí reakce a rovnovážnou koncentrací amoniaku.

Amoniak jako nevodné rozpouštědlo

b.v. = $-33,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, b.t. = $-77,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

NH_3 má vysoké vypařovací teplo ($1,367\text{ kJ/mol}$) \Rightarrow odpařováním se silně ochlazuje

Fyzikální vlastnosti amoniaku jsou podobné vodě, kapalný amoniak je dobré polární rozpouštědlo.

Disociace: $2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Iontový součin amoniaku:

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

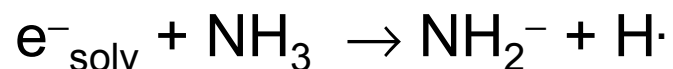
V amoniaku působí soli amonné (např. NH_4Cl) jako **kyseliny**;

x

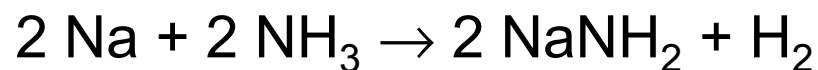
amidy (např. NaNH_2), imidy (např. Li_2NH) a iontové nitridy (např. Mg_3N_2)
vykazují vlastnosti **zásad**.

V amoniaku se rozpouštějí alk. kovy a Ca, Sr a Ba na modré roztoky. Vedle částic kovů obsahují též ionty kovů a solvatované elektrony, roztoky jsou dobré vodiče el. proudu a velmi silná redukční činidla.

- vzniklé solvat. elektrony reagují s amoniakem:



celkově lze vyjádřit reakci rovnicí:



AgBr tvoří v kapalném amoniaku rozpustný komplexní anion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \times$
 BaBr_2 je nerozpustný a lze jej prostředím kapalného amoniaku vysrážet.

Amoniak je Lewisova báze \Rightarrow dobrý ligand (nukleofilní charakter), s ionty přechodných kovů (elektrofilní charakter) tvoří ochotně komplexy

Komerčně dostupný amoniak:

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

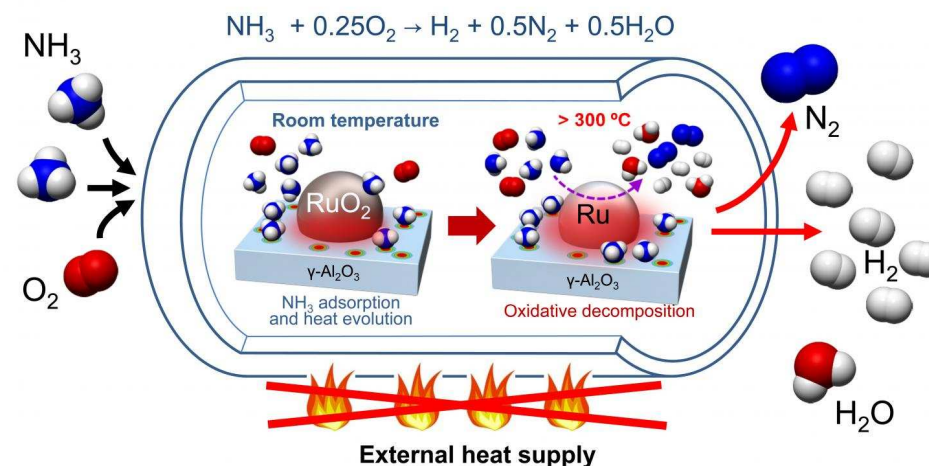
Amoniak je důležitá surovina chemického průmyslu, slouží jako

prekurzor pro výrobu hnojiv, HNO_3 , výbušnin a léčiv,

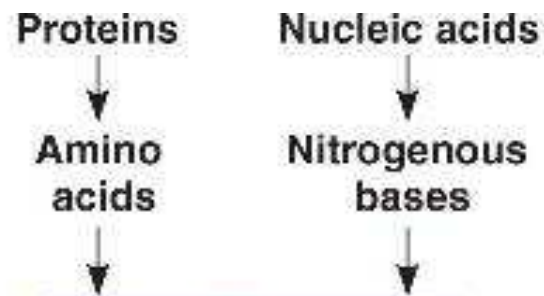
chladio (v průmyslových chladicích systémech a na zimních stadionech),

čistidlo a bělidlo v textilním a dřevařském průmyslu.

výroba čistého „carbon-free“ vodíku



Konečný produkt metabolismu dusíku



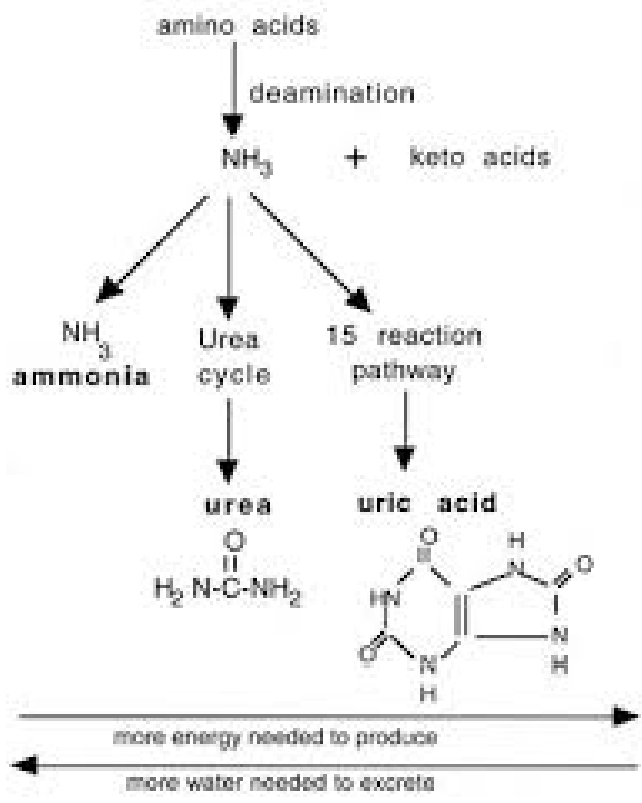
—NH₂
 Amino groups



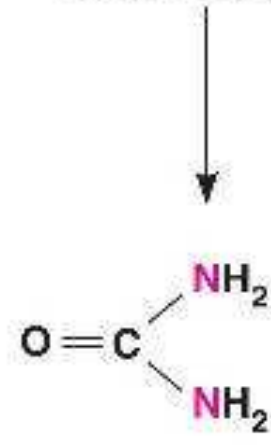
a.
 Most aquatic animals, including most bony fishes

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

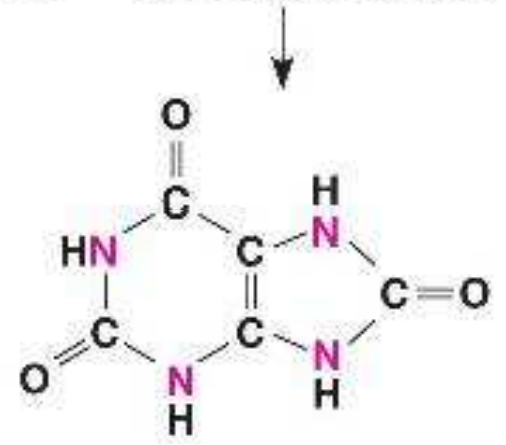
c.
 Many reptiles (including birds), insects, land snails



Ammonia

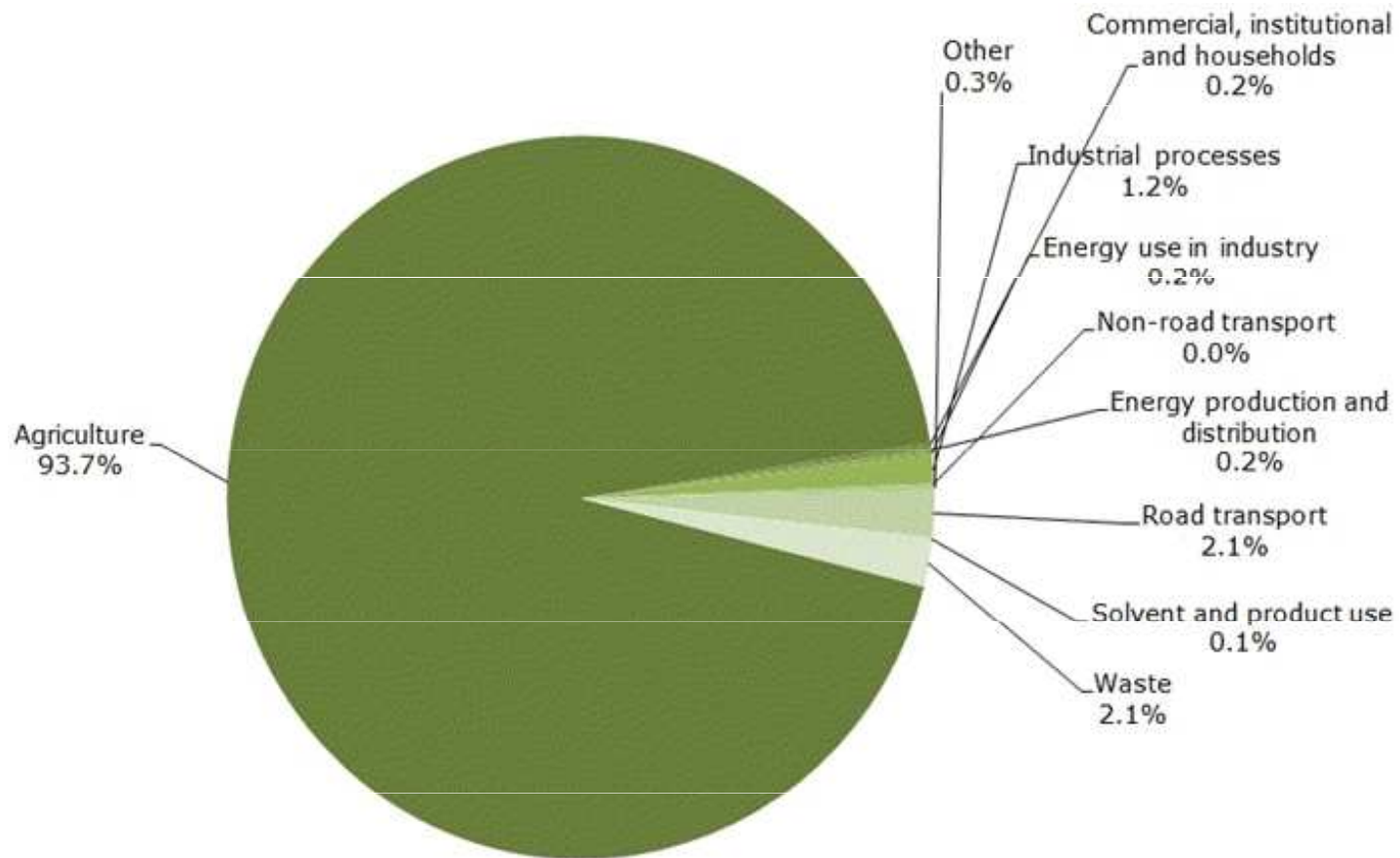


Urea

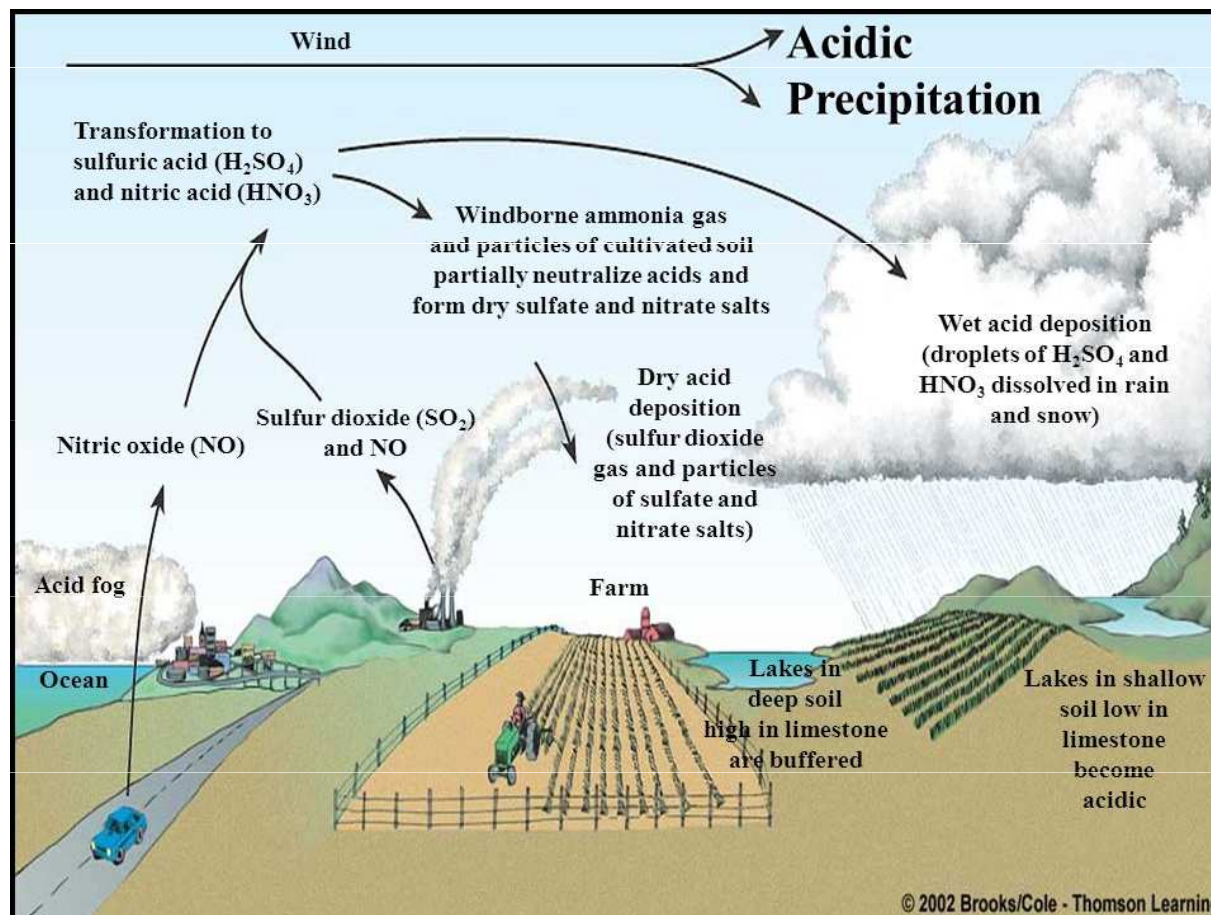


Uric acid

Chov hospodářských zvířat má významný podíl na celkových celorepublikových emisích NH_3 (v roce 2014 tvořil 70,0 %). Hlavním problémem při uvolňování amoniaku do ovzduší je nepříjemný zápach, který je cítit již při nízkých koncentracích. Přítomnost amoniaku vyvolává u lidí i zvířat silné dráždění sliznic zažívacího a dýchacího ústrojí, pokožky a zraku.



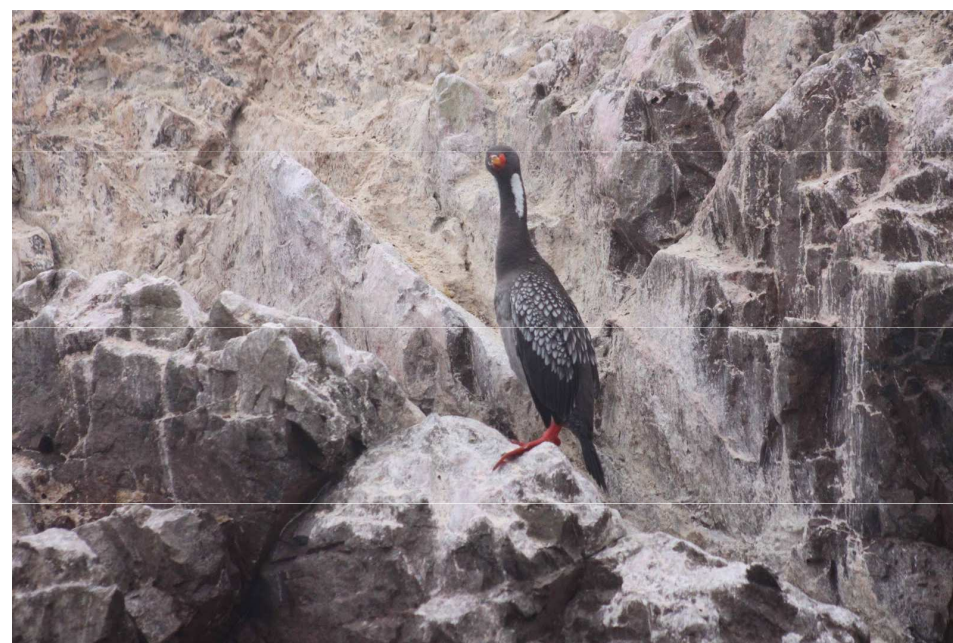
Amoniak a amonný iont (NH_4^+) jsou v současnosti jedním z nejdůležitějších polutantů zatěžujících ekosystémy. Plynný amoniak reaguje s kyselými polutanty (SO_2 , NO_x) za vzniku amonných solí (pevný aerosol). Amonný iont je také přítomen ve srážkách (déšť, mlha, rosa). Působením čpavku dochází k eutrofizaci přírodních nebo přírodě blízkých ekosystémů. Pro vodní organizmy (zejm. ryby a obojživelníky) je amoniak toxický i v nízkých koncentracích. Vlivem čerpání amoniaku rostlinami a mikroorganismy ve formě amonného iontu, při kterém se do prostředí výměnou dodávají protony, dochází k sekundární acidifikaci půd.



Guano

= nahromaděný trus mořských ptáků či netopýrů, který se postupně za velmi dlouhou dobu nashromáždil do mohutných vrstev. Obsahuje zejména dusičnany a uráty (8-16 % N), fosfáty (8-12 %) a minerální soli (2-3 %).

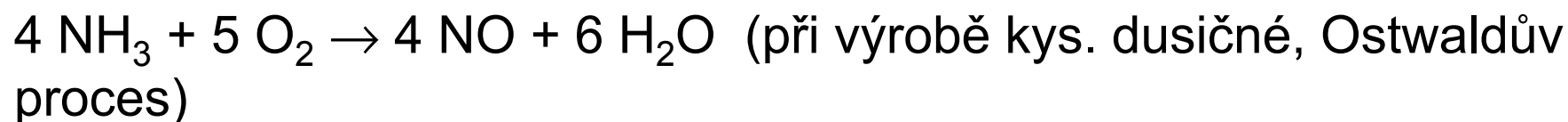
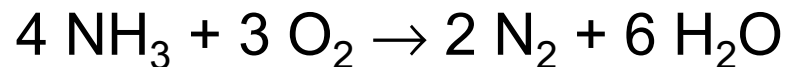
Ostrov Chincha u pobřeží Peru



Reakce amoniaku s dikyslíkem:

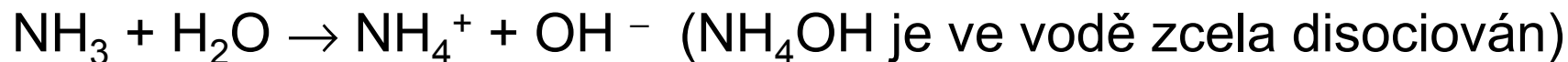
- na vzduchu nehořlavý, v čistém kyslíku hoří žlutým plamenem, za vyšších tlaků probíhá reakce amoniaku s dikyslíkem explozivně

- podle reak. podmínek oxidace vzniká N₂ nebo NO:

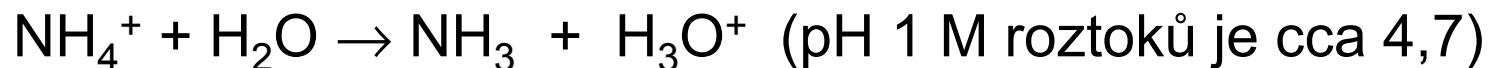


Roztok amoniaku ve vodě:

- kromě solv. molekul NH₃ též :



Soli amonné - NH₄⁺ obdoba solí alk. kovů, většinou dobře rozpusté ve vodě, vod. roztoky amonných solí se silnými kyselinami jsou slabě kyselé v důsledku hydrolyzy:



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

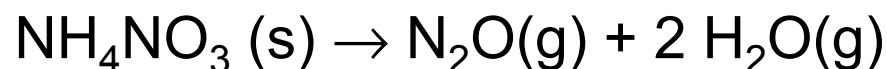


Dusičnan amonný

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



- za vyšších teplot nastává ireversibilní rozklad:



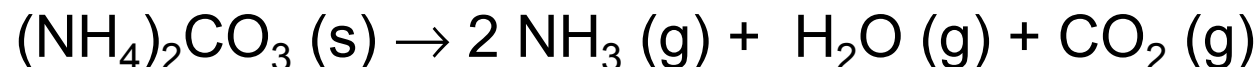
BASF, Oppau, 1927

výbuch dusičnanu amonného



Uhličitan amonný

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



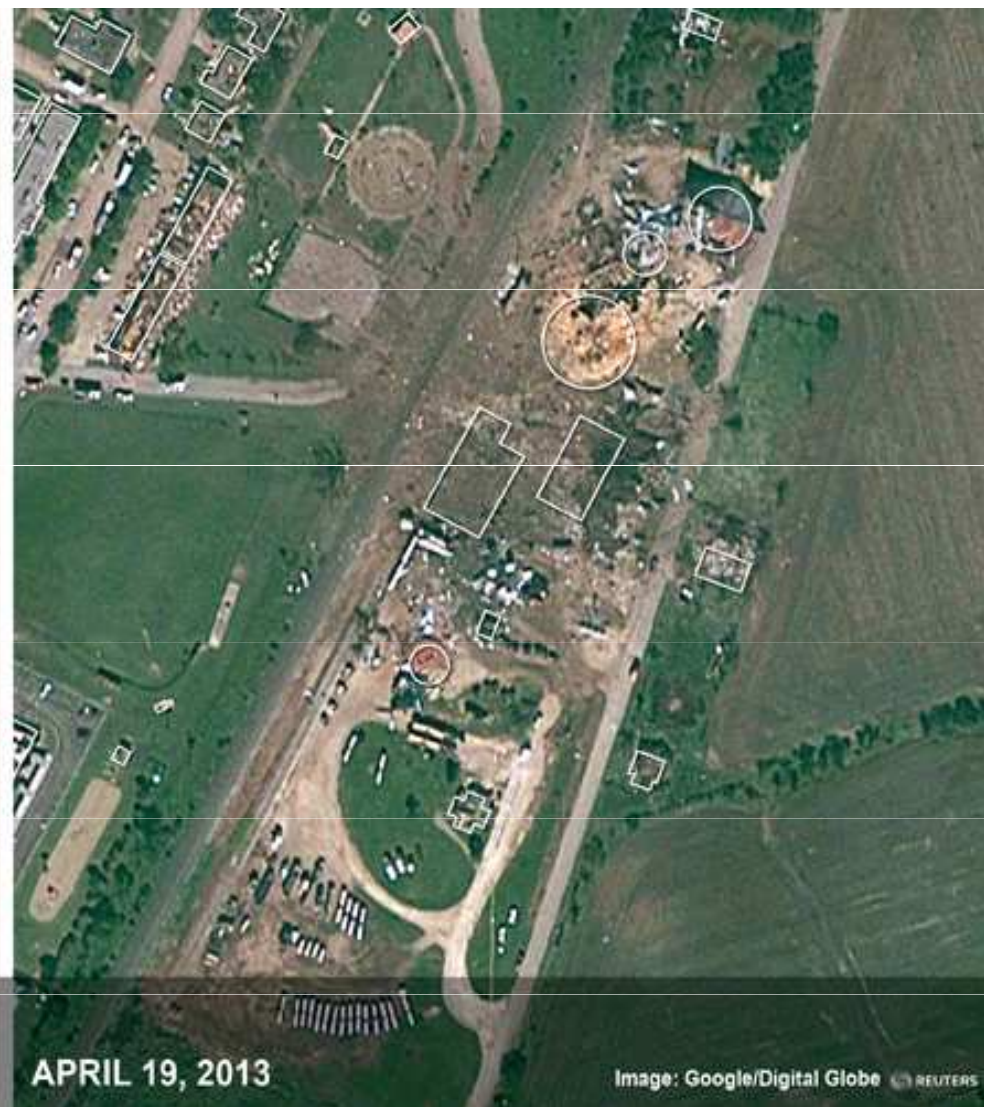
Síran amonný

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

Dusičnan amonný

Před explozí

Po explozi



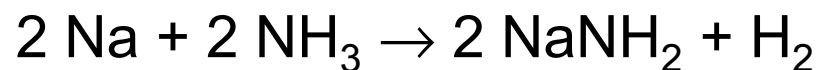
Postupnou náhradou atomů vodíku v molekule amoniaku atomem kovu (nebo at. skupinou vzniklou z oxokyseliny odtržením -OH skupiny) se odvozují

amidy (-NH₂),

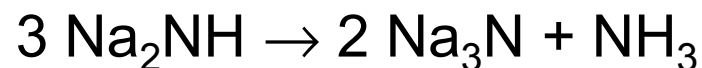
imidy (=NH) a

nitridy (≡N).

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

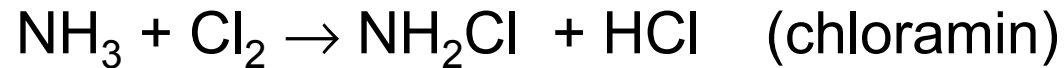


zahřátím se amidy rozkládají na amoniak a imidy, imidy se dále rozkládají na amoniak a nitridy:



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

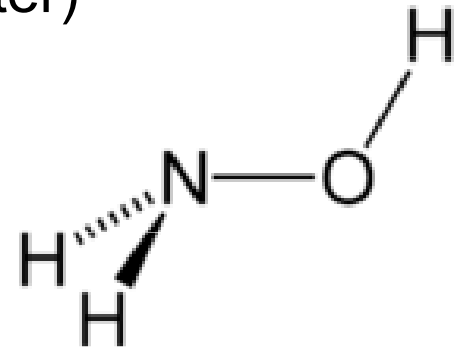
Náhradou vodíku v amoniaku atomem elektronegativnějšího prvku se odvozují aminy, např.:



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

NH_2OH (Hydroxylamin)

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



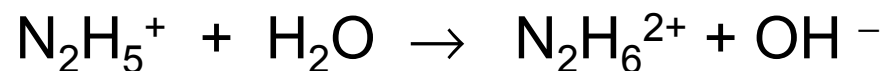
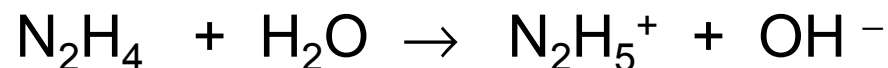
N₂H₄ (Hydrazin)

bezbarvá kapalina slabého čpavého zápachu, podobného čpavku, jedovatá, silně zásaditá, tedy žíravá. Připravuje se reakcí vodného roztoku amoniaku s roztokem chlornanových solí, např. chlornanu sodného podle rovnice



Fyzikální vlastnosti hydrazinu jsou velmi podobné vodě, chemické jsou však velmi odlišné. S vodou tvoří krystalický monohydrát, N₂H₄·H₂O.

- slabá zásada, poskytuje dvě řady solí hydrazinia:



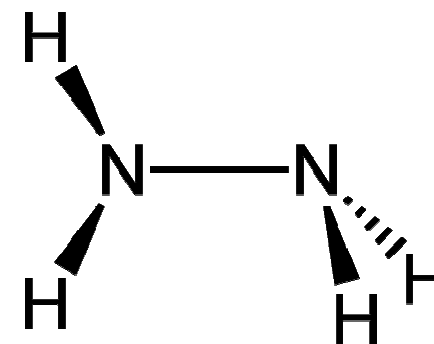
- bezvodý hydrazin je bezbarvá kapalina

- na vzduchu hoří za vývoje tepla na dusík a vodu

- komerčně se dodává jako hydrazin hydrochlorid (chlorid hydrazinia

[N₂H₅]⁺Cl⁻ dříve psaný jako adukt N₂H₄·HCl - původ obchodního názvu)

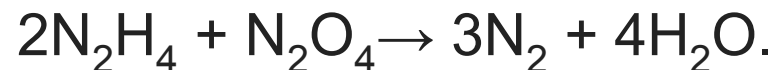
- v zásaditých roztocích je hydrazin silné redukční činidlo



Nejvíce hydrazinu se spotřebuje jako **palivo v raketových motorech**. Používá se jako jednosložková pohonná látka ([monopropelant](#)), kde se využívá jeho rozkladu na vodík a dusík na [katalyzátorech](#) podle rovnice



nebo jako jedna ze složek dvousložkové pohonné látky ([bipropelantu](#)), přičemž jako okysličovadlo se nejčastěji používá [oxid dusičitý](#); spalování probíhá dle rovnice

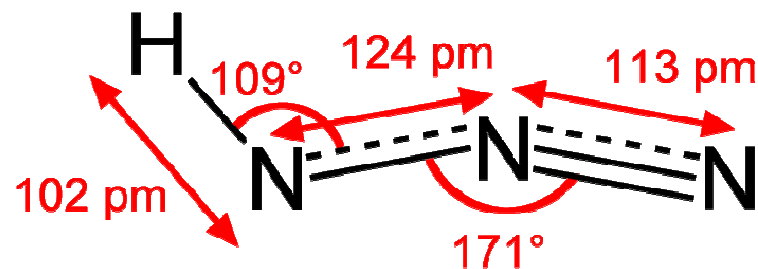
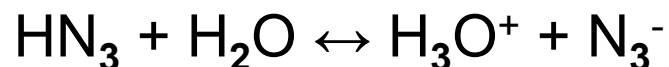


Směs hydrazinu s oxidem dusičitým je [hypergolická](#), tj. uvedená reakce započne automaticky po smíchání obou složek pohonné látky. Proto při použití této směsi jsou raketové motory jednodušší, neboť nepotřebují zážehový systém. Méně často se jako okysličovadlo používá dýmavá [kyselina dusičná](#) (směs zvaná „d'áblův jed“) nebo kapalný [kyslík](#).

Vzhledem k vysokému [bodu varu](#) hydrazinu se jedná o tzv. skladovatelnou pohonnou látku (na rozdíl např. od kapalného [vodíku](#)). Na druhou stranu je nevýhodou jeho vysoký bod tání; proto se často používá jeho směsi s [dimethylhydrazinem](#), která se nazývá [Aerozin-50](#) a tuhne hluboko pod bodem mrazu.

HN₃ (azidovodík)

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



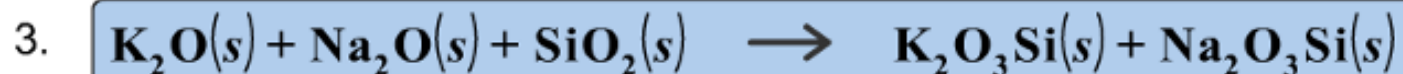
Azidy N₃⁻

- azidy alkalických kovů jsou stálé, rozkládají se na prvky až po zahřátí, azidy těžkých kovů vybuchují při nárazu (např. Pb(N₃)₂ se používá do rozbušek)

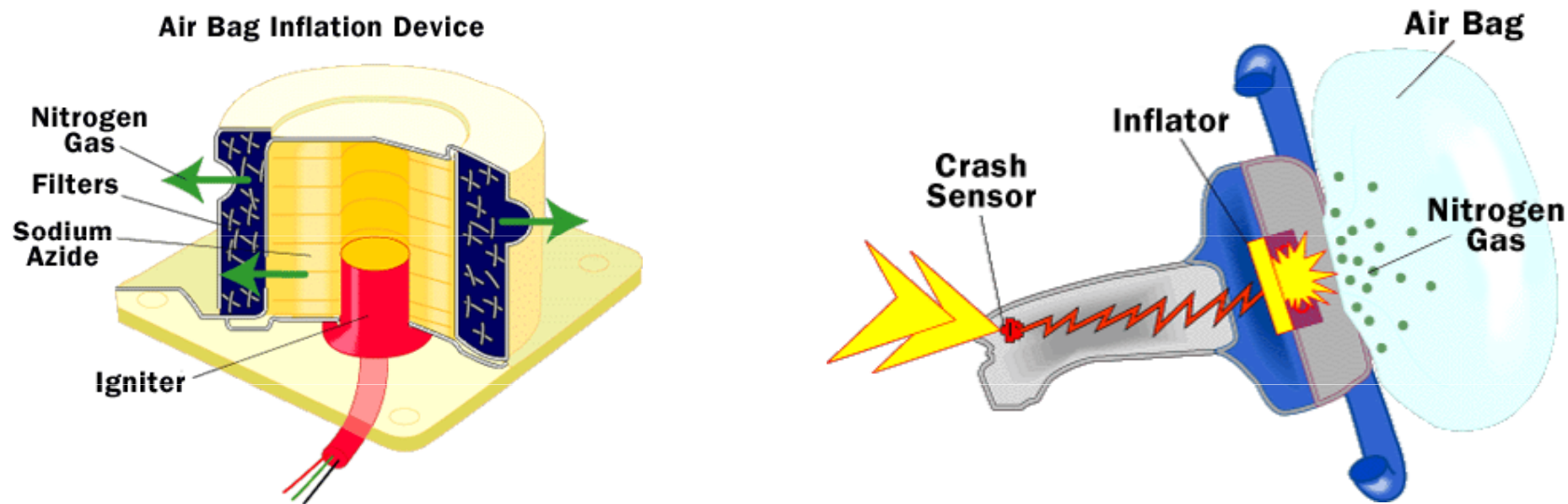
Azid sodný je poměrně stálý, dá se bez rozkladu tavit. Pokud se NaN₃ dostane do styku s mědí nebo olovem, může vést k tvorbě explozivních nebo toxických sloučenin. Při styku se silnými kyselinami se uvolňuje kyselina azidovodíková



Snadného rozkladu azidu sodného se využívá při konstrukci automobilových airbagů.



Vzniklý dusík okamžitě naplní airbag, zatímco kovový sodík je přeměněn reakcí s dusičnanem draselným (KNO_3) a oxidem křemičitým (SiO_2) na bezpečnou formu silikátového „skla“.

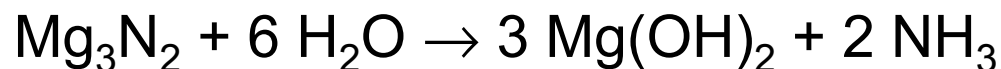


Nitridy:

binární sloučeniny dusíku především s kovy (t.j. méně elektronegativními prvky) lze je rozdělit do 2 hlavních skupin:

iontové (ion N^{3-}):

Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , Zn_3N_2 , Cd_3N_2 , atd; hydrolyzují se za vzniku amoniaku:



kovalentní

BN , $(CN)_2$, Si_3N_4 , P_3N_5 , S_4N_4

intersticiární:

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

Nitridování

je chemické vytvrzení povrchu zušlechtěné oceli nasycením dusíkem. Tímto způsobem se zpracovávají předem zušlechtěné (kalené a popuštěné) a na hotovo opracované ocelové díly, které mají odolávat zvýšenému otěru, jako jsou: ozubená kola, vačky, činné části nástrojů, čepy hřídelů pro kluzná ložiska, apod.

Povrch se nasycuje atomárním dusíkem, získaným např. rozkladem čpavku na vodík a dusík, při teplotě přibližně 500 - 550 °C. Vzhledem k uvedené teplotě lze nitridovat pouze oceli, které mají teplotu popouštění vyšší. Nitridovaná ocel také musí obsahovat legury, které nitridaci podporují a tvrdé nitridy vytvářejí. Těmi jsou zejména hliník a **chrom**, ale také **molybden**, **nikl**, **vanad** a **titan**. V povrchové vrstvě oceli (do 0,1 mm) vznikají velmi tvrdé nitridy, které zvyšují její tvrdost.



PH₃ (fosfan, fosfin)

- bezbarvý plyn, odporně páchnoucí, velmi jedovatý, ve vodě méně rozpustný, nad 150 °C se vznítí, se vzduchem tvoří výbušnou směs, vodný roztok nevykazuje zásadité chování (na rozdíl od NH₃), ale je schopen reagovat s kyselinami za vzniku fosfoniových solí:



Fosfoniové sloučeniny

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



Fosfidy

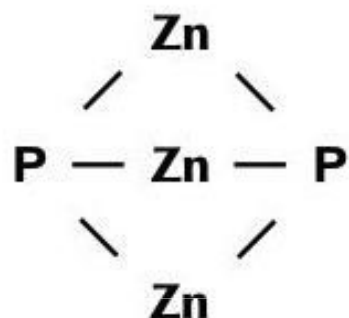
- analogie k nitridům
- fosfidy silně elektropozitivních kovů jsou odvozeny od fosfanu
- při reakci s vodou fosfan uvolňují:



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



Rodenticidní fosfid zinečnatý mívá podobu černého prášku obsahující 75 % fosfidu a 25 % vlnanu antimonylo-draselného („dávivý vinný kámen“), emetika, které způsobuje zvracení při náhodném požití člověkem nebo domácími zvířaty. Je však stále dostatečně účinný proti potkanům, myším, morčatům a králíkům, kteří nemají zvracivý reflex.

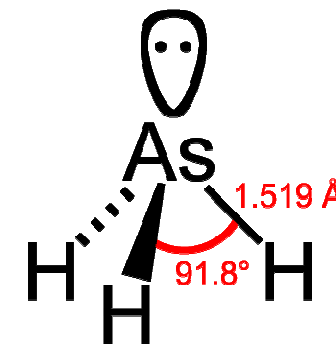


Zn_3P_2 je polovodič, použití ve fotovoltaických článcích.

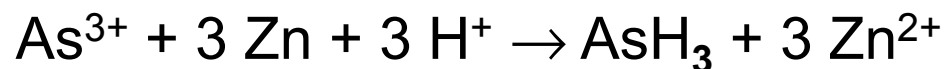
Fosfid vápenatý Ca_3P_2 po styku s vodou uvolňuje samozápalný **difosfan** P_2H_4 a používá se jako náplň signalizačních prostředků pro námořnictvo.

AsH₃ (arsan, arsin, arsenovodík)

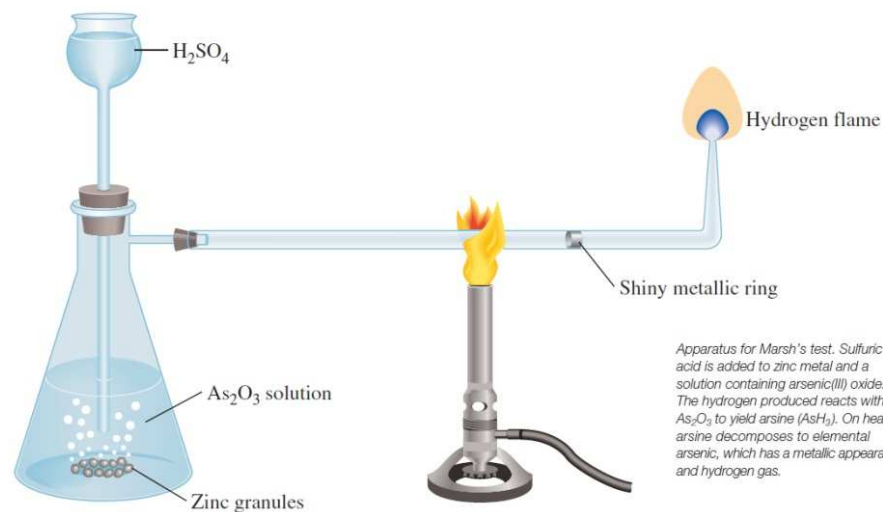
- bezbarvý plyn, páchnoucí, silně jedovatý
- silné redukč. činidlo, nemá zásaditý charakter (netvoří AsH₄⁺)



snadno se rozkládá v prvky již mírným zvýšením teploty, to se využívá k citlivému důkazu stop arsenu tzv. **Marshovou zkouškou** založenou na redukci sloučenin arsenu ve vodném roztoku:



a následném tepelném rozkladu vznikajícího arsenu:



Arsenidy

Je známo mnoho arsenidových minerálů, například nikelin (NiAs) a skutterudit (CoAs_3), často vyskytují jako nečistoty v sulfidických rudách.

Mnohé arsenidy nepřechodných kovů se používají jako polovodiče, například arsenid gallitý GaAs .

SbH_3 (stiban, antimonovodík)

BiH_3 (bismutan, bismutovodík)

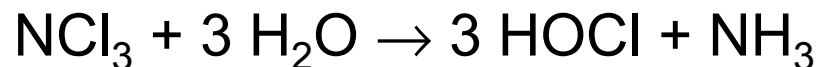
se chovají jako AsH_3 , ale jsou velmi nestálé.

Halogenidy dusíku:

- existují trihalogenaminy (NX_3 , odvozené od amoniaku) a halogenazidy (XN_3 , odvozené od azidovodíku)

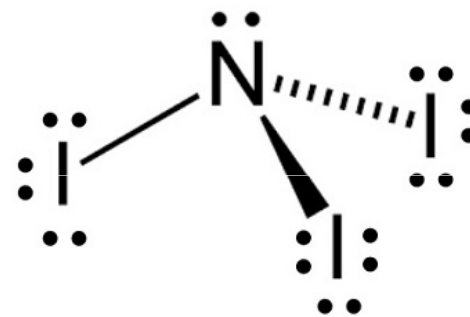
- s výjimkou NF_3 velice reaktivní, nestálé až explozivní látky

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



Fluorid dusitý je nehořlavý plyn bez barvy a zápachu. Používá se mj. při výrobě plazmových obrazovek, solárních panelů a displejů z kapalných krystalů, také jako selektivní činidlo při leptání oxidu křemičitého.

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

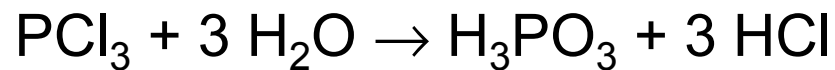


Halogenidy fosforu:

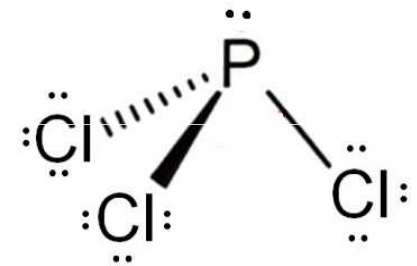
Halogenidy fosforité PX_3

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

PCl_3 - kapalina, prudce se hydrolyzuje na kyselinu fosforitou:



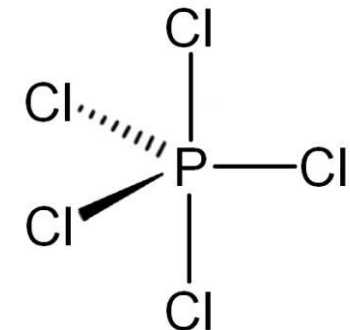
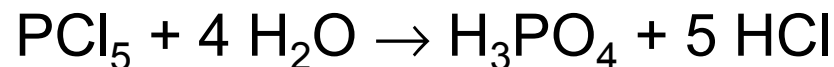
(meziproduktem je chlorid fosforylu $POCl$)



Halogenidy fosforečné PX_5

-vznikají přímým slučováním halogenidů fosforitých s odpovídajícími halogeny

-nejznámější je PCl_5 , bílá krystal. látka, vodou hydrolyzuje přes $POCl_3$ na kyselinu fosforečnou:



Halogenidy arsenu:

- analogické chem. chování, stejně jako u ostatních prvků 5. podskupiny existují všechny trihalogenidy (s tvarem trojbokého jehlanu), z pentahalogenidů existuje pouze AsF_5 (tvar trojbokého dvojjechlanu)

Halogenidy antimonu:

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

Chlorid antimoničný SbCl_5

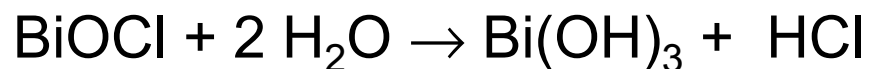
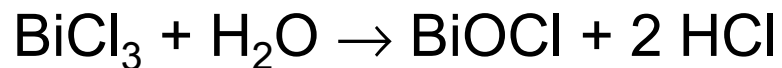
-vzniká reakcí Sb s nadbytkem chloru, ve vodě hydrolyzuje na kyselinu hexahydroxoantimoničnou $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, která se však nedá získat v pevném stavu

Halogenidy bismutu:

- analogické chem. chování, z pentahalogenidů existuje jen BiF_5

Chlorid bismutitý BiCl_3

- ve vodném roztoku hydrolyzuje:



chlorid-oxid bismutitý je meziproduktem (intermediátem) hydrolýzy

Oxosloučeniny

Oxidy dusíku

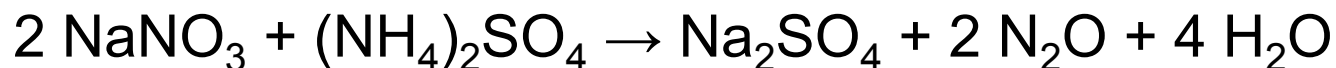
Oxid dusný N₂O



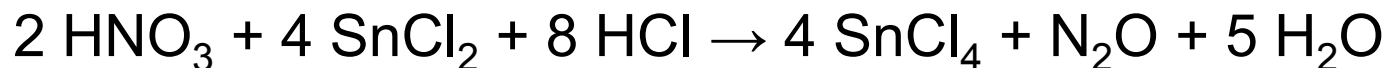
- bezbarvý plyn (v kap. a tuhé fázi modrý), málo reaktivní, anestetikum "rajský plyn", vzniká při rozkladu dusičnanu amonného za vyšší teploty:



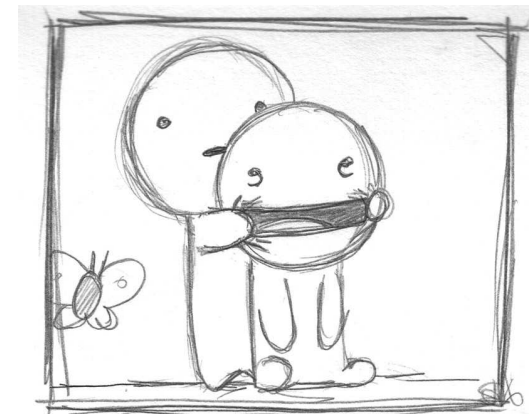
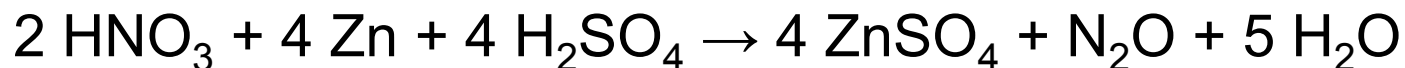
Mnohem bezpečnější je příprava zahříváním směsi alkalického dusičnanu (např. dusičnanu sodného) se síranem amonným



nebo redukcí kyseliny dusičné například chloridem cínatým za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové

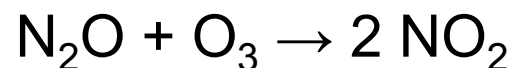


nebo zinkem za přítomnosti kyseliny sírové



I CAN ALWAYS MAKE
YOU SMILE.

Nebezpečný pro ozonovou vrstvu Země , protože se ozonem oxiduje:



Zhruba dvě třetiny celkových ročních emisí (cca 20 milionů tun) se uvolňují z půdy přirozenou cestou a zbývající třetina je výsledkem lidské činnosti.

Oxid dusný také patří mezi skleníkové plyny.

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

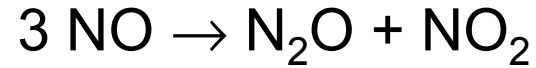
Používá se jako **hnací plyn** v bombičkách na přípravu šlehačky (E 942). K tomuto je vhodný pro svojí rozpustnost v tucích.

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

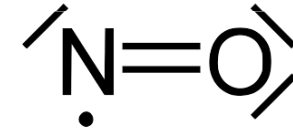


Oxid dusnatý NO

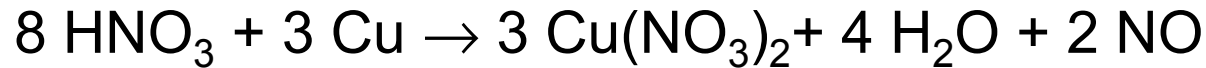
- bezbarvý plyn, středně reaktivní, nepárový elektron (radikál), pro radikál netypické chování: nemá tendenci dimerizovat; snadno se rozkládá:



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



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

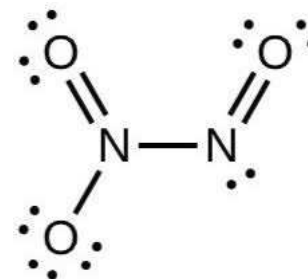


- NO je meziproduktem při výrobě kys. dusičné oxidací amoniaku

Oxid dusnatý (NO) ovlivňuje krevní tlak a cévní homeostázu. Tento jev způsobí vazodilataci, inhibici krevních destiček. NO vzniká redukcí dusitanů a dusičnanů a tím se dusičnany a dusitany podílí na kardiovaskulárním zdraví.

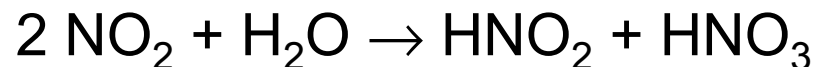
NO⁺

Oxid dusitý N_2O_3 existuje za nízké teploty (b.t. - 102 °C) v pevném stavu, světle modrý, při teplotách vyšších než - 100 °C se uplatňuje reversibilní rozklad:

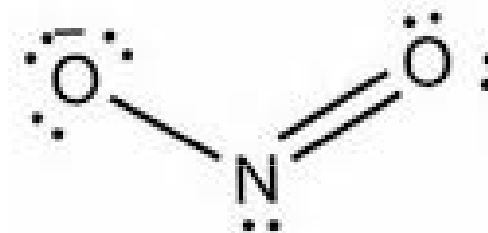


Oxid dusičitý NO_2 - existuje ve formě monomeru a dimeru v rovnováze, která je závislá na teplotě: $2 NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$

monomer NO_2 - hnědý plyn působící jako oxidační činidlo; paramagnetický (má nepárový elektron), vykazuje typické vlastnosti radikálů: vysokou reaktivitu, silnou toxicitu; s vodou reaguje:



dimer N_2O_4 , bezbarvá látka (b.t. -11,2 °C, b.v. 21,5 °C), v pevném stavu pouze dimer, kapalina částečně disociována na monomer, při teplotách nad bodem varu výrazný podíl monomeru

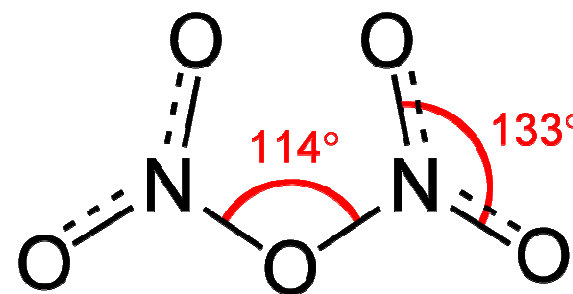
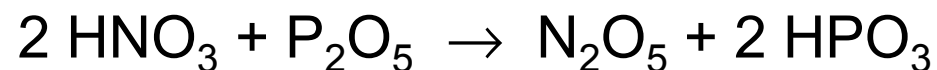


Oxid dusičný N_2O_5

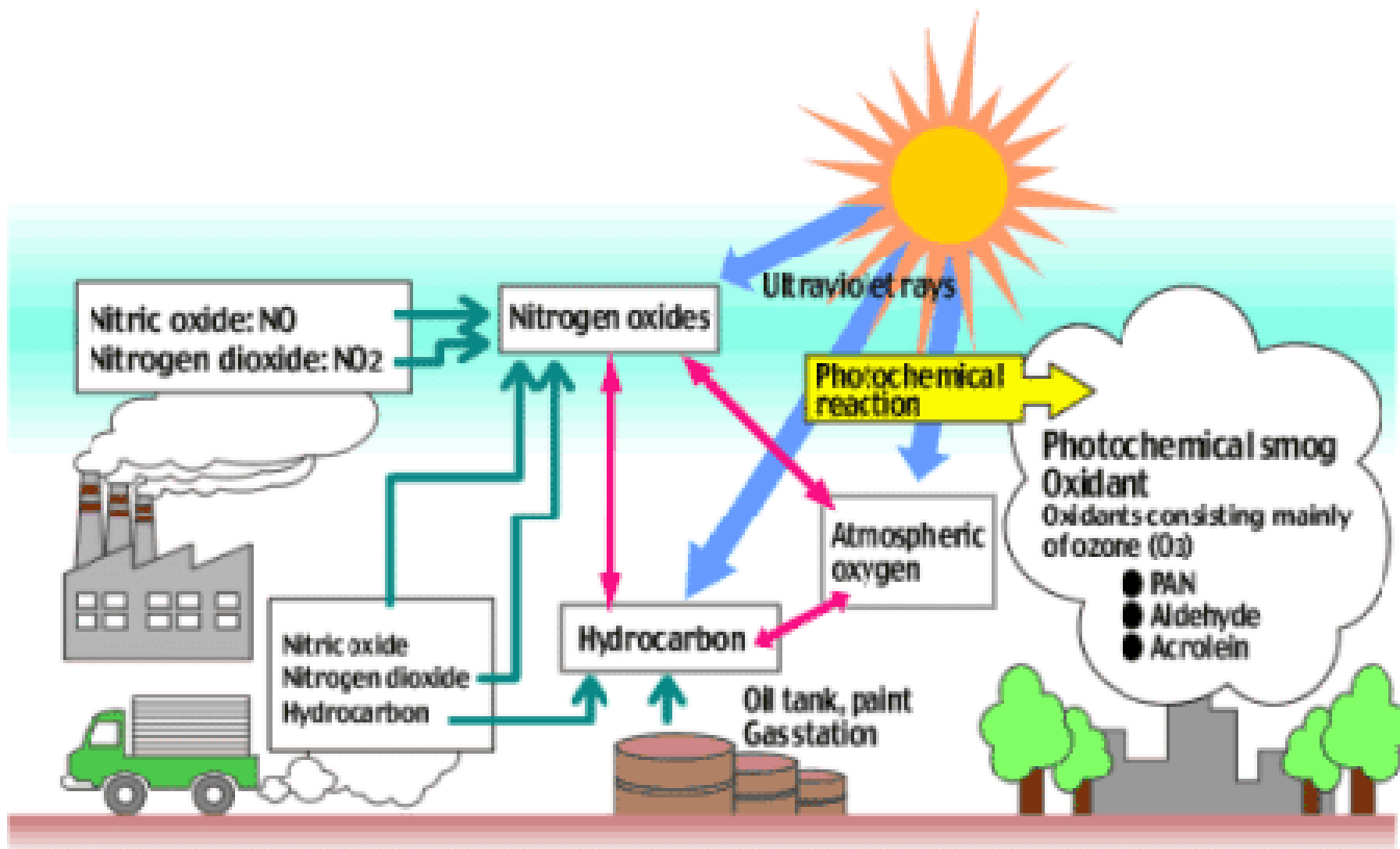
- bezbarvá krystalická látka (b.t. $30\text{ }^\circ\text{C}$), nestálý, snadno se rozkládá na oxid dusičitý a kyslík, někdy i explosivně, je anhydridem kyseliny dusičné:



vzniká její dehydratací:

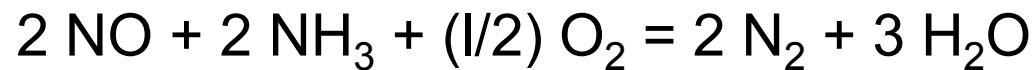
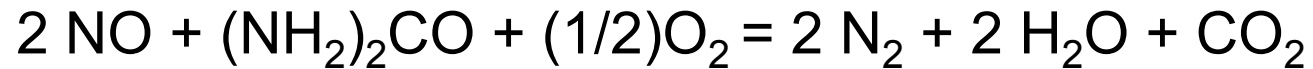


Oxidy dusíku se významně podílejí na vzniku reaktivních forem kyslíku ve fotochemickém smogu



SCR katalyzátory

Amoniak vzniká redukcí oxidů dusíku roztokem močoviny.



Technologie se využívá k eliminaci oxidů dusíku v emisích z ***mobilních zdrojů*** (vznětové motory vybavené SCR katalyzátory) a z ***tepelných elektráren***.

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

Oxokyseliny dusíku

Kyselina didusná - $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ - bílá krystalická látka, v suchém stavu výbušná, slabá dvojsytná kyselina, málo stálá v roztoku

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

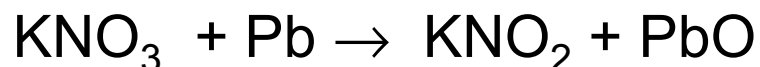
Kyselina dusitá - HNO_2 - středně silná kyselina, ve vodném roztoku rovnováha:



Dusitany - připravují se tepel. rozkladem dusičnanů alk. kovů:

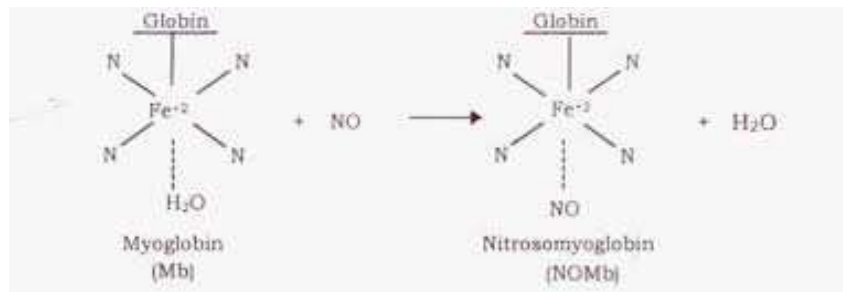
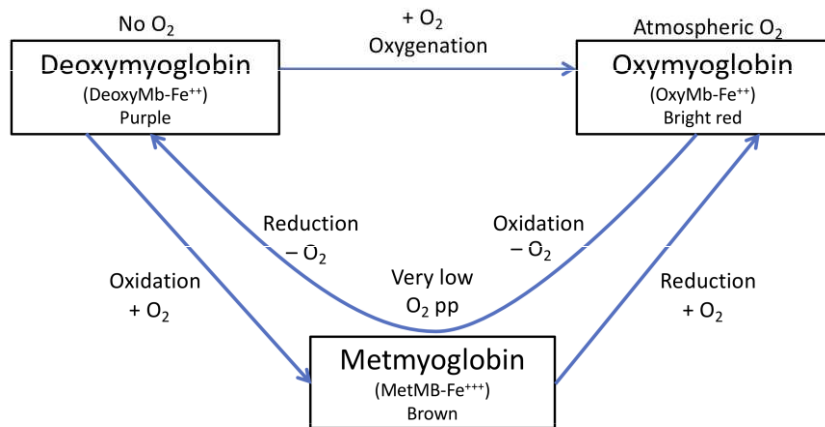


nebo jejich redukcí:

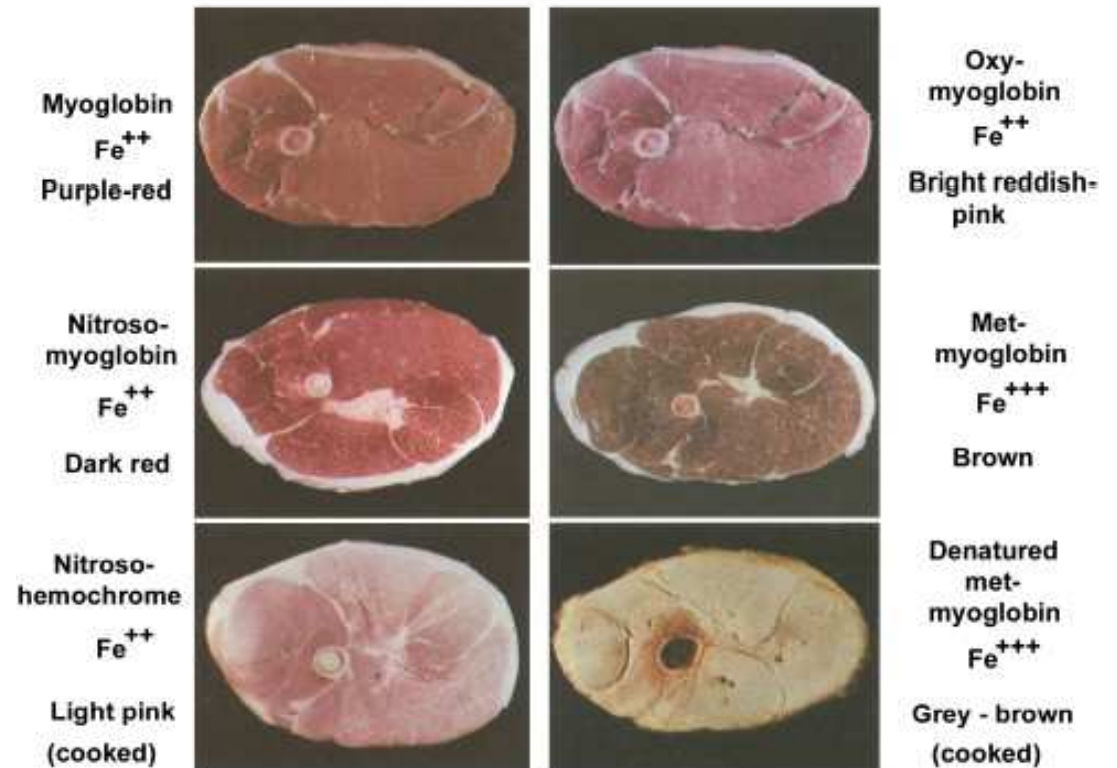


- dusitany většinou dobře rozpustné ve vodě a **toxické!**

Dusitan sodný (E250) a dusitan draselný (E 249) se používají jako konzervanty v masných výrobcích (především uzeninách), kde má zajistit delší trvanlivost a stálost barvy. Spolu s ním nebo místo něj se k tomuto účelu používá ještě dusitan draselný (také pravděpodobně rakovinotvorný), dusičnan sodný a dusičnan draselný. Dusičnany se během pochodů v těle na dusitany přeměňují.



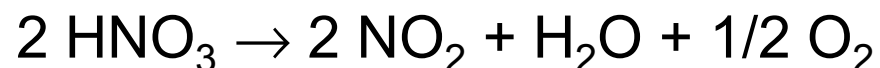
Different States of Myoglobin



Kyselina dusičná - HNO₃

- bezb. kapalina, b.t. – 42 °C, b.v. 84 °C, s vodou neomez. mísitelná, pro lab. použití se prodává obvykle 70 % vodný roztok

HNO₃ žloutne oxidem dusičitým, který vzniká fotorozkladem:



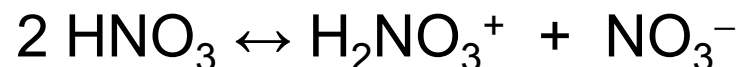
Koncentrovaná, tzv. dýmavá kyselina dusičná > 89 % je silné oxidační činidlo;

Au, Rh a Ir odolávají

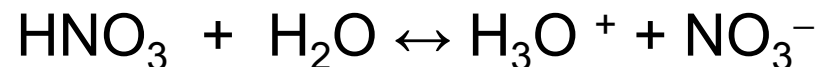
Al, Fe a Cr se pasivují (pokrývají se vrstvičkou resistantních oxidů)

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

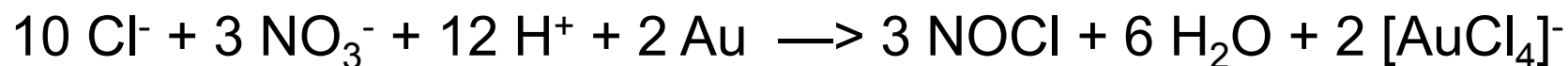
V čisté (neředěné) HNO₃ se ustavuje autoionizační (autoprotolytická) rovnováha:



Ve vodných roztocích se uplatní rovnováha:



Lučavka královská 3 díly konc. HCl + 1 díl konc. HNO₃ , používá se k rozpouštění ušlechtilých kovů (např. Au a Pt)

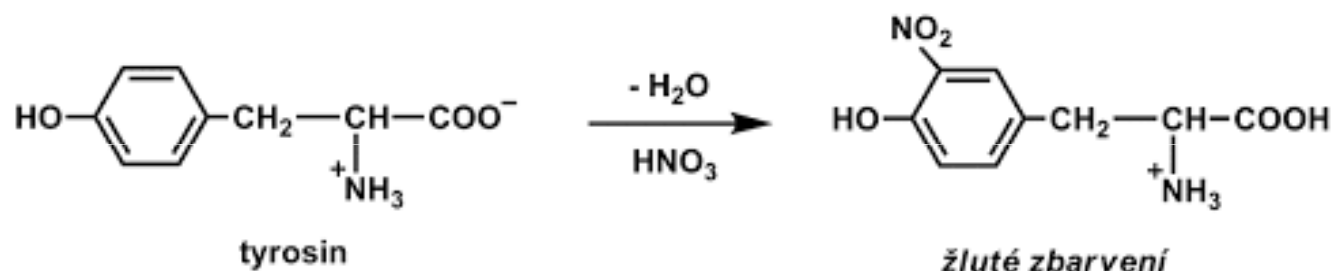


Lučavka Leffortova (*obrácená lučavka*) je směs stejných kyselin v opačném poměru – 3 díly HNO₃ a 1 díl HCl.

Nitrační směs směs konc. kyseliny dusičné a kyseliny sírové používaná k nitracím (nahrazení -H skupinou - NO₂) u aromatických sloučenin.

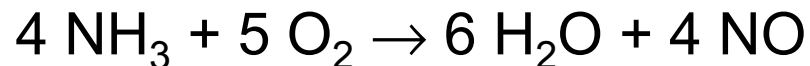
Xanthoproteinová reakce

Koncentrovaná HNO₃ poleptá kůži a vytváří žluté puchýře, v důsledku tvorby xanthoproteinů.

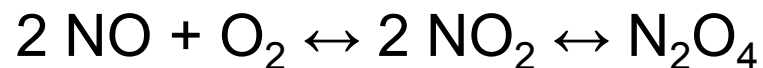


Výroba kyseliny dusičné :

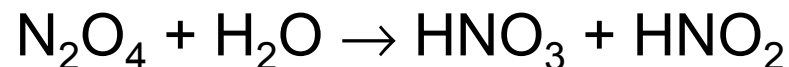
Ostwaldův způsob - založen na selektivní oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem:



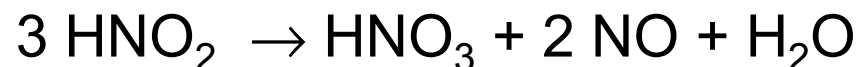
- optimální teplota 800 °C při atm. tlaku, vznikající nitrózní plyny je třeba rychle zchladit (zamezit rozklad na dusík a kyslík) - styk s katalyzátorem (Pt, Rh) jen krátký (0,1 ms), plyny vháněny velkou rychlostí přes katalyzátor ve formě síťky; v další etapě probíhá samovolně oxidace:



- vznikající oxid dusičitý se absorbuje ve vodě:



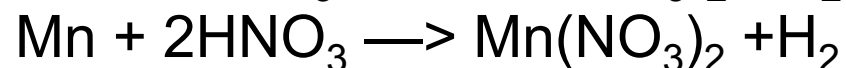
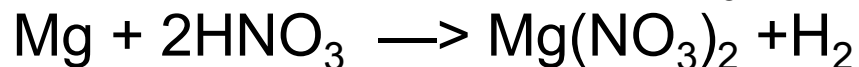
- nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:



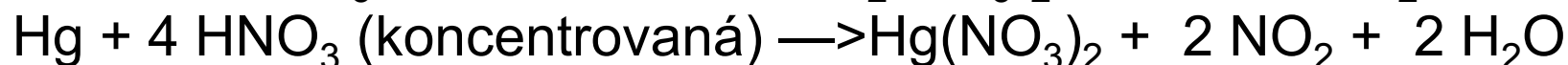
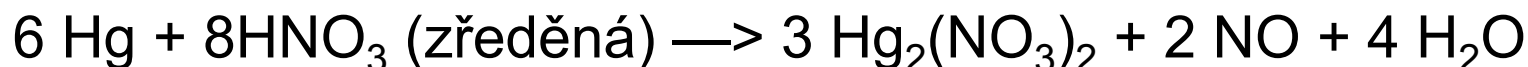
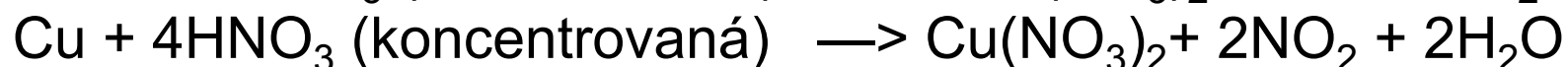
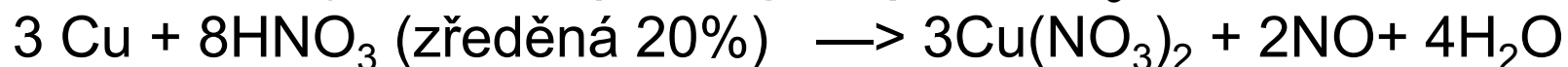
- uvolněný NO se vrací zpět do výroby.

Rozpouštění kovů HNO_3

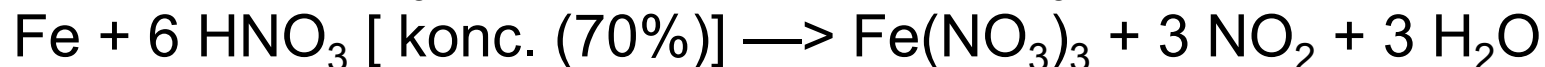
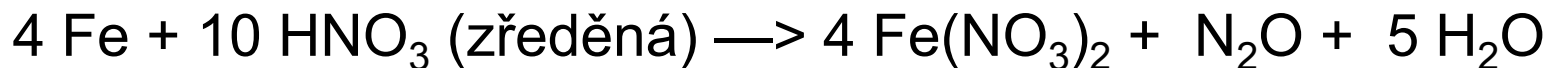
a) Reakce Mg nebo Mn s velmi zředěnou HNO_3 (6%)



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

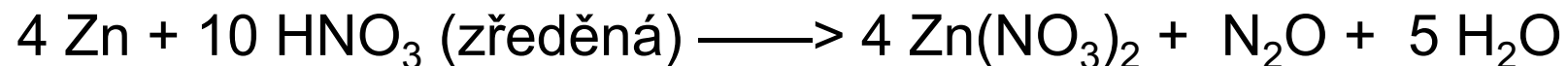


c) Oxidace železa :

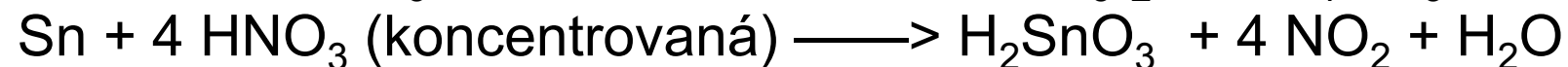
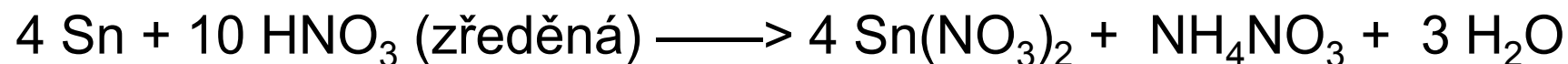


Železo nereaguje se silně koncentrovanou HNO_3 (80%), pasivuje se vznikem ochranné vrstvičky $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na povrchu železa.

d) Oxidace zinku:



e) Oxidace cínu:

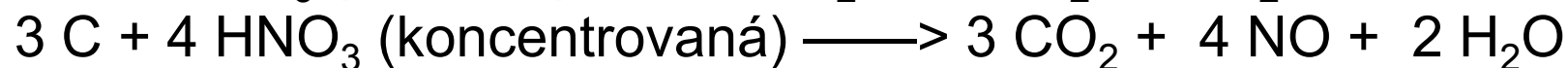


f) Oxidace hliníku

Hliník nereaguje se zředěnou ani s koncentrovanou HNO_3 v důsledku vzniku ochranné vrstvičky Al_2O_3 na povrchu hliníku.

Reakce s nekovy

Reakce kyseliny dusičné s nekovy s výjimkou křemíku a halogenů probíhají za vzniku oxidu dusíku, vody a oxidu nekovu na nejvyšším oxidačním stupni tohoto prvku.



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

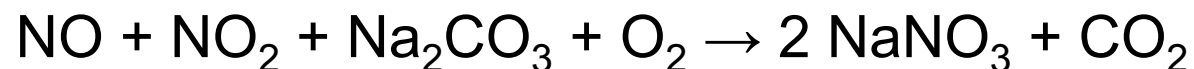
Dusičnany alkalických kovů

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



Díky vzniklému kyslíku jsou tyto dusičnany dobrými oxidačními činidly.

NaNO₃ (chilský ledek) uplatnění nalézá v pyrotechnice, potravinářství (E 251) a jako hnojivo. Vyrábí se reakcí oxidu dusnatého, oxidu dusičitého, kyslíku a uhličitanu sodného.



Laboratorní příprava: $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

KNO₃ (ledek draselný, sanytr). Tuto látku lze připravit konverzí z dusičnanu sodného, laboratorní příprava: $\text{KOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Používá se jako hnojivo nebo jako sůl k nasolování masa (E252). Je též nejvýznamnější složkou původního černého střelného prachu.

Dusičnany kovů alkalických zemin

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



Tyto látky mají své uplatnění obvykle v pyrotechnice, jako hnojivo se používají $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Ba(NO₃)₂ barví plamen do zelena, důležitá látka pro pyrotechniku.

Sr(NO₃)₂ barví plamen červeně, důležitá látka pro pyrotechniku. Vyrábí se reakcí uhličitanu strontnatého s kyselinou dusičnou:



Dusičnany přechodných kovů

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



Často se užívají v chemii na další syntézy.

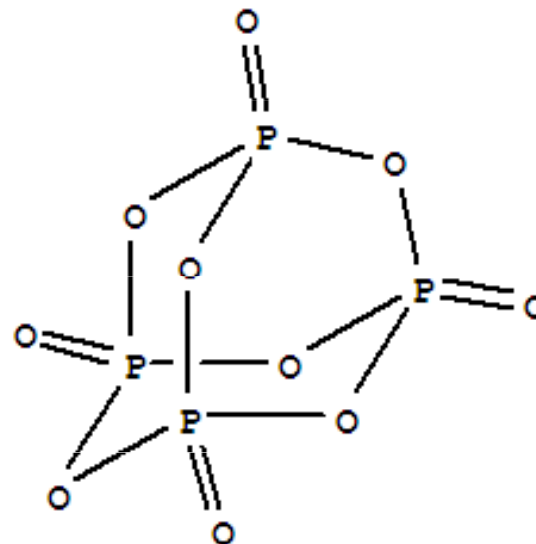
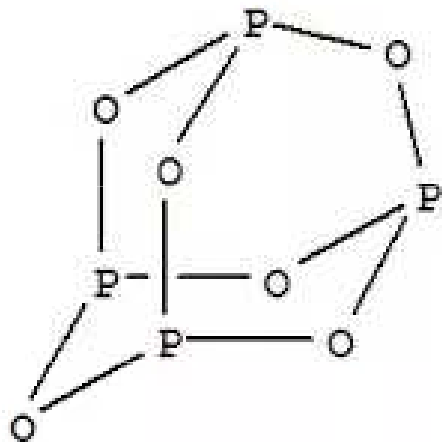
AgNO₃ se užívá se v lékařství, analytické chemii, je základem chemických procesů ve fotografii.

Oxosloučeniny fosforu:

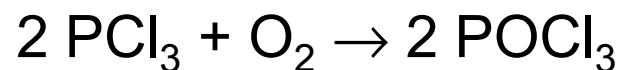
Oxidy

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

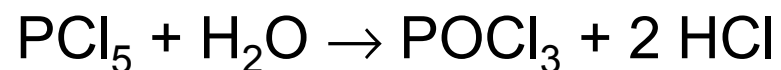
Oxid fosforečný (P_4O_{10}) vzniká spalováním fosforu v nadbytku vzduchu; bílá krystal. látka, po osvětlení zeleně fosforeskující; snadno sublimuje; - **silně hygroskopický** \Rightarrow sušící prostředek v laboratoři, s vodou poskytuje HPO_3 , která postupně přechází na H_3PO_4 .



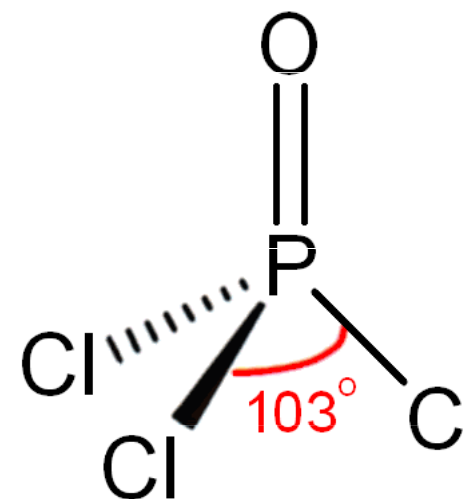
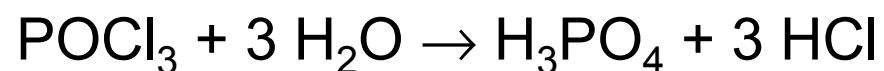
Oxohalogenidy



-vznik též v první fázi hydrolyzy chloridu fosforečného:



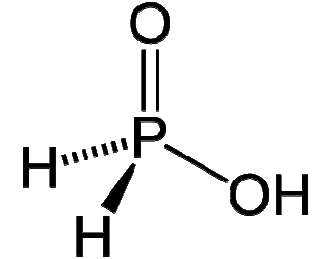
- vznikající trichlorid-oxid fosforečný dále hydrolyzuje na H_3PO_4 :



Oxokyseliny fosforu

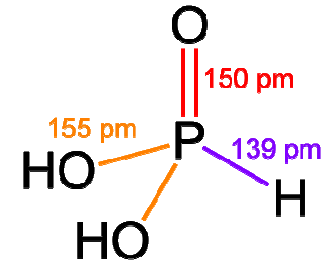
Kyselina fosforná H_3PO_2

středně silná, jednosytná (pouze jeden vodík vázán přes kyslík \Rightarrow kyselý), soli **fosfornany** dobře rozpustné ve vodě, kyselina i soli jsou silná redukční činidla, oxidují se na H_3PO_4 , popřípadě její soli



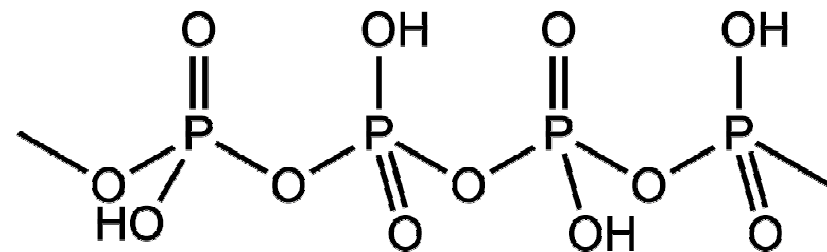
Kyselina fosforitá H_3PO_3 ;

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



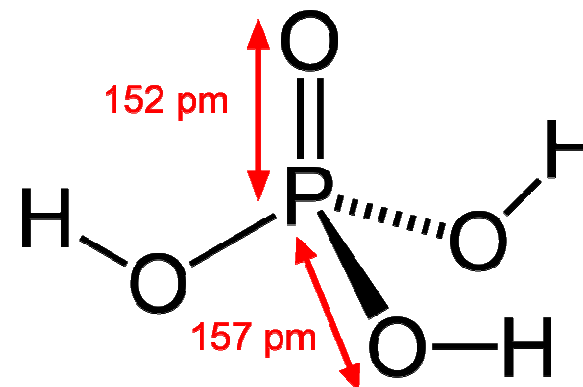
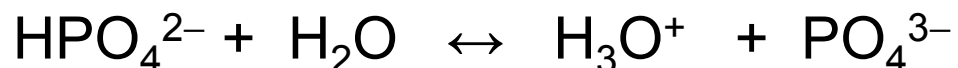
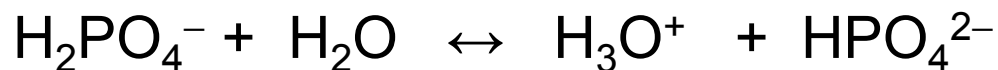
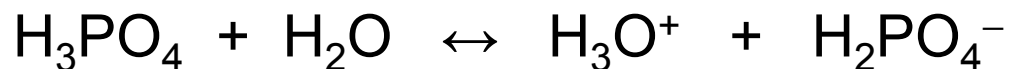
Kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná) HPO_3

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



Kyselina trihydrogenfosforečná (orthofosforečná) H_3PO_4

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



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

Fosforečnany

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

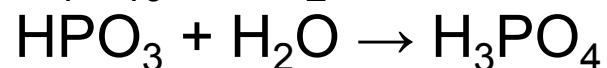
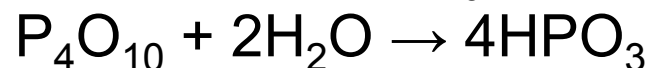
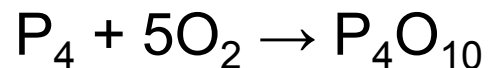
alkalické dihydrogenfosforečnany (H_2PO_4^-) reagují kysele,

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

Výroba kyseliny fosforečné

Termická kyselina fosforečná

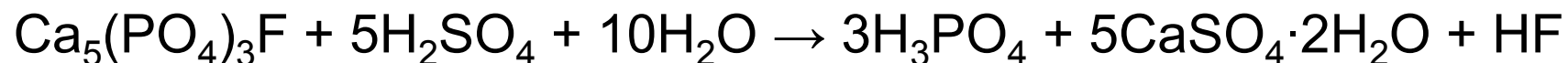
Fosfor je základní surovinou pro výrobu termické kyseliny fosforečné, která se vyrábí spalováním fosforových par s následnou absorpcí ve vodě.



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

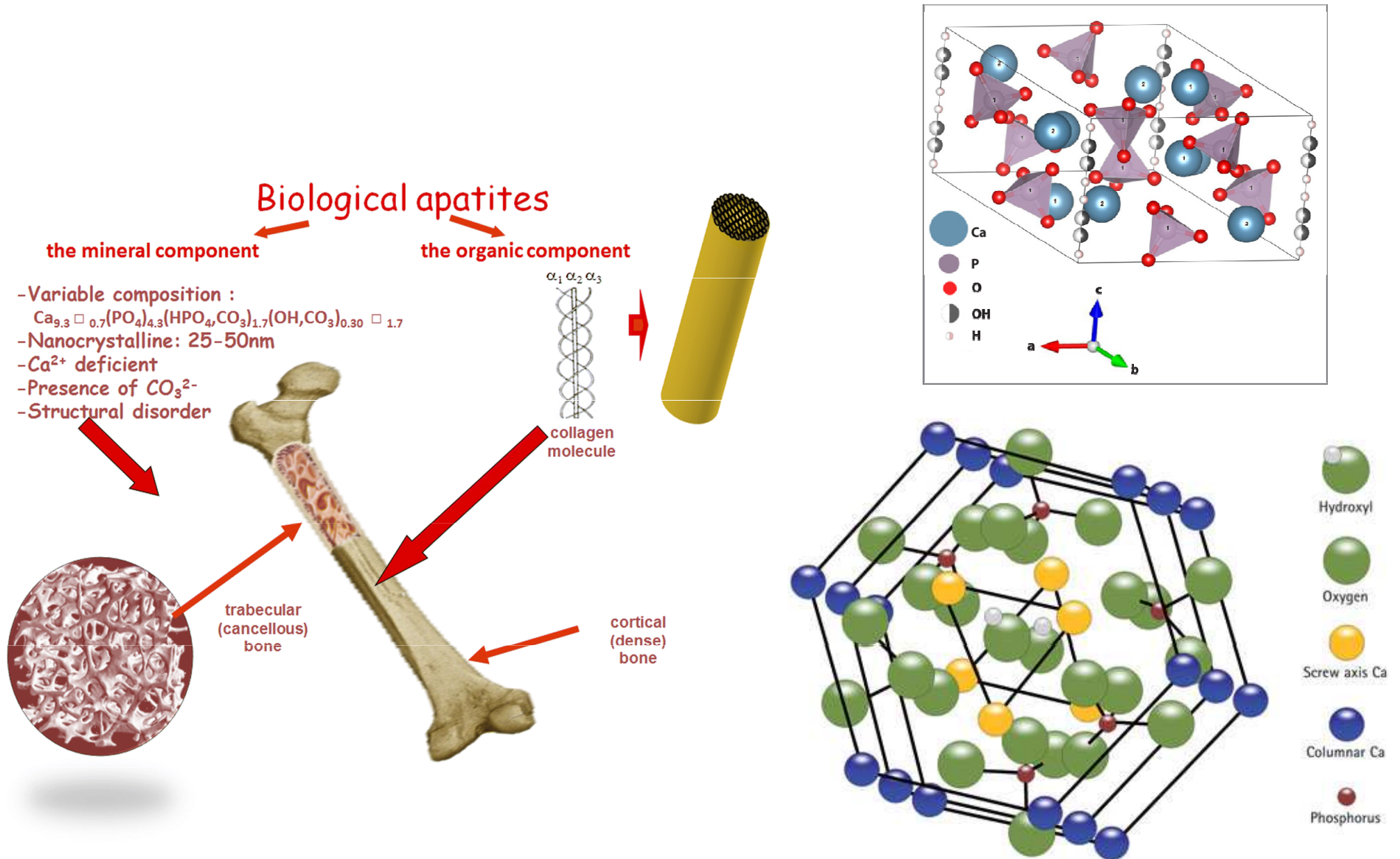
Extrakční kyselina fosforečná

Výroba kyseliny fosforečné se častěji provádí rozkladem apatitu kyselinou sírovou, vzniká kyselina fosforečná a dihydrát síranu vápenatého, rozklad při dihydrátovém postupu se provádí při teplotě 70-80°C:



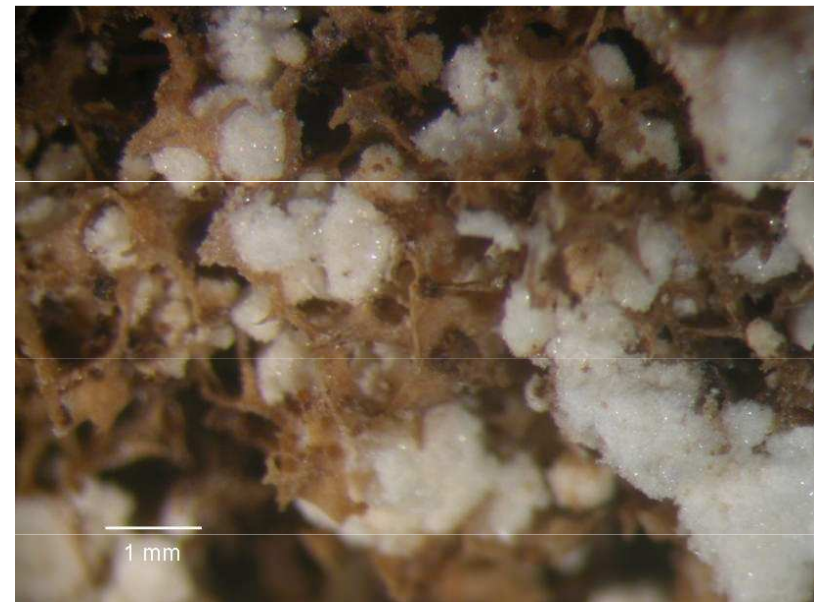
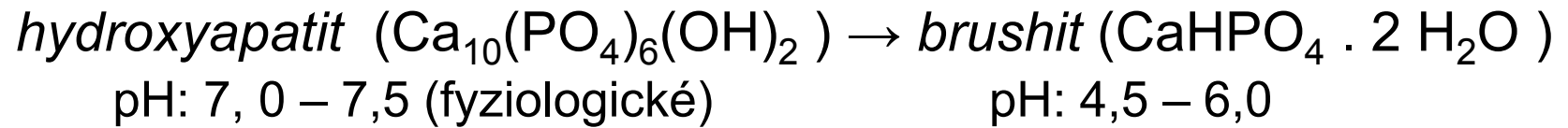
Rafinace vysrážením As přidavkem roztoku sulfidu sodného Na_2S , vzniklý As_2S_3 se separuje filtrací. Další možností rafinace kyseliny fosforečné je extrakce do vyšších alkoholů (*amylalkohol, izopropylalkohol, butanol*), znečišťující ionty kovů zůstávají ve vodném roztoku, organické rozpouštědlo se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

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



Transformace kostního minerálu

V kyselém prostředí (krypty, hrobky):



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

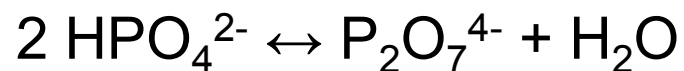
Superfosfát - fosforečnan vápenatý vyskytující se v přírodě ve formě apatitu je nerozpustný, převádí se působením H_2SO_4 na směs $Ca(H_2PO_4)_2$ a $CaSO_4$



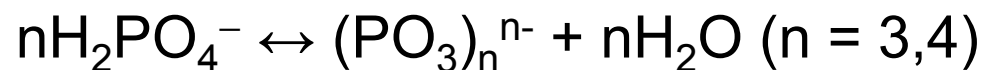
Fosforečnan železitý – účinná látka přípravku na slimáky a plže (Ferramol).



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



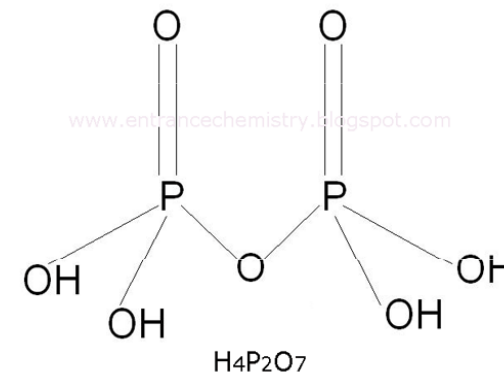
Tepelnou dehydratací H_2PO_4^- vznikají cyklické **polyfosforečnany**:



Tvorba specifických polyfosfátů závisí na podmínkách zahřívání a žíhání. Sklovitá (i.e., amorfní) forma = **Grahamova sůl**, krystalické polyfosfáty = **Kurrolova a Maddrellova sůl**: $[\text{NaPO}_3]_n[\text{NaPO}_3(\text{OH})]_2$ kde $n \leq 2000$.

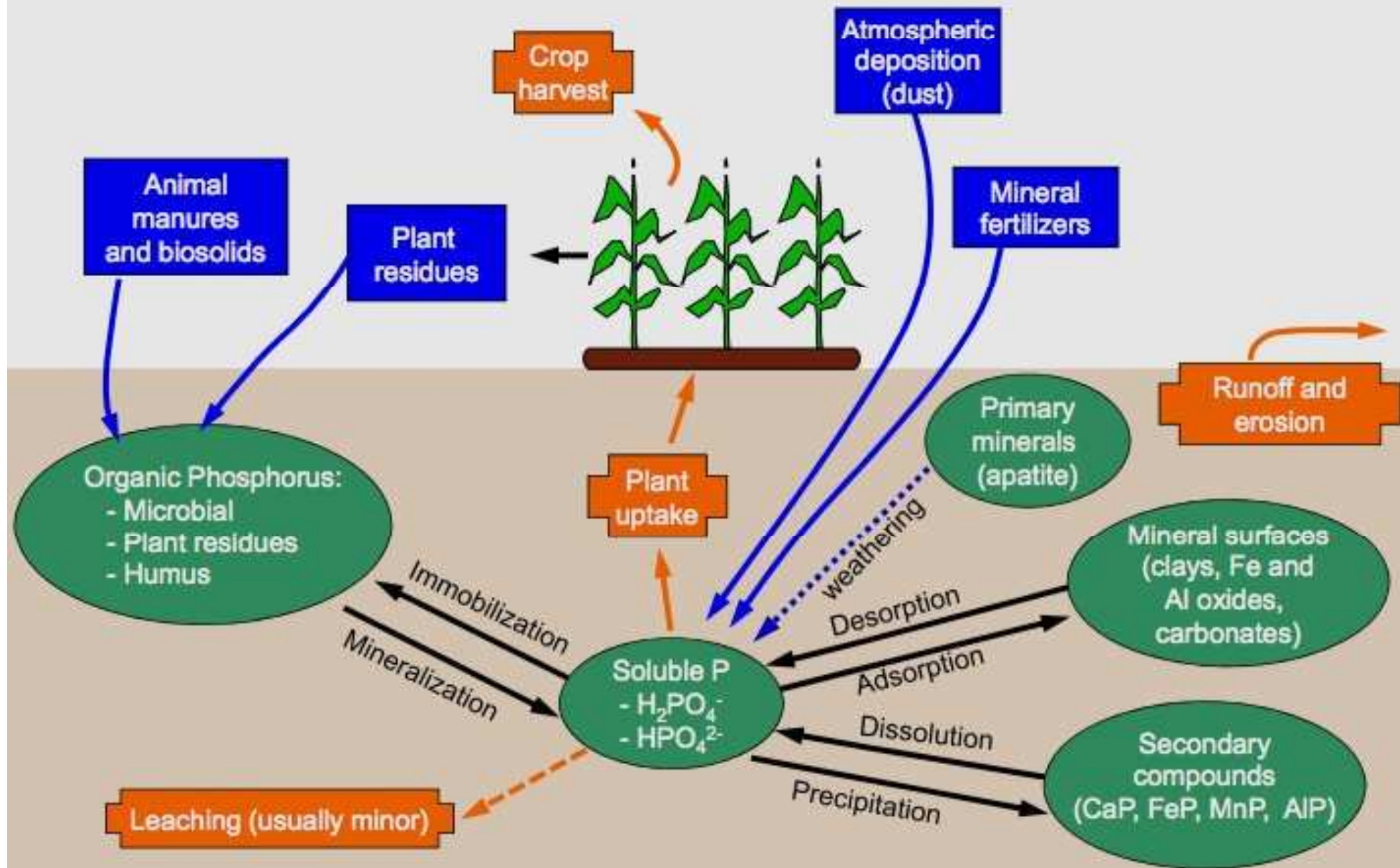
Kyselina tetrahydrogendifosforečná $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, bezbarvá, pevná, čtyřsytná kyselina,

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

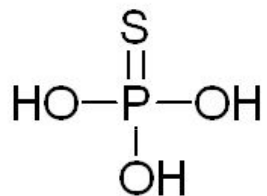


The Phosphorus cycle

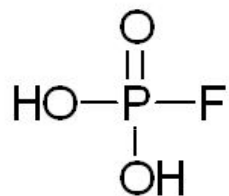
Component Input to soil Loss from soil



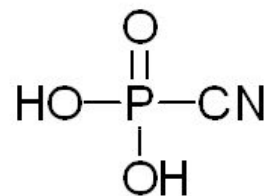
Organické sloučeniny fosforu



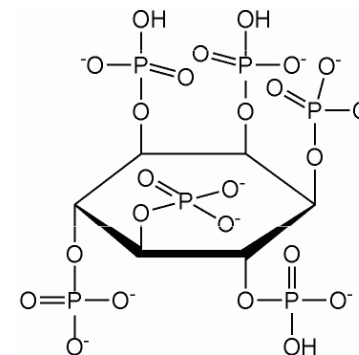
thiophosphoric acid



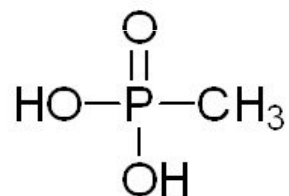
fluorophosphoric acid



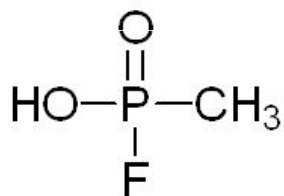
cyanophosphoric acid



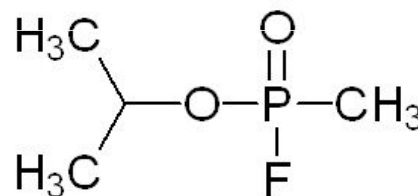
kyselina fytoová



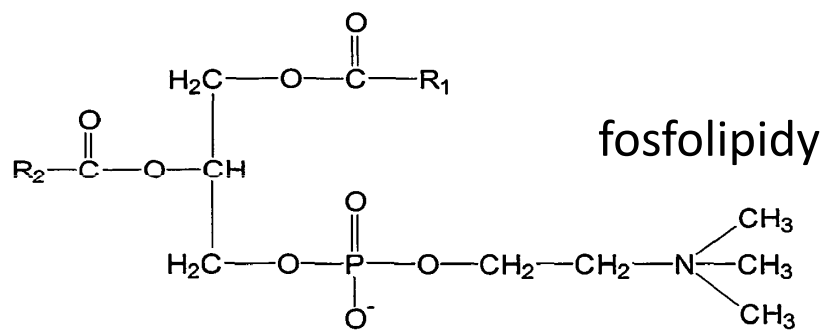
methylphosphonic acid



methylfluorophosphonic acid

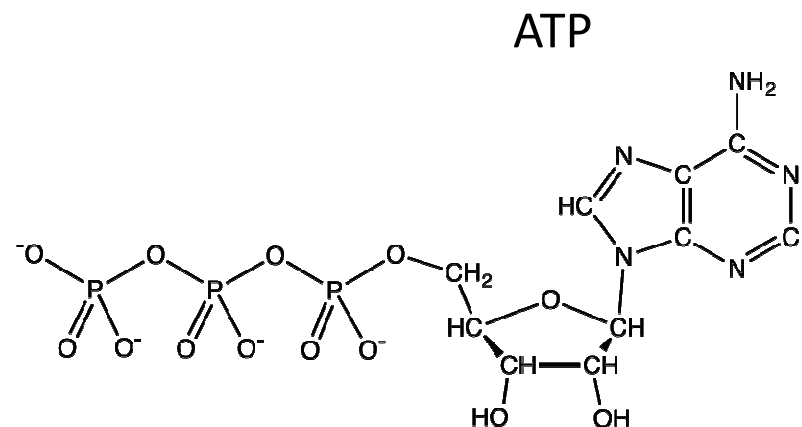


sarin



fosfolipidy

Phosphatidylcholine — common structure
R₁ and R₂ are fatty acid residues,
different for each molecular species



Oxosloučeniny arsenu

Oxid arsenitý (arsenik)

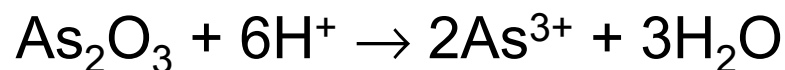
Arsenolit (As_4O_6)

Claudetit (As_2O_3)

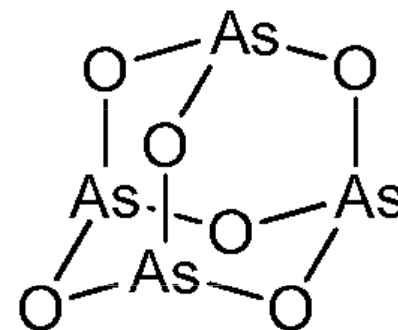
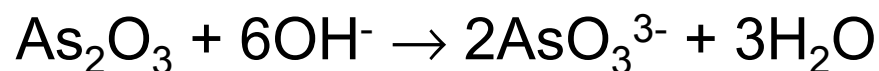
známý jed (“dědický prášek”)

- vzniká hořením As na vzduchu

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

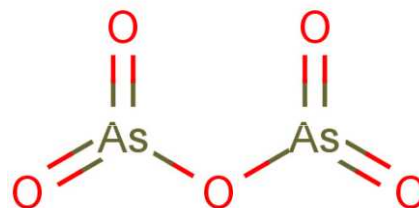


a v zásadách za vzniku arsenitanů:



Oxid arseničný (As_2O_5)

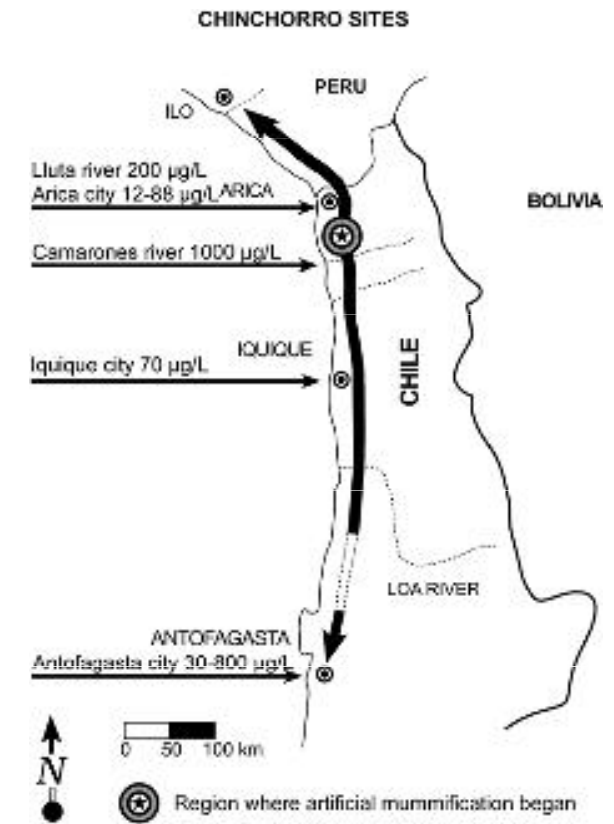
- vzniká dehydratací kyseliny arseničné zahříváním jako bílá, sklovitá, amorfní, hygroskopická látka.



Arseniáza

= důsledek vysokého obsahu As půdě (např. Atacama, S Chile)

38 – 220 ppm As ve vlasech mumií Chinchorro (7000 – 600 let)



Simon Bolívar

Zemřel na chronickou otravu arsenem doprovázenou rakovinou plic. Otrava As souvisí patrně s vysokým obsahem As v pitné vodě v Peru a s požíváním léků na bázi arsenu.



Charles Francis Hall (1821 – November 8, 1871) americký polárník. Jeho tělo bylo exhumováno v Grónsku v roce 1968. V jeho pozůstatcích byla zjištěna vysoká koncentrace arsenu. Byl patrně otráven vzbouřenými členy posádky. Kontaminace pozůstatků arsenem z půdy je nepravděpodobná.

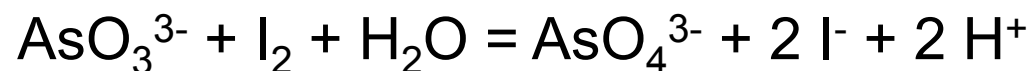


Phar Lap (1926 – 1932) slavný dostihový kůň. Nejprve se proslavil v Austrálii, poté i v Americe, kde na něj byl před jedním důležitým závodem spáchán atentát. Kulka ho však minula. Zemřel zanedlouho po atentátu, hovořilo se o kolice. Analýza žíní prokázala požití značného množství arseniku krátce před smrtí.

Oxokyseliny

Volná **kyselina arsenitá** není známa, jedná se o hydratovaný oxid arsenitý

solí **arsenitany** M^IAsO_2 nebo $M^I_3AsO_3$ - arsenitany mírná redukční činidla (oxidují se na arseničnany):



Arsenitan tristríbrný Ag_3AsO_3 - žlutá nerozpustná látka, v analytické chemii využíváná k důkazu arsenitanů

Arsenitan trisodný Na_3AsO_3 – fungicid, insekticid

Scheeleova zeleň $CuHAsO_3$,

Svinibrodská zeleň

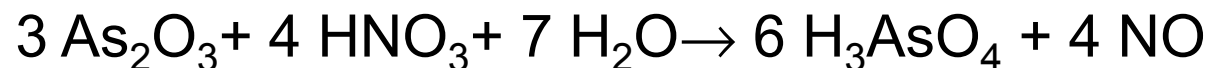


- v minulosti používány jako **zelená** barviva, též k barvení tapet. Působením plísní se z tapet uvolňovaly toxické formy As.

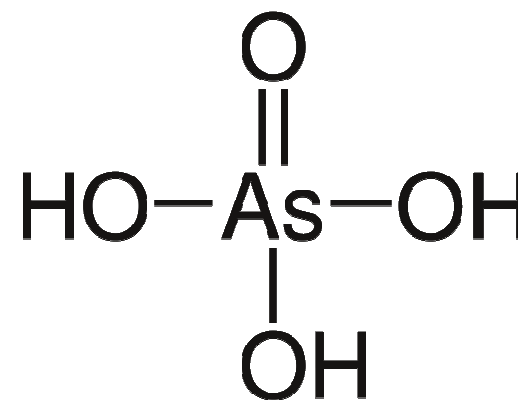


Kyselina trihydrogenarseničná (H_3AsO_4)

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



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

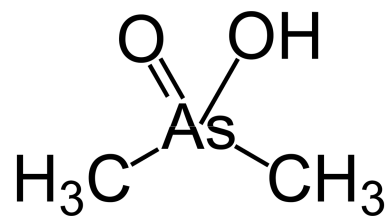


Arseničnany

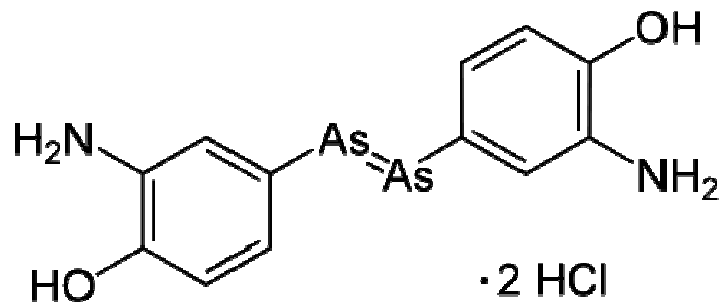
- izomorfní s fosforečnany, ve vodě jsou rozpustné soli alkalických kovů

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

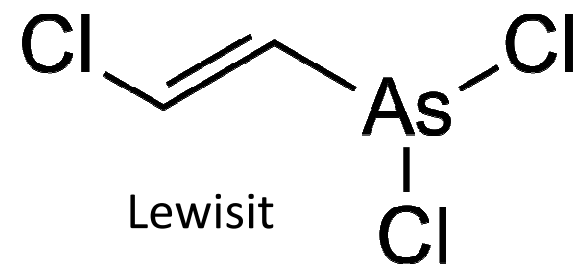
Organické sloučeniny arsenu



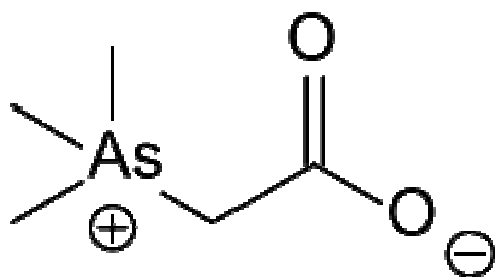
kyselina kakodylová



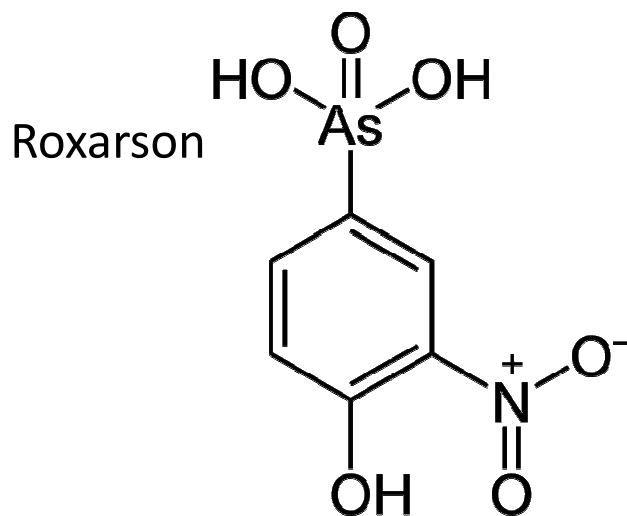
Salvarsan



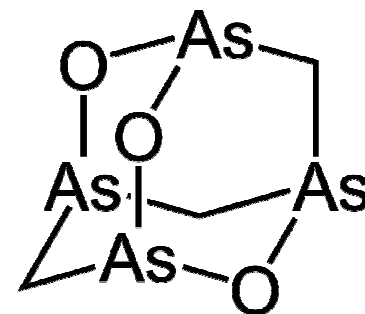
Lewisit



Arsenobetain



Roxarsone



[Arsenicin A](#)

Metabolity arsenu

Arsen nahrazuje fosfor v organických sloučeninách – kacinogen. Interakcí s –SH skupinami enzymů narušuje metabolismus.

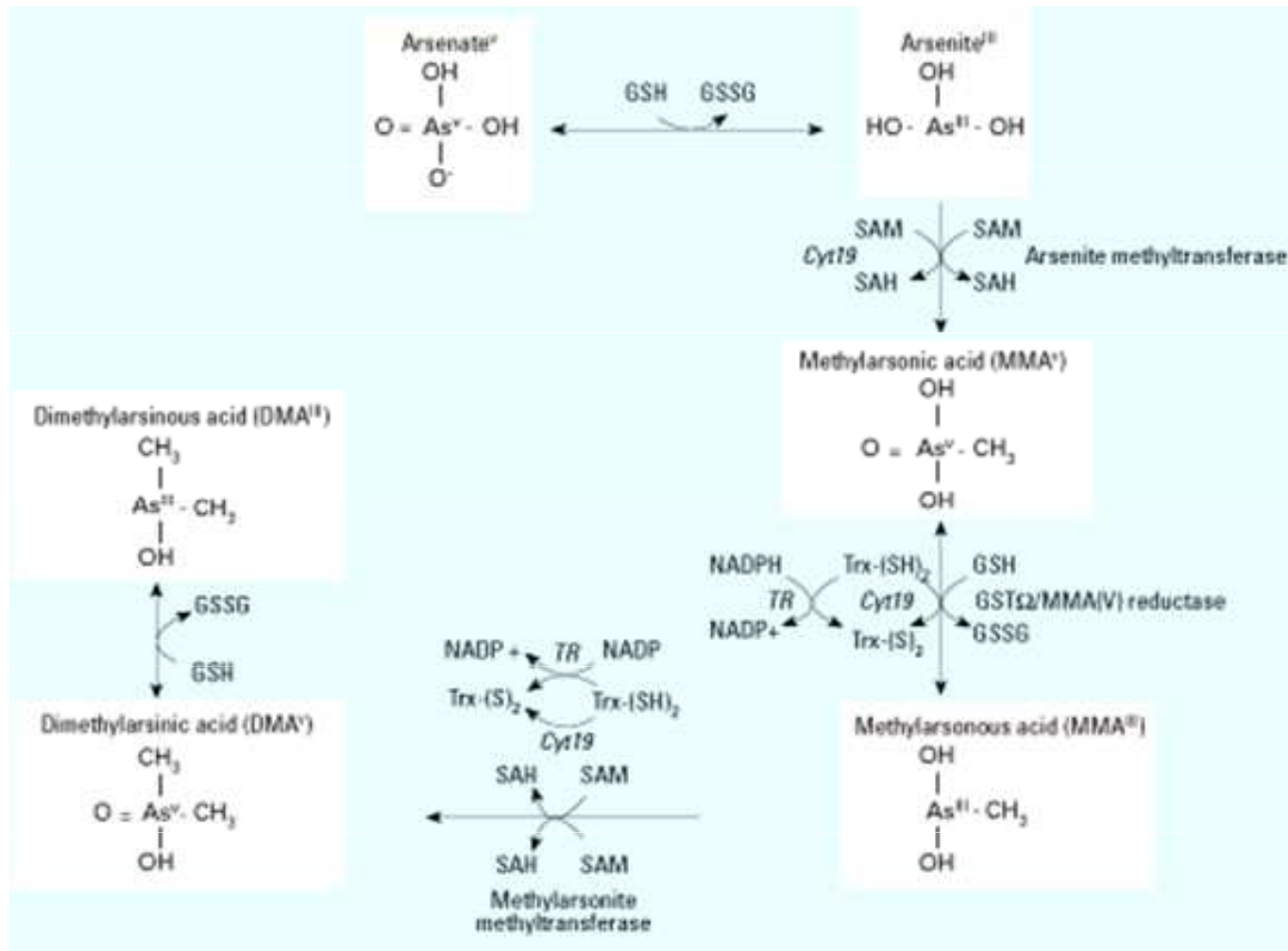


Table 1 Arsenic species encountered in biological or environmental samples

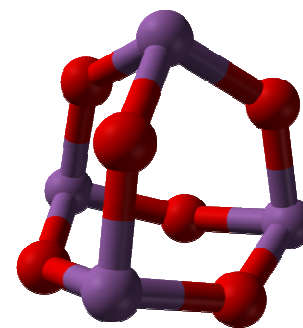
1. arsenic(III),	AsO_3^{3-}
2. arsenic(V),	AsO_4^{3-}
3. dimethylarsenic acid, DMAA	$\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{H}$
4. methylarsonic acid, MMAA	MeAsO_3H_2
5. trimethylarsine,	Me_3As
6. trimethylarsine oxide, TMAO	$\text{Me}_3\text{As}^+\text{O}^-$
7. tetramethylarsonium ion,	Me_4As^+
8. arsenobetaine (trimethylarsonioacetate),	$\text{Me}_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
9. arsenocholine (2-trimethylarsonioethanol),	$\text{Me}_3\text{As}^+(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
10. dimethylarsinoylethanol,	$\text{Me}_2\text{As}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
11. dimethylarsinoylribosides,	
a. -OH	-OH
b. -OH	-SO ₃ ⁻
c. -OH	-OSO ₃ ⁻
d. -NH ₂	-SO ₃ ⁻
e. -OH	
12. trimethylarsonioriboside "sulphate ester"	
13. dimethylarsinoylribosyl "phospholipid"	

R= palmitoyl

Oxosloučeniny antimonu

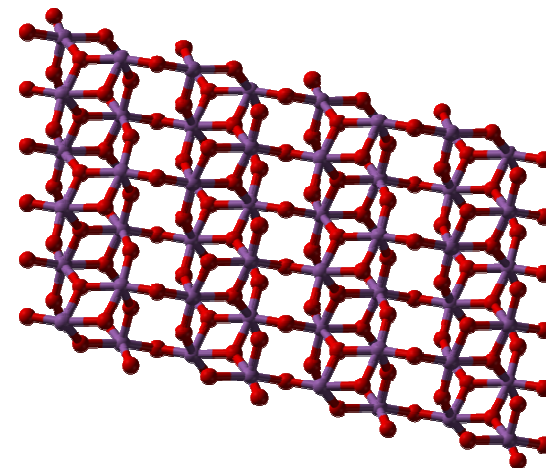
Oxid antimonitý Sb_4O_6

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



Oxid antimoničný Sb_2O_5

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



Antimonité soli

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

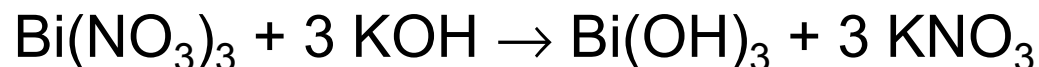
Síran antimonitý $Sb_2(SO_4)_3$ je bezbarvá krystalická látka. Získává se rozpouštěním antimonu, oxidu antimonitého nebo sulfidu antimonitého v horké koncentrované kyselině sírové.

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

Oxosloučeniny bismutu

Oxid bismutitý Bi_2O_3 citronově žlutý prášek, rozpustný v kyselinách na bismutité soli.

Hydroxid bismutitý $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bílá látka vznikající srážením roztoků bismutitých solí hydroxidy alkalických kovů, např.:



Bismutičnany $\text{M}^{\text{I}}\text{BiO}_3$, $\text{M}^{\text{I}}_3\text{BiO}_4$

- oxidací Bi_2O_3 v silně zásad. prostředí (taveniny hydroxidů alk. kovů) silnými ox. činidly
- intenzivně zbarvené látky (žluté, červené, hnědé)
- velmi silná ox. činidla

Bismutité soli

Dusičnan bismutitý $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

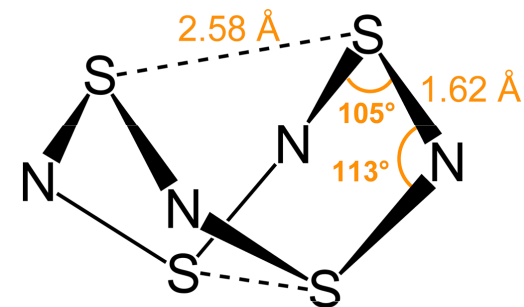
je bezbarvá krystalická rozpustná látka. Při zahřívání přechází na **oxidusičnan bismutitý** $\text{BiO}(\text{NO}_3)$, který se používá jako barvivo s názvem španělská běloba.

Dusičnan bismutitý se připravuje rozpouštěním kovového bismutu v kyselině dusičné.

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

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

Sírné sloučeniny dusíku

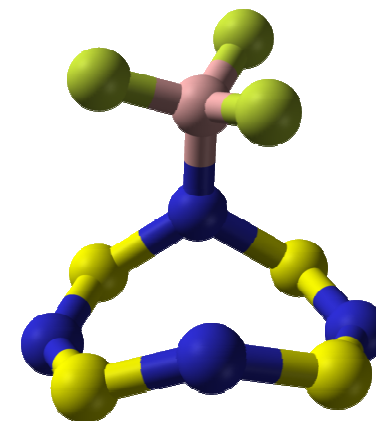
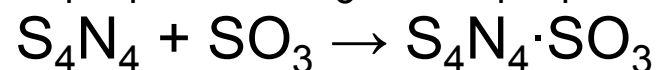
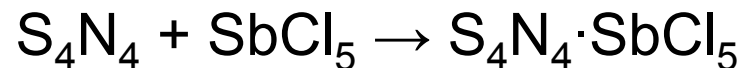


Tetrasulfur tetranitrid S_4N_4

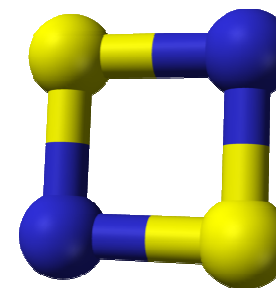
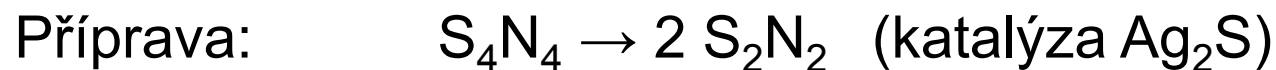
= prekurzor pro přípravu dalších sloučenin s S-N vazbou



Lewisovská báze, s lewisovými kyselinami tvoří adukty.



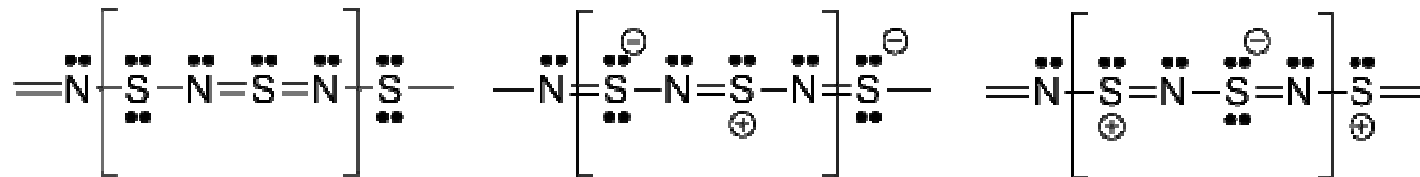
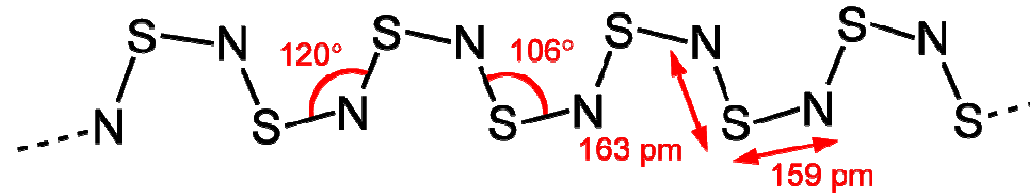
Disulfur dinitrid S_2N_2



Polythiazyl (SN)_x

= vodivý polymer nazlátlé barvy a kovového lesku.

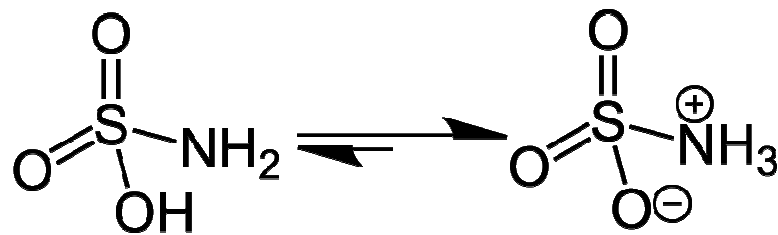
Vzniká polymerací S₂N₂



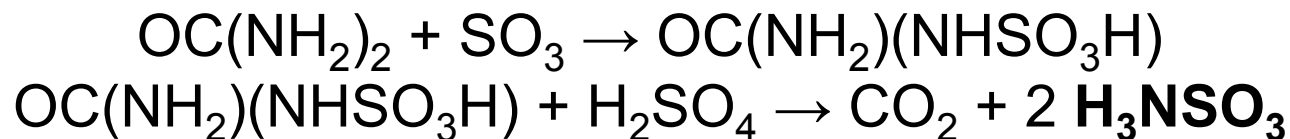
Je používán v LED žárovkách, transistorech, akumulátorech a solárních člancích.

Kyselina sulfamová (amidosírová, amidosulfonová, aminosulfonová)

= bezbarvá pevná látka, rozpustná ve vodě. Středně silná kyselina, ve struktuře je síť silných H-vazeb, lépe ji vystihuje zápis $^+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$

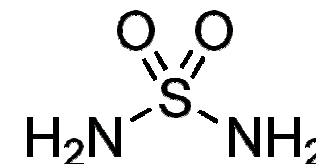


Výroba: reakcí močoviny se směsí oxidu sírového a kyseliny sírové (nebo olea).



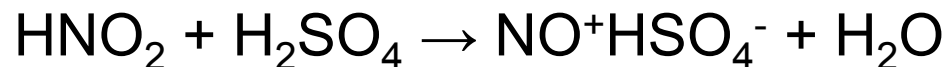
Použití: prekurzor při výrobě umělých sladidel (Acesulfam K), antibiotik a antivirotik, léků proti rakovině, herbicidů, barviv, čistících prostředků.

Sulfamid (diamid kyseliny sírové) vzniká reakcí SOCl_2 a NH_3

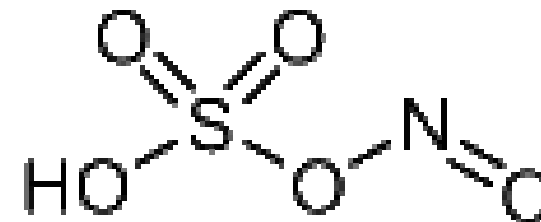
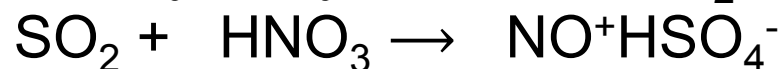


Kyselina nitrosylsírová (hydrogensíran nitrosylu) NOHSO_4 , $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$

Vzniká rozpuštěním dusitanu sodného ve studené kyselině sírové

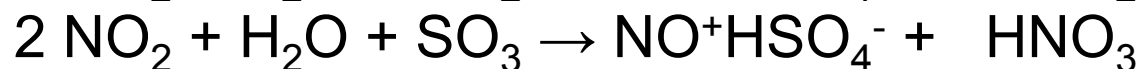
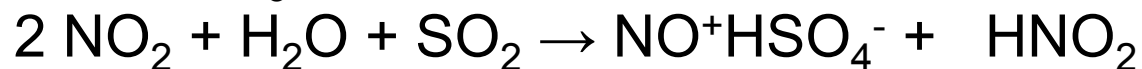


nebo reakcí reakcí kyseliny dusičné s SO_2



Oxidační, nitrosační a diazotační činidlo.

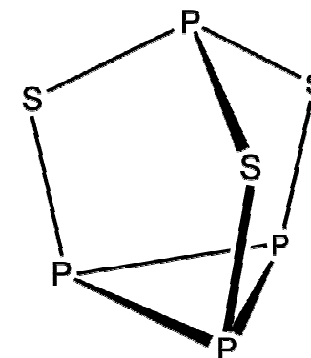
Vzniká též při výrobě HNO_3 komorovým způsobem („komorové krystaly“)



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



Sírné sloučeniny fosforu



Trisulfid tetrafosforu P_4S_3

vzniká zahřátím odpovídajícího množství síry a bílého nebo červeného fosforu.

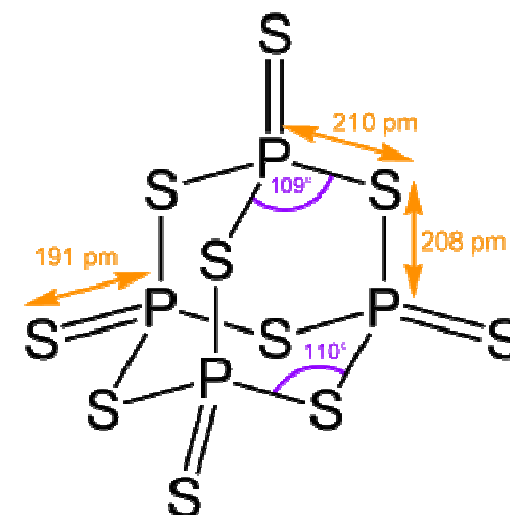
P_4S_3 spolu s $KClO_3$ jsou v hlavičkách zápalek které se vzněcují na jakékoli třecí ploše ("strike-anywhere matches,") – bouřlivá reakce P_4S_3 s $KClO_3$



„Strike-anywhere matches“



„Safety matches“

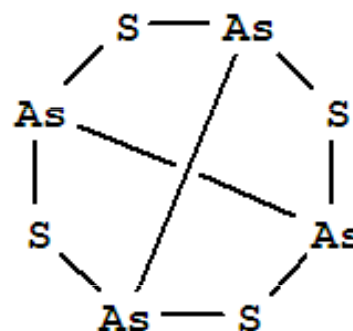
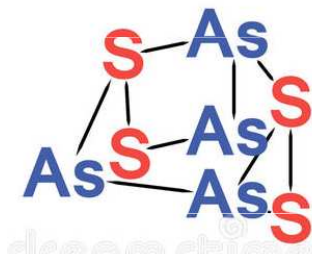


Nadbytek síry vede ke vzniku **dekasulfidu tetrafosforu** (P_4S_{10})

Sirné sloučeniny arsenu

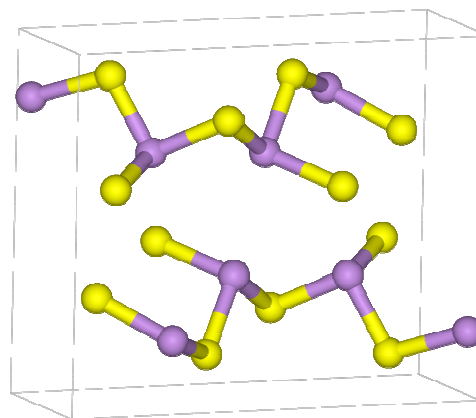
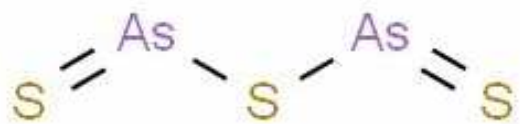
As₄S₄ - realgar,

V malířství jako **červený** pigment.



As₂S₃ - auripigment,

V malířství jako **žlutý** pigment.



FeAsS – arsenopyrit

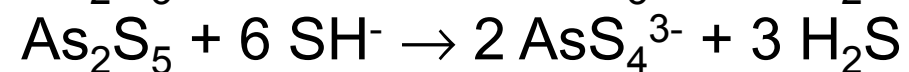
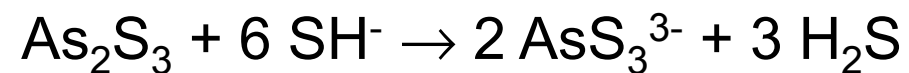
ruda arsenu a zlata, As se vyrábí tepelným rozkladem arsenopyritu:





– sulfid arseničný, struktura není známá.

Sulfid arsenitý a sulfid arseničný se rozpouštějí v roztocích sulfidů za tvorby thioarsenitanů a thioarseničnanů.



Sirné sloučeniny antimonu a bismutu

Antimonit Sb_2S_3

Tetrathioantimoničnan sodný Na_3SbS_4



Bismutinit Bi_2S_3

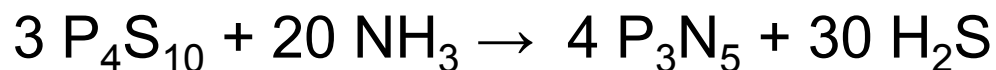


Sloučeniny dusíku a fosforu

Pentanitrid trifosforu P_3N_5

= bezbarvá amorfnní látka.

Příprava:



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

Při nižších teplotách polymeruje

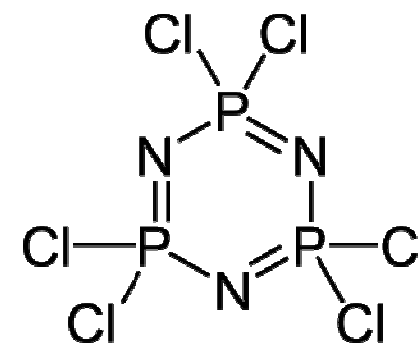


Fosfazeny

jsou tvořené řetězci nebo cykly z atomů fosforu a dusíku, v nichž se pravidelně střídá jednoduchá a dvojná vazba.

Nejznámějším představitelem je cyklický trimer **hexachloro-cyklotrifosfazen**, který se připravuje reakcí chloridu fosforečného a chloridu amonného.

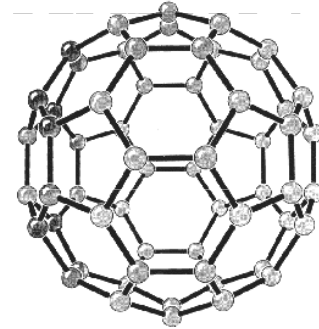
Fosfazeny a jejich deriváty nacházejí využití jako pesticidy, kancerostatika, antioxidanty, zpomalovače hoření, apod.



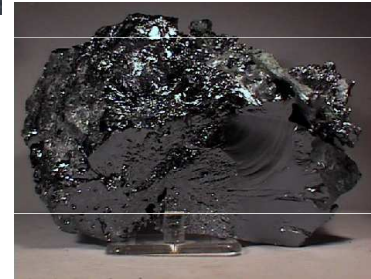
Tetrelly

Prvky IV. hlavní podskupiny•

C



Si



Ge



Sn



Pb



C, Si, Ge, Sn, Pb

C a Si - nekovy; Ge - polokov, Sn a Pb - kovy

el. konfigurace: ns^2np^2

Oxidační čísla: $-IV$, $+IV$ a $+II$ - stabilita ox. čísla $+II$ roste s rostoucím atomovým číslem;

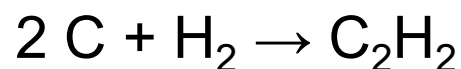
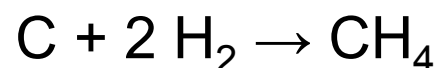
- snaha po řetězení klesá v řadě: C - Si - Ge – Sn, Si, Ge, Sn a Pb netvoří násobné π vazby ani mezi sebou, ani s jinými prvky;
- max. vaznost uhlíku 4, u křemíku a těžších prvků podskupiny 6 \rightarrow např. vůči hydrolýze stálý CCl_4 na rozdíl od ochotně se hydrolyzujícího $SiCl_4$

Uhlík

Uhlík vytváří pevné kovalentní vazby s dalšími atomy uhlíku, vodíku a dalšími prvky - tyto sloučeniny studuje *organická chemie*;

Uhlík má nejvyšší teplotu tání ze všech nekovů.

Za vyšších teplot se uhlík slučuje s vodíkem, pokud reakce probíhá při teplotě okolo 600°C je jejím produktem methan, pokud je reakční teplota vyšší než 1500°C vzniká syntézou uhlíku s vodíkem ethyn (acetylen):



Za zvýšené teploty reaguje s kyslíkem, halogeny, křemíkem, sírou, selenem, tellurem, dusíkem a s řadou kovů. Ochetně reaguje s lithiem, se kterým se slučuje již při teplotě 200°C na snadno hydrolyzující acetylid lithný Li_2C_2 . Binární sloučeniny uhlíku s prvky o nižší elektronegativitě se nazývají karbidy.

V anorganických sloučeninách vystupuje uhlík nejčastěji v oxidačním stavu IV, méně často i v oxidačním stavu II.

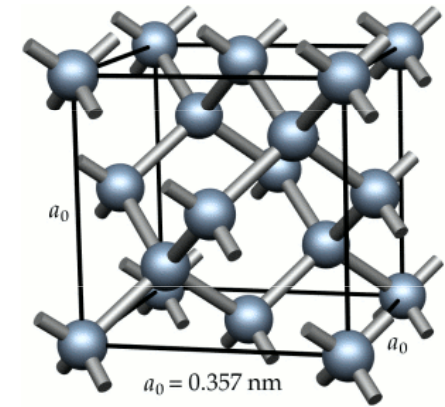
Unikátní vlastností uhlíku je jeho schopnost tvořit stabilní řetězce, ve kterých mohou být jednotlivé atomy uhlíku vzájemně vázány jednoduchými, dvojnými i trojnými vazbami.

V přírodě se uhlík vyskytuje ve formě izotopů ^{12}C , ^{13}C a ^{14}C .

Modifikace uhlíku:

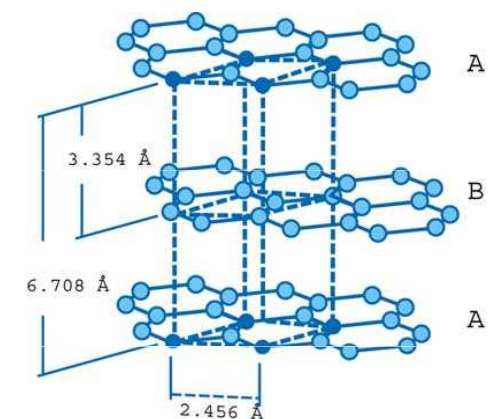
Diamant

- kovalentně tetraedricky vázané atomy C
- velmi tvrdý (nejtvrdší z přírodních látek),
čirý je drahokam, vysoký index lomu,
broušený se nazývá briliant,
jednotka velikosti - karát (0,2 g)
- hoří v O_2 při $t > 800\text{ }^\circ\text{C}$



Grafit

- vrstvy kovalentně trojúhelníkovitě vázaných C,
mezi nimiž jsou volné elektrony,
je tedy elektricky vodivý
→ grafitové elektrody
(chemicky značně odolné)
- hoří v O_2 při $690\text{ }^\circ\text{C}$



Stabilita alotropických modifikací uhlíku

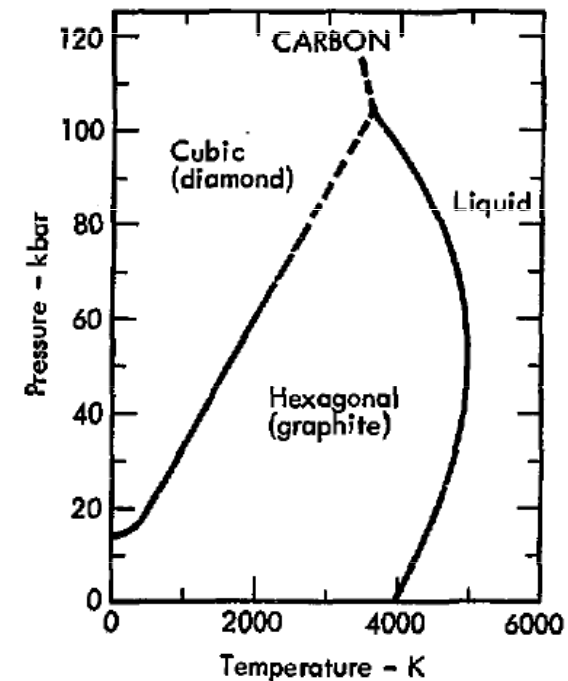
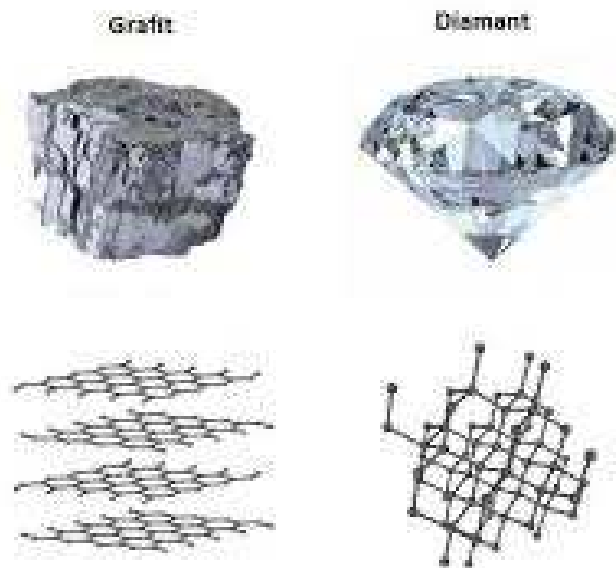
Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.

C (diamant) \rightarrow C (grafit)

$$\Delta H_{298} = -1883 \text{ kJ/mol}$$

P (bílý) \rightarrow P (červený)

$$\Delta H_{298} = -17,57 \text{ kJ/mol}$$

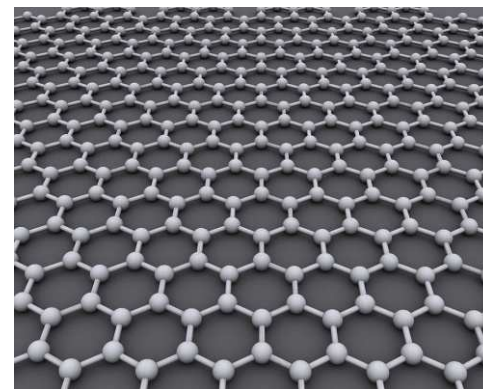


Přeměna diamantu na grafit může probíhat (termodynamická nestálost) , je však neměřitelně pomalá (kinetická stálost).

Grafen

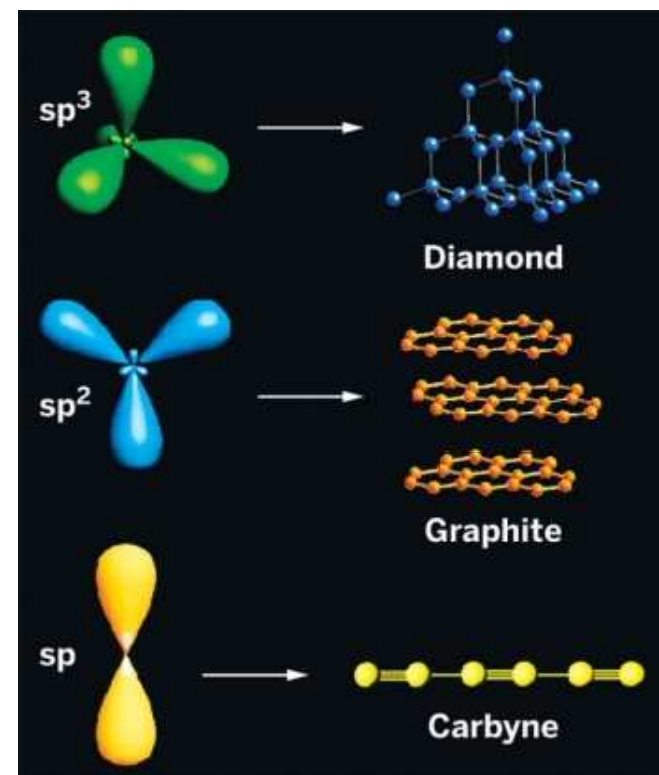
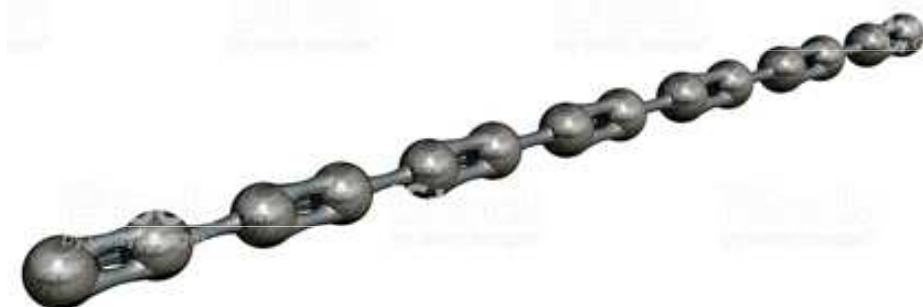
je supertenká forma uhlíku strukturou podobná grafitu (tvoří jej rovinná síť jedné vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků spojených pomocí sp^2 vazeb.).

Je elektricky vodivý a propustný pro světlo. Dá se využít při výrobě displejů a fotovoltaických článků. Po karbynu je to nejpevnější známý materiál na světě.



Karbyn

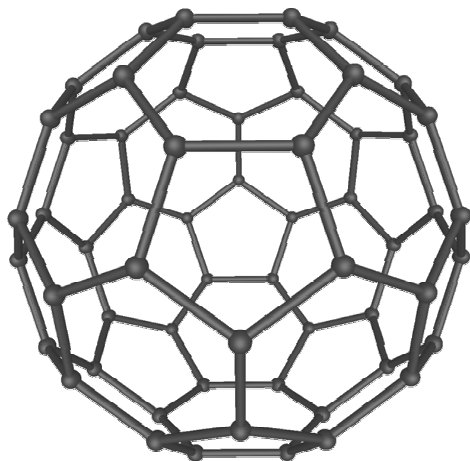
lineární řetězec atomů uhlíku držený pohromadě dvojnými nebo střídavě jedno a trojnou atomovou vazbou.



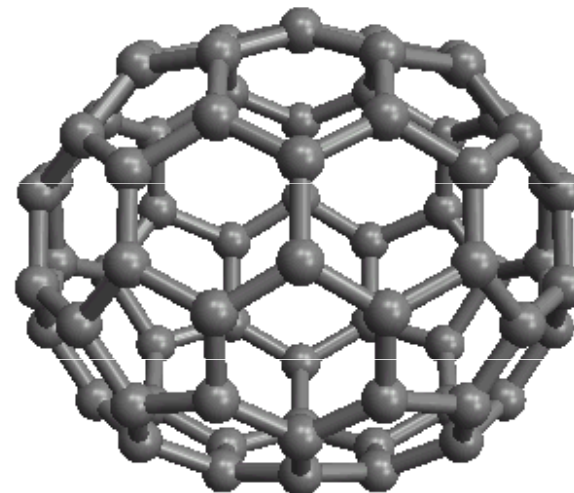
Fullereny

- příprava laserovou ablací, unikátní vlastnosti např. nosiče léčiv, sensitizery

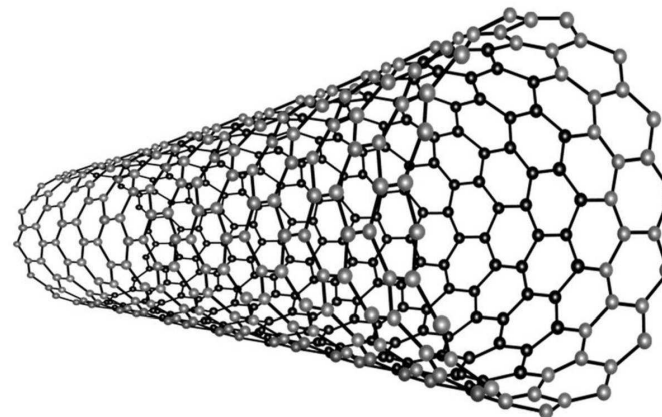
C60



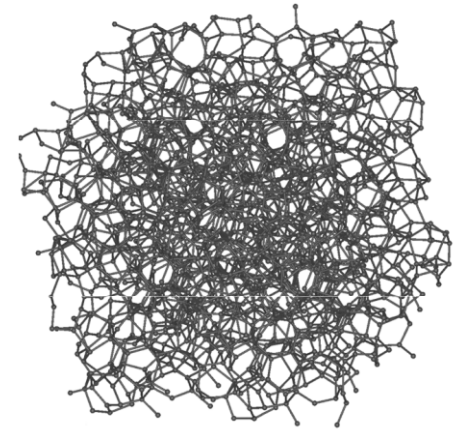
C70



Nanotrubičky

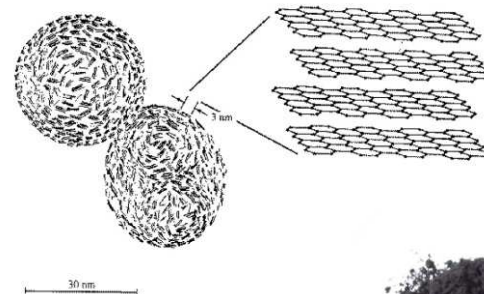


Amorfní uhlík je forma uhlíku bez pravidelné krystalové struktury. Obsahuje atomy uhlíku jak s hybridizací sp^2 (vázaný s třemi sousedními atomy), tak i sp^3 (vázaný s čtyřmi sousedními atomy) v různém poměru, přičemž může obsahovat jak velké vakance, tak i nanokrystaly grafitu nebo diamantu v amorfní uhlíkové matici.



Technický uhlík (saze) se průmyslově vyrábí ve válcových reaktorech z těžkého topného oleje a zemním plynem předehřátého vzduchu. Vzniká jemná hmota – *fluffy* – (o hustotě cca 100 g/l), která se dále zahušťuje (granuluje) obvykle mokrou cestou na hustotu 300 až 500 g/l. Po přidání vody 1:1 se intenzivním mícháním dosáhne vzniku granulí s minimálním obsahem nežádoucího prachového podílu.

Saze byly užívány jako černé barvivo v barvách a inkoustech a v tiskařských inkoustech, tonerech pro xerografii, laserových tiskárnách. Nejdůležitějším způsobem využití je jako plnivo kaučukových pneumatik.



Uhlí

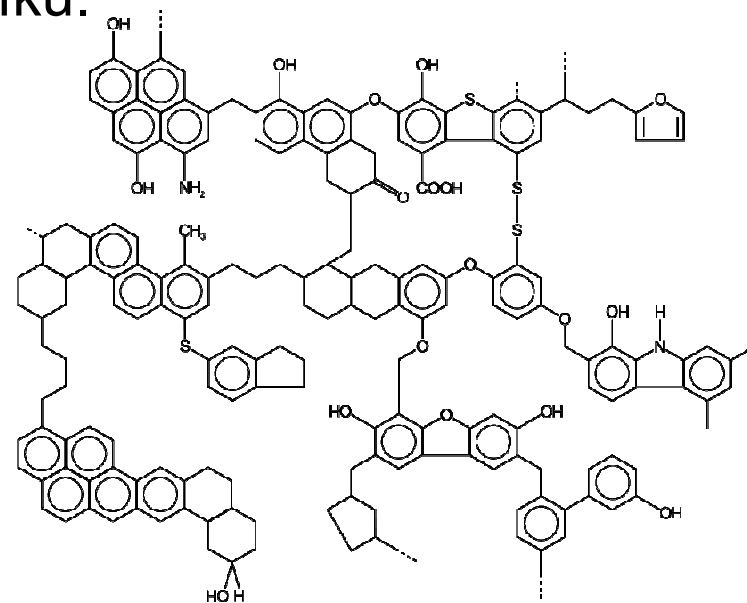
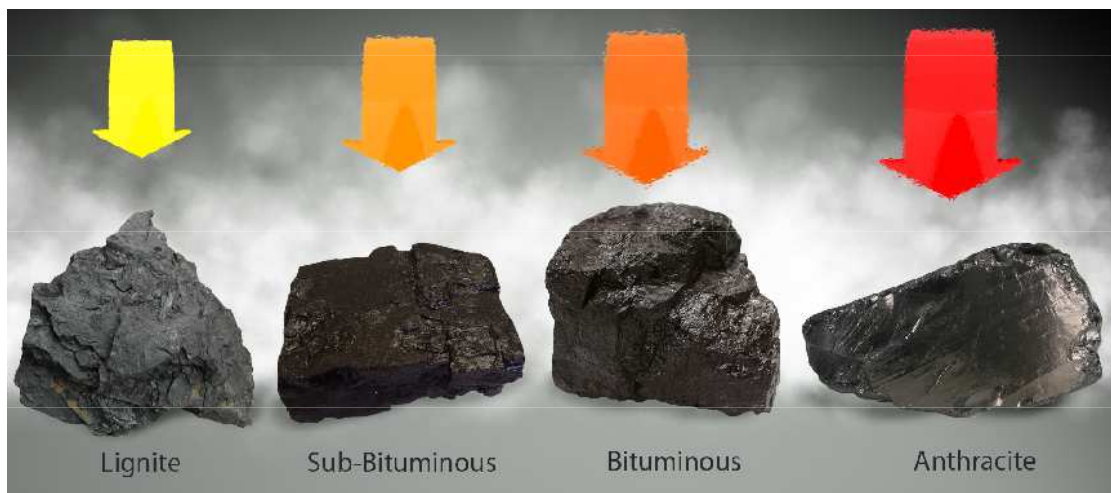
je hnědá, černá nebo hnědo-černá hořlavá hornina. Několik druhů podle obsahu uhlíku v něm – čím méně uhlíku, tím nižší kvalita a efektivita.

Lignit – je nejméně kvalitní druh uhlí. Užívá se výhradně pro výrobu elektřiny nebo výrobu technologického tepla. Je třetihorního původu, má v sobě přibližně 60 % uhlíku.

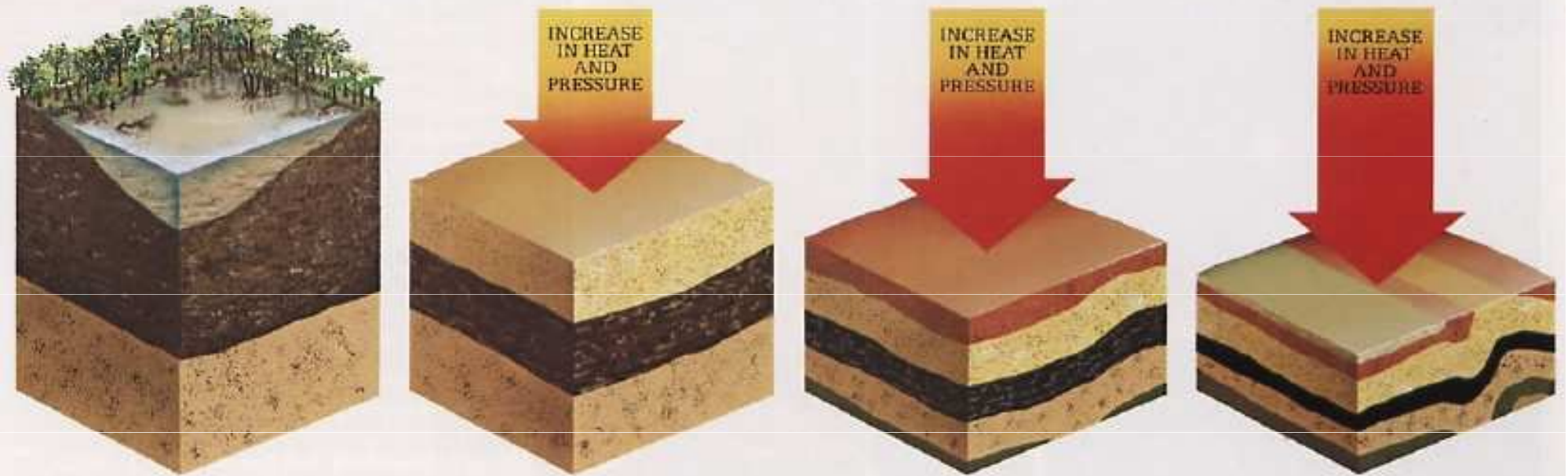
Hnědé uhlí – používá se k vytápění domácností nebo k výrobě tepla a elektřiny. Má v sobě přibližně 80 % uhlíku. Těží se především povrchově.

Černé uhlí – má vysokou hustotu, jeho barva je obvykle černá až hnědočerná. Uhlí je prvohorního a druhohorního původu.

Antracit – jde o nejkvalitnější černé uhlí, používá se na vytápění a k výrobě chemikálií. Obsahuje více než 90 % uhlíku.



CHANGES IN RANK OF COAL



INCREASE IN COAL RANK



PEAT

Carbon content 60%,
volatile matter > 53%,
average calorific value 16800 kJ/kg,
moisture content > 75% (in-situ).



BROWN COAL

Carbon content 60-71%,
volatile matter 53-49%,
average calorific value 23000 kJ/kg,
moisture content 35% (in-situ).



SUB-BITUMINOUS COAL

Carbon content 71-77%,
volatile matter 49-52%,
average calorific value 29300 kJ/kg,
moisture content 25-10% (in-situ).



BITUMINOUS COAL

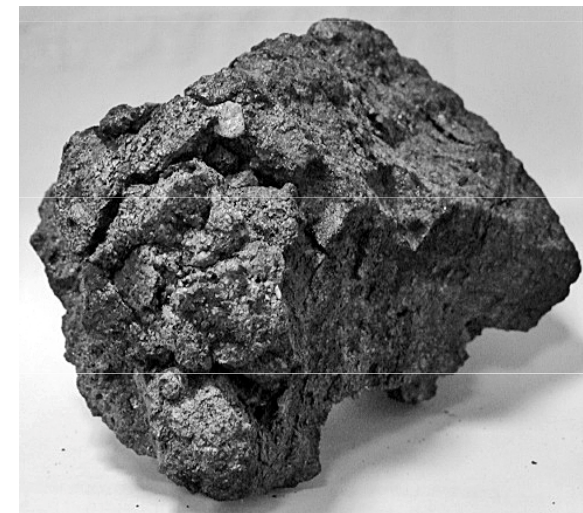
Carbon content 77-87%,
volatile matter 42-29%,
average calorific value 36250 kJ/kg,
moisture content 8% (in situ).

Ropa je hnědá až nazelenalá hořlavá olejovitá kapalina složená z kapalných (směs uhlovodíků a aromatických sloučenin), plynných (ethan, metan, oxid uhličitý a další) a pevných komponent (například parafiny). Vznikla z odumřelých mořských mikroorganismů a drobných živočichů před mnoha miliony lety.



Koks je pevný uhlíkatý zbytek odvozený z nízkopopelového, nízkosírného **černého uhlí**, ze kterého jsou odstraněny prchavé složky karbonizací v peci s omezeným přístupem **kyslíku** při teplotách nad 1000 °C. Při tom vzniká také kamenouhelný **dehet**, čpavek, lehké oleje a **svítiplyn**. Koks z uhlí je šedý, tvrdý a pórovitý a má výhřevnost 29,6 MJ/kg.

Koks se používá jako palivo a jako redukční činidlo např. ve vysoké peci. Jako palivo pro vytápění a výrobu teplé užitkové vody je koks povolen jako jediné tuhé palivo i v centrech měst, protože jeho spálením vzniká prakticky pouze CO₂ a proti jiným tuhým palivům má relativně nízkou prašnost.



Dřevěné uhlí je dřevo karbonizované za vysokých teplot bez přístupu vzduchu. Dříve se připravovalo v milířích, dnes v kovových karbonizérech.

Dřevěné uhlí bylo po dlouhou dobu základním zdrojem tepla pro kovářské výhně, hutě a další provozy, je surovinou pro výrobu **černého střelného prachu**.

Během 19. století bylo vytlačeno uhlím kamenným. a dnes je užíváno jen zřídka (grilování, apod).



Biouhel je produktem rozkladu biomasy vlivem dostatečně vysoké teploty (tři sta až šest set stupňů Celsia) za malého nebo žádného přístupu vzduchu. Biouhel má obsah živin (fosforu, alkálií) téměř stejný, jako původní biomasa, až na snížený obsah dusíku.

Živiny se z něj uvolňují pomalu, nevyplavují se. Uhlík v něm vázaný má dobu setrvání v půdě v řádu staletí až tisíciletí. Od dřevěného uhlí se liší tím, že je drobnozrnná, že uhelnatění není uplatněno na kusové dříví, a že výsledný pevný produkt se nepoužívá jako palivo.



Aktivní uhlí (adsorpční uhlí) je produkt vyráběný z uhlí, dřeva nebo kokosových ořechů. Aktivní uhlí má pórovitou strukturu a velký vnitřní povrch (400 – 1500 m²/g). Může adsorbovat široké spektrum látek. Aktivní uhlí se vyrábí a používá ve formě válečků, kuliček, zlomků a prachu. Enormní vnitřní povrch umožňuje adsorbovat široký rozsah složek z kapalně nebo plynné fáze. Složka, která má být odstraněna, se uvede do styku s aktivním uhlím, difunduje do vnitřní sféry pórů, kde jsou její molekuly poutány slabými Van der Waalsovými silami.

Aktivní uhlí se užívá k terapii akutních průjmů především alimentárního původu („živočišné uhlí“), v případě akutních otrav brání vstřebání jedovaté látky do organismu.

V průmyslu se aktivní uhlí hojně využívá při výrobě pitné vody, záchytu těkavých látek, odbarvování kapalin, výrobě nealkoholického piva, při čištění bioplynu, skládkového plynu, ale i zemního plynu. Pro záchyt dioxinů se aktivní uhlí „vstříkuje“ spolu s dalšími látkami upravující pH do kouřových plynů ve spalovnách odpadů.

V automobilu, kdy se používá jako náplň filtru pro záchyt úniku těkavých par benzínu. V domácnosti je přítomno v digestořích a ve filtrech fritovacích hrnců.

Využití

redukční činidlo a sorbent, grafit se používá jako součást průmyslových mazadel, jako moderátor v jaderných reaktorech a na výrobu tužek.

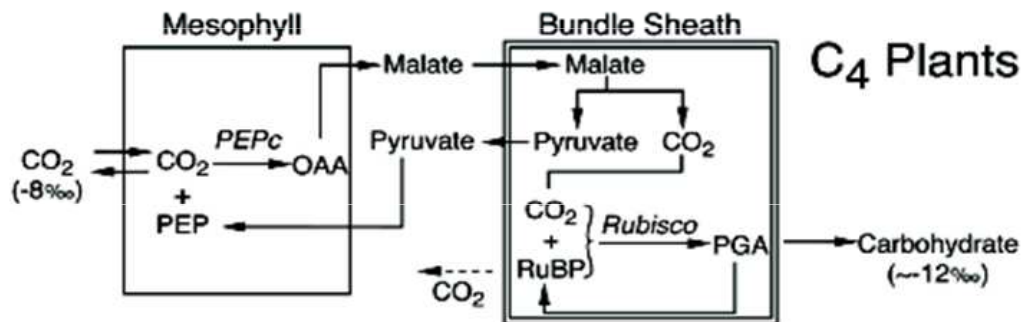
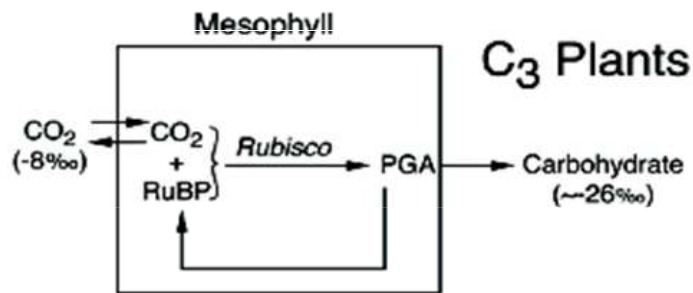
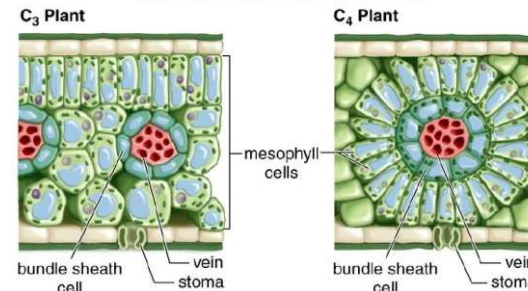
Čistý uhlík získaný karbonizací rostlinných materiálů se používá jako černé potravinářské barvivo E 153 (*rostlinná čern*).

Frakcionace izotopů uhlíku

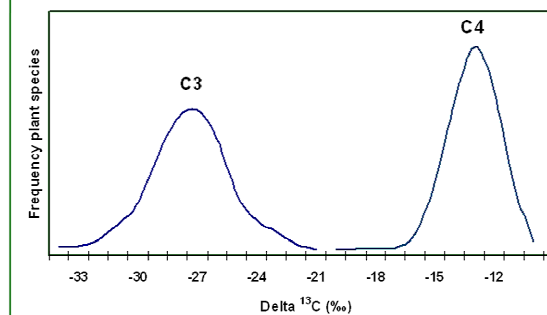
Kinetický izotopový efekt je spojen s nepřímými, ireverzibilními procesy jako je evaporace, difuze, disociační reakce. Je následkem různých rychlostí přesunu různých izotopomerů (např. $^{12}\text{CO}_2$ nebo $^{13}\text{CO}_2$).

Rovnovážný (termodynamický) izotopový efekt je způsoben vlivem hmotnosti na termodynamické vlastnosti molekul, tzn. vliv hmotnosti na pevnost vazeb v chemické sloučenině. Molekuly obsahující těžký izotop jsou stabilnější než molekuly s lehkým izotopem.

Chloroplast distribution in C₃ vs C₄ Plants
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Distribution of $\delta^{13}\text{C}$ among C₃ and C₄ plant species



C3 rostliny

ječmen, pšenice, brambory, cukrová řepa,

C4 rostliny

kukuřice, cukrová třtina



Odlišení řepného a třtinového cukru, identifikace jejich směsi

Učení původu lihu

kukuřice, cukrová třtina
obilí, brambory, cukrová řepa
ropa

Ropa obsahuje jen nepatrné množství ^{13}C .

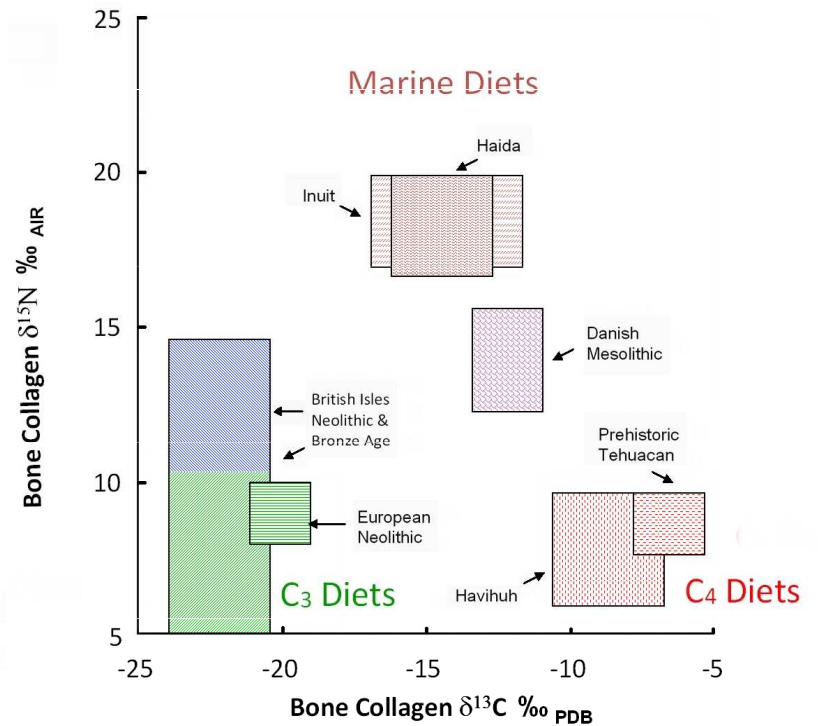
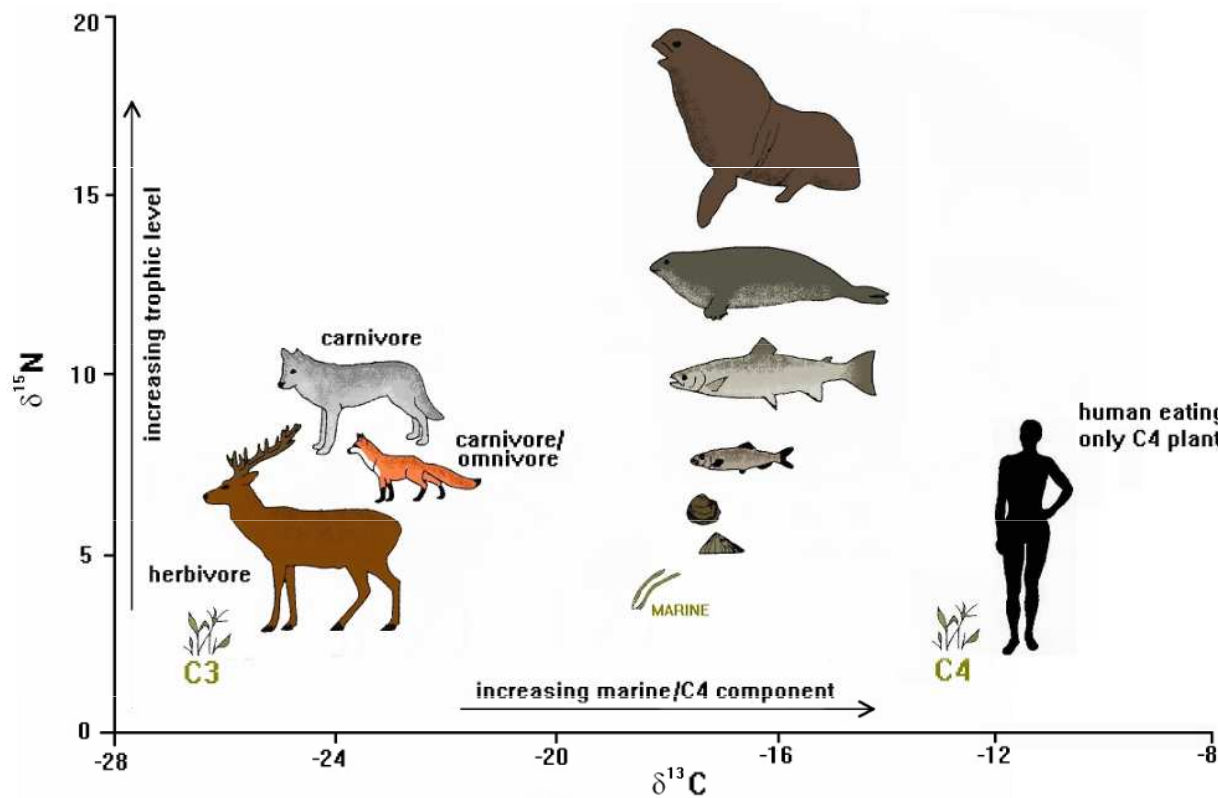


Odhad pozice jedince v potravním řetězci

Způsob obživy

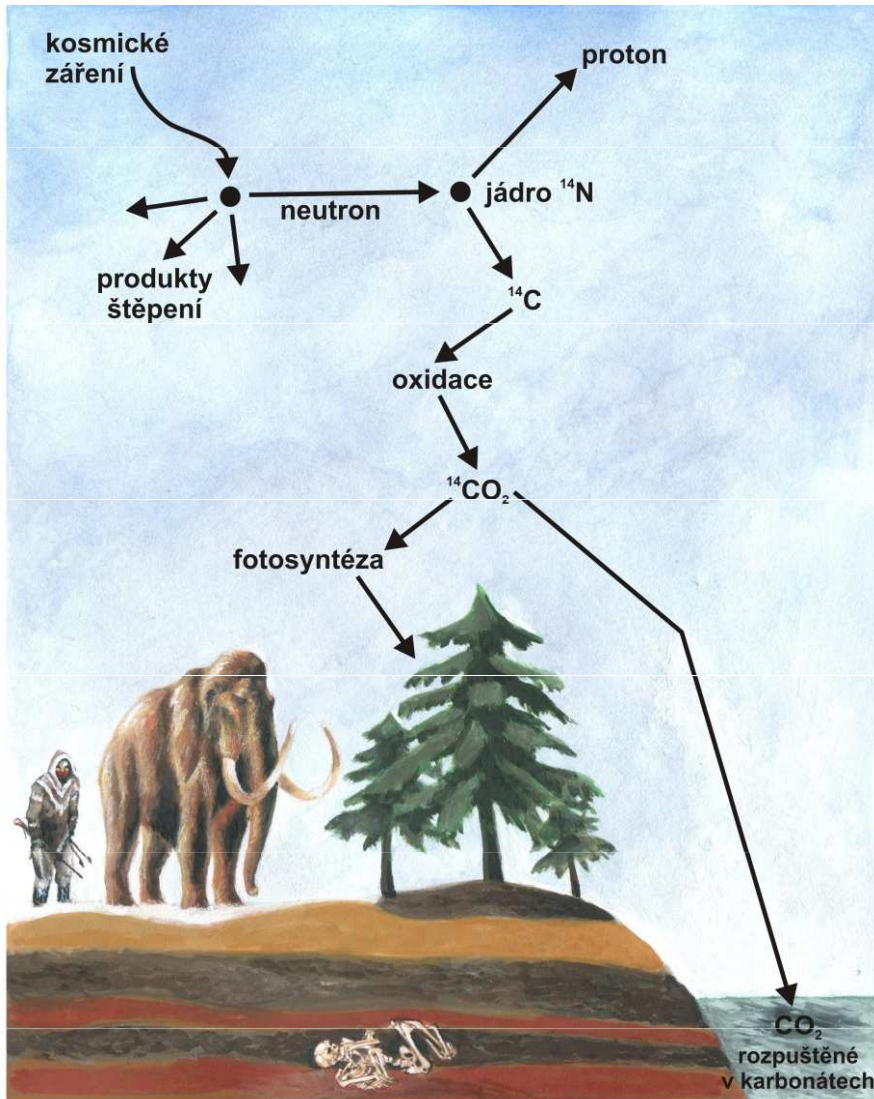
$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{15}\text{N} = \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Sample}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times 1000$$



Datování s využitím izotopu uhlíku ^{14}C

PRODUKCE



DISTRIBUCE

rovnovážná koncentrace: $\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \approx 10^{-12}$

rozpad: $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + e^- + \bar{\nu}$

poločas rozpadu: 5730 let

1 gram \rightarrow ~10 rozpadů za minutu

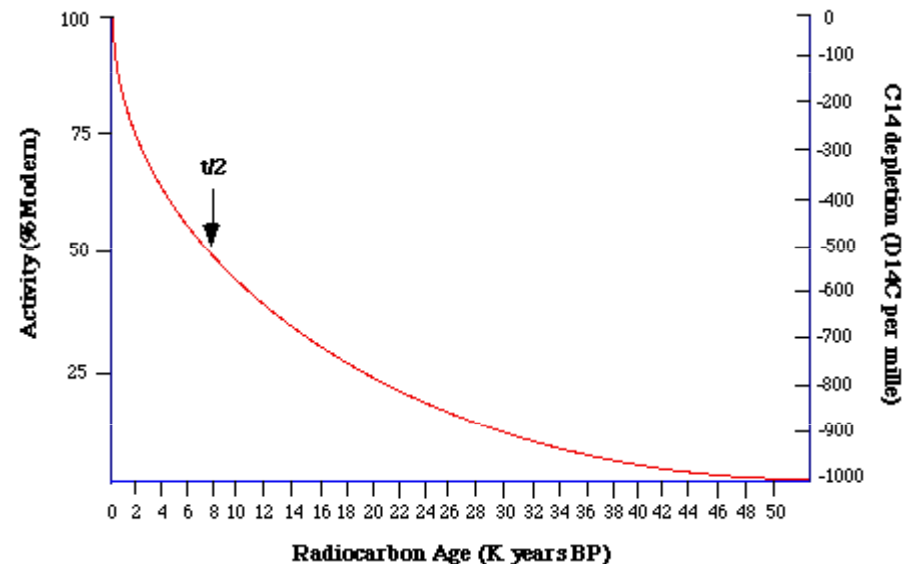
ROZPAD

Fyzikální podstata:

Izotop ^{14}C vzniká v horních vrstvách atmosféry;

Odtud přechází do živých organismů a ukládá se v nich po dobu jejich života; Do flóry vlivem fotosyntézy, do fauny stravou;

Po úmrtí organismu se v něm izotop ^{14}C přestane ukládat a dochází k jeho pozvolnému rozpadu;

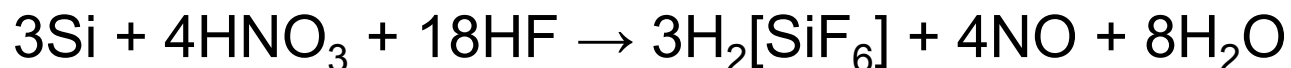


Křemík

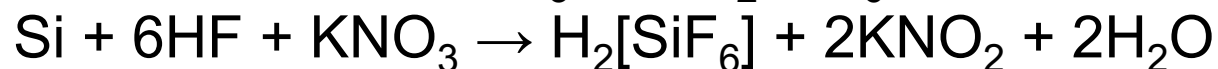
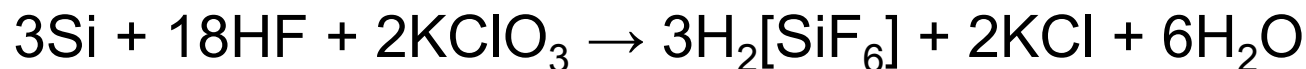
Modrošedá až černá křehká, značně tvrdá látka. Za vysokých teplot je křemík značně reaktivní prvek, který tvoří sloučeniny s 64 stabilními prvky periodické soustavy. Křemík se vyznačuje mimořádně vysokou afinitou ke kyslíku a je proto schopen redukovat některé kovy (např. chrom) z jejich oxidů. V kyslíku za vyšších teplot hoří .

Sloučeniny křemíku s kyslíkem jsou velmi stabilní, naopak sloučeniny křemíku s ostatními prvky jsou obvykle nestabilní a rychle se rozkládají.

S kyselinami (vyjma HF) nereaguje, dobře reaguje se směsí koncentrovaných kyselin fluorovodíkové a dusičné za vzniku komplexní kyseliny hexafluorokřemičité:



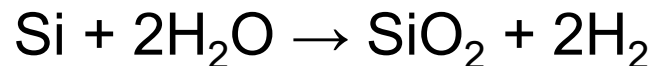
V přítomnosti silných oxidačních činidel reaguje obdobně se samotnou koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou:



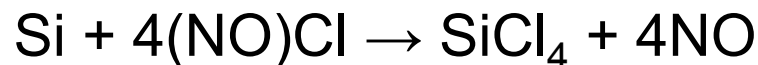
s hydroxidy za varu poskytuje křemičitany:



Při teplotě 400°C reaguje amorfni křemík s vodní párou za vzniku oxidu křemičitého SiO₂:



Již za laboratorní teploty prudce reaguje s halogenidy nitrosylu:



Podobně jako uhlík je i křemík schopen tvořit řetězce - silany. Křemíkové řetězce jsou méně stabilní, než uhlíkové. Křemík, na rozdíl od uhlíku, není schopen v řetězcích tvořit dvojně a trojně vazby.

Velmi stabilní řetězce naopak tvoří siloxany, pro které je charakteristická vazba Si-O-Si.

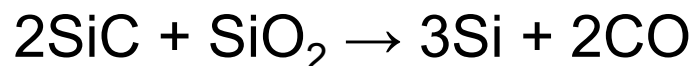
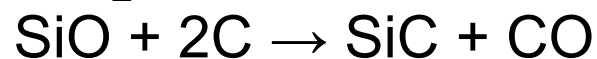
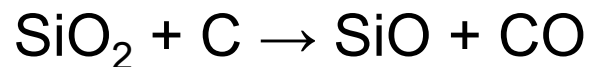
V přírodě se křemík vyskytuje výhradně ve sloučeninách, ve kterých vystupuje v oxidačním čísle IV, vzácně též II.

Přírodní křemík je směsí 3 stabilních izotopů (92,2% izotopu 28, 4,7% křemíku 29 a 3,1% křemíku 30). Uměle připraveno dalších sedm nestabilních izotopů křemíku.

Křemík je po kyslíku druhý nejrozšířenější chemický prvek na Zemi. Obsah křemíku v zemské kůře je 26 % hmot. Nejdůležitějším minerálem křemíku je křemen - SiO₂.

Výroba křemíku

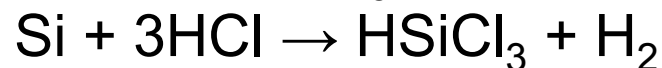
pro metalurgické použití spočívá v redukci taveniny oxidu křemičitého SiO_2 uhlíkem v elektrické obloukové peci při teplotě $2000\text{ }^\circ\text{C}$ za přítomnosti železa jako katalyzátoru. Termická redukce uhlíkem probíhá v několika stupních, průběh redukce oxidu křemičitého popisují rovnice:



pro výrobu polovodičů se provádí redukcí halogenidů křemíku pomocí hořčíku, zinku nebo hliníku. Pro výrobu polovodičů se křemík dále rafinuje na velmi vysokou čistotu.

Rafinace křemíku pro výrobu polovodičů

Siemensův postup: působení chlorovodíku na surový křemík ve fluidním reaktoru za vzniku trichlorsilanu HSiCl_3 :



Těkavý trichlorsilan se po rafinaci destilací termicky rozkládá v redukčním prostředí při teplotě okolo 1100°C a posléze krystalizuje.

Rafinace křemíku pro výrobu polovodičů

DuPontův postup: tepelný rozklad chloridu křemičitého na vysoce čistém zinku při teplotě 950 °C.

Destilace trisilanu Si_3H_8 .

Zonální tavení křemíkových ingotů pomocí vysokofrekvenčního ohřevu.

Využití

pro výrobu polovodičů. Volbou vhodných podmínek, je možné vyrobit monokrystalické, polykrystalické a amorfnní fotovoltaické křemíkové články. Amorfnní křemíkové FV články využívají zejména progresivní trubcové fotovoltaické panely.

Germanium

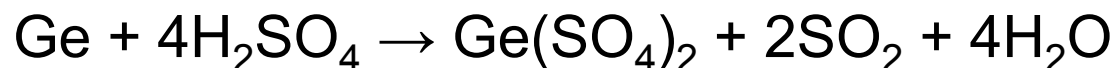
šedobílá, lesklá a křehká látka. Krystalizuje v krychlové soustavě, působením velmi vysokých tlaků vzniká čtverečná modifikace.

Na vzduchu je germanium za normální teploty stálé, s kyslíkem se pomalu slučuje za vzniku bílého oxidu germaničitého GeO_2 až při teplotě přes 250°C , při zahřátí na teplotu 700°C probíhá reakce s kyslíkem za vzniku plamene. S vodíkem a dusíkem se přímo neslučuje. Při teplotě 100°C hoří v atmosféře fluoru za vzniku fluoridu germaničitého GeF_4 , se sírou se přímo slučuje až za teplot nad 1000°C na sulfid germaničitý GeS_2 , ale se selenem reaguje již při teplotě 500°C za vzniku selenidu germanatého GeSe . Obdobně probíhá i reakce s tellurem.

Sloučeniny germania v oxidačním stupni II jsou nestabilní a snadno přecházejí na oxidační číslo IV. Výskyt kationu Ge^{4+} v roztocích není příliš obvyklý, obvykle se vyskytuje ve formě anionu $(\text{GeO}_3)^{2-}$. Vytváří i koordinační sloučeniny, např. kyselina hexafluorogermaničitá H_2GeF_6 a její soli hexafluorogermaničitany.

Zvláštností germania je záporné oxidační číslo -IV. Vyskytuje se v celé řadě těkavých germanů obecného vzorce $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$, od germanu GeH_4 se odvozují germanidy. Záporné oxidační číslo -IV má kromě germania v celé periodické soustavě již pouze uhlík a křemík.

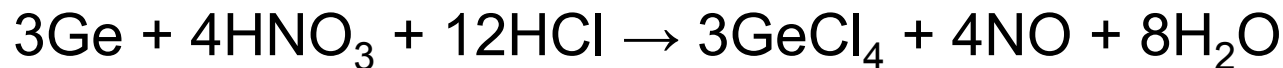
V běžných zředěných kyselinách se nerozpouští, dobře rozpustné je v horké koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu germaničitého:



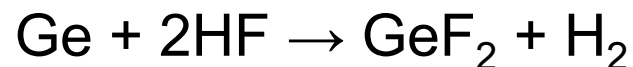
Reakce germania s koncentrovanou kyselinou dusičnou probíhá pomalu za vzniku oxidu germaničitého:



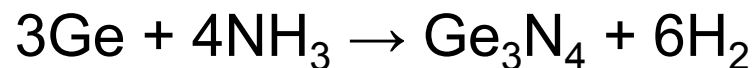
Reakce germania s lučavkou královskou probíhá za vzniku těkavého kapalného chloridu germaničitého:



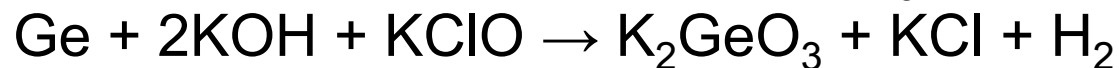
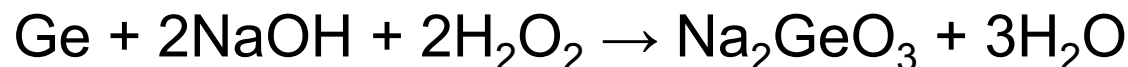
S kyselinou flurovodíkovou nereaguje, ale s kapalným flurovodíkem tvoří fluorid germanatý:



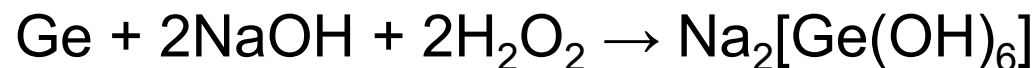
S amoniakem reaguje při teplotě přes 650°C za vzniku nitridu:



Za přítomnosti silných oxidačních činidel ochotně reaguje se zředěnými alkalickými hydroxidy za vzniku germaničitanů:



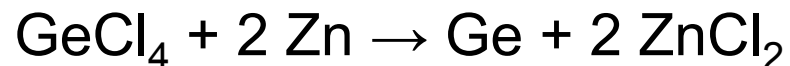
S koncentrovanými hydroxidy tvoří v přítomnosti oxidačních činidel hexahydroxogermaničitany:



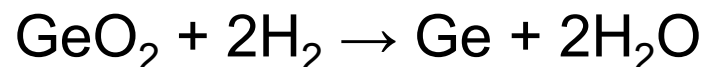
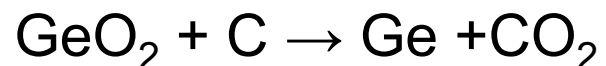
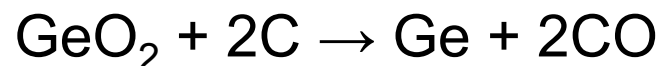
Výroba

zpracováním odpadních produktů z výroby zinku nebo z popela některých druhů uhlí.

Odpadní prach z pražení zinkových rud se louhuje kyselinou sírovou, germanium přejde do roztoku, ze kterého se cementací práškovým zinkem vysráží, sraženina se podrobí chloraci, germanium přejde na těkavý chlorid germaničitý GeCl_4 , který se redukuje zinkem na kovové germanium:



Při výrobě germania z popela se jemný popílek z elektrostatických odlučovačů nejprve přetaví v cyklonové peci a následně se destiluje v prostředí chlorovodíku za vzniku těkavého GeCl_4 . Chlorid germaničitý se několikanásobnou destilací zbaví příměsí arsenu a poté se podrobí hydrataci, při které vzniká oxid germaničitý GeO_2 . Kovové germanium se z bezvodého oxidu vyredukuje při teplotě 600-700°C vodíkem nebo uhlím v elektrické peci:



Surové kovové germanium se čistí zonální rafinací podobně jako křemík.

Využití

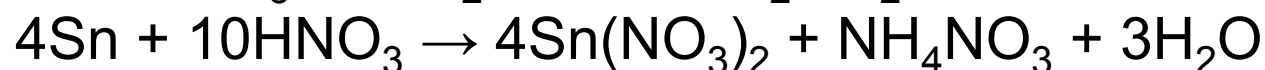
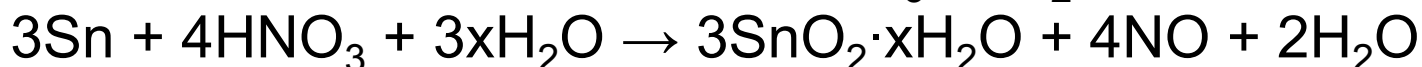
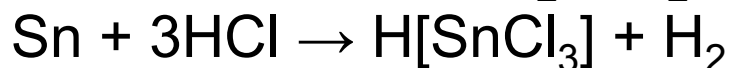
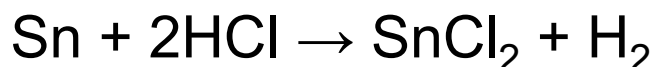
Germanium má vlastnosti polovodiče, díky tomu má značný význam v elektrotechnice.

Přírodní germanium je směsí pěti stabilních izotopů, v přírodě je s podílem 36,5 % nejrozšířenějším izotopem ^{74}Ge .

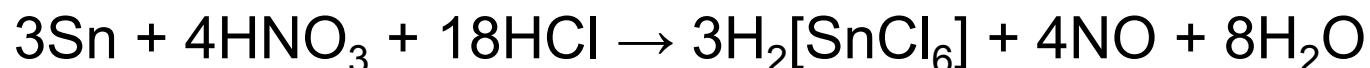
Cín

je stříbrně bílý, lesklý, tažný (folie - staniol) a velmi měkký kov. Existují dvě alotropické modifikace cínu, α -Sn krystaluje při teplotě pod 13 °C v kubické soustavě, při teplotě vyšší krystaluje β -Sn v soustavě tetragonální, nad 161 °C se objevuje třetí modifikace - cín kosočtverečný (γ -Sn).

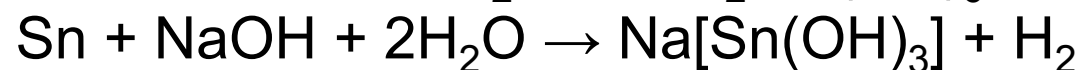
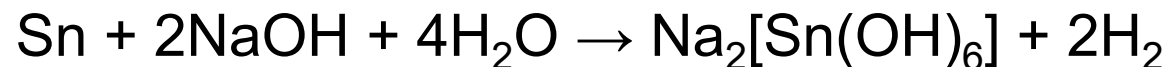
Na vzduchu i ve vodě je cín stálý. Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině chlorovodíkové za vzniku chloridu cínatého a vodíku, v koncentrované kyselině chlorovodíkové reaguje cín za vzniku kyseliny trichlorcínaté. V koncentrované kyselině dusičné se rozpouští za vzniku oxidu cíničitého, se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku dusičnanu cínatého, v koncentrované kyselině sírové vzniká síran cínatý:



Reakce cínu s lučavkou královskou probíhá z vzniku komplexní kyseliny hexachlorocíničité:



Cín je amfoterní kov. Reakcí cínu s koncentrovanými alkalickými hydroxidy vznikají za horka alkalické hexahydroxocíničitany, za chladu trihydroxocínatany:

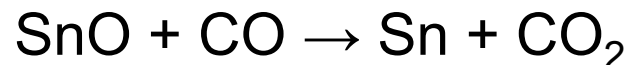
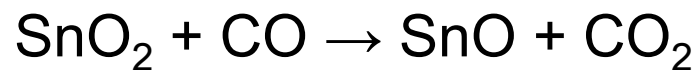


Již za normální teploty se slučuje s chlórem a bromem, s jodem reaguje až po zahřátí, s fluorem se při teplotě nad 100°C prudce slučuje za vzniku plamene. Za zvýšené teploty ochotně reaguje se sírou, selenem, tellurem a fosforem.

V oxidačním stupni II má cín amfoterní charakter, v ox. stupni IV má charakter kyselý. Dvoumocný cín se v roztocích vyskytuje jako kation cínatý Sn^{2+} i jako anion cínatanový $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, čtyřmocný cín je v roztocích ve formě kationu cíničitého Sn^{4+} a ve formě anionu cíničitanového $(\text{SnO}_3)^{2-}$. Soli cínaté jsou silná redukční činidla. V záporném oxidačním stavu -IV vystupuje cín ve stannanu SnH_4 .

Výroba

redukcí kassiteritu uhlím



Surový cín se rafinuje na vysokou čistotu elektrolyticky, anodou je blok surového cínu.

Využití

Cín slouží k přípravě celé řady slitin, k výrobě staniolu a k pokovování plechů, zejména pro výrobu plechovek na konzervy (vysoká odolnost proti korozi a zdravotní nezávadnost). Největší podíl cínu (*35% světové spotřeby*) se využívá k výrobě pájek. V minulosti se používal i k výrobě nádobí (talíře, korbele) a dalších užitkových předmětů (svícny, medaile, liturgické předměty)

Přírodní cín je směsí 10 stabilních a dvou nestabilních izotopů, nejvyšší podíl (32,59 %) zaujímá izotop ^{120}Sn .

Cínový mor

Při teplotách pod $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ po delší době vzniká křehlová, šedá modifikace (α). Ta je velmi křehká a cínové předměty postižené touto přeměnou se postupně rozpadají na prášek. Ochrana před cínovým morem spočívá v udržování předmětů v teplotách nad $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prevencí užívanou v současnosti je místo čistého cínu používat jeho slitiny s malým množstvím antimonu nebo bismutu, které brání rekrystalizaci.

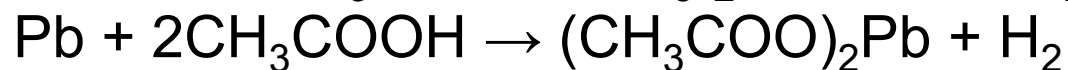
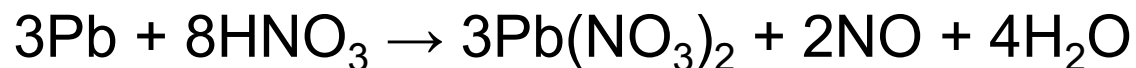


Cínový mor mohl být jednou z příčin **zkázy polární expedice Roberta Scotta** v letech 1911–12. Plechovky s petrolejem, které obsahovala všechna depa zásob na zpáteční cestě, byly údajně sletovány cínem, který v mrazech povolil, takže se Scottovi a jeho mužům nedostávalo paliva.

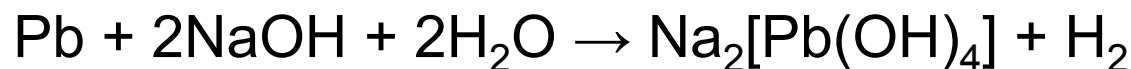
Podle některých teorií měl cínový mor podíl i na **zkáze Napoleonovy armády** v Rusku, kde vojákům upadaly cínové knoflíky z uniforem. Ty pak v mrazu neměly jít zapnout. Knoflíky však byly z cínových slitin, které by měly mrazu odolávat lépe.

Olovo

je modrobílý, na čerstvém řezu lesklý, měkký kov. Povrch olova se na vzduchu rychle pokrývá vrstvičkou oxidu. V běžných minerálních kyselinách, s výjimkou horké zředěné kyseliny dusičné, se olovo nerozpouští, ale velice dobře je rozpustné v kyselině octové:



Olovo je amfoterní, produktem reakce olova s alkalickými hydroxidy jsou alkalické tetrahydroxolovnatany:



Za zvýšené teploty se přímo slučuje s halogeny a chalkogeny.

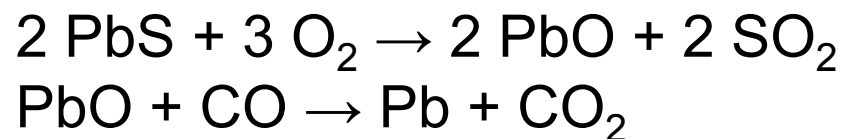
Ve sloučeninách má olovo nejčastěji oxidační číslo II, sloučeniny olova v oxidačním stupni IV. velmi snadno hydrolyzují, jsou nestálé a působí jako silná oxidační činidla.

Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.

V přírodě se ryzí olovo nalézá velice vzácně, nejdůležitějším zdrojem olova jsou olověné rudy **galenit** PbS , **cerusit** PbCO_3 , **anglesit** PbSO_4 , **jamesonit** $\text{Pb}_5\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ a **boulangerit** $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$.

Pro průmyslovou těžbu má rozhodující význam galenit, který se vyskytuje ve formě čoček ve vápencích, jako výplň krasových dutin i jako žíla nebo impregnační vrstva.

Výroba olova se nejčastěji provádí oxidací galenitu v olovářských konvertorech za vzniku PbO s jeho následnou redukcí pomocí oxidu uhelnatého v šachtové peci:



Olovo se např. používá k výrobě akumulátorů, jako konstrukční materiál v chemickém průmyslu, k výrobě krytů proti ionizujícímu záření a jako ochranný obal elektrických kabelů. Značný význam má olovo při výrobě munice a některých druhů nízkotavitelných pájek, ložiskových kovů i dalších slitin. V minulosti se olovo často používalo k výrobě vodovodního potrubí.

Kontaminace pitné vody olovem z olověných trubek souvisí s její tvrdostí.

Tvrdá voda: vnitřní část potrubí se pokryje vrstvou vodního kamene, ke kontaminaci vody olovem nedochází.

Měkká voda: vnitřní část potrubí je v přímém kontaktu s vodou, ke kontaminaci vody olovem dochází i díky rozpuštěnému CO_2 (kyselina uhličitá).

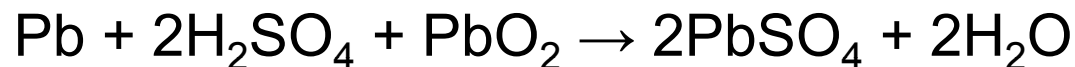


Olověný akumulátor

je sekundární galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová.

V nabitém stavu aktivní hmotu záporné elektrody tvoří houbovitě olovo (Pb), u kladné elektrody je to oxid olovičitý (PbO₂). Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová (H₂SO₄) o koncentraci přibližně 35 % obj. u plně nabitého akumulátoru. Tento roztok může být z technických důvodů nasáknutý do vaty ze skelných vláken (AGM) nebo ztužený do formy gelu.

Celková reakce vybíjení:



Na záporné elektrodě: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

Na kladné elektrodě: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Při nabíjení probíhají uvedené reakce opačným směrem. Vybíjení akumulátoru probíhá také samovolně bez připojení k elektrickému obvodu – samovybíjením. Rychlost samovybíjení je zhruba 3-20% kapacity za měsíc.



Odhad provenience měděných artefaktů

- na základě poměru izotopů olova

