

V. skupina PS, ns^2np^3

Dusík, fosfor, arsen, antimon, bismut

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

Vlastnosti prvků V. sk. PS

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

Dusík

Výskyt

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

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



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



Vazebné možnosti dusíku

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

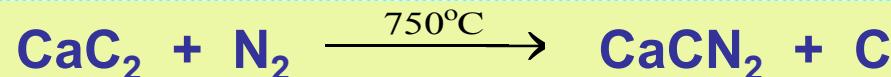
vp – volný elektronový pár

Reaktivita dusíku

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

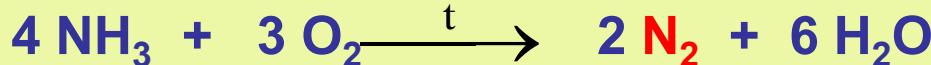


- ❖ S kovy tvoří za vysokých teplot nitridy: Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Si a Ti.
- ❖ Průmyslový význam má reakce, při které vzniká kyanamid vápenatý



Příprava, výroba a užití dusíku

Příprava



Příprava velmi čistého dusíku



azid barnatý

Výroba frakční destilací z kapalněného vzduchu

	t. v. (°C)
N ₂	- 196
O ₂	- 183

Užití

- výroba amoniaku, kyseliny dusičné, kyanamidu vápenatého CaCN₂
- jako ochranná atmosféra proti oxidaci látek vzdušným kyslíkem.

Sloučeniny dusíku a vodíku

Baze: amoniak NH_3 hydrazin N_2H_4

Kyselina: azoimid HN_3

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

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

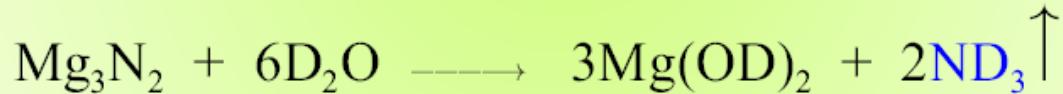
Neexistuje: hydrid amonný NH_4H

Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

NH₃

Bezbarvý plyn, charakteristického zápachu,
teplota tání -77,7 °C, teplota varu - 33,4 °C

Příprava

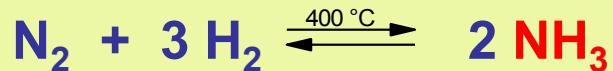


příprava deuterovaného amoniaku

Výroba

ze čpavkových vod (odpadní produkt výroby v plynárnách a koksovnách) reakcí s Ca(OH)₂

přímou syntézou dle Habera a Bosche

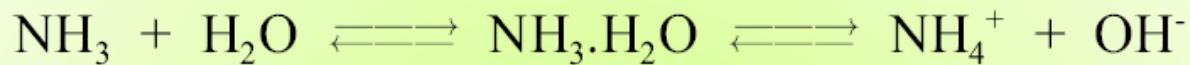


ΔH = - 92 kJ mol⁻¹, 20-100 MPa

Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

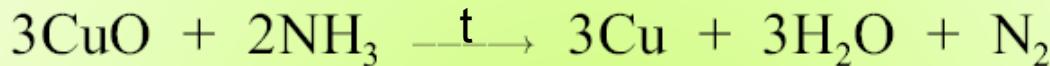
Reakce amoniaku

s vodou

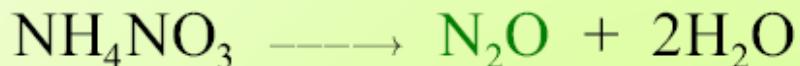


amoniak se výborně se rozpouští ve vodě

amoniak jako redukční činidlo



rozdíl ve výsledku termického rozkladu amonných solí



Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

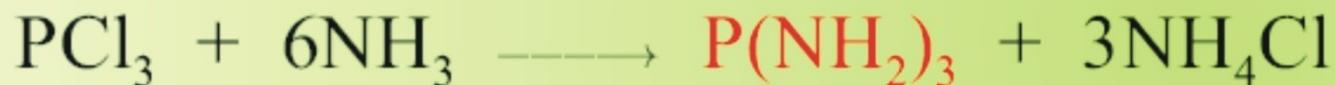
Autoionizační reakce v kapalném amoniaku



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

tj. pH stupnice je
v rozsahu 1-30

Amonolýza vede k amidům, imidům nebo nitridům



Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

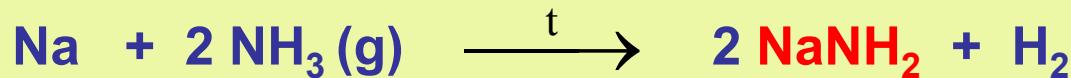
Použití amoniaku

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

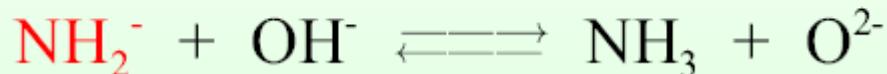
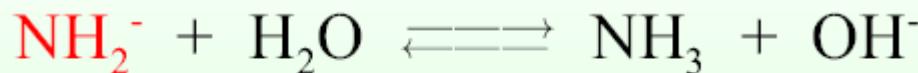
Sloučeniny dusíku a vodíku – amidy, imidy

Amidy

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

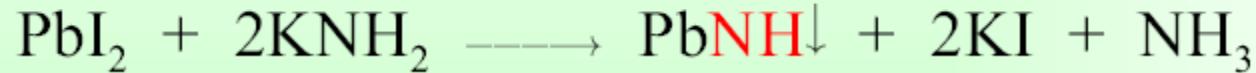
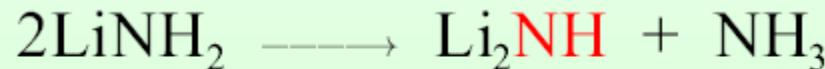


Ve vodě a roztocích alkálií podléhají hydrolyze



Imidy

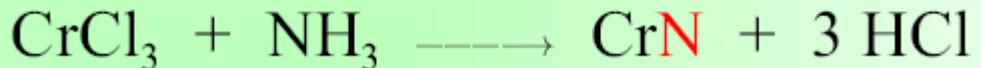
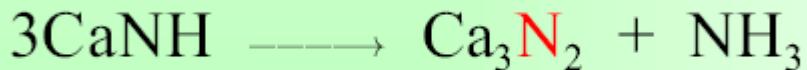
Imidů kovů je známo jen několik, např. Li_2NH , CaNH apod.
Vznikají obvykle (spontánním) termickým rozkladem amidů.



Sloučeniny dusíku a vodíku - nitridy

Nitridy

Příprava



Rozdělení nitridů

Iontové (Li_3N , Mg_3N_2 , Be_3N_2 , Ca_3N_2)

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

Kovalentní (AlN , BN , S_xN_y)

S vodou hydrolyzují



Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Hydrazin

N_2H_4

Bezbarvá, na vzduchu dýmající kapalina

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

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

Výroba:



Chloramin jako
meziprodukt



Hydrazin se izoluje v podobě málo rozpustného hydrogensíranu hydrazinia $N_2H_5^+HSO_4^-$.

Hydrazin se mísí s vodou v libovolném poměru. Podobně jako amoniak vytváří hydrát $N_2H_4 \cdot H_2O$ a takto přichází obvykle do prodeje.

Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Reakce
hydrazinu



disproporcionace

Pozn.:

Redukční účinky hydrazinu se využívají při výrobě drahých kovů

Hydrazidy

Vodík v hydrazinu je "kyselý" \Rightarrow lze připravit hydrazidy



S chloridy kyselin lze získat hydrazidy kyselin



Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Použití hydrazinu

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

Příprava tetrafluorohydrazinu



Sloučeniny dusíku a vodíku – azoimid

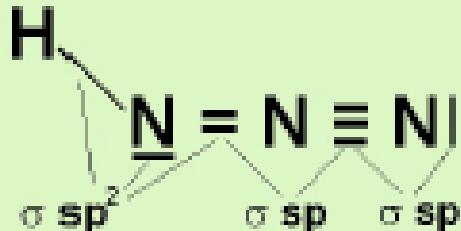
kyselina azidovodíková

Azoimid

HN_3

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

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



Výroba



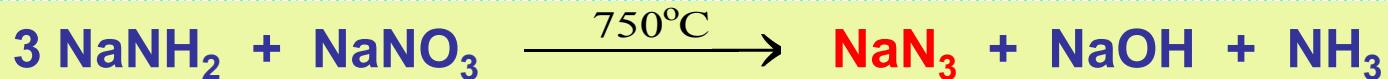
Reakce s jodem



Sloučeniny dusíku a vodíku – azidy

Azidy

Stálejší jsou alkalické soli :



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

Snadného rozkladu azidu sodného se využívá při konstrukci automobilových airbagů. Při nárazu automobilu je elektricky odpáleno přesně dávkované množství azidu sodného, který se rozkládá podle rovnice:



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“.

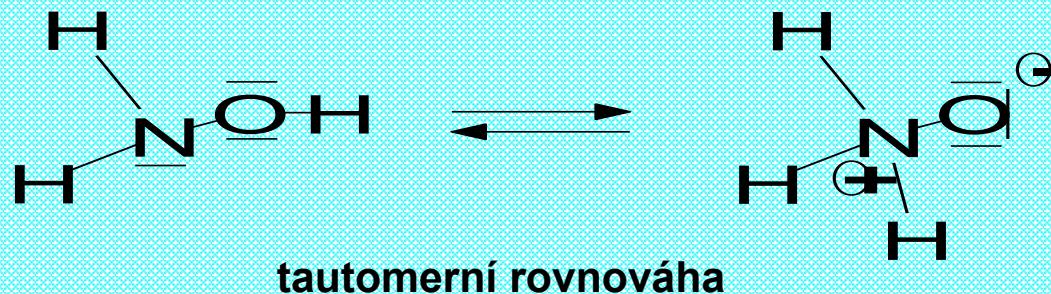
Azidy těžkých kovů jsou explozivní, AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ a $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ se používají do roznětek (lze je získat srážením).



Sloučeniny dusíku a vodíku – hydroxylamin

Hydroxylamin NH_2OH

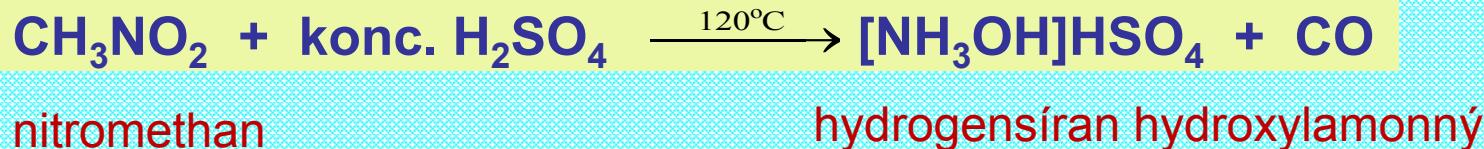
Bílá krystalická látka (t. tání 32 °C), dobře rozpustná ve vodě.
V bezvodém stavu disproporcionuje (zahřátím s výbuchem).
Je slabší zásadou než amoniak, $K_b = 6,6 \cdot 10^{-9}$.
Má redukční i oxidační účinky, podléhá i disproporcionaci.



Jeden z mnoha způsobů výroby



v praxi

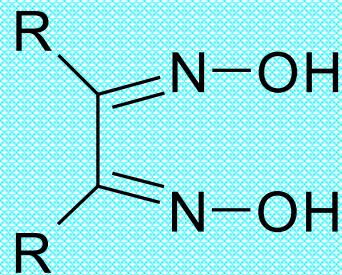


Sloučeniny hydroxylaminu

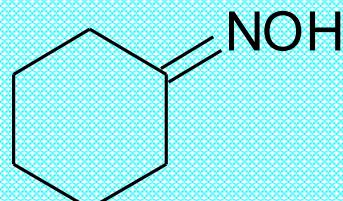
Existují hydroxylamonné soli, např. $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$, $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ aj.

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

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



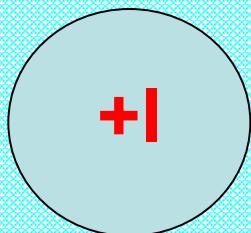
diacetyldioxim ($\text{R} = \text{CH}_3$) (**Čugajevovo činidlo**) se používá ke gravimetrickému stanovení Ni^{2+} , Pd^{2+} (tvorba jasně červené sraženiny)



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

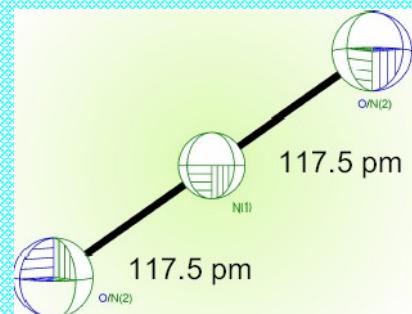
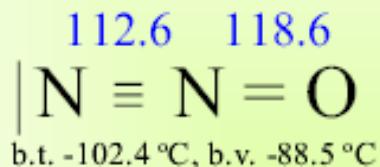
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Dusík tvoří oxidy ve všech oxidačních stupních I – V, ne vždy známe odpovídající kyseliny.



Azoxid ≡ oxid dusný

Bezbarvý plyn (t. tání -90,8 °C, t. varu -88,5 °C)



Výroba



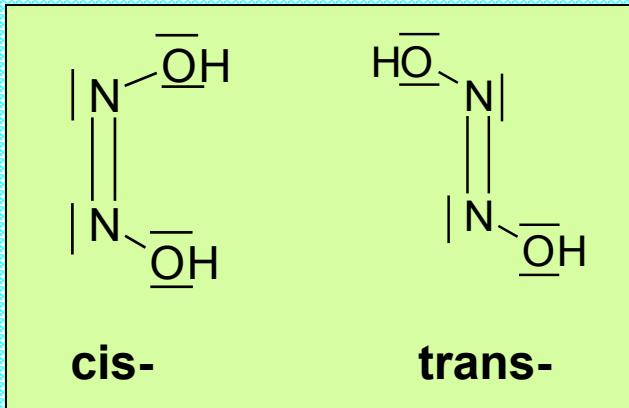
Chemicky reaktivní, za zvýšené teploty se však rozkládá na dusík a kyslík a vykazuje pak oxidační vlastnosti.



Používal se jako „rajský plyn“ při narkózách a rovněž jako hnací plyn bombiček na výrobu šlehačky.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

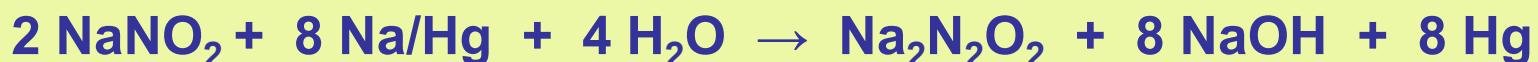
Kyselina didusná $H_2N_2O_2$ - slabá dvojsytná kyselina, v suchém stavu je to nestálá kyselina (rozklad za výbuchu)



Výroba



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



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxid dusnatý NO

Bezbarvý paramagnetický plyn
(teplota tání -163,6 °C, varu - 151,8°C).

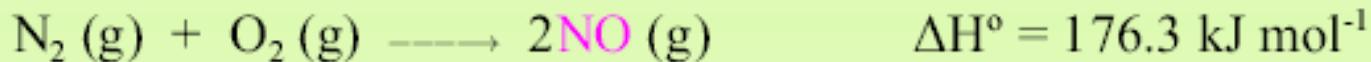
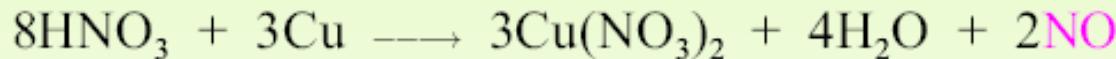


+II

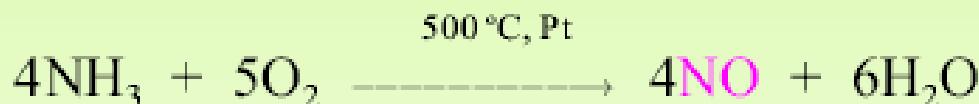
Nepárový elektron je delokalizován po celé molekule, čímž je zabráněno tvorbě dimeru N_2O_2 .

Oxid dusnatý je neutrálním oxidem, nereaguje s vodou.

Příprava



Výroba



Okamžitá reakce s kyslíkem:



Oxidace silnými oxidačními
činidly $\Rightarrow \text{HNO}_3$

Redukce vede k NH_3 , NH_2OH , N_2O

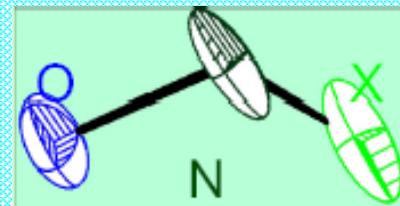
Pozn.: Oxid dusnatý je velmi jedovatý !

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

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



kovalentní sloučenina



příprava esterů kyseliny dusité

Sloučeniny s nitrosylovým kationtem NO⁺

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



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

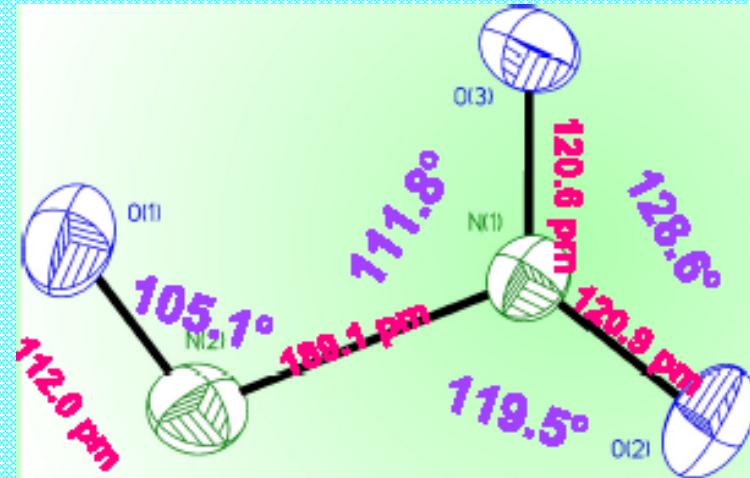
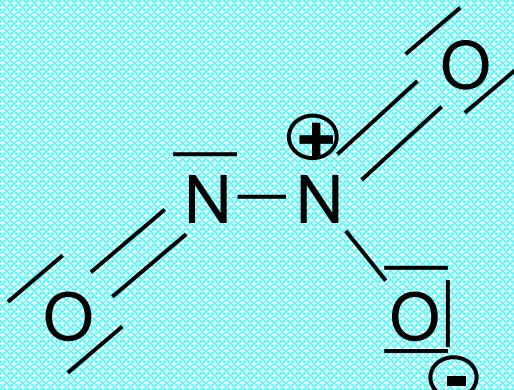
Vytváří komplexy, např. nitroprussid sodný Na₂[Fe(CN)₅NO] – kvalitativní důkaz přítomnosti železa

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxid dusitý N_2O_3

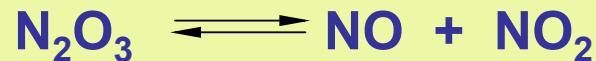
Existuje jako chemické individuum pouze při velmi nízkých teplotách v pevném stavu jako světle modrá látka (t. t. -102 °C).

+III



plošné uspořádání s neobvykle dlouhou vazbou N-N

V kapalném stavu, tím spíše nad teplotou varu (~ 3 °C)
dochází ke zřetelné disproporcionaci:



⇒ Jako oxid dusitý se chová i ekvimolární směs NO + NO₂, resp. směs NO + O₂ v náležitém poměru.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxid dusitý považujeme za anhydrid kyseliny dusité



V alkalickém prostředí poskytuje N_2O_3 dusitan

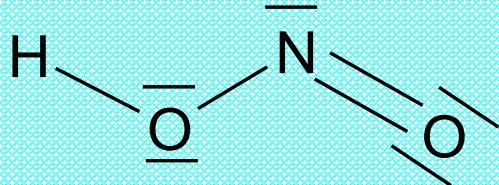


Se silnými kyselinami reaguje N_2O_3 za vzniku kationů NO^+



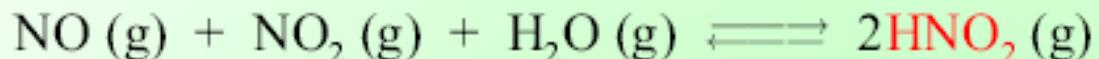
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Kyselina dusitá HNO_2



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

Vznik



Příprava



Kyselina dusitá je nestálá, už při pokojové teplotě disproporcionuje

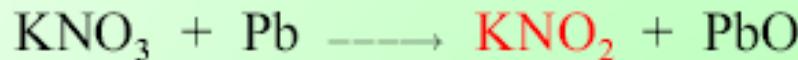
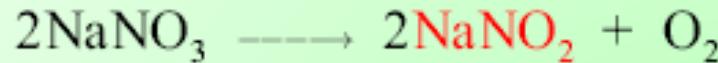


Redoxní vlastnosti HNO_2



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

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



NaNO_2 pro průmyslové účely se připravuje absorpcí nitrózních plynů



Oxidace dusitanu silnými oxidačními činidly



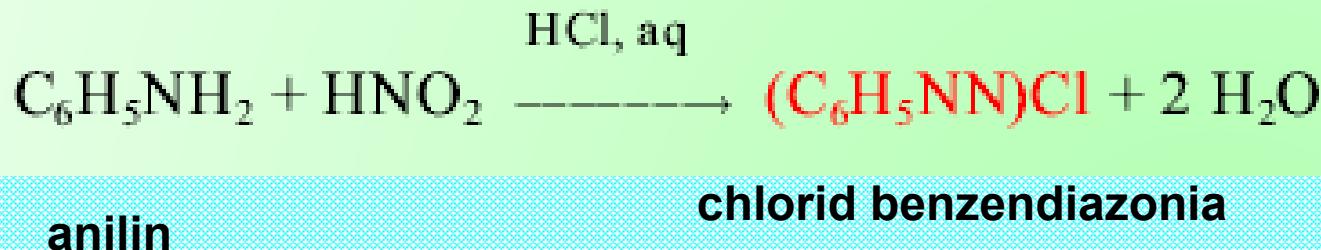
permanganatometrické stanovení dusitanů

Pozn.: **Dusitany jsou jedovaté !**

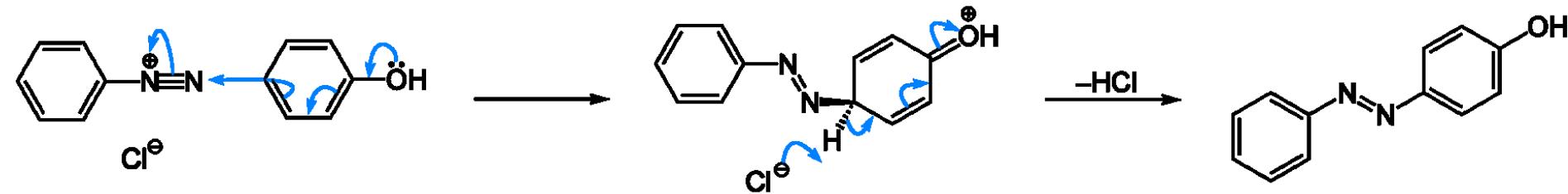
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

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

Diazotační reakce mají průmyslové využití při výrobě tzv. azobarviv.



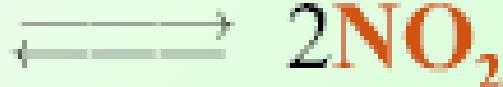
Kopulační reakce a fenolem vede ke vzniku azobarviv



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

+IV

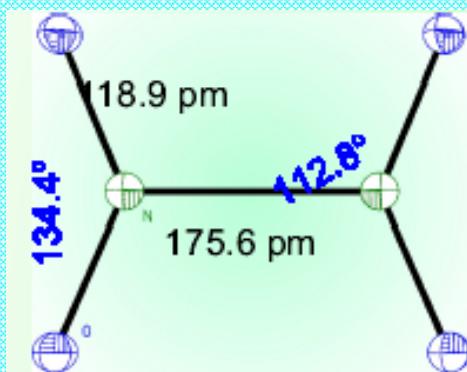
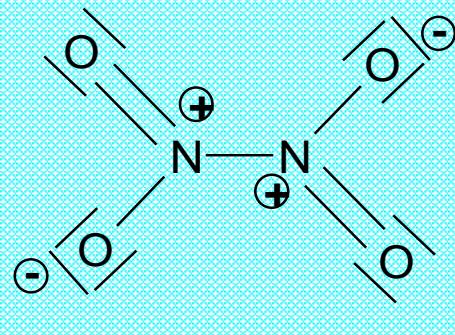
Oxid dusičitý NO_2 , resp. N_2O_4



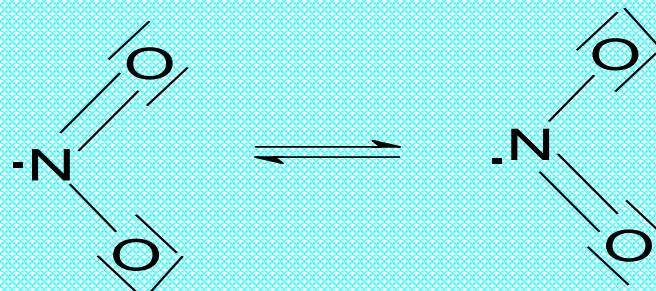
bezbarvá diamagnetická forma

hnědá paramagnetická forma

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

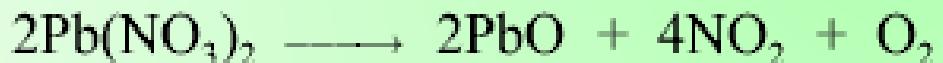


neobvykle dlouhá vazba N-N



resonanční struktury

Příprava



Výroba



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

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

Disproporcionace



následuje:



princip průmyslové výroby kyseliny dusičné

V alkalickém prostředí, v němž jsou dusitany stálé, probíhá také disproporcionační reakce



Za vysoké teploty (nad 150 °C) se rozkládá



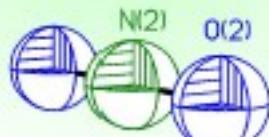
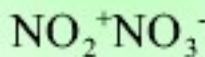
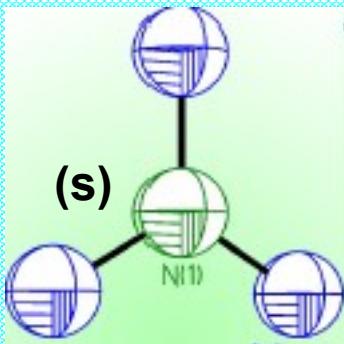
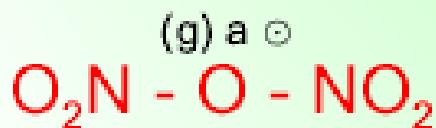
Pozn. : Rozklad je úplný při asi 650 °C. Tím si vysvětlujeme mohutné oxidační vlastnosti NO_2 při vyšších teplotách (v atmosféře NO_2 hoří uhlík, fosfor, síra a řada kovů).

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

+V

Oxid dusičný N_2O_5

Výroba opatrnnou dehydrataci kyseliny dusičné



(t. tání 30 °C)



Je anhydridem
kyseliny dusičné

Má mohutné
oxidační účinky

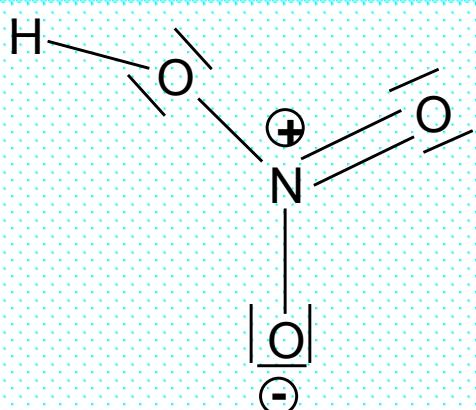


NO_2 podléhá iontové disociaci a poskytuje
soli nitrylu



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Kyselina dusičná HNO_3

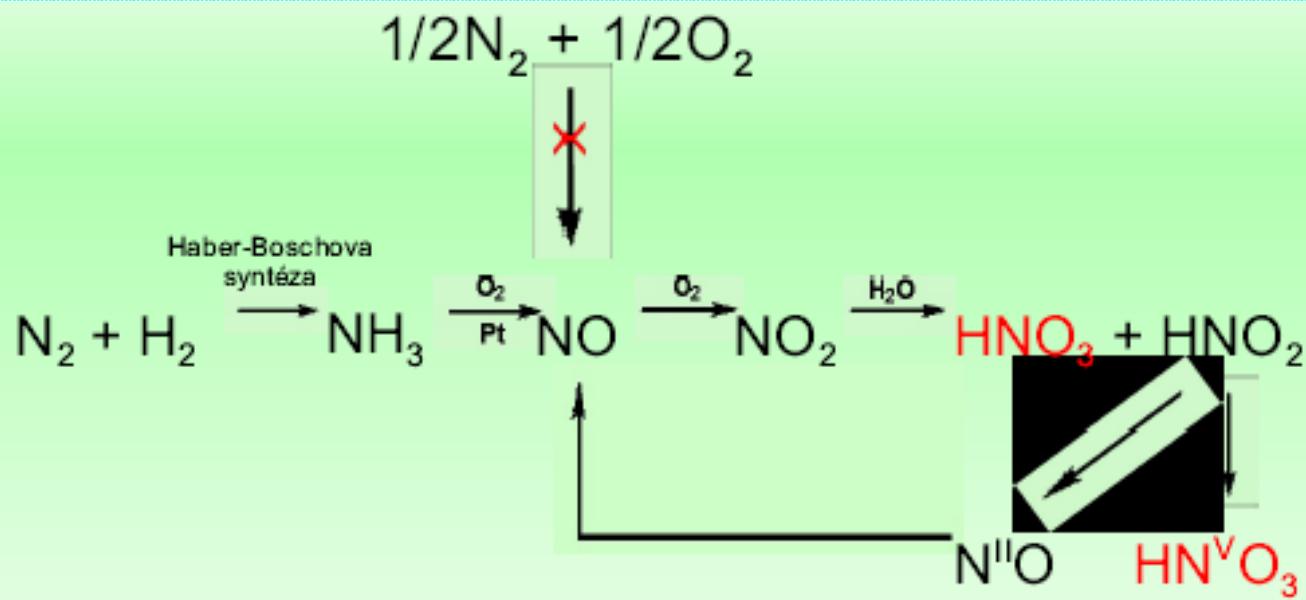


V krystalickém stavu bezbarvá,
v kapalném stavu je zbarvena žlutě
(teplota tání - 41,6 °C, teplota varu 84 °C)

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

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

Schema výroby



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Výroba bezvodé HNO_3 – původní výroba HNO_3 z chilského ledku

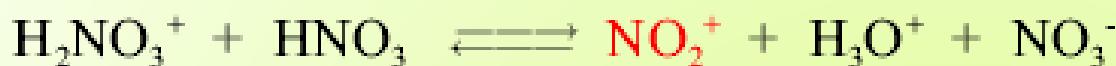


resp. vakuovou destilací konc. HNO_3 s konc. H_2SO_4 , popř. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

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

Autoprotolýza

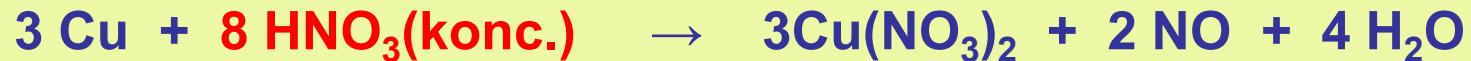
nitratacidium



zásada

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

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



průběh závisí na koncentraci HNO_3

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

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

směs konc. HCl a konc. HNO_3 (3 : 1)

Má mnohem silnější oxidační vlastnosti
reaguje i se Au a Pt



Lučavka královská

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

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxidační vlastnosti konc. HNO_3 se projevují i vůči nekovovým prvkům:
např. fosfor je oxidován až na H_3PO_4 , síra na H_2SO_4 , jod na HIO_3 .

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

Možnosti přípravy dusičnanů

neutralizace



podvojny rozklad



rozpuštění kovů v kyselině

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

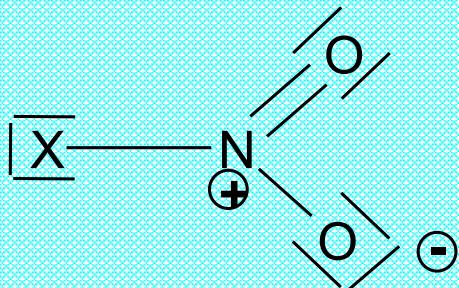
Vodné roztoky dusičnanů postrádají oxidační vlastnosti.

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

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



Halogenidy nitrylu



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Použití HNO_3

Použití HNO_3 je obrovské.

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

výroba dusitanů má HNO_3

výroba nitrosloučenin, organických barviv, léčiv

jako základní chemikálie

Pozn. Existuje i kyselina orthodusičná H_3NO_4



Sloučeniny s vazbou dusík - halogen

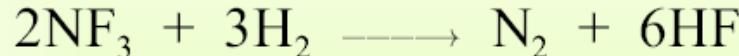
Výchozí látka	F	Cl	Br	I
NH_3	NH_2F	NH_2Cl	NH_2Br expl.	NH_2I expl.
	NHF_2	NHCl_2	NHBr_2 expl.	
	NF_3 velmi stálý	NCl_3	$\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ expl.	$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ expl.
N_2H_4	N_2F_4			
HN_3	FN_3 expl.	CIN_3 expl.	BrN_3 expl.	IN_3 expl.

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

Sloučeniny s vazbou dusík - halogen

fluoridy

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

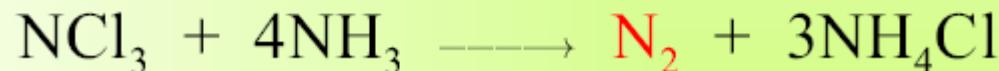
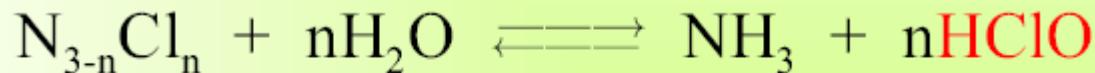


chloridy

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

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

Reakce halogenidů dusitých



jodidy

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

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

Sloučeniny s vazbou dusík - síra

Jednoduchá vazba N-S je velmi pevná.

Běžně se vyskytuje v amidech sulfonových kyselin

Př. **sulfonamidy** (farmaceutika) $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NR}_2$

cyklamaty (umělá sladidla) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}-\text{SO}_3\text{Na}$

Binární sloučeniny dusíku a síry

Tetranitrid tetrasíry S_4N_4

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



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