

CHEMIE II.

1. Prvky nekovové	2 - 35
2. Schémata reakcí nekovů a jejich sloučenin	36 - 40
3. Prvky kovové	41 - 82
4. Schémata reakcí kovů a jejich sloučenin	83 - 89
5. Přehled rozpustnosti důležitějších anorganických sloučenin	90

Nekovy.

A. Obecná charakteristika

Pod pojmem *nekovy* rozumíme nejčastěji prvky bloku **p** (skupina základních prvků), umístěné v pravé horní polovině, tj. napravo od úhlopříčky, směřující z levého horního do pravého dolního rohu periodické soustavy prvků (dále jen PSP). Elektronová konfigurace valenčních elektronů je **ns²np¹** až **ns²np⁶**, kde **n** je hlavní kvantové číslo a zároveň číslo periody. K této skupině prvků patří také prvek s protonovým číslem 1, tj. vodík.

Mezi významnější představitelé zde patří:

<i>značka prvku</i>	<i>název prvku</i>	<i>číslo hlavní podskupiny</i>	<i>číslo periody</i>	<i>konfigurace valenčních elektronů</i>
Z				
₁ H	vodík	1	1	1s ¹
₅ B	bor	3	2	2s ² 2p ¹
₆ C	uhlík	4	2	2s ² 2p ²
₁₄ Si	křemík	4	3	3s ² 3p ²
₇ N	dusík	5	2	2s ² 2p ³
₁₅ P	fosfor	5	3	3s ² 3p ³
₈ O	kyslík	6	2	2s ² 2p ⁴
₁₆ S	síra	6	3	3s ² 3p ³
₉ F	fluor	7	2	2s ² 2p ⁵
₁₇ Cl	chlor	7	3	3s ² 3p ⁵
₃₅ Br	brom	7	4	4s ² 4p ⁵
₅₃ I	jod	7	5	5s ² 5p ⁵
₂ He	helium	8	1	1s ²
₁₀ Ne	neon	8	2	2s ² 2p ⁶
₁₈ Ar	argon	8	3	3s ² 3p ⁶
₃₆ Kr	krypton	8	4	4s ² 4p ⁶
₅₄ Xe	xenon	8	5	5s ² 5p ⁶
₈₆ Rn	radon	8	6	6s ² 6p ⁶

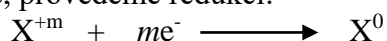
Nekovový charakter se projevuje především vyššími hodnotami elektronegativity \underline{X} a vyššími hodnotami ionizačního potenciálu \underline{I} jako důsledek větších přitažlivých sil mezi jádrem a valenčními elektrony ($X_B = 2$, $X_F = 4$, $X_O = 3,5$, jejich I_1 je nad 1000 kJ/mol). Ve sloučeninách s kyslíkem mají kladná oxidační čísla (s výjimkou fluoru, protože $X_O < X_F$). V pevném skupenství tvoří buď velké kovalentní mřížky (např. B, C, Si) nebo molekulové krystaly, v nichž mezi molekulami působí slabé van der Waalovy síly. Složení molekul je rozdílné, např. O₂, I₂, P₄, S₈ atd., některé nekovy tvoří alotropické modifikace. Typ krystalové mřížky podmiňuje rozdílné body varu a tání a skupenství za normální teploty a tlaku. Reaktivita nekovů je závislá do značné míry na velikosti *atomizačního tepla* (největší u uhlíku a křemíku, nejmenší u fluoru a chloru) a velikosti *vazebné energie* v molekulách prvků ($E_{N=N} = 946 \text{ kJ. mol}^{-1}$, $E_{C-C} = 356 \text{ kJ. mol}^{-1}$, $E_{F-F} = 158 \text{ kJ. mol}^{-1}$). Vazby v molekulách nekovů mají nepolární kovalentní charakter. Ve sloučeninách je povaha chemické vazby závislá na rozdílu elektronegativit ΔX vazebných partnerů a může se tak měnit od vazby nepolarizované až po iontovou. Nekovy s vysokou elektronegativitou, zejména fluor, kyslík a dusík, vytvářejí tzv. *vodíkové můstky*, tedy slabší vazebné síly, které působí mezi molekulami, jsou příčinou *asociace* čili *sdužování* molekul a ovlivňují tak některé fyzikální i chemické vlastnosti látky (např. H—O.....H—O.....H—O ve vodě, H—F.....H—F.....H—F ve fluorovodíku apod.). Většina oxidů nekovů má kyselinotvorný charakter (SO₂, SO₃, CO₂, N₂O₅ a další). S vodíkem vytváří nekovy plynné hydridy, v nichž dominuje kovalentní vazba (halogenvodíky, H₂O, H₂S, NH₃, PH₃, CH₄, SiH₄). Stálost těchto sloučenin je *přímo* úměrná hodnotě elektronegativity a energii vazby nekov – vodík. Bor, uhlík a křemík vytváří ještě vyšší hydridy

známé jako *borovodíky* čili *borany*, uhlovodíky (patří zde např. alkany, alkeny, alkiny, alkadieny, cykloalkany, areny atd.) a *křemíkovodíky* neboli *silany*. V menší míře je tvoří také dusík (hydrazin N_2H_4 a azoimid čili kys. dusíkovodíková HN_3), fosfor (difosfan P_2H_4) a kyslík (H_2O_2). Acidobázický charakter hydridů je buď neutrální (silany, borany, uhlovodíky), slabě kyselý (voda, sulfan, HF) nebo silně kyselý (HCl, HBr, HI). S kovy tvoří nekovy sloučeniny s polarizovanou nebo iontovou vazbou, většinou pevné, krystalické látky. Nekovy jsou základem všech běžně známých kyselin a tvoří jejich anion.

Z obecného pohledu je výroba a příprava nekovů založená na redoxních dějích v závislosti na oxidačním čísle nekovu ve sloučenině (kladné nebo záporné), z níž se nekov získává. Je-li oxidační číslo záporné, provedeme oxidaci:



oxidační číslo kladné, provedeme redukci:



Oxido-redukční procesy se pak dají realizovat rozličnými způsoby – elektrolyticky, termickým rozkladem, vhodnými oxidačními i nebo redukčními činidly apod.

Nekovy se uplatňují v širokém měřítku jako suroviny chemického průmyslu, ve zdravotnictví, charakterizují se oxidačními i redukčními schopnostmi.

B. Přehled nekovů

1. Prvky VIII. hlavní podskupiny - vzácné plyny (18. skupina).

Vzácné plyny, označované někdy jako inertní čili netečné plyny, jsou umístěny ve 18. skupině čili VIII. hlavní (někdy zvané také nulté) podskupině PSP. Patří tam prvky: **He** – *helium*, **Ne** – *neon*, **Ar** – *argon*, **Kr** – *krypton*, **Xe** – *xenon* a **Rn** – *radon*.

Elektronová konfigurace valenčních orbitalů je ns^2np^6 , kde *n* je hlavní kvantové číslo a zároveň číslo periody. Úplné zaplnění valenčních orbitalů je příčinou neobyčejné inertnosti a vysokých ionizačních potenciálů. Vzácné plyny tvoří jednoatomové molekuly vzájemně poutané velmi slabými van der Waalsovými silami. Mají proto velmi nízké body varu a tání. Některé prvky této skupiny mohou vytvářet sloučeniny (zejména xenon), které však jsou nestálé, jejich příprava je velmi náročná, použití zatím žádné.

Výskyt: vzácné plyny jsou složkou zemské atmosféry (Ar až 0,93 obj. %), helium se vyskytuje také v zemním plynu.

Výroba: frakční destilací kapalného vzduchu, helium zbývá rovněž v plynné fázi po zkapalnění ostatních složek v zemním plynu.

Použití: *helium* – k plnění atmosférických sond a balonů místo vodíku (je nehořlavý a lehčí než vzduch), tvoří součást náplně dýchacích přístrojů pro potápěče, používá se k vytváření inertní atmosféry při plnění nádrží raketových motorů kapalným kyslíkem a vodíkem, při sváření některých kovů, např. Ti, Al, Mg apod.

Poznámka: Při nadechnutí a následném vydechnutí helia a mluvení se v důsledku nižší specifické hmotnosti helia oproti vzduchu hlasivky rozkmitají s vyšší frekvencí a hlasový projev je velmi legrační. Po chvíli se původní stav obnoví, neboť helium je lehčí než vzduch a samovolně z plic unikne. Opačného efektu dosáhneme vdechnutím fluoridu sírového SF_6 . Jeho vypuzení z plic dosáhneme např. stojem na rukou (SF_6 je specificky těžší než vzduch).

neon – k plnění reklamních výbojek, k vytváření nejčastěji používané ochranné atmosféry při práci v inertním prostředí (ochrana před stykem se vzduchem),

argon – k plnění výbojek a žárovek,

krypton – k plnění žárovek pro speciální účely,

xenon – k plnění žárovek do kinoprojektorů a radarů, příprava sloučenin,

radon – izotop radonu $^{222}_{86}Rn$ je členem uranové rozpadové řady, je α -zářič a rozpadá se dále s poločasem rozpadu asi 3,8 dne.

Body tání a varu

vzácný plyn	helium	neon	argon	krypton	xenon	radon
b. t. /bod tání/ (°C)	-271 *	-249	-189	-157	-112	- 71
b. v. /bod varu/ (°C)	-269	-246	-185	-153	-108	- 62

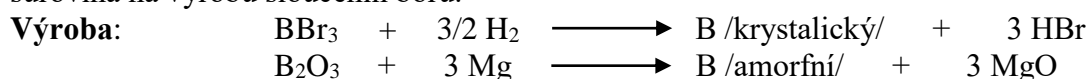
*při tlaku 3,85 MPa, ostatní údaje jsou při atmosférickém tlaku.

2. Nekovy III. hlavní podskupiny (13. skupina).

Bor B – borum.

Elektronová konfigurace je ${}_5\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^1$, b. t. je 2300 °C, b. v. je 2550 °C.

Výskyt: minerál sasolín H_3BO_3 /Toskansko/, borax čili tinkal $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, nesprávně $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ /Tibet/, boracit $6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$, kernit $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – nejdůležitější surovina na výrobu sloučenin boru.



Modifikace : - šedočerná tvrdá látka, krystalizuje v tetragonální soustavě, slabě elektricky vodivý, - amorfní bor je hnědý, práškovitý, reaktivnější než krystalický.

Použití: příprava boritých sloučenin, brusný prostředek, výroba slitin, desoxidační činidlo v ocelářství, výroba ocelí pro jaderné reaktory.

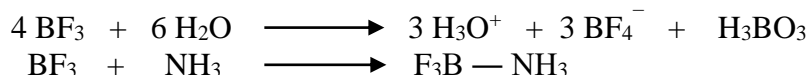
Sloučeniny boru – přehled a použití:

Borovodíky (borany) - jsou sloučeniny boru a vodíku rozličného složení a struktury. Diboran B_2H_6 a tetraboran B_4H_{10} jsou plyny, ostatní borany jsou kapaliny nebo pevné látky. Některé jsou na vzduchu nestálé, samovolně se zapalují za vzniku B_2O_3 , s vodou často reagují na H_3BO_3 a vodík. Mají význam v organických syntézách.

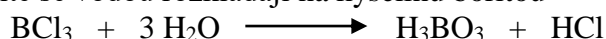
Tetrahydroboraty $\text{M}(\text{BH}_4)$ – dají se připravit přímou reakcí hybridu kovu s diboranem B_2H_6 nebo chloridem boritým BCl_3 . Nejpoužívanější jsou $\text{Li}[\text{BH}_4]$ a $\text{Na}[\text{BH}_4]$. Používají se jako redukční činidla v organické chemii, k bělení dřevité kaše a při bezproudém chemickém pokovování.

Boridy - jsou sloučeniny boru s kovy, zpravidla nevalenčního složení, Jsou většinou tvrdé, žáruvzdorné, chemicky inertní. Některé se vyznačují výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí.

Halogenidy borité - mají obecný vzorec BX_3 . Přípravují se různými způsoby. Chovají se jako akceptory elektronových párů (Lewisovy kyseliny), což je patrné např. při reakci BF_3 s vodou nebo s amoniakem



Ostatní halogenidy borité se vodou rozkládají na kyselinu boritou



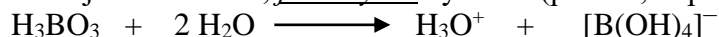
BF_3 je bezbarvý plyn, používá se jako katalyzátor v organické chemii, BCl_3 a BBr_3 jsou bezbarvé kapaliny, BI_3 je bezbarvá krystalická látka a při styku s vodou vybuchuje.

Kyselina tetrafluoroboritá HBF_4 - silná kyselina, stálá jen v roztoku. Vzniká podle rovnice

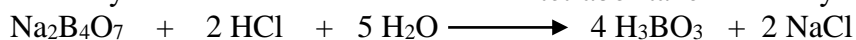


Její soli jsou tetrafluoroboritan Me¹ BF_4 , z výjimkou KBF_4 jsou ve vodě rozpustné.

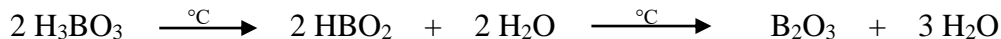
Kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3 - je bílá, krystalická látka, málo rozpustná ve vodě. Její roztoky mají antiseptické vlastnosti a používají se v očním lékařství (borová voda) a při přípravě mastí. Kyselina trihydrogenboritá je velmi slabá, *jednosytná* kyselina ($\text{pK} = 9,28$ při 20°C).



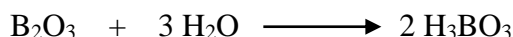
Vzniká reakcí kys. chlorovodíkové nebo sírové s tetraboritanem disodným $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.



Zahříváním uvolňuje vodu, mění se postupně na kyselinu monohydrogenboritou HBO_2 a na oxid boritý B_2O_3



Oxid boritý B_2O_3 - bezbarvá sklovitá látka, která reaguje s vodou silně exotermickou reakcí na kyselinu boritou



Spolu s SiO_2 je oxid boritý základem pro výrobu borosilikátových skel, která jsou odolná tepelně i chemicky (značky Simax, Pyrex, Rasotherm).

Boritany - jsou soli kys. borité H_3BO_3 a dalších boritých kyselin (skutečných i hypotetických) s vazbami B—O—B. Ve vodě jsou rozpustné pouze boritany alkalických kovů. Některé tvoří sklovité formy (polyboritany). Nejznámější je:

tetraboritan dvojsodný $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ čili borax, který se používá při výrobě glazur a smaltů, optických a teplovzdorných skel, při pájení kovů apod.

Peroxoboritany sodné $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$ nebo $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ uvolňují ve vodném prostředí peroxid vodíku a používají se do pracích a bělicích prostředků.

Karbid boru B_4C - se získává žháním boru nebo oxidu boritého s uhlíkem v elektrické peci. Je to těžkovatelná, chemicky odolná, černá a mimořádně tvrdá látka.

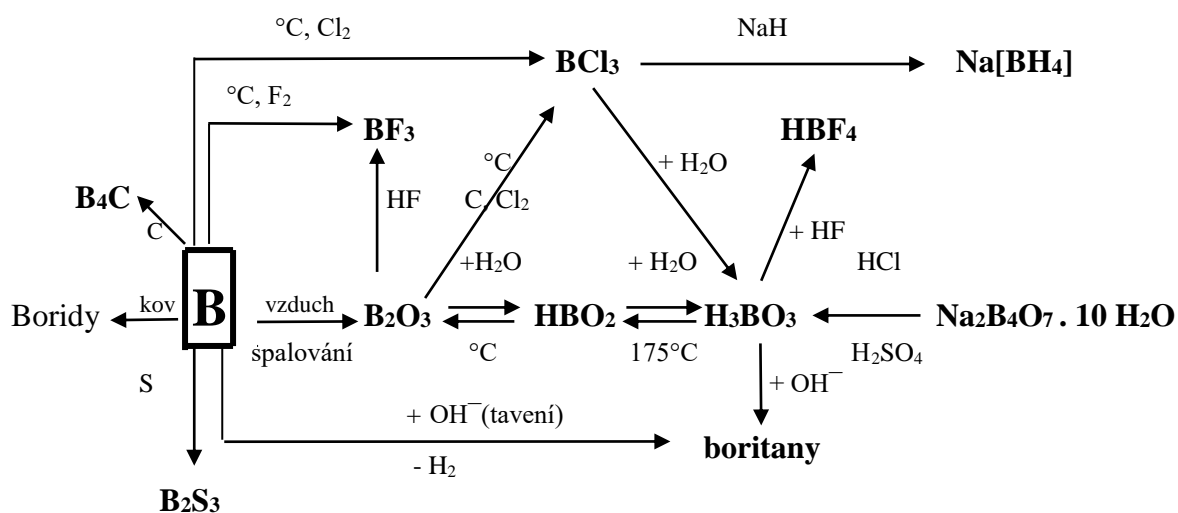


Schéma 1: Reakce boru a jeho sloučenin.

Analytické vlastnosti:

Reakcí s metanolem nebo etanolem za přítomnosti konc. kyseliny sírové vzniká těkavý ester. Tato látka zbarvuje plamen zeleně, a toho se využívá v analytické chemii k důkazu kyseliny borité.

3. Nekovy IV. hlavní podskupiny (14. skupina).

Uhlík C – carboneum.

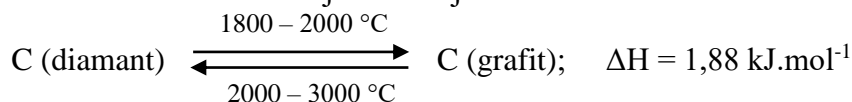
Elektronová konfigurace uhlíku je ${}_6C : {}_{1/2}He / 2s^2 2p^2$

Allotropní modifikace jsou:

diamant – soustava krychlová, b. t. je $3500^\circ C$, nejtvrďší přírodní látka (10. stupeň Mohsovy stupnice tvrdosti, elektricky nevodivý, měrná hmotnost $\rho = 3,51 \text{ g/cm}^3$,

grafit (tuha) – soustava šesterečná, elektrický vodivý, měkký, měrná hmotnost $\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$.

Vzájemnou přeměnu těchto modifikací znázorňuje následující rovnice:



buckminsterfullereny, zkr. fullereny – modifikace připravena uměle odpařováním grafitu v elektrickém oblouku a v heliové atmosféře. Počet atomů v cyklické molekule je různý – 60, 70, 80, 84, 90, 94 a další. Molekula C_{60} připomíná svým tvarem fotbalový míč. Fullereny zatím nemají žádné využití. (více viz dodatek str. 40)

Výskyt: ve sloučeninách, např. oxid uhelnatý, oxid uhličitý, uhličitany, organické sloučeniny (zejména přírodní druhy uhlí, ropa a zemní plyn)), dále volný jako diamant a grafit, které se těží.

Výroba: technické druhy uhlíku se vyrábí tepelným rozkladem ústrojných látek za nepřístupu vzduchu tzv. karbonizací.

uhlí dřevné, živočišné, aktivní – zpracováním dřeva, cukrů, kostí nebo krve,

saze – mikrokrytalická forma uhlíku, získává se spalováním uhlíkatých látek (zemní plyn, acetylen, oleje apod.) za nepřístupu vzduchu,

koks – vzniká karbonizací černého uhlí při teplotě asi 1200°C.

Tyto druhy uhlíku se vyznačují velkou dispersitou, mikroporovitostí s velkým adsorbčním povrchem.

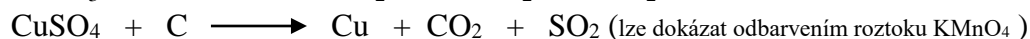
Použití: *diamant* - drahokam (briliant), výroba brusných materiálů, k osazování vrtných hlavic. Váží se na karáty (jeden karát odpovídá 200 mg).

tuha - výroba elektrod, tužek, mazadel a pigmentů, regulátor rychlých neutronů v atomových reaktorech.

technické druhy uhlíku - se uplatňují při čištění plynů a roztoků (*aktivní a živočišné uhlí*), při barvení kaučukových směsí na černo (*saze*), při výrobě železa jako redukční činidlo (*koks*).

přírodní druhy uhlí, ropa, zemní plyn - jsou fosilními zdroji organických látek, zpracovávají se na plynná a kapalná paliva (generátorový plyn, svítíplyn, zemní plyn, benzíny, motorová nafta, petrolej, mazut,) dále pak na dehet a koks.

Uhlík se vyznačuje mj. redukčními schopnostmi za zvýšené teploty, např.



Sloučeniny uhlíku – přehled a použití:

Uhlovodíky - velká skupina sloučenin uhlíku s vodíkem, v nichž jsou atomy uhlíku vázány mezi sebou jednoduchými nebo násobnými vazbami do přímých, rozvětvených nebo uzavřených (cyklických) řetězců. Tvoří základ všech organických sloučenin. Mezi význačné představitele patří např. metan, etan, propan, butan, izooktan, ethen, propen, butadien 1,3, acetylen, benzen, naftalen, steran atd.

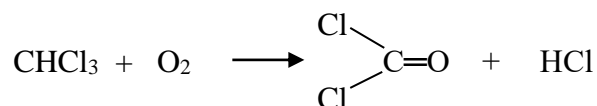
Karbidy - jsou binární uhlíkaté sloučeniny s méně elektronegativními prvky. Mezi nejznámější patří

kabid vápenatý CaC_2 – s vodou poskytuje acetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$, *karbid hlinitý* Al_4C_3 – s vodou dává metan CH_4 , *karbid křemíku* SiC a *karbid boru* B_4C – oba jsou chemicky odolné a velmi tvrdé.

Halogenidy uhličitě

chlorid uhličitý (tetrachlormetan) CCl_4 , bezbarvá kapalina, rozpouštědlo tuků, čtených organických látek, hasící prostředek,

trichlormetan (chloroform) CHCl_3 , je nasládlá bezbarvá kapalina, která se na světle oxiduje na fosgen COCl_2



jinak se používá jako rozpouštědlo, k usmrcování brouku, dříve prostředek k narkóze.

Další *fluoro-chloroderiváty metanu* CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl se používají pod názvem freony jako náplně do chladniček. Jejich uplatnění v tomto směru však klesá, neboť při uniku do ovzduší snižují ozónovou vrstvu, mají za následek vznik tzv. ozónových děr.

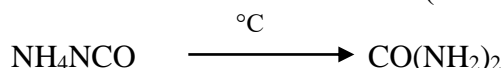
Sírné a dusíkaté sloučeniny uhlíku

sulfid uhličitý (sírouhlík) CS_2 - je bezbarvá kapalina, vzniká přímou syntézou, rozpouští tuky, síru, bílý fosfor, pryskyřice apod.

kyanovodík HCN - je bezbarvá kapalina, ve vodě tvoří velmi slabou kyselinu, je prudce jedovatá. Soli jsou kyanidy. Důležité jsou kyanid sodný a draselný a používají se v chemii zlata (kyanizace).

dikyan $(\text{CN})_2$ - je bezbarvý, jedovatý plyn, rozpustný ve vodě, v alkoholu a v éteru.

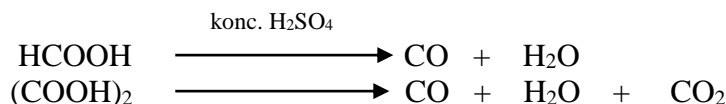
kys. kyanatá a kyanatany HNCO a NCO^- - středně silná kyselina. Ze solí je znám kyanatan amonný NH_4NCO , jehož zahříváním vzniká močovina (F. Wöhler, 1828)



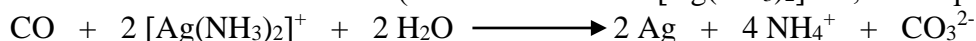
rhodanovodík a rhodanidy HNCS a NCS^- - HNCS je plyn, s vodou tvoří silnou kyselinu. Její soli, rhodanidy neboli thiokyanatany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jsou rozpustné ve vodě, ostatní jsou nerozpustné. Rhodanid amonný a draselný se používají v analytické chemii k důkazu a stanovení iontů Fe^{3+} (vznik intenzivně červeného roztoku Fe^{3+} komplexu).

Oxidy a kyslíkaté kyseliny uhlíku, uhličitany

oxid uhelnatý CO - bezbarvý plyn, málo rozpustný ve vodě, silně jedovatý (přednostně se váže před kyslíkem pevně na hemoglobin v červených krvinkách, vzniká karboxylhemoglobin, a tím blokuje přenos kyslíku krví). Vzniká nedokonalým spalováním uhlíkatých sloučenin nebo proháněním vzduchu (při výrobě generátorového plynu) nebo vodní páry (při výrobě vodního plynu) přes rozžhavené uhlí (koks). V této formě se používá jako tzv. *syntézní plyn* nejen jako palivo, ale hlavně k syntéze alkoholů (např. methanol), kapalných uhlovodíků apod. Čistý CO lze laboratorně připravit dehydratací kys. mravenčí HCCOH nebo kys. šťavelové $(\text{COOH})_2$ konc. kyselinou sírovou.



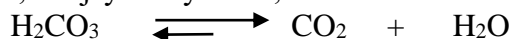
Vznikající CO lze prokázat vyloučením koloidního stříbra (zčernání roztoku) při jeho zavádění do amoniakálního roztoku oxidu stříbrného (Tollensovo činidlo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, zkr. zápis „ $\text{Ag}_2\text{O}^{\text{“}}$)



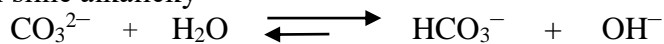
Oxid uhelnatý lze použít jako redukční činidlo při získávání některých čistých kovů (Fe z Fe_2O_3 , Mn z MnO_2 , Pd z PdCl_2 (důkaz CO v anal. chemii při vyloučení černého koloidního palladia). Reaguje s některými přechodnými kovy na příslušné karbonyly, např. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ apod. Jejich tepelným rozkladem vznikají čisté kovy.

oxid uhličitý CO_2 - je bezbarvý plyn, ve vodě se rozpouští na slabou kyselinu uhličitou. Je nedýchatelný, těžší než vzduch, nehořlavý. Ochlazováním kapalný a tuhne. Tuhý CO_2 , zvaný suchý led, má lineární molekuly CO_2 uspořádané do krychlové plošně centrované mřížky. Mezi molekulami působí velmi slabé van der Waalsovy síly, proto na vzduchu sublimuje při -78°C a za normálních podmínek je plynný. Používá se k chlazení. Plynný se používá se na výrobu osvěžujících nápojů, jako hasící prostředek a při výrobě sody, olovené běloby, močoviny, řepného cukru apod.

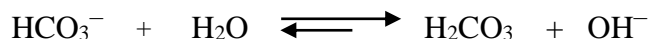
kyselina uhličitá H_2CO_3 - slabá, dvojsytná kyselina, nestálá



uhličitany - jsou soli kyseliny uhličitě. Normální uhličitany CO_3^{2-} jsou ve vodě nerozpustné s výjimkou uhličitany amonného a uhličitany alkalických kovů. Jsou to bílé krystalické látky. Ve vodném roztoku reagují silně alkalicky



hydrogenuhličitany (kyselé uhličitany) HCO_3^- jsou ve vodě dobře rozpustné, ve vodném roztoku reagují slabě zásaditě

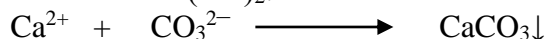


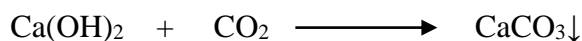
Důležité jsou:

dekahydrát uhličitany sodného (soda) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - výroba skla, papíru, mýdel, změkčování vody,

uhličitany draselný (potaš) K_2CO_3 - výroba skla, kyanidu a chromanu draselného,

uhličitany vápenatý (vápenec) CaCO_3 - výroba páleného vápna, oxidu uhličitěho, stavební materiál. Čistý uhličitany vápenatý vzniká srážením z roztoků Ca^{2+} solí rozpustným uhličitany nebo zaváděním oxidu uhličitěho do roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$.





Obou reakcí se využívá v analytické chemii. První k důkazu Ca^{2+} nebo CO_3^{2-} iontů, druhá k důkazu CO_2 , vzniká bílá sraženina CaCO_3 .

dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ - ve stavebnictví,

magnezit MgCO_3 - výroba oxidu hořečnatého a žáruvzdorného zboží (cihly),

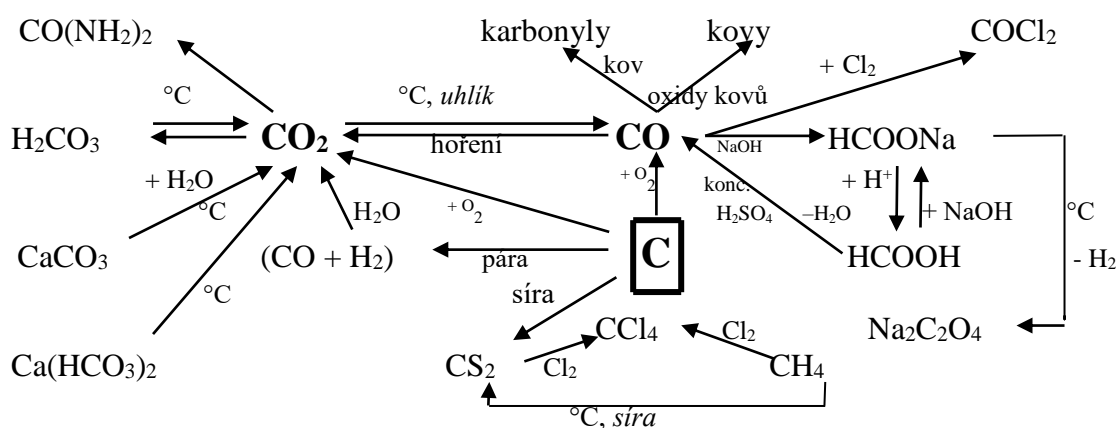
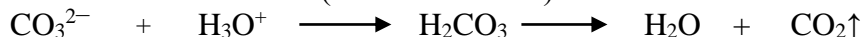
uhličitan železnatý neboli ocelek FeCO_3 - ruda železa, redukcí se vyrábí železo,

hydrogenuhlčitan sodný čili *jedlá soda* NaHCO_3 - používá se jako přísada prášků do pečiva, proti pálení žáhy, je meziproduktem při výrobě sody

hydrogenuhlčitan amonný NH_4HCO_3 - jako prášek do pečiva, neboť teplem se rozkládá na NH_3 , CO_2 a H_2O (kynutí těsta).



Všechny uhličitanu se účinkem silných kyselin už za normální teploty rozkládají za uvolnění CO_2 , což se projeví šuměním a unikáním bublinek (důkaz uhličitanů).



Schema 2: Reakce uhlíku a jeho sloučenin.

Analytické vlastnosti:

Uhlíkaté sloučeniny převedeme na oxid uhličitý CO_2 (např. rozkladem anorganických sloučenin nebo oxidací oxidem měďnatým CuO v organických sloučeninách). Ten následně zavádíme do roztoku hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 (vápenná voda), nebo hydroxidu barnatého Ba(OH)_2 . Vznik bílé sraženiny příslušného uhličitanu je přímým důkazem oxidu uhličitého CO_2 , potažmo uhlíku.

Křemík Si – silicium.

Elektronová konfigurace je ${}_{14}\text{Si}: /{}_{10}\text{Ne}/ 3s^2 3p^2$, b. t. = 1420 °C, b. v. = 2300 °C, $\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$

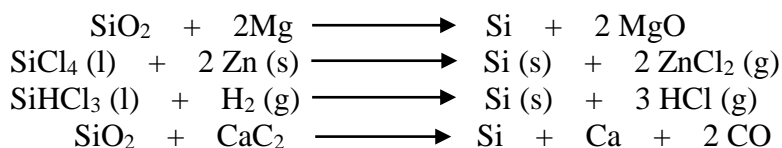
Výskyt: *křemen* SiO_2 – v různých barevných modifikacích (viz dále),

křemičitany – jednoduché, např. Mg_2SiO_4 (olivín), ZrSiO_4 (zirkon) apod.

složené, např. KAlSi_3O_8 (ortoklas), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ apod.

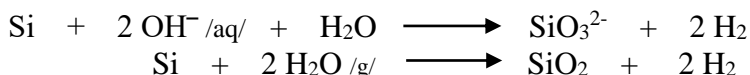
Křemík je druhým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře (asi 28 %).

Výroba: redukcí sloučenin křemíku



Při redukcí SiO_2 uhlíkem za přítomnosti železné rudy vzniká slitina křemíku se železem, tzv. ferosilicium (technický křemík). V závislosti na reakčních podmínkách může vznikat až karbid křemíku SiC .

Vlastnosti: křemík je tmavošedá, krystalická látka, krystalizující podobně jako diamant v soustavě krychlové. Energie vazby Si—Si je 176 kJ. mol⁻¹, tj. poloviční než je energie vazby C—C (341,4 kJ. mol⁻¹). Proto na rozdíl od diamantu je křemík méně tvrdý (v Mohsově stupnici má číslo 7) a je křehký. Křemík není příliš reaktivní. Slučuje se až za vysokých teplot s kyslíkem na oxid křemičitý SiO₂, s halogeny na halogenidy SiX₄, se sírou na sulfid SiS₂, dusíkem na nitrid Si₃N₄, s uhlíkem na karbid SiC a s většinou kovů na silicidy. S kyselinami nereaguje s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. Reaguje s roztoky hydroxidů alkalických kovů na křemičitany za uvolňování vodíku, s vodní párou za vysokých teplot vzniká oxid křemičitý SiO₂.



Podobně jako uhlík i atomy křemíku tvoří řetězce, jejich stálost, délka a schopnost řetězení je mnohem nižší než u uhlíku. Atomy křemíku mezi sebou netvoří násobné vazby. Naproti tomu tvorbu řetězců a jejich větvení umožňuje vazba Si—O, jejíž energie je 368 kJ. mol⁻¹. Tato vazba je základem struktury oxidu křemičitého a složených přírodních křemičitanů, je příčinou jejich vysoké tvrdosti a vysokého bodu tání.

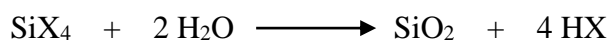
Použití: přísada do pružinových ocelí, výroba silikonů, s přídavkem boru nebo fosforu jako polovodič při výrobě usměrňovačů.

Sloučeniny křemíku – přehled a použití:

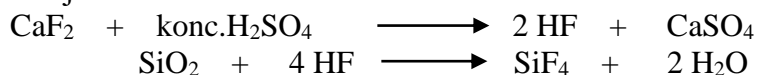
Silany - sloučeniny křemíku s vodíkem, např. SiH₄, Si₂H₆. jsou obdobou alkanů, avšak mnohem méně stálé, s vodou se rozkládají na vodík a hydratovaný SiO₂. Mají silné redukční schopnosti, redukují i KMnO₄ na MnO₂, soli Ag⁺ na kovové Ag, soli Hg²⁺ na Hg.

Silicidy - binární sloučeniny křemíku s kovy, např. Mg₂Si. Složení většiny silicidů neodpovídá stechiometrickým poměrům (Li₃Si, CaSi₂, BaSi₃ apod.

Halogenidy křemíku - na rozdíl od halogenidů uhlíku vodou hydrolyzují

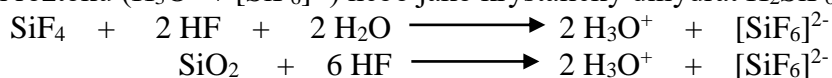


fluorid křemičitý SiF₄ - je bezbarvý plyn, vzniká působením fluorovodíku na SiO₂ za přítomnosti. Východí surovinou je fluorid vápenatý CaF₂ a konc. H₂SO₄, která uvolňuje fluorovodík HF a zároveň váže unikající vodu



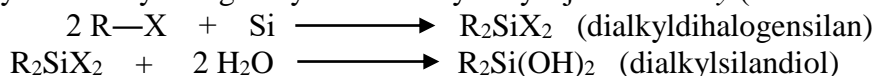
další halogenidy křemičité - SiBr₄ a SiCl₄ jsou bezbarvé kapaliny, SiI₄ je krystalická látka. Vznikají přímou syntézou.

Kyselina hexafluorokřemičitá H₂SiF₆ - vzniká reakcí fluorovodíku s fluoridem křemičitým ve vodném prostředí nebo působením fluorovodíku na oxid křemičitý. Tato kyselina je známá pouze ve vodném roztoku (H₃O⁺ + [SiF₆]²⁻) nebo jako krystalický dihydrát H₂SiF₆ · 2 H₂O (b. t. = 19 °C).

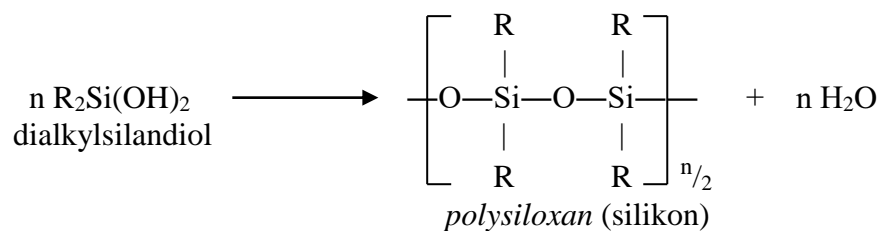


Soli kyseliny hexafluorokřemičité se nazývají hexafluorokřemičitany, mají obecný vzorec Me₂[SiF₆].

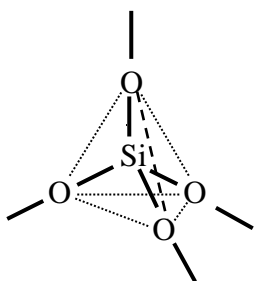
Alkylhalogensilany - jsou organické odvozeniny halogenidů křemičitých, kde jeden nebo více halogenů je nahrazeno alkylem nebo arylem. Používají se při výrobě silikonů. Vznikají reakcí křemíku s alkyl- nebo arylhalogenidy. S vodou hydrolyzují na *silanoly* (obdoba alkoholů)



Silanoly podléhají polykondenzaci a vznikají *polysiloxany* (technicky označované jako silikon)



Oxid křemičitý SiO_2 - je znám v mnoha modifikacích, lišících se tvarem krystalů. V přírodě je nejrozšířenější modifikací **křemen** v drobnokrystalické a znečištěné formě (písek). Častými odrůdami křemene jsou křišťál (bezbarvý), záhněda (hnědý), amethyst (fialový) a citrín (žlutý). Tavením křemene (čistého křemenného písku) při teplotě 1723°C vzniká homogenní tavenina a jejím ochlazením amorfní látka zvaná křemenné sklo. Křemen je opticky aktivní látkou (objev optické aktivity, D. F. Arago v r.1811 právě u křemene) a poskytuje piezoelektrický jev. Na rozdíl od oxidu uhličitého je velmi tvrdý, v Mohsově stupnici tvrdosti má číslo 7. Tato vlastnost je důsledkem pevných vazeb Si—O v oxidu křemičitém a polymerní prostorové struktury. Každý atom křemíku je vázán na další čtyři atomy kyslíku a vzniklé tetraedry (čtyřstěny) jsou spojeny svými vrcholy mezi sebou.



Chemicky je SiO_2 málo reaktivní. S hydroxidy a uhličitany alkalických kovů při tavení poskytuje křemičitany (sodno-draselné sklo), s kyselinami nereaguje. Výjimkou je kyselina fluorovodíková, čehož se využívá při leptání skla.

Kyseliny křemičité - vznikají působením silných kyselin na křemičitany. Kyseliny křemičité se definují jako hydráty oxidu křemičitého $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3$ jako $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_4SiO_4 jako $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ve vodném roztoku vznikají jako polymerní koloidní roztoky, tzv. sóly, jejichž zahříváním vznikají rosolovité gely, případně amorfní a tvrdý silikagel s výbornými adsorbčními vlastnostmi. Používá se proto po vysušení při 200 až 300°C k vysoušení plynů. Výše uvedené jednoduché kyseliny křemičité vznikají okyselením vodných roztoků křemičitanů alkalických kovů nebo hydrolyzou halogenidů křemičitých. Jsou to slabé kyseliny.

Křemičitany - jsou soli křemičitých kyselin (jednodušších s anionty SiO_3^{2-} či SiO_4^{4-} i složitějších, polykřemičitých s anionty $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ a $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$). Ve vodě jsou nerozpustné s výjimkou jednoduchých křemičitanů alkalických kovů. Základem všech těchto více nebo méně složitých struktur je čtyřstěn SiO_4 , který je přes další atom kyslíku spojen s dalšími čtyřstěny a vytváří tak velmi rozličné a prostorově mnohotvárné útvary. Proto se křemičitany dělí podle způsobů spojování čtyřstěnnů SiO_4 tj, podle struktury řetězce a ne podle složení aniontu. Tak rozlišujeme křemičitany se strukturou ostrůvkovitou, řetězovou, vrstevnatou a trojrozměrnou. Mezi významnější představitelé patří:

azbesty - křemičitany s vláknitou strukturou, používané k výrobě tepelně izolačních a ohnivzdorných materiálů,

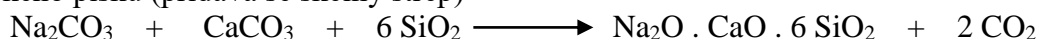
slídy, jíly, serpenty a mastek - křemičitany s vrstevnatou strukturou, mají široké využití v keramickém průmyslu, při výrobě teplotně izolačních materiálů. Patří zde např. kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$, muskovit $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{SiAlO}_{10})$,

živce, zeolity a ultramaríny - jsou hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou. Mezi živce patří např. ortoklas KAlSi_3O_8 , albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Zeolity* na rozdíl od živců obsahují v krystalové struktuře

kationty nebo jiné molekuly, např. vodu, které jsou vázány van der Waalsovými silami. Používají se jako iontoměníče při změkčování vody. Syntetické zeolity se nazývají *molekulová síta*. Uplatňují se při sušení a k selektivní adsorbci, k oddělování směsí kapalin nebo plynů apod. *Ultramaríny* jsou podobné zeolitům, neobsahují vázanou vodu a bývají často výrazně zbarvené (modře nebo zeleně). Používá se jako malířská barva.

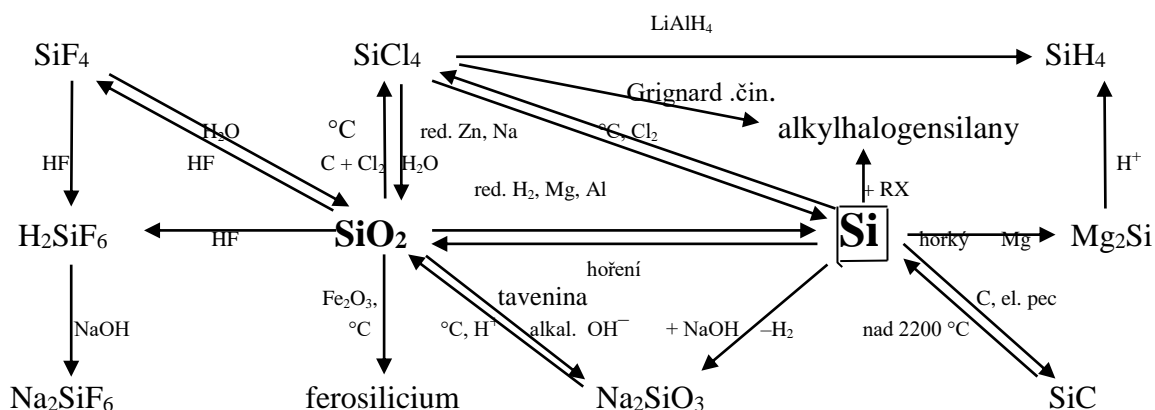
Křemičitany jsou surovinami sklářského průmyslu, používají se při výrobě cementu a v keramickém průmyslu. V poslední době chemie křemičitanu významně ovlivňuje rozvoj elektroniky (optoelektronika)

Skla - jsou amorfni tuhé taveniny oxidu křemičitého, oxidu alkalického kovu a oxidu kovu alkalických zemin, případně jiných oxidů (hlinitého, boritého, fosforečného apod.), které mají vliv na optické vlastnosti, zbarvení, atd.). Běžné sklo (jednoduše se jedná o jednoduché křemičitany sodno-vápenaté) obsahuje pouze výše uvedené složky a připravuje se tavením sody, vápence a sklářského písku (přidává se skelný štěp)



Vodní sklo - koncentrovaný roztok rozpustných křemičitanů sodného a draselného. Používá se k impregnaci papíru a dřeva, jako lepidlo na skleněné a porcelánové předměty a k výrobě glazur a emailů.

Karbid křemičitý SiC - se získává redukcí oxidu křemičitého uhlíkem v elektrické peci. Je kyselinovzdorný a mimořádně tvrdý (tvrdší než korund), pod názvem karborundum je znám jako brusný materiál. Je polovodič odolávající vysokým teplotám.



Schema 3: Reakce křemíku a jeho sloučenin.

Analytické vlastnosti:

Ve vodě rozpustné křemičitany tvoří bezbarvé roztoky. Přidáním silnější kyseliny (chlorovodíkové, sírové) se vylučuje z roztoku rosolovitá kyselina křemičitá H_4SiO_4 . V koncentrovanějších roztocích mění na polykřemičité kyseliny, které tvoří křemičitý gel.

4. Nekovy V. hlavní podskupiny (15. skupina).

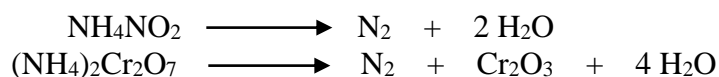
Dusík N – nitrogenium.

Elektronová konfigurace je ${}_{7}\text{N} : {}_{2}\text{He} / 2s^2 2p^3$, b. t. = $-210\text{ }^\circ\text{C}$, b. v. = $-195,8\text{ }^\circ\text{C}$

Výskyt: volný dusík tvoří asi 78,9 obj. % vzduchu, vázaný je v oxidech dusíku, v dusičnanech (např. NaNO_3), amoniaku a dusíkatých organických sloučeninách (zejména bílkoviny).

Výroba: získává se frakční destilací kapalného vzduchu, zbaveného předem prachu, oxidu uhličitého a vlhkosti. Vedle dusíku vzniká ještě kyslík a helium.

Příprava: laboratorně lze dusík připravit několika způsoby, např. tepelným rozkladem dusitanu amonného nebo dichromanu amonného



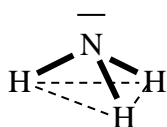
Použití: výroba amoniaku, kyseliny dusičné, kyanamidu vápenatého (CaCN_2), jako chladicí a mrazicí prostředek, k vytváření inertní atmosféry, k nitraci kovů, plnění žárovek apod.

Vlastnosti dusíku: molekula je tvořena dvěma atomy dusíku, které jsou vázány mezi sebou trojnou vazbou ($\text{N} \equiv \text{N}$). Vazba je tvořena elektrony 2p orbitalů obou atomů. Vysoká energie této vazby ($946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) způsobuje velkou pevnost a stabilitu molekuly dusíku, a malou reaktivitu dusíku. Volný dusík reaguje zpravidla až za vyšší teploty, resp. za přítomnosti katalyzátorů. Výjimku tvoří kovy Li, Mg a Ca, které reagují s dusíkem už při normálních teplotách za vzniku nitridů. Štěpení trojné vazby probíhá elektrickým výbojem. Vzniklý atomární dusík je velmi reaktivní.

Sloučeniny dusíku.

Amoniak NH_3 - bezbarvý plyn charakteristického štiplavého zápachu, snadno zkapalnitelný. Poměrně vysoký bod varu ($-33,4 \text{ }^\circ\text{C}$) je dán schopností amoniaku vytvářet mezi molekulami vodíkové můstky. Tvorba těchto můstků s molekulami vody podmiňuje rovněž snadnou a velmi dobrou rozpustnost amoniaku ve vodě už za normální teploty (při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ asi 700 dm^3 amoniaku v 1 dm^3 vody).

Molekula amoniaku má tvar trojboké pyramidy s atomem dusíku ve vrcholu (dusík je v hybridním stavu sp^3 s volným elektronovým párem, který způsobuje zmenšení ideálního středového vazebného úhlu v pravidelném čtyřstěnu). Vazebný úhel HNH je proto $107,3 \text{ }^\circ$.

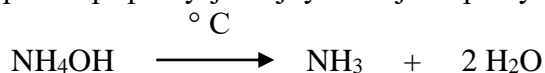


Amoniak se vyrábí Haber-Boschovou syntézou



Jiný technicky významný způsob získávání amoniaku je v jeho izolaci z tzv. čpavkových vod, které jsou odpadním produktem při zpracování uhlí v plynárnách a koksovárnách. Podstatná část amoniaku se z těchto vod vypudí varem (volný amoniak a amoniak vázaný v solích slabých kyselin). Amoniak se ze solí silných kyselin uvolní varem s vápenným mlékem.

Pro laboratorní způsob přípravy je nejvýhodnější tepelný rozklad čpavku (25 %-ní vodný roztok amoniaku)



nebo reakci amonných solí s hydroxidy alkalických kovů, např.



Amoniak má rozsáhlé použití. Slouží k výrobě kyseliny dusičné, průmyslových dusíkatých hnojiv, při výrobě uhličitanu sodného (Solvayova metoda), jako náplň do chladicích zařízení a na výrobu čpavku. Pro vysoký obsah dusíku (82 %) se používá kapalný amoniak jako hnojivo.

Sloučeniny dusíku– přehled a použití:

Amonné soli - jsou tuhé krystalické látky, obsahující amonný kation a anion kyseliny. Ve vodě jsou dobře rozpustné a úplně disociované; málo rozpustné jsou některé komplexní soli, např. hexachloroplaticitan a hexanitroplaticitan amonný. Mezi významnější soli patří:

Chlorid amonný čili salmiak NH_4Cl - se používá při letování k odmašťování povrchu kovů, jako elektrolyt v Leclancheových a suchých galvanických článcích. Teplem se rozkládá na amoniak a chlorovodík. Podléhá sublimaci.

Síran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - se používá jako dusíkaté průmyslové hnojivo. zahříváním se uvolňuje amoniak.

Dusičnan amonný NH_4NO_3 - používá se dále na výrobu bezpečnostních výbušnin (hliníkový amonal) a průmyslového hnojiva ledku vápenato-amonného.

Sulfidy amonné NH_4HS a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - ve vodě tvoří bezbarvé roztoky, které se na vzduchu oxidují na tzv. žlutý sulfid amonný, obsahující polysulfidy $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, kde x je 2 až 7. Roztoky sulfidů se používají jako činidlo v kvalitativní analýze. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vzniká přímou syntézou při teplotě asi -18°C . $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (uhličitan amonný) - je nestálý, na vzduchu odštěpuje amoniak a mění se na NH_4HCO_3 .

Hydrogenuhličitan amonný NH_4HCO_3 se při vyšší teplotě rozkládá úplně na amoniak, vodu a oxid uhličitý. Používá se mj. jako složka prášku do pečiva.

Molybdenan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ - je součástí tzv. molybdenové soluce, která je činidlem na důkaz fosforečnanů (vzniká žlutý fosfomolybdenan amonný).

Thiokyanatan amonný NH_4CNS - je činidlem na důkaz kationtů Fe^{3+} , používá se při výrobě třaskavin, ve fotografii a v odměrné analýze.

Amidy, imidy a nitridy - jsou deriváty amoniaku, v němž je vodík nahrazen nejčastěji atomy kovu nebo jinými prvky s nízkou elektronegativitou.

Amidy Me^1NH_2 - se odvozují náhradou jednoho atomu vodíku, vznikají reakcí zahřátých alkalických kovů s plynným amoniakem nebo rozpuštěním kovů v kapalném amoniaku. Amid sodný a draselný - NaNH_2 a KNH_2 - působí jako redukční činidla, amid stříbrný AgNH_2 je výbušný.

Imidy Me^2NH - se odvozují náhradou dvou atomů vodíku, jsou známé jen u malého množství kovů.

Nitridy Me^3N - se odvozují náhradou tří atomů vodíku. Tvoří velkou skupinu sloučenin, z nichž mnohé jsou bezbarvé krystalické látky, mají vysoké body tání a při reakci s vodou uvolňují amoniak. Jsou to např. Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , BN , AlN . Jiné, jako Fe_4N , Mn_4N , W_2N , Mo_2N a mnoho dalších, se vyznačují mimořádně vysokými body tání, neobvyklou tvrdostí, kovovou vodivostí a značnou chemickou odolností. Často mají nevalenční složení.

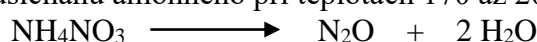
Hydrazin $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ - je bezbarvá kapalina, rozpustná ve vodě, používá se jako redukční činidlo a jako raketové palivo.

Azoimid HN_3 - jinak také azidovodík, kyselina azidovodíková, je bezbarvá kapalina, jedovatá, explozivní. Má slabě kyselý charakter, její soli jsou *azidy*. Některé, např. AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ jsou výbušné a používají se do rozbušek.

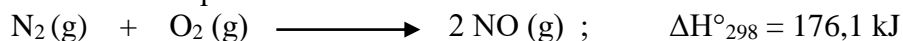
Hydroxylamin NH_2OH - je bezbarvá krystalická látka, ve vodě dobře rozpustná. Má redukční i oxidační účinky. Je slabou zásadou a ve formě svých solí se uplatňuje v organických syntézách.

Oxidy dusíku

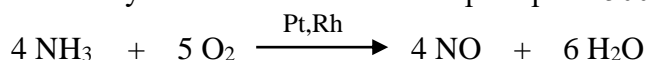
Oxid dusný N_2O - zvaný rajský plyn, je plyn nasládlé chuti, používá se v lékařství k narkózám. Vzniká rozkladem dusičnanu amonného při teplotách 170 až 200°C



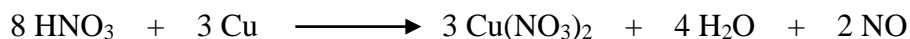
Oxid dusnatý (NO) - bezbarvý plyn, na vzduchu je nestálý a snadno se oxiduje vzdušným kyslíkem na hnědý oxid dusičitý. Oxid dusnatý vzniká přímou syntézou v elektrickém výboji (asi 5000°C). V přírodě vzniká v malém množství při bouřkách.



Průmyslově se získává katalytickou oxidací amoniaku při teplotě 500°C

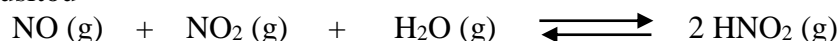


Laboratorně vzniká snadno reakcí zřed. HNO_3 s mědí nebo rtuťí; kyselin dusičná se redukuje na oxid dusnatý



Oxid dusnatý je důležitým meziproductem při výrobě kyseliny dusičné. Vystupuje jako ligand (nitrososkupina) v rozličných komplexních sloučeninách kovů.

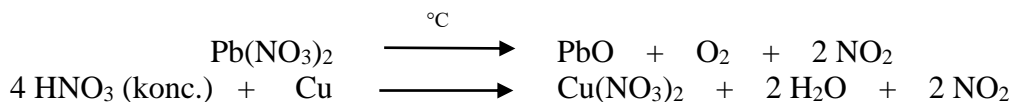
Oxid dusitý N_2O_3 čili NO—NO_2 - se připravuje ochlazením (pod -100°C) ekvimolární směsi NO a NO_2 . Nemá žádné praktické použití. Existuje pouze v tuhém nebo kapalném stavu při teplotě nižší než -25°C . Nad touto teplotou se rozkládá na oxid dusnatý a dusičitý. Oxid dusitý reaguje s vodou na kyselinu dusitou



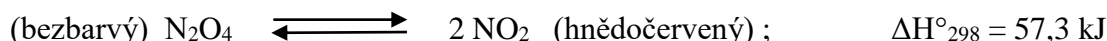
Oxid dusičitý NO₂, N₂O₄ - vzniká samovolnou oxidací oxidu dusnatého (využívá se průmyslově při výrobě kyseliny dusičné)



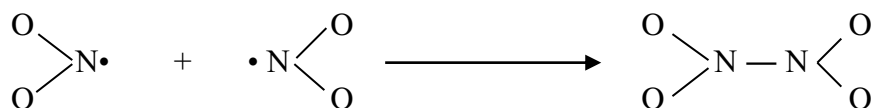
Laboratorně se dá připravit termickým rozkladem dusičnanů těžkých kovů, nejčastěji dusičnanu olovnatého Pb(NO₃)₂, nebo redukcí konc. HNO₃ mědí



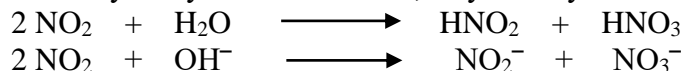
Oxid dusičitý je červenohnědý plyn dráždivého zápachu. Ochlazením se při 21°C (b. v.) mění na žlutohnědou kapalinu a při -11°C na světle žlutou tuhou látku složenou z molekul N₂O₄. V kapalném a plynném skupenství se ustavuje rovnováha mezi monomérní a dimerní formou oxidu dusičitého



Dimeraci paramagnetického monoméru NO₂, tedy samovolný vznik hnědočerveného N₂O₄, umožňuje nepárový elektron atomu dusíku v monoméru.



S vodou reaguje a dává směs kyseliny dusité a dusičné, s hydroxidy směs dusitanů a dusičnanů



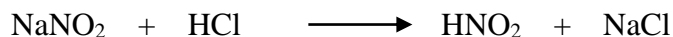
Oxid dusičitý N₂O₅ - je bezbarvá tuhá látka, nestálá. Rozkládá se snadno na NO₂ a kyslík. Dá se získat dehydratací kyseliny dusičné oxidem fosforečným. S vodou se slučuje zpět na kyselinu dusičnou. Větší praktický význam nemá.

Kyslíkaté kyseliny (oxokyseliny) dusíku

jsou tři, významné jsou kyselina dusitá a dusičná.

Kyselina didusná H₂N₂O₂ - je slabá dvojsytná kyselina. Tvoří bílé krystaly. Je nestálá, rozpustná ve vodě. Větší význam nemá.

Kyselina dusitá HNO₂ - je známá pouze v roztoku, je slabá (pK = 3,35). Proto, že je nestálá, připravuje se nejčastěji přímo v reakci, např. při diazotaci rozkladem dusitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou

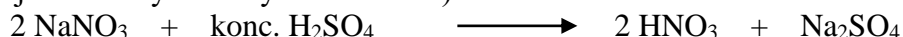


Snadno se rozkládá podle rovnice /disproporcionace/

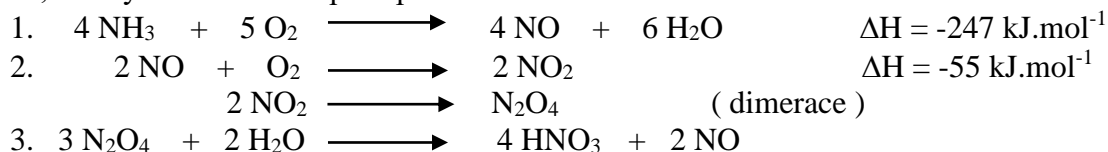


Je redukčním činidlem – odbarvuje např. roztok KMnO₄ nebo bromu, reaguje také jako oxidační činidlo s roztoky Fe²⁺, Sn²⁺ a I⁻. Oxido-redukčních schopností kyseliny dusité se využívá v organické syntéze.

Kyselina dusičná HNO₃ - je silná, těkavá kyselina, má silné oxidační schopnosti. Připravuje se zahříváním dusičnanu sodného s konc. kyselinou sírovou a kondenzací vznikajících par (dříve se tak získávala jako tzv. dýmavá kyselina dusičná)



Dnes se průmyslově vyrábí oxidací amoniaku nadbytkem vzdušného kyslíku za přítomnosti Pt-Rh katalyzátoru, za zvýšeného tlaku a při teplotě asi 900°C. Proces má tři základní fáze:



Vzniklá zředěná kyselina s obsahem 55 – 65 % HNO₃ se koncentruje destilací až na 68,5%-ní. Při této koncentraci tvoří s vodou azeotropní směs. Unikající oxid dusnatý se vrací do výroby.

Koncentrovaná, tj. téměř 100%ní HNO₃ se dá získat:

a) reakcí kapalného oxidu dusičitého s vodou a kyslíkem



b) destilací 80%ní HNO₃, vzniklé absorbcí N₂O₄ v 69%ní kyselině dusičné.

Reakce kyseliny dusičné s kovy:

<u>kov</u>	<u>koncentrace kyseliny</u>	<u>produkt</u>
Pb, Cu, Hg, Ag	velká	dusičnan + NO ₂
Pb, Cu, Hg, Ag	střední	dusičnan + NO
Mg, Zn, Fe, Mg	malá	dusičnan + N ₂ O nebo až NH ₄ ⁺
Fe, Al, Cr, Ni	velká	<i>pasivace</i>

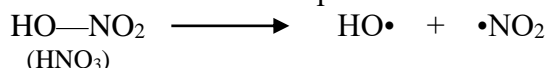
Při reakcích nekovů s horkou konc. kyselinou dusičnou vznikají oxidy nekovů v nejvyšším oxidačním stupni. Např. síra poskytuje oxid sírový SO₃, uhlík se oxiduje na oxid uhličitý CO₂, fosfor na oxid fosforečný P₂O₅, jód na oxid jodičitý I₂O₅.

Použití kyseliny dusičné je velmi rozsáhlé – výroba anorganických i organických nitrátů (hnojiva, výbušniny - „nitroglycerin“, „nitrocelulóza“), aromatických nitroderivátů (meziprodukty při výrobě barviv) a při rozpouštění kovů. Je silným oxidačním činidlem. Směs konc. HNO₃ a HCl v poměru 1 : 3 se pod názvem *lučavka královská* používá k rozpouštění zlata a platiny (vzniká kys. tetrachlorozlatitá H[AuCl₄], příp. hexachloroplaticitá H₂[PtCl₆]). Směs konc. HNO₃ a H₂SO₄ se pod názvem *nitrační směs* používá k tzv. nitraci (nahrazování vodíkových atomů v organických sloučeninách skupinou —NO₂). Účinným nitračním činidlem je zde nitrilový kation NO₂⁺, který vzniká reakcí kyseliny sírové a dusičné (kyselina dusičná reaguje v prostředí kyseliny sírové jako zásada)



Tento ion působí jako elektrofilní činidlo při nitraci na aromatických systémech.

Zahříváním konc. HNO₃ dochází k radikálovému štěpení



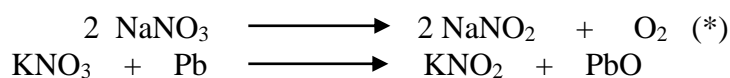
Vzniklý radikál •NO₂ způsobuje radikálový průběh substituce (nitrace) na alifatických systémech.

Soli oxokyselin dusíku.

Dusitany NO₂⁻ - jsou dobře rozpustné ve vodě, s výjimkou žlutého dusitanu stříbrného AgNO₂. Na vzduchu jsou stálé, ve vodných roztocích hydrolyzují



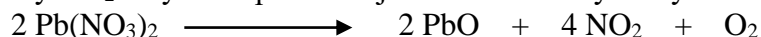
Připravují se nejčastěji termickým rozkladem dusičnanů alkalických kovů nebo jejich redukcí např. olovem



Nejpoužívanější jsou dusitany alkalických kovů, zejména dusitan sodný NaNO₂, který se uplatňuje při výrobě barviv (pro diazotaci) a jako inhibitor koroze.

Dusičnany NO₃⁻ - jsou bílé krystalické látky, ve vodě dobře rozpustné. Teplem se rozkládají na: dusitany a kyslík – pokud se jedná o dusičnany lehkých kovů (viz rovnice*)

oxid kovu, oxid dusičitý NO₂ a kyslík – pokud se jedná o dusičnany těžkých kovů, např.



Mezi významnější dusičnany patří: NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂, AgNO₃, Hg(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂.

Všechny dusičnany lze připravit běžnými metodami pro přípravu solí.

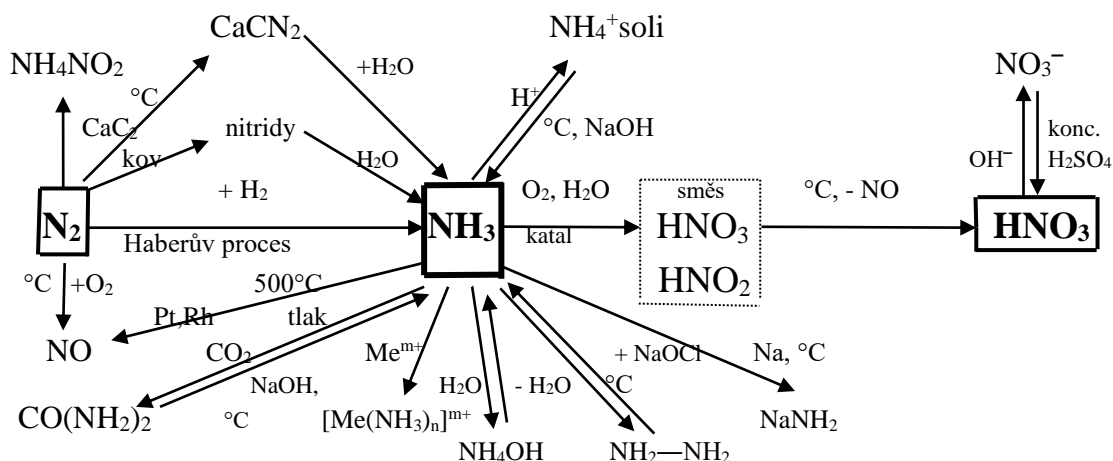


Schéma 4: Reakce dusíku a amoniaku

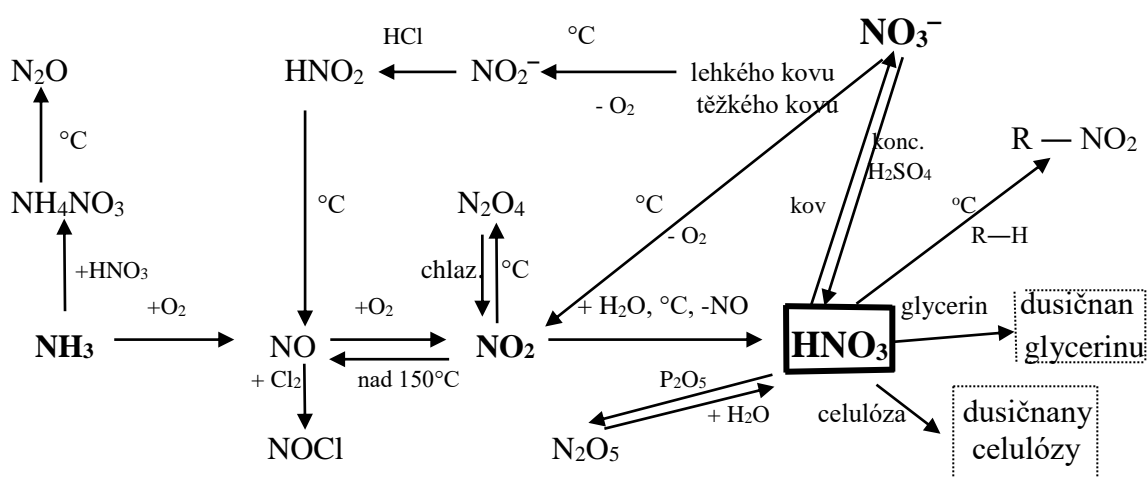


Schéma 5: Reakce kyseliny dusičné a dusičnanů.

Analytické vlastnosti:

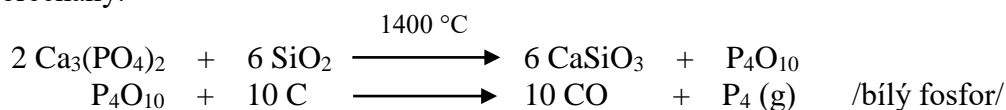
Amoniak - reakci s Nesslerovým činidlem vzniká rezavě hnědý roztok nebo sraženina,
 - ve vodě vzniká zásaditý roztok hydroxidu amonného (důkaz acidobázickými indikátory).
 Dusičnany NO_3^- - směs vzorku s konc. FeSO_4 se opatrně podvrství konc. H_2SO_4 , na rozhraní kapalin vznikne hnědý proužek.
 V organických sloučeninách se dusík spolu se sírou a halogeny dokazuje po mineralizaci organické látky sodíkem (tzv. Lassaignova zkouška). Produkty mineralizace jsou NaCN , příp. Na_2S a NaX .

Fosfor P – phosphorum.

Elektronová konfigurace je $15\text{P} : /_{10}\text{Ne}/ 3s^2 3p^3$, b. v. a b. t. – viz dále

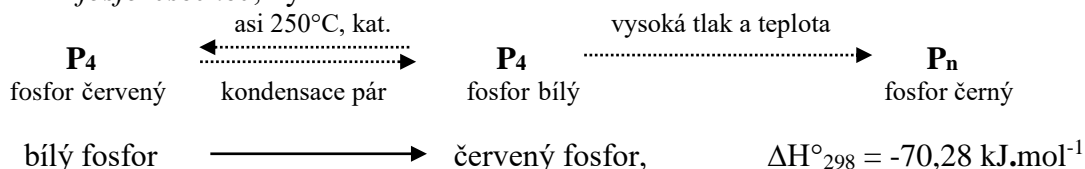
Výskyt : ve sloučeninách jako fluoroapatit – $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, hydroxyapatit $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ a fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, jako biogenní prvek je obsažen v kostech, je součástí ATP apod.

Výroba: z fosforitu získáním oxidu fosforečného a dále jeho redukcí uhlíkem vzniká bílý fosfor. Ten se po vyčištění nejčastěji zpracovává zpět na oxid fosforečný a dále na kyselinu fosforečnou, příp. fosforečnany.

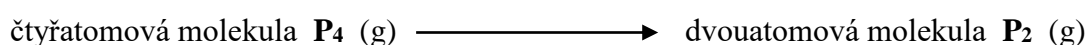


Použití: výroba kyseliny fosforečné a fosforečnanů, výroba zápalek (fosfor červený), do slitin s mědí, výroba přípravků k trávení myši a hmyzu, organických sloučenin fosforu apod.

Vlastnosti: Alotropické modifikace fosforu jsou: fosfor bílý, červený a černý. Stálost jednotlivých modifikací je důsledkem vazebných poměrů v molekule fosforu. Za obvyčejné teploty je fosfor červený stálější než fosfor bílý. Obě modifikace tvoří čtyřatomové molekuly P₄ ve tvaru pravidelného čtyřstěnu. Rozdílné vazebné poměry v molekule i mezi molekulami se projevují rozdílnými vlastnostmi jednotlivých modifikací. Bílý fosfor je mnohem reaktivnější než červený, *světelkuje* (v důsledku neustálého pozvolného a nepatrného odpařování – sublimace, už při normální teplotě se bílý fosfor oxiduje na oxid fosforečný a současně vydává záření). Jev se označuje názvem *fosforescence*, využívá se ke kvalitativnímu důkazu bílého fosforu.



Zahříváním plynného fosforu nad 800°C dochází ke štěpení molekul P₄ na P₂



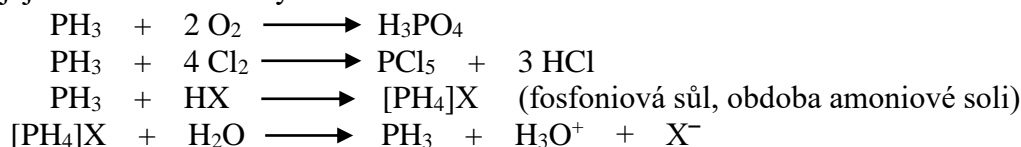
Některé vlastnosti jednotlivých modifikací jsou uvedeny v následujícím přehledu:

důležité vlastnosti	fosfor bílý	fosfor červený	fosfor černý
<i>bod varu</i> (°C)	280,5 (bez vzduchu)	sublimuje při 400°C	-----
<i>bod tání</i> (°C)	44,2	585 až 600	-----
<i>hustota</i> (v g/cm ³)	1, 828	2,0 až 2,4	2,69
<i>barva</i>	žlutobílá, voskovitá	fialověčervený	tmavošedý kovový lesk
<i>bod vznětu</i> (°C)	asi 33 samovolné vznícení	asi 260	-----
<i>rozpustnost</i>	CS ₂ , benzen, jiná org . rozp.	nerozpustný	-----
<i>jiné vlastnosti</i>	velmi jedovatý /smrt. dávka je 0,15g/	není jedovatý	vede teplo a elektřinu, krystalický
<i>skladování</i>	pod vodou	volně	-----

Sloučeniny fosforu – přehled a použití:

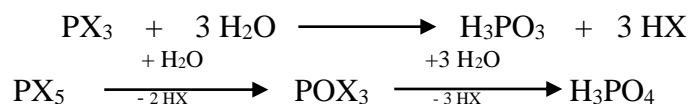
Oxidační číslo fosforu ve sloučeninách: v bezkyslíkatých III-, v kyslíkatých nejčastěji III, V.

Fosfan (fosfin) PH₃ a *difosfan* P₂H₄ - jedovatý plyn a bezbarvá kapalina, jsou chemickými obdobami NH₃ a N₂H₄. Obě látky jsou ve vodě nerozpustné, mají redukční účinky a slabší zásadité vlastnosti než jejich dusíkaté obdoby.

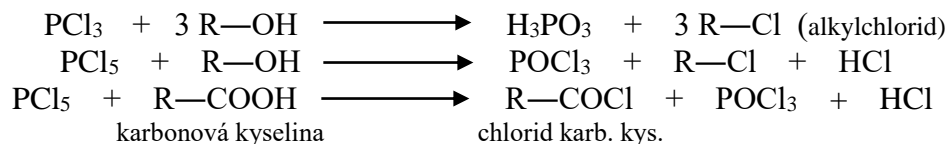


Fosfidy - jsou sloučeniny fosforu s málo elektronegativními prvky (hlavně kovy), odvozené od fosfinu náhradou vodíkových atomů (obdoba nitridů). Některé se vodou rozkládají za vzniku fosfinu, např. Ca₃P₂. AlP.

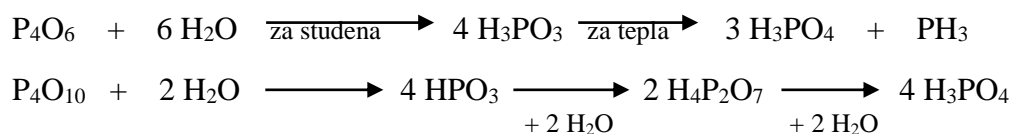
Halogenidy fosforu - jsou typu PX₃ a PX₅. Nejznámější jsou chloridy a bromidy. Připravují se přímým slučováním. Vodou hydrolyzují na kyselinu trihydrogenfosforitou nebo trihydrogenfosforečnou:



Chlorid fosforitý PCl_3 a chlorid fosforečný PCl_5 se používají k náhradě OH skupin v organických sloučeninách chlorem (např. vznik chlorderivátů uhlovodíků nebo chloridů organických kyselin).



Oxidy fosforu - oxid fosforitý P_4O_6 a oxid fosforečný P_4O_{10} . Oba vznikají přímou syntézou, jsou anhydridy příslušných kyselin, reagují s vodou za vzniků příslušných oxokyselin.



Oxid fosforitý P_4O_6 je bílá, krystalická látka, je jedovatý.

Oxid fosforečný P_4O_{10} vzniká spalováním bílého fosforu, používá se jako silný sušící a dehydratační prostředek (odnímá vodu i kyselině dusičné nebo sírové a vznikají příslušné anhydridy těchto kyselin) a na výrobu kyseliny fosforečné.

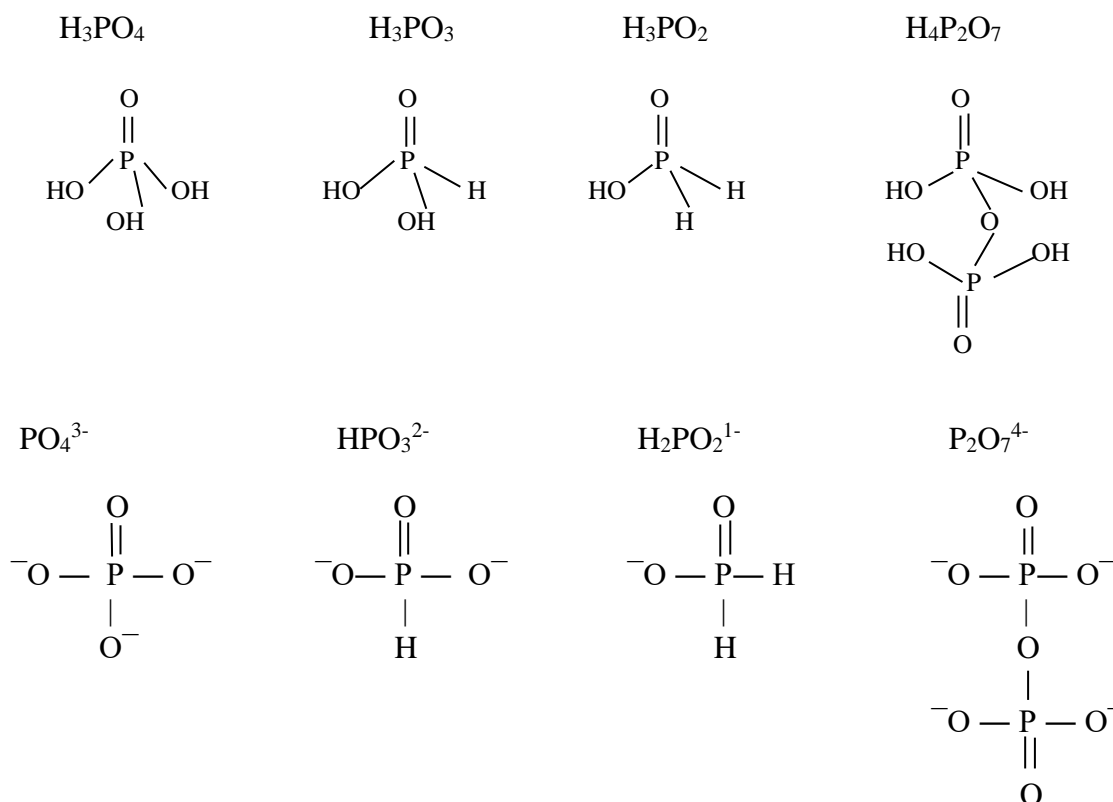
Oxokyseliny fosforu a jejich soli (nejdůležitější kyseliny jsou uvedeny v přehledu a dále).

Přehled oxokyselin

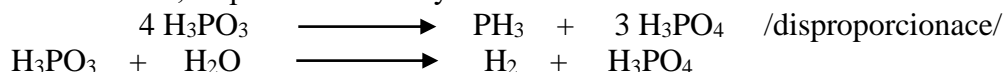
oxidační číslo	vzorec	název	starší název	jiné
I	H_3PO_2	fosforná		jednosytná, $\text{pK} = 1,1$
III	H_3PO_3	trihydrogen- fosforitá	ortofosforitá	dvojsytná
III	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	difosforitá	pyrofosforitá	
IV	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	difosforičitá		
V	H_3PO_4	trihydrogen- fosforečná	ortofosforečná	trojsytná, středně silná
V	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	tetrahydrogen- difosforečná	pyrofosforečná	
V	$(\text{HPO}_3)_n$	polytrioxo- fosforečná (hydrogenfosforečná)	(poly)metafosforečná	

Struktura jednotlivých iontů kyselin ... viz níže

Struktura některých oxokyselin a jejich aniontů:



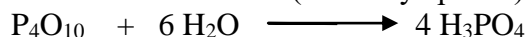
Kyselina trihydrogenfosforitá H_3PO_3 - je dvojsytná kyselina ($pK_1 = 1,3$; $pK_2 = 6,7$), je krystalická, bezbarvá, hygroskopická látka, ve vodě dobře rozpustná. Získává se hydrolýzou chloridu fosforitého PCl_3 . Zahříváním bez přítomnosti vody se rozkládá na fosfin a kyselinu trihydrogenfosforečnou, za přítomnosti vody vzniká místo fosfinu vodík.



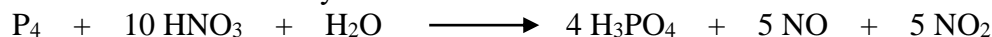
Tvoří dvě řady solí - dihydrogenfosforitany ($Me^I H_2PO_3$) a hydrogenfosforitany ($Me^{II} HPO_3$). Ve vodě rozpustné jsou pouze fosforitany alkalických kovů.

Kyselina trihydrogenfosforečná H_3PO_4 - je trojsytná, středně silná kyselina ($pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,3$), málo reaktivní za normální teploty. Prodává se jako 85 – 90% sirupovitý vodný roztok. Vyrábí se:

- reakcí oxidu fosforečného s horkou vodou (termický způsob), vzniklá kyselina má konc. asi 75%.

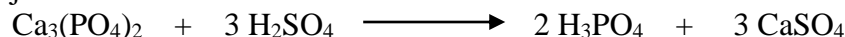


- oxidací fosforu koncentrovanou kyselinou dusičnou



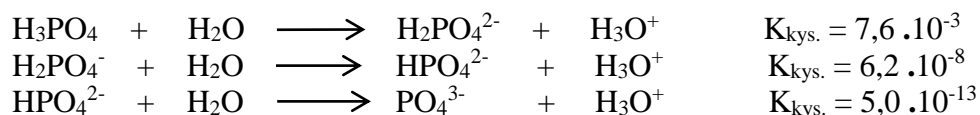
- zahříváním fosforečnanu vápenatého nebo apatitu s kyselinou sírovou (extrakční způsob).

Kyselina je 45 – 55 %ní.

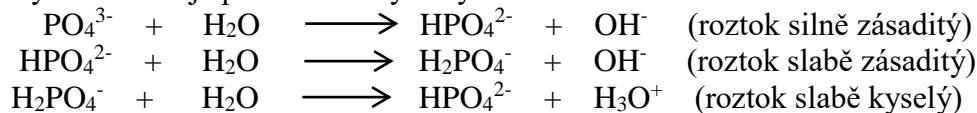


Kyselina trihydrogenfosforečná má široké použití, zejména pro výrobu fosforečnanů (změkčování vody), zubních past, krmných směsí, v potravinářském, farmaceutickém a textilním průmyslu (termický způsob), dále při zpracování ropy, výrobě průmyslových hnojiv apod. (extrakční způsob).

Fosforečnany - jsou soli odvozené od kyseliny trihydrogenfosforečné. V důsledku disociace ve vodě tvoří tři řady solí: normální - PO_4^{3-} , hydrogenfosforečnany - HPO_4^{2-} a dihydrogenfosforečnany - $H_2PO_4^-$. Disociaci kys. fosforečné znázorňují níže uvedené rovnice



Normální fosforečnany, s výjimkou fosforečnanu amonného a fosforečnanů alkalických kovů (bez Li_3PO_4) jsou ve vodě nerozpustné. Hydrogenfosforečnany jsou většinou nerozpustné nebo málo rozpustné. pH vzniklých roztoků je podmíněno hydrolyzou iontů:



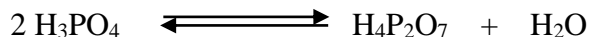
Mezi nejpoužívanější fosforečnany patří:

fosforečnany sodné - použití pro výrobu detergentů, změkčovačů vody, pufrů,

fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - používá se na výrobu kyseliny fosforečné H_3PO_4 , fosforu, fosforečných hnojiv (superfosfát, trojitý superfosfát),

fosforečnan hořečnat-amonný $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - se sráží při reakci iontů PO_4^{3-} s ionty hořečnatými v amoniakálním prostředí (tzv. soluce hořečnatá). Jeho dalším zahříváním vzniká stálý difosforečnan hořečnatý $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, který lze vážit. Těchto reakcí využíváme ke kvalitativnímu důkazu a vážkovému stanovení hořčíku nebo fosforečnanů.

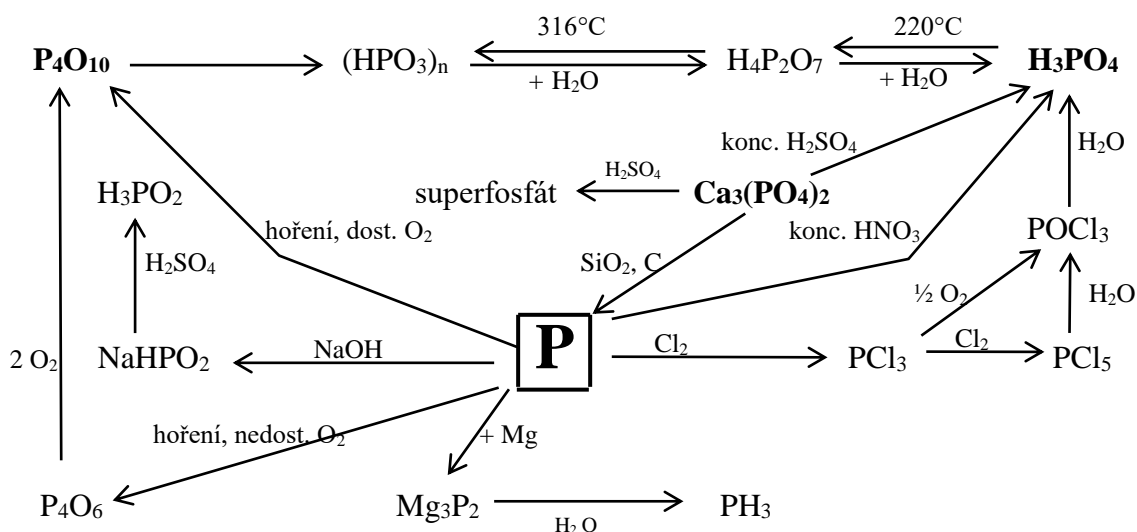
Kyselina tetrahydrogendifosforečná $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - vzniká dehydratací kyseliny trihydrogenfosforečné při 220°C



Je to bezbarvá krystalická látka, ve vodě rozpustná. Je silnou kyselinou ($\text{p}K_1 = 1,0$), silnější než H_3PO_4 . Soli této kyseliny jsou dvojího druhu – dihydrogendifosforečnany $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ a difosforečnany $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. První jsou ve vodě většinou rozpustné a reagují slabě kyselé. Druhé jsou, až na soli alkalické, ve vodě nerozpustné.

Kyselina hydrogenfosforečná, také polytrioxofosforečná neboli metafosforečná $(\text{HPO}_3)_n$, kde n je nejčastěji 3, 4 nebo 6 - vzniká další dehydratací kyseliny $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ jako sklovitá tvrdá látka, dobře rozpustná ve vodě na roztok silně kyselého charakteru. Ze solí jsou známější trimetafosforečnany, např. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, tetrametafosforečnany, např. $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ nebo hexametafosforečnany, např. $(\text{NaPO}_3)_6$, který se pod obchodním názvem Calgon používá ke změkčování vody. Jejich struktura je složitá, některé jsou cyklické ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$), jiné mají řetězovou strukturu, např. $(\text{KPO}_3)_n$.

Polyfosforečnany - soli polyfosforečných kyselin. Jejich obecný vzorec je $\text{Me}^{1}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ a prvním členem jsou difosforečnany. Tyto soli obsahují anionty PO_4^{3-} , které jsou spojené přes kyslík (trifosforečnany mají anion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, tetrafosforečnany $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$).



Schema 6: Reakce fosforu a jeho sloučenin.

Analytické vlastnosti:

Fosforečnany PO_4^{3-} se dokazují:

1. reakcí s ionty Ag^+ (např. AgNO_3) - vzniká žlutý Ag_3PO_4 ,
2. zahříváním s nadbytkem konc. HNO_3 a roztokem molybdenanu amonného (tzv. soluce molybdenová) - poskytují světle žlutou sraženinu fosfomolybdenanu amonného $(\text{NH}_4)_2[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$, čehož se využívá rovněž při gravimetrickém stanovení fosforečnanů.

5. Nekovy VI. hlavní podskupiny (16. skupina).

Kyslík O – oxygenium.

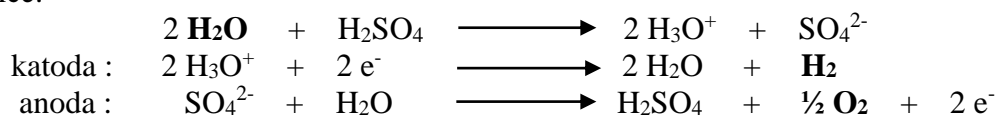
Elektronová konfigurace je ${}_8\text{O}: {}_2\text{He}/ 2s^2 2p^4$, přesněji ${}_2\text{He}/ 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$,

b. t. = $-218,8^\circ\text{C}$, b. v. = $-182,97^\circ\text{C}$.

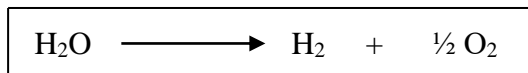
Výskyt: volný kyslík tvoří asi 20,8 obj. % vzduchu, vázaný se vyskytuje ve vodě a v dalších kyslíkatých sloučeninách (oxidy, kyslíkaté soli), je to důležitý organogenní prvek. Patří mezi nejrozšířenější prvky zastoupené v zemské kůře.

Výroba a příprava: pro průmyslové účely se kyslík získává *frakční destilací kapalného vzduchu*, při níž se z kapalné směsi nejdříve uvolní dusík (b. v. dusíku je $-195,8^\circ\text{C}$) a zůstává kapalný kyslík, jehož bod varu je vyšší.

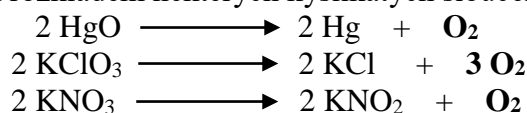
Čistý kyslík lze připravit *elektrolýzou vody* mezi Pt elektrodami. Tento způsob je energeticky velmi náročný a nákladný. Pro zvýšení vodivosti vody přidáváme malé množství kyseliny sírové. V průběhu elektrolýzy se její množství nemění. Disociaci kyseliny sírové a děje na anodě a katodě znázorňují rovnice:



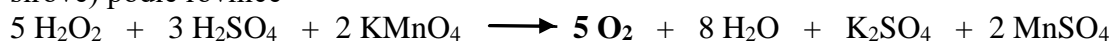
Zkráceně lze psát :



Laboratorně lze kyslík připravit několika dalšími způsoby, např. tepelným rozkladem některých kyslíkatých sloučenin:

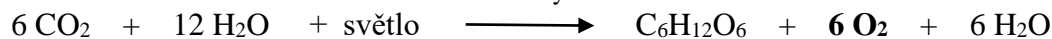


oxidací peroxidu vodíku H_2O_2 manganistanem draselným KMnO_4 kyselém prostředí (kyseliny sírové) podle rovnice



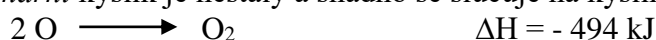
Tato reakce je využívána při odměrném stanovení peroxidu vodíku (manganometrie).

Kyslík vzniká rovněž v přírodě při fotosyntéze. Průběh fotosyntézy zkráceně znázorňuje rovnice chlorofyl



Použití: jako okysličovadlo v chemickém průmyslu, v moderních hutních procesech (konvertory), jako součást raketových paliv, k autogennímu svařování a řezání kovů, v lékařství, náplň do dýchacích přístrojů apod.

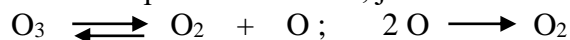
Vlastnosti: Kyslík je znám ve třech alotropních modifikacích – atomární, molekulový a trojatomární čili ozon. *Atomární* kyslík je nestálý a snadno se slučuje na kyslík *molekulový*



Dva atomy kyslíku v molekule jsou vázány dvojnou vazbou. *Molekula kyslíku je paramagnetická*, což způsobují dva volné, nepárové elektrony v molekule kyslíku. Vysvětlení této vlastnosti podala teorie molekulových orbitalů (MO) a byl to jeden z prvních úspěchů této teorie.

V přírodě kyslík tvoří tři izotopy: $^{16}_8\text{O}$ (99,75%), $^{17}_8\text{O}$ (0,04%) a $^{18}_8\text{O}$ (0,21%). Poslední izotop se používá při zjišťování reakčních mechanismů kyslíkatých sloučenin, např. esterifikace, reakce peroxidu vodíku apod.

Ozon O_3 - je tvořen třemi atomy kyslíku, jeho struktura je lomená, atomy kyslíku svírají úhel $116,8^\circ$. Molekula ozonu má polární charakter, je nestálá a snadno se rozkládá na kyslík molekulární



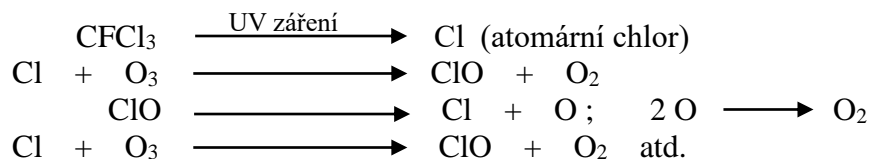
Výsledná reakce je velice spontánní



Ozon se vyskytuje v atmosféře, ve výšce přibližně 10 až 50 km tvoří vrstvu zvanou *ozonosféra*. Největší koncentrace ozonu (asi 96%) je ve výšce 19 až 23 km nad zemským povrchem. Vzniká rozštěpením molekul kyslíku na volné atomy a následnou reakcí atomárního kyslíku s molekulami. Význam atmosférického ozonu je různý. Ve stratosféře udržuje její teplotní strukturu, pohlcuje krátkovlnné záření pod 290 nm (ultrafialové záření), které působí destruktivně na živé organismy včetně člověka. V troposféře plní roli regulátoru většiny atmosférických reakcí.

Důsledkem průmyslové činnosti člověka je destrukce ozonu a změna ozónové vrstvy. Projevuje se to ztenčením ozónové vrstvy a vznikem tzv. ozónové díry. Snížená koncentrace ozonu a nižší stínící schopnost ozonosféry se mohou sekundárně projevit zvýšeným výskytem rakoviny kůže, případně mohou podpořit skleníkový efekt. Jedním z faktorů ovlivňujících narušení ozónové vrstvy je zvýšená koncentrace oxidů dusíku NO_x a halogenuhlovdíků tzv. freonů.

Štěpení ozonu je možné znázornit příkladně na reakci ozonu s fluortrichlormetanem:



Ozon lze připravit elektrickým výbojem ve vzdušném kyslíku v zařízení zvaném ozonátor, nebo chemická, např. reakcí fluoru s vodou.

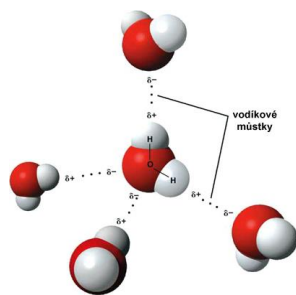
Schopnosti ozonu uvolňovat atomární kyslík se využívá k oxidaci – ozon je silným oxidačním činidlem, dále k desinfekci a bělení, k čištění pitné a odpadní vody, k čištění vzduchu apod.

Sloučeniny kyslíku – přehled a použití:

Oxidační číslo kyslíku ve sloučeninách s kovy i méně elektronegativními nekovy je II^- , v peroxidech má kyslík v peroxidovém aniontu O_2^{2-} formální oxidační číslo I^- , kladné oxidační číslo má kyslík ve sloučeninách s fluorem, který má vyšší elektronegativitu než kyslík.

Velkou skupinu sloučenin kyslíku tvoří oxidy a kyslíkaté soli (viz. kapitola Základní typy chemických látek - Oxidy, jinak u jednotlivých prvků).

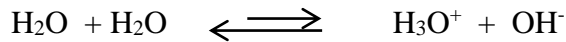
Voda H_2O - je bezbarvá kapalina, bez chuti a bez zápachu. Je polární rozpouštědlo. Molekula má lomenou strukturu s vazebným úhlem $104,5^\circ$. V kapalném i tuhém stavu se projevuje asociace molekul, mezi nimiž působí vodíkové můstky.



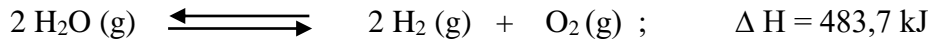
Vodíkové můstky molekulami vody

Tyto interaktivní síly mají za následek poměrně vysoký bod varu vody a bod tání ledu ve srovnání s analogickými nízkomolekulárními sloučeninami jako jsou sirovodík, selenovodík nebo telurvodík (jsou za normálních podmínek plyny). V pevném skupenství má voda (led) šesterečnou krystalickou strukturu. Vazebný úhel H-O-H , na rozdíl od plynné molekuly, odpovídá přesně tetraedrickému uspořádání a je $109^\circ 28'$.

Po chemické stránce se chová jako amfoterní látka. Podléhá autoprotolýze, při čemž rovnováha je posunutá ve prospěch nedisociovaných molekul vody.



Při vysoké teplotě se vodní pára částečně rozkládá na vodík a kyslík



Voda je z hlediska použití důležitou průmyslovou látkou. Slouží pro výrobu páry a jako nosič tepla, je často používaným polárním rozpouštědlem, má značný biologický význam.

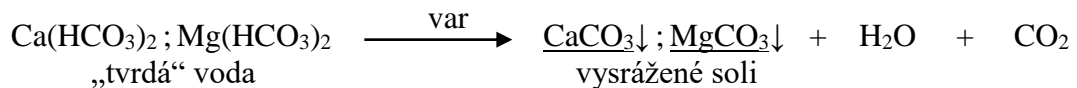
Pro potravinářské účely je nutno znečištěnou přírodní vodu upravovat. Děje se tak:

- * sedimentací větších částic,
- * koagulací, při které po přidání síranu hlinitého $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ v důsledku hydrolyzy vzniká sraženina hydroxidu hlinitého $\text{Al}(\text{OH})_3$, která strhává ostatní drobnější koloidní částičky,
- * odfiltrováním vzniklých sraženin na pískových filtrech, a
- * dezinfekcí chlorem nebo ozonem.

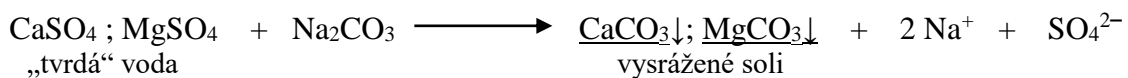
Pro průmyslové použití je nutno vodu předem upravovat, zejména s ohledem na tvrdost vody. Tu způsobují přítomné vápenaté a hořečnaté soli. Síraný těchto kovů jsou příčinou tzv. *trvalé tvrdosti vody*, hydrogenuhličitany způsobují *přechodnou tvrdost vody*. Při zahřívání „tvrdé“ vody dochází k vysrážení solí vzniku tzv. vodního kamene, způsobujícího ucpávání potrubí a snižování tepelné účinnosti kotlů.

Odstraňování tvrdosti vody lze provést několika způsoby:

1. *varem* – rozpustné hydrogenuhličitany se mění při vyšší teplotě na nerozpustný uhličitán vápenatý a hořečnatý



2. *přidáním krystalické sody* - rozpustnější síraný se mění na méně rozpustné uhličitany

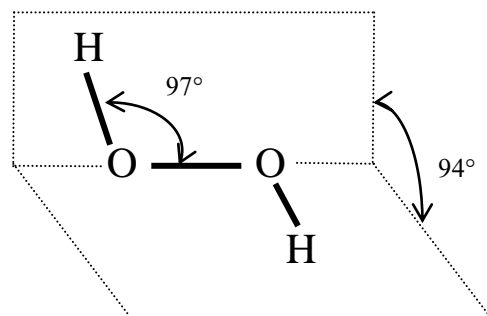


3. *destilací vody* - tato metoda je z důvodů energetické náročnosti drahá a neekonomická.

4. *použitím iontoměničů* - *anorganické* iontoměniče - zeolity (přírodní hlinitokřemičitany) nebo uměle vyrobené permutity absorbují vápenaté a hořečnaté kationty a nahrazují je ionty sodnými, nebo
 - *organické* iontoměniče (ionexy) - syntetické polymery, nahrazující libovolné kationty v roztoku kationty vodíkovými H^+ (nazývají se katexy) nebo libovolné anionty ionty hydroxylovými OH^- (nazývají se anexy). Vhodným uspořádáním těchto měničů iontů je možno nahradit všechny ionty v roztoku ionty H^+ a OH^- . Takto upravená voda se nazývá *demineralizována* nebo *deionizována*.

Těžká voda D_2O – je obsažena v přírodní vodě ($\text{D} \equiv {}^2_1\text{H}$...deuterium, izotop vodíku). Poměr D_2O k H_2O je přibližně 1 : 4 500. D_2O zpomaluje neutrony a používá se jako moderátor v jaderných reaktorech.

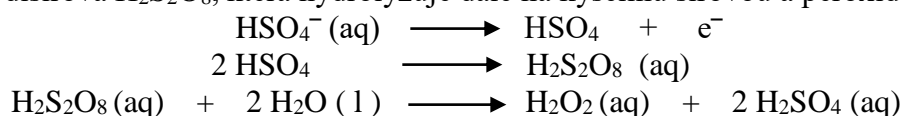
Peroxid vodíku H_2O_2 – je bezbarvá kapalina, dobře mísitelná s vodou. Molekula obsahuje peroxidickou vazbu $-\text{O}-\text{O}-$. Formální oxidační číslo kyslíku v peroxidech a látkách peroxidických je $-I$. Prostorovou strukturu H_2O_2 znázorňuje obrázek níže



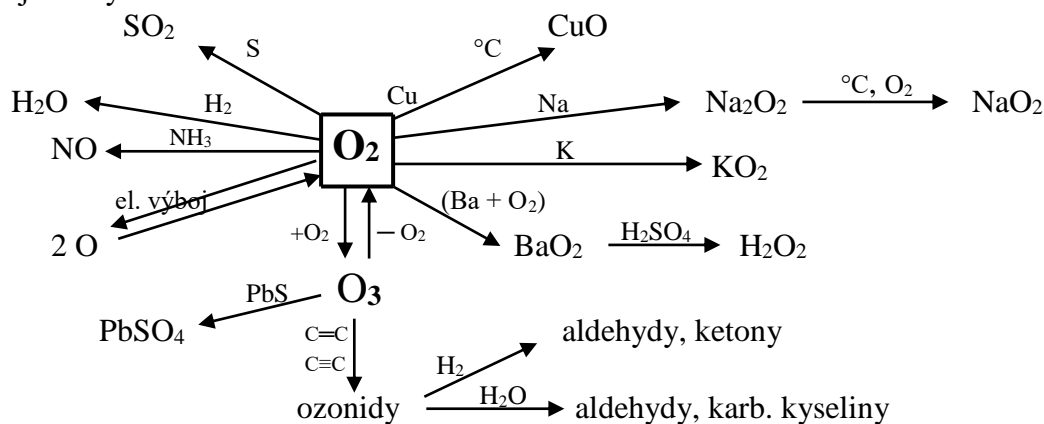
Prostorová struktura molekuly H_2O_2

Příprava peroxidu vodíku:

- reakcí peroxidu barnatého BaO_2 nebo peroxidu sodného Na_2O_2 s kyselinou sírovou,
- elektrolýzou 50%-ní kyseliny sírové za chladu a velké proudové hustoty vzniká kyselina peroxodisírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, která hydrolyzuje dále na kyselinu sírovou a peroxid vodíku



Peroxid vodíku se používá jako jemný bělicí a desinfekční prostředek, při restaurování obrazů, při výrově peroxoboritanu sodného a chloritanu sodného. Má dobré oxidační účinky ($E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,77 \text{ V}$) např. při reakci s I^- nebo S^{2-} , silnými oxidačními činidly (např. KMnO_4 v kys. prostředí) se oxiduje na kyslík



Schema 7: Reakce kyslíku a jeho sloučenin.

Analytické vlastnosti:

Kyslík, vznikající tepelným rozkladem kyslíkatých sloučenin, dokazujeme doutnající třískou.

Síra S – sulfur.

Elektronová konfigurace: $16\text{S} : /_{10}\text{Ne}/ 3s^2 3p^4$, přesněji $/_{10}\text{Ne}/ 3s^2 (3p_x)^2 (3p_y)^1 (3p_z)^1$, body tání – viz modifikace síry, b.v. = $444,6^\circ\text{C}$.

Výskyt: volně a ve sloučeninách, zejména v sulfidech a síranech, např.: FeS_2 , ZnS , Ag_2S , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 atd.

Výroba: síra se získává hlavně těžbou z ložisek z hloubky 200 až 400 m tzv. Fraschovým způsobem /Texas, Louisiana/ nebo povrchovým způsobem z mělkých ložisek (Polsko).

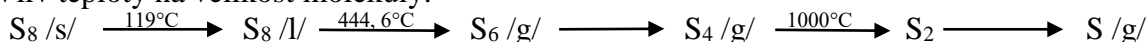
Použití: k výrobě kyseliny sírové /asi 85% produkce/, sirouhlíku CS_2 , thiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, černého střelného prachu (dříve), hydrogensířičitanu vápenatého $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, pesticidů, zápalek, k vulkanizaci pryže, síra je součástí fungicidních mastí a sprejů.

Vlastnosti:

Alotropické modifikace: síra α (kosočtverečná) – b.t. = 112°C , síra β (jednoklonná) – b.t. = 119°C , obě modifikace jsou tvořeny osmiatomovými molekulami S_8 .



Vliv teploty na velikost molekuly:



Krystalické modifikace jsou žluté, nerozpustné ve vodě, rozpustné v sirouhlíku, v chloridu uhličitém, jsou špatnými vodiči elektrického proudu a tepla.

Amorfními modifikacemi síry jsou *sírný květ (žlutý)* a *plastická síra (červenohnědá)*. Sírný květ vzniká prudkým ochlazením sírných pár, plastická síra vzniká nalitím roztavení síry do studené vody.

Molekula S_2 má, podobně jako O_2 , dva volné elektrony a je paramagnetická.

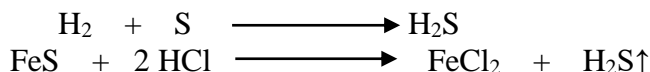
Za normální teploty je síra málo reaktivní. Dobře reaguje s nekovy i s kovy za zvýšené teploty.

Sloučeniny síry – přehled a použití:

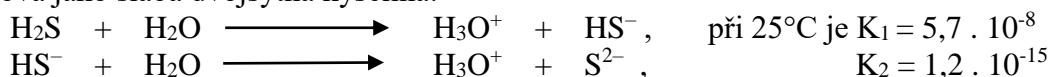
Ve sloučeninách se síra vyskytuje nejčastěji v oxidačním čísle –II (sulfan H_2S a sulfidy), IV (oxid siřičitý SO_2 , kyselina siřičitá a siřičitany) a VI (oxid sírový SO_3 , kyselina sírová a sírany).

a) bezkyslíkaté

sulfan (sirovodík) H_2S - je bezbarvý plyn, zapáchající, jedovatý. V přírodě vzniká rozkladem organických látek obsahujících síru. Přípravuje se přímým slučováním nebo rozkladem některých sulfidů kyselinou chlorovodíkovou nebo sírovou



Vůči vodě se chová jako slabá dvojsytná kyselina:

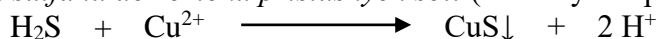


Roztok sulfanu ve vodě, tzv. sirovodíková voda, se používá jako činidlo v analytické chemii. Struktura molekuly sulfanu je podobná struktuře vody. Je lomená s vazebným úhlem HSH rovným 93° . V důsledku malého dipolového momentu nedochází k tvorbě vodíkových můstků a k asociaci molekul. Proto je sulfan na rozdíl od vody za normálních podmínek plyn, zatímco voda je kapalná.

Sulfidy (sirníky) - jsou soli kyseliny sirovodíkové. Hydrogensulfidy HS^- jsou méně časté, jsou ve vodě rozpustné. Normální sulfidy jsou ve vodě nerozpustné s výjimkou sulfidů alkalických kovů, kovů alkalických zemin a sulfidu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Vyskytují se často v přírodě ve formě rud (ZnS , HgS , PbS , apod.), v čistém stavu jsou často charakteristicky zbarvené, což má využití v kvalitativní analýze: ZnS – bílý, černé jsou PbS , FeS , Ag_2S , Fe_2S_3 , CuS , CoS , NiS a jiné, CdS je žlutý a MnS růžový. Al_2S_3 a Cr_2S_3 jsou nestále, okamžitě hydrolyzují na příslušné hydroxidy.

Sulfidy vznikají:

- 1) *přímým slučováním*, např. $\text{Fe} + \text{S} \longrightarrow \text{FeS}$
- 2) *zaváděním sulfanu do roztoků příslušných solí* (slabě kyselé prostředí), např.



Vedle iontů měďnatých se v kyselém prostředí srážejí také ionty Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ a Zn^{2+} .

- 3) *srážením v amoniakálním roztoku*, tj. reakcí příslušných solí s roztokem sulfidu amonného.

Takto vznikají všechny ostatní sulfidy nerozpustné ve vodě, včetně těch, které jsou uvedené v bodě 2). Sulfidy vznikající pouze v amoniakálním prostředí (FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS , MnS) jsou v kyselinách nestálé.

Polysulfidy - mají obecný vzorec Me_2S_n , kde $n = 2$ až 5, případně více. Vznikají nejčastěji tavením alkalických sulfidů se sírou, mají žlutou až červenohnědou barvu. V kyselinách se rozkládají za uvolnění síry, což se projevuje vznikem žlutého zákalu.

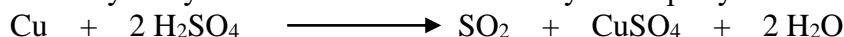
Disulfid železa (pyrit) FeS_2 - je nerost žlutolesklého vzhledu. Používá se na výrobu oxidu siřičitého jako meziprojektu při výrobě kyseliny sírové

Sulfid uhličitý (sirouhlík) CS_2 - bezbarvá aromatická kapalina. Přípravuje se přímou syntézou, používá se jako vynikající nepolární rozpouštědlo tuků, živic, síry, fosforu, kaučuku apod.

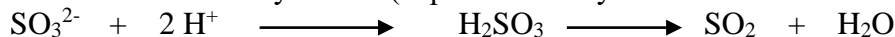
b) kyslíkaté

Oxid siřičitý SO_2 - bezbarvý, ostře zapáchající plyn, dráždivý, snadno zkapalnitelný (b.v. je 10°C). Molekula je polární, lomená s vazebným úhlem $119,5^\circ$. Oxid siřičitý se připravuje:

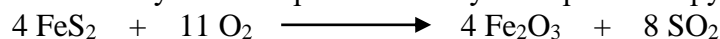
- 1) přímým slučováním (spalováním síry) $\text{S} / \text{s} / + \text{O}_2 / \text{g} / \longrightarrow \text{SO}_2 / \text{g} /$
- 2) redukcí konc. kyseliny sírové mědí nebo rtutí za zvýšené teploty



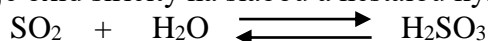
- 3) rozkladem siřičitanů silnou kyselinou (např. zředěná kyselina sírová nebo chlorovodíková)



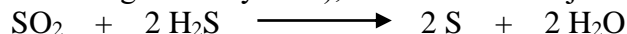
Průmyslově se oxid siřičitý získává spalováním síry nebo pražením pyritu.



S vodou reaguje oxid siřičitý na slabou a nestálou kyselinu siřičitou



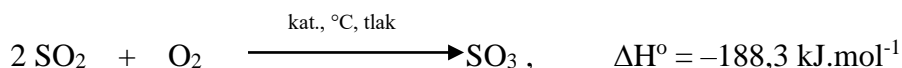
Oxid siřičitý má redukční účinky. S kyslíkem podléhá katalytické oxidaci (platinou a oxidem vanadičným nebo oxidy dusíku) na oxid sírový SO_3 . S chlorem vzniká sulfurylchlorid SO_2Cl_2 (používá se k chloracím v organické syntéze), sirovodík redukuje na síru a vodu.



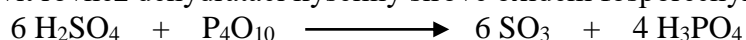
V kyselém prostředí redukuje roztoky $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a MnO_4^- .

Používá se k bělení hedvábí, slámy, ke konzervaci ovoce, ovocných šťáv, obilí, k výrobě hydrogensířičitanu vápenatého, k rafinaci ropy, je meziproduktem při výrobě kyseliny sírové.

Oxid sírový SO_3 – je pevná, bílá krystalická látka, v plynném stavu je molekula rovinná, v pevném stavu vznikají polymerní molekuly $(\text{SO}_3)_n$. Vyrábí se katalytickou oxidací SO_2 za zvýšeného tlaku a teploty 400 až 450°C



Oxid sírový se dá připravit rovněž dehydratací kyseliny sírové oxidem fosforečným



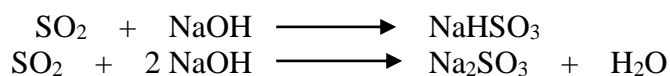
Oxokyseliny síry a jejich soli (nejdůležitější kyseliny jsou uvedeny v přehledu a dále).

Přehled nejdůležitějších oxokyselin

oxidační číslo S	vzorec	název	starší název	jiné
I	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$	thiosířičitá		nestálá
II (II ⁻ , VI)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	thiosírová (sirnatá)		za normální teploty nestálá
IV	H_2SO_3	siřičitá		stálá pouze v roztoku
VI	H_2SO_4	sírová		silná kyselina
VI	H_2SO_5	peroxosírová (kyselina Caroova)		silná, jednosytná kyselina
IV	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	disířičitá		
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	dithionová		
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	disírová	pyrosírová	
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	peroxodisírová	persírová	
	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	tetrathionová		

Kyselina siřičitá H_2SO_3 - je slabá dvojsytná kyselina (při teplotě 25°C je $\text{pK}_1=1,76$ a $\text{pK}_2=7,21$). Vzniká zaváděním oxidu siřičitého do vody. Volná kyselina siřičitá nemá použití.

Siřičitany SO_3^{2-} - vznikají reakcí oxidu siřičitého s hydroxidy. Přechodně vznikající hydrogensířičitany krystalizací přechází na disířičitany $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ a v nadbytku hydroxidu se mění na normální siřičitany.



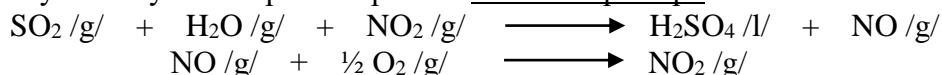
Ve vodě jsou rozpustné siřičitany alkalických kovů a hydrogensířičitany. Silnějšími kyselinami se rozkládají a uvolňuje se SO_2 . Mezi nejpoužívanější patří Na_2SO_3 a $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (sulfitový louh).

Kyselina sírová H_2SO_4 – bezbarvá kapalina, neomezeně mísitelná s vodou. Patří mezi silné kyseliny. Ve vodě prakticky úplně disociuje. Koncentrovaná a při zvýšené teplotě má oxidační účinky, reaguje proto např. s mědí nebo rtuť za vzniku SO_2 , vody a síranu příslušného kovu. Je silně hygroskopická.

Výroba kyseliny sírové je principiálně založena na třech reakcích:

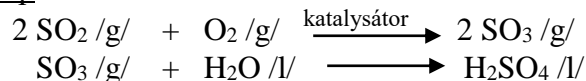
1. výroba oxidu siřičitého SO_2 (spalování síry nebo oxidací pyritu, viz výše)
2. oxidace SO_2 na SO_3 ,
3. reakce SO_3 s vodou za vzniku až 98% kyseliny sírové, příp. s konc. H_2SO_4 za vzniku 100% kys. sírové nebo olea.

Používají se dva způsoby výroby, které se v zásadě liší způsobem katalýzy oxidace SO_2 . Homogenní katalýza oxidy dusíku probíhá při tzv. nitrozním postupu



Nitrózni způsob prováděny v komorách se označuje názvem *komorový způsob*, a je starší. Nověji se provádí ve věžích a označuje se jako *věžový způsob*. Výhodou tohoto způsobu je možnost používat odpadní síru obsahující katalytické jedy. Vznikající kyselina je však méně čistá, dosahuje maximální koncentrace 98% (koncentrovaná kyselina).

Na heterogenní katalýze kovy nebo jejich oxidy (platina, oxid vanadičný V_2O_5) je založen tzv. kontaktní postup.



Oxid sírový se zavádí do absorpčních věží, kde se pohlcuje v 98%-ní H_2SO_4 a vzniká kyselina 100%-ní, popř. dýmová kyselina sírová, tzv. oleum, tj. roztok oxidu sírového v kyselině sírové. Takto získaný produkt je velmi čistý.

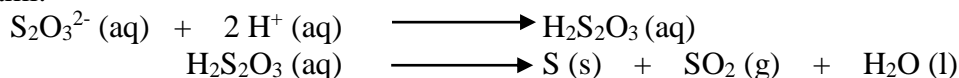
Použití kyseliny sírové je velmi rozsáhlé – výroba fosforečných hnojiv, léčiv, barviv a pigmentů, syntetických vláken a výbušnin, při rafinaci ropy atd.

Sírany – tvoří dvě řady: normální sírany SO_4^{2-} a hydrogensírany HSO_4^- . První skupina solí je ve vodě rozpustná s výjimkou BaSO_4 a PbSO_4 , málo rozpustné jsou SrSO_4 , CaSO_4 a Ag_2SO_4 . Do skupiny síranů patří ještě:

kamence - jsou podvojně sírany obecného vzorce $\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, kde Me^I je např. Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ a Me^{III} je Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+} apod.

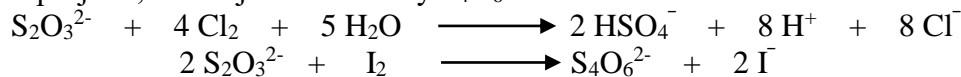
schönity - podvojně sírany obecného vzorce $\text{Me}_2^I\text{Me}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, kde Me^I je ion jednomocného kovu (viz kamence) nebo skupina NH_4^+ , Me^{II} je např. dvojmocný přechodný kov, udávající zbarvení příslušného schönitu.

Kyselina thiosírová (sirnata) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a její soli thiosírany (*sirnatany*) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ patří mezi méně známé sloučeniny síry. Kyselina sirnatá je slabá a nestálá, vzniká rozkladem sirnatanů silnějšími kyselinami.



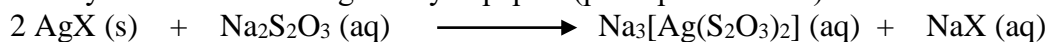
Vznik světle žlutého zákalu (síra) odlišuje rozklad siřičitanů a využívá se k důkazu thiosíranů v analytické chemii.

Thiosírany alkalických kovů jsou ve vodě dobře rozpustné, připravují se reakcí síry se siřičitany. Silnými oxidačními činidly (např. chlorem) se thiosírany mění na sírany, působením slabších oxidačních činidel, např. jodu, vznikají tetrathionany $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



Oxidace thiosíranů jodem se používá v analytické chemii ke kvantitativnímu stanovení jodu a v jodometrii).

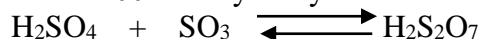
Významným představitelem je thiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Používá se v černo-bílé fotografii jako ustalovač. Využívá se jeho schopnosti rozpouštět halogenidy stříbra AgX a odstraňovat je z exponovaných filmů nebo fotografických papírů (princip ustalování)



Ostatní sloučeniny síry:

Kyselina chlorsírová (kyselina chlorsulfonová) HSO_3Cl - používá se k organickým syntézám a jako dýmotvorná látka.

Kyselina disírová (pyrosírová) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - je v podstatě oleum. Je to olejovitá, silně hygroskopická kapalina. Vzniká reakcí 100%-ní kyseliny sírové s oxidem sírovým.

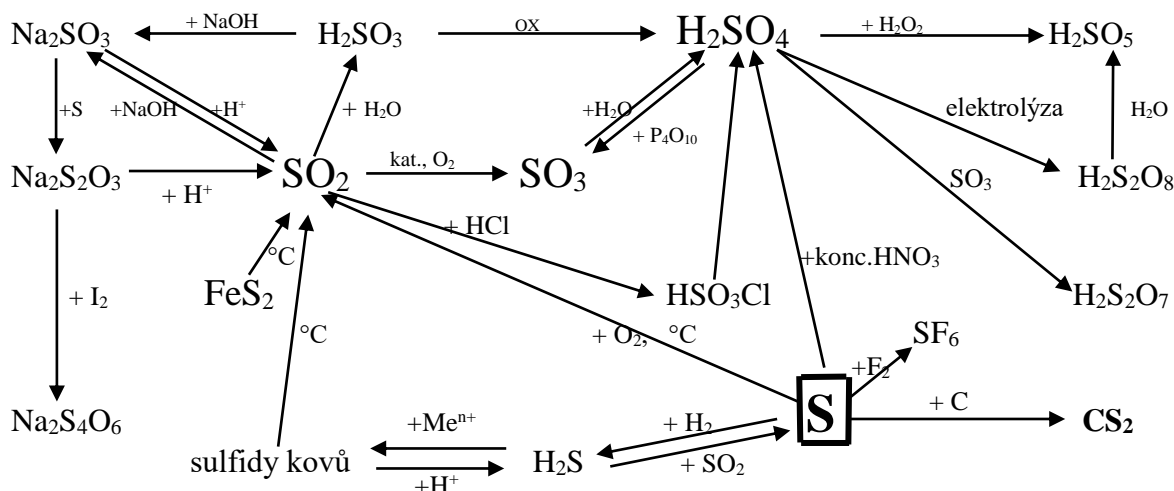
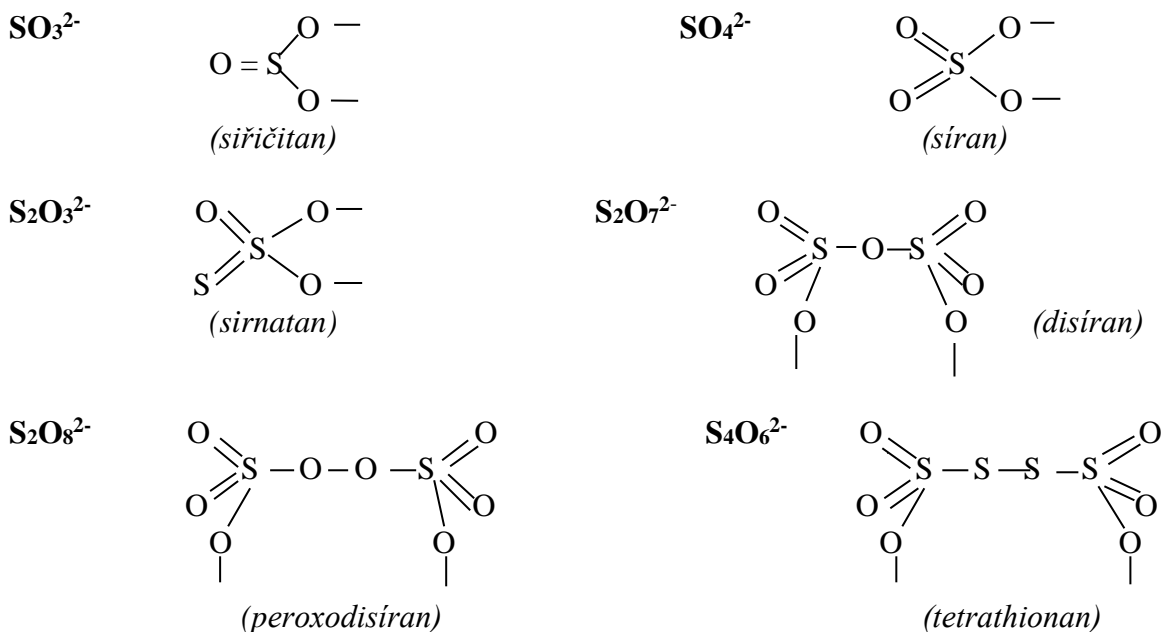


Soli se nazývají disírany. Vznikají zahříváním hydrogensíranů.

Kyselina peroxodisírová (persírová) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - je pevná, krystalická látka, hygroskopická. Používá se při výrobě peroxidu vodíku. Soli se nazývají peroxodisírany nebo persírany.

Kyseliny polythionové $H_2S_nO_6$, kde $n = 3$ až 6 a atomy síry jsou vázány v řetězci mezi sebou - vznikají zaváděním sirovodíku do vodného roztoku oxidu siřičitého. Zahříváním těchto roztoků vzniká kyselina sírová, oxid siřičitý a síra.

Struktura aniontů některých oxokyselin:



Schema 8: Reakce síry a jejich sloučenin.

Analytické vlastnosti:

Siřičitany SO_3^{2-} se dokazují:

1. zřed. HNO_3 - uvolňuje se charakteristicky páchnoucí SO_2 ,
2. roztokem jodu - odbarvení, vzniklý roztok je kyselý (rozdíl od $S_2O_3^{2-}$, kdy roztok je neutrální).

Sírany SO_4^{2-} se dokazují:

1. ionty Ba^{2+} - vzniká v kyselinách a ve vodě nerozpustný bílý síran barnatý $BaSO_4$,
2. ionty Pb^{2+} - vzniká bílá sraženina síranu olovnatého $PbSO_4$.

Sulfidy S^{2-} se dokazují:

1. ionty těžkých kovů – vznikají zbarvené sulfidy
 - a) rozpustné v kyselinách (černý FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS , růžový MnS , bílý ZnS)
 - b) nerozpustné v kyselinách (černý Ag_2S , PbS , HgS , CuS , žlutý CdS),

2. přidáním kyseliny se uvolňuje sirovodík, který se projeví charakteristickým zápachem,
3. nitroprusidem sodným, kdy v alkalickém prostředí vzniká červenofialové zbarvení, které okyselením mizí.

4. roztokem octanu olovnatého $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ za vzniku černé sraženiny sulfidu olovnatého PbS .

V *organických sloučeninách* se síra dokazuje po mineralizaci vzorku Lassaignovou zkouškou jako sulfid.

Kvantitativně se síra v sulfidech stanoví převedením sulfidu na síran a dále po vysrážení chloridem barnatým BaCl_2 jako BaSO_4 , který se váží.

6. Nekovy VII. hlavní podskupiny (17. skupina)

Halogeny – F, Cl, Br, I.

Jsou prvky 7. hlavní podskupiny PSP. Patří zde **F** – fluor, **Cl** – chlor, **Br** – brom, **I** – jod. Poslední prvek skupiny **At** – astat je radioaktivní a z chemického hlediska nemá žádný význam. Elektronová konfigurace valenčních elektronů je $ns^2 np^5$, kde $n = 2$ až 5 a je totožné s číslem periody, v níž se daný halogen nachází.

Výskyt: pouze ve sloučeninách

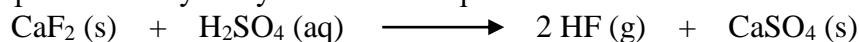
fluor – kazivec CaF_2 , kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, fluoroapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, dále v kostech a zubní sklovině,

chlor – sůl kamenná NaCl , karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sylvín KCl ,

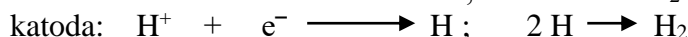
brom – ve formě bromidů doprovází chlor v mořské vodě i v pevných solích,

jod – se vyskytuje současně s chlorem a bromem, dále se vyskytuje v tělech mořských rostlin a živočichů (řasy, haluhy, houby, koraly apod.). Jako jodičnan sodný NaIO_3 je obsažen v chilském ledku. Jinak se nachází v ropných vodách a jodových pramenech (např. Lázně Darkov u Karviné).

Výroba: fluor – elektrolyzou bezvodé taveniny HF a KF v ocelových nádobách. Výchozí surovinou je kazivec, z něhož působením kyseliny sírové se za tepla získává fluorvodík.

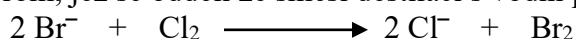


elektrolýza:

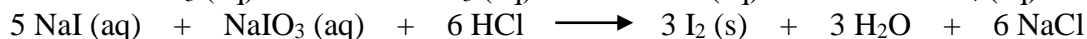
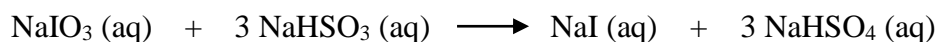


chlor – elektrolyzou solanky tj. nasyceného roztoku chloridu sodného,

brom – z mořské vody nebo z přírodních solných roztoků. Bromid se oxiduje působením chloru na volný brom, jež se oddělí ze směsi destilací s vodní párou.



jod – z jodičnanu



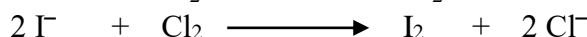
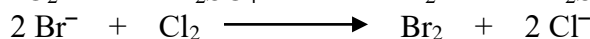
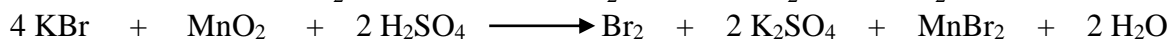
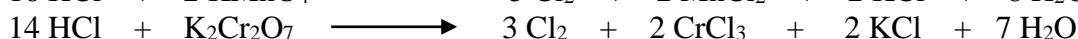
Volný jod se oddělí filtrací a čistí sublimací.

Příprava: Všechny halogeny se dají připravit oxidací příslušných halogenidů nebo halogenvodíků (obtěžně u fluoru, proto se neprovádí)

elektrolýzou vodných roztoků halogenidů



oxidačním činidlem, např. dvojchromanem draselným, manganistanem draselným nebo oxidem manganičitým v kyselém prostředí (kyselina sírová), chlorem při výrobě bromu a jodu



Brom nebo chlor lze z vodných roztoků vytřepat do chloroformu nebo sirouhlíku.

Použití: Fluor – výroba fluoridů, desinfekce vody, výroba organických fluorderivátů (freony, teflon).

Chlor – výroba chlorovaných uhlovodíků (organická rozpouštědla, insekticidy), PVC a chloroprenového kaučuku, kyseliny chlorovodíkové, k desinfekci vody, bělení lnu, bavlny a celulózy.

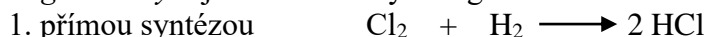
Brom – výroba bromidu stříbrného AgBr (fotomateriál pro černobílou fotografii), dále barviv, léčiv, hasicích prostředků (např. CH₂BrCl) apod.

Jod – výroba jodidů (AgI, KI), organických sloučenin (CHI₃), jodové tinktury. Radioizotop ¹²⁸₅₃I se používá jako radioaktivní indikátor v lékařství.

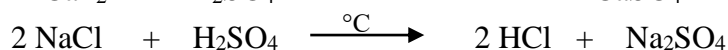
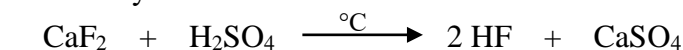
Sloučeniny halogenů – přehled a použití:

a) bezokyslíkaté

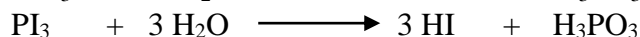
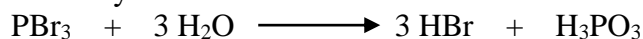
Halogenvodíky – jsou sloučeniny halogenů s vodíkem obecného vzorce HX. Přípravují se:



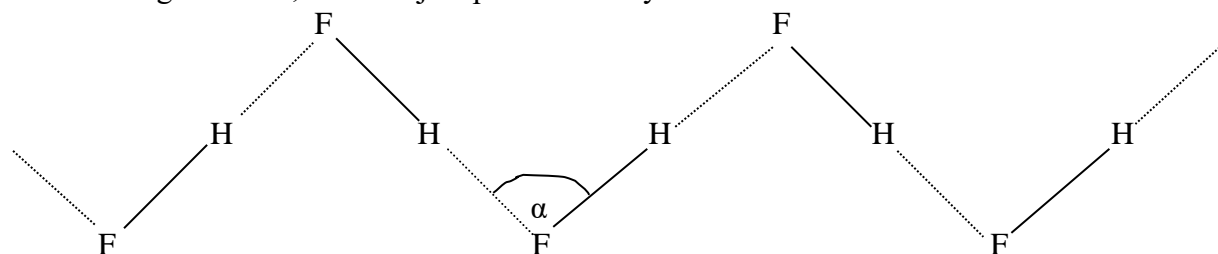
2. zahříváním halogenidů s konc. kyselinou sírovou



3. hydrolyzou halogenidů fosforitých

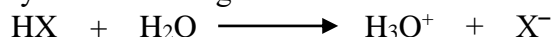


Halogenvodíky jsou za standardní teploty bezbarvé ostře zapáchající plyny, které se dají snadno zkapalnit. Zejména fluorovodík HF v důsledku velkého dipolového momentu molekuly (1,91 D) vyniká snahou tvorby vodíkových můstků, dochází ke značné asociaci molekul (podobně jako molekuly vody) a tvorbě polymerních molekul (HF)₂ a (HF)₆ už v plynném skupenství a (HF)_n v kapalném a zejména v pevném skupenství. Jeho b. v. 19,5°C je velmi vysoký vzhledem k b.v. ostatních halogenvodíků, které mají záporné hodnoty.



Část lomeného řetězce makromolekuly fluorovodíku (vazebný úhel HFH = $\alpha \approx 120^\circ$, délka vazby FHF = $\ell = 0,25 \text{ nm}$).

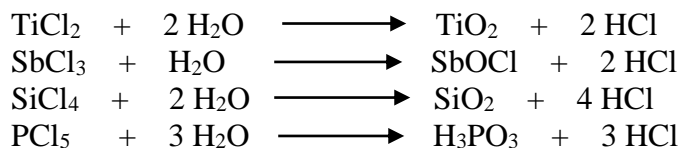
Všechny halogenvodíky se rozpouštějí ve vodě za současné disociace. Vznikající roztoky se nazývají halogenvodíkové kyseliny. Prodejní preparáty těchto kyselin obsahují asi 40% HF, 36% HCl, 48% HBr a 57% HI. Tyto kyseliny disociují ve vodě téměř úplně a jejich síla stoupá se stoupajícím protonovým číslem halogenu.



Kyselina fluorovodíková se chová jako slabá ($\text{pK} = 3,14$), ostatní patří mezi silné kyseliny ($\text{pK}_{\text{HCl}} = -7$, $\text{pK}_{\text{HBr}} = -9$, $\text{pK}_{\text{HI}} = -10$). Používají se k přípravě halogenidů. Kyselina fluorovodíková se připravuje rozkladem fluoridu CaF₂ kyselinou sírovou za tepla a používá k leptání skla (viz kap. Křemík). Nejznámější je kyselina chlorovodíková, dříve zvaná kyselina solná, neboť chlorovodík se získával z kuchyňské soli rozkladem kyselinou sírovou za zvýšené teploty. Dnes se chlorovodík získává přímou syntézou a jeho zaváděním do vody vzniká kyselina chlorovodíková. Používá se k moření a rozpouštění kovů, v laboratorní praxi apod. Je rovněž obsažena v žaludečních šťávách.

Halogenidy – jsou soli halogenvodíkových kyselin. Přípravují se běžnými způsoby (viz kap. Soli). Ve vodě jsou dobře rozpustné halogenidy většiny kovů. Málo rozpustné jsou chloridy, bromidy

a jodidy Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ a Pb^{2+} . Některé halogenidy přechodných prvků s molekulovou stavbou krystalické mřížky nebo halogenidy nekovů ve vodě hydrolyzují, např.



Většina halogenidů je bezbarvá. Barevné jsou halogenidy přechodných prvků. Jejich hydratované formy se často barevně liší od forem bezvodých, např. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je růžový, CoCl_2 je modrý, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je hnědožlutý, FeCl_3 je tmavohnědý. Mezi významnější halogenidy patří: halogenidy stříbra, NaCl , KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HgI_2 , CCl_4 .

Halogenidy síry – nejvýznačnější jsou fluoridy síry, které se liší od ostatních svou stabilitou. Známe jsou:

Difluorsulfan SF_2 - fluorid sirnatý, je (těkavý, reaktivní), dále SF_4 – fluorid siřičitý, je reaktivní, hydrolyzuje na HF a SO_2 , používá se jako fluorační činidlo, SF_6 – fluorid sírový, je velmi stálá a inertní sloučenina, je bezbarvý, bez chuti a zápachu, je nehořlavý a netoxický.

Poznámka: Jiné o SF_6 – viz str. 2

Aminfluoridy



jsou označovány také jako organické fluoridy. Molekulová struktura aminfluoridů – spojení hydrofobní části (nepolární, ve vodě nerozpustné) a hydrofilní části (polární, ve vodě rozpustné) – je podobná tenzidům. Velmi podobné jsou i jejich vlastnosti. Ty jsou charakterizovány povrchovým působením, tj. systematicky se kumulují na nejrůznějších typech povrchů. Díky jejich specifickým vlastnostem vytváří ochrannou vrstvu na zubní sklovině, která pak chrání před působením kyselin vyprodukovaných bakteriemi (např. antiglykolytický účinek). Podobný antibakteriální a také protizánětlivý účinek má i fluorid cínatý SnF_2 . Ten však není schopen chránit proti rozvoji zubního kazu tak jako fluorid sodný, který se proto používá daleko častěji.

Aminfluoridy se používají zejména v zubních pastách a ústních vodách, např. Elmex, Meridol, Ajona amin-o-med, Lacalut fluor. příp. při výrobě dentálních nití.

Aminfluoridy se díky své povrchové aktivitě rychle šíří a pokrývají zuby homogenní vrstvou a přenášejí fluorid tam, kde ho je potřeba. Vytvářejí souvislou vrstvu fluoridu vápenatého, která funguje jako zásoba fluoridu na delší dobu a brání před vlivem kyselin. Nejrozšířenější aminfluoridy jsou Olaflur, Dectaflur.

b) kyslíkaté

Oxidy halogenů

Fluor tvoří s kyslíkem několik sloučenin, z nichž je nejzajímavější difluorid kyslíku OF_2 (kyslík má ox. číslo +II !!!).

Známé oxidy tvoří hlavně chlor a brom (Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7 , Br_2O , BrO_2) – nemají však větší význam, mají oxidační schopnosti.

Za zmínku stojí oxid jodičný I_2O_5 , bílý krystalický prášek, jehož dobrých oxidačních schopností se využívá např. při kvantitativní oxidaci CO na CO_2 v analytické chemii.

Kyslíkaté kyseliny halogenů a jejich soli

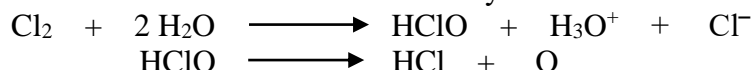
Významnější skupinu sloučenin halogenů tvoří kyseliny (zejména chloru) a hlavně soli kyselin.

Chlor tvoří tyto kyslíkaté kyseliny a soli:

<i>název kyseliny</i>	<i>vzorec kyseliny</i>	<i>název soli</i>	<i>kyselinotvorný zbytek</i>
kyselina chlorná	HClO	chlornan	ClO^-
kyselina chloritá	HClO_2	chloritan	ClO_2^-
kyselina chlorečná	HClO_3	chlorečnan	ClO_3^-
kyselina chloristá	HClO_4	chloristan	ClO_4^-

S rostoucím oxidačním číslem chloru stoupá stálost a síla kyselin ($pK_{\text{HClO}} = 7,47$ při 25°C , $pK_{\text{HClO}_4} \approx -11$) a klesá oxidační schopnost.

Kyselina chlorná HClO – vzniká zaváděním chloru do vody



Této reakce se využívá při chlorování vody, kde vznikající atomární kyslík má desinfekční účinky.

Kyselina chloristá HClO_4 – je nejsilnější kyselinou vůbec. Prodává se jako 72%-ní vodný roztok, je bezbarvá, výbušná. Připravuje se působením konc. kyseliny sírové na chloristan draselný.

Ze solí kyslíkatých kyselin mají význam hlavně soli alkalických kovů, příp. soli kovů alkalických zemin.

Chlornany ClO^- - soli kys. chlorné, vznikají zaváděním chloru do roztoků hydroxidů



V praxi probíhá tato reakce při elektrolýze vodných roztoků halogenidů alkalických kovů. Mezi známější soli patří chlornan sodný NaClO a chlornan vápenatý $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, který je složkou chlorového vápna. Obě soli se používají jako desinfekční prostředky a při úpravě vody.

Chlorečnany ClO_3^- - vznikají disproportionací při zahřívání chlornanů.



nebo zaváděním chloru do horkých roztoků hydroxidů



Dalším zahříváním chloristanů se uvolňuje kyslík a chlorid



Chlorečnany alkalických kovů se v praxi připravují elektrolýzou horkých roztoků chloridů alkalických kovů

Chlorečnan draselný KClO_3 je bílá krystalická látka, používá se jako oxidační látka při výrobě zápalek a třaskavin.

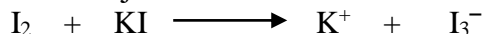
Chloristany ClO_4^- - jsou soli kyseliny chloristé a dají se získat zahříváním chlorečnanů



Chloristany jsou ve vodě většinou dobře rozpustné, málo rozpustný je chloristan draselný KClO_4 , rubidný, cesný a amonný. Této vlastnosti se využívá v analytické chemii.

Z kyslíkatých kyselin bromu a jodu jsou nejvíce známé tyto: bromná HBrO , bromičná HBrO_3 a bromistá HBrO_4 , jodná HIO , jodičná HJO_3 , hydrogenjodistá HJO_4 a pentahydrogenjodistá H_5IO_6 . Vlastnosti těchto kyselin a jejich solí jsou obdobné jako u analogických sloučenin chloru.

Charakteristickým znakem halogenů je schopnost vytvářet sloučeniny mezi sebou. Dají se rozdělit do čtyř skupin o obecném vzorci XY , XY_3 , XY_5 a XY_7 , kde X je halogen s vyšším atomovým číslem než Y, např. fluorid chlorný ClF , chlorid joditý ICl_3 , fluorid jodičný IF_5 a fluorid jodistý IF_7 . Vedle těchto neutrálních interhalogenových sloučenin je známá i velká skupina polyhalogenidových aniontů, z nichž nejdůležitější a nejznámější je trijodidový aniont I_3^- , který vzniká při rozpuštění jodu v roztoku jodidu draselného



Tento roztok je znám jako Lugolův roztok a používá se k důkazu škrobu (za studena modré zbarvení)

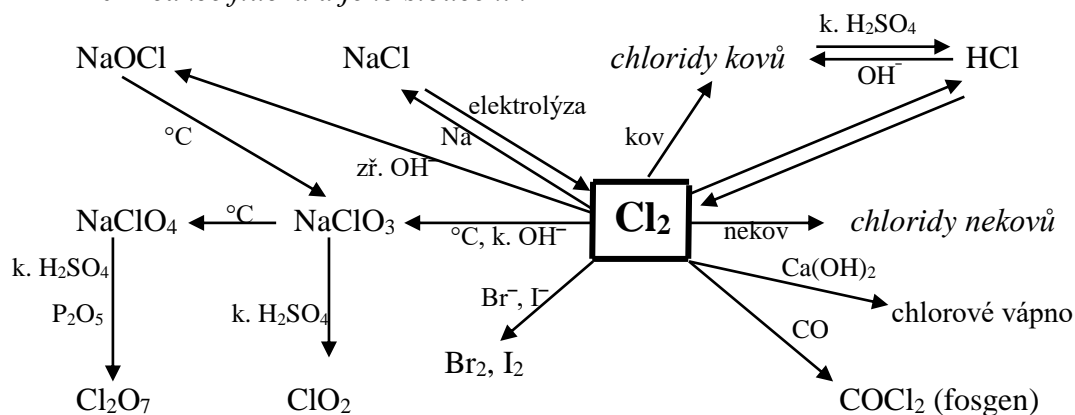
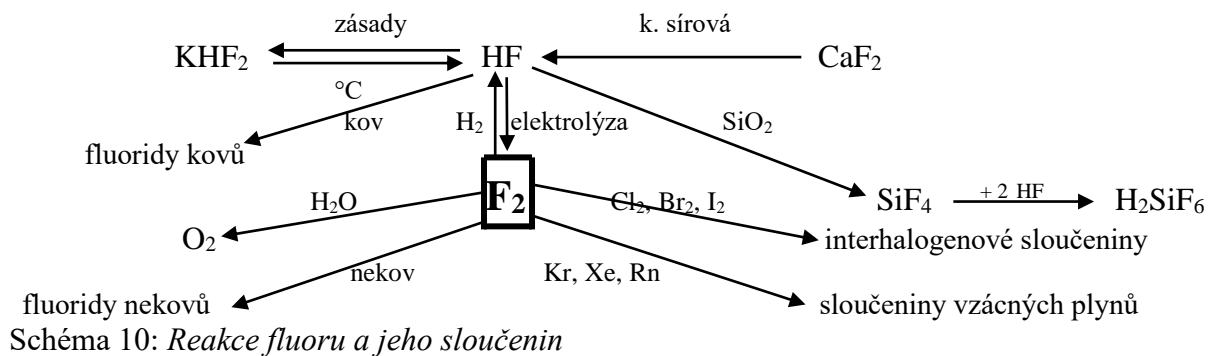


Schéma 10: *Reakce chloru a jeho sloučenin*

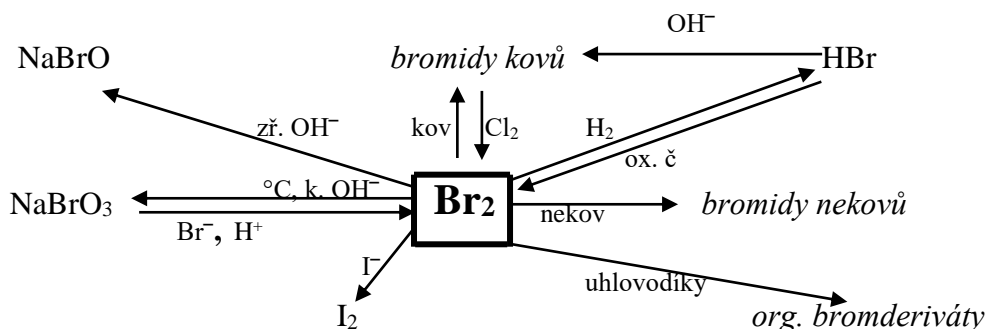


Schéma 11: *Reakce bromu a jeho sloučenin.*

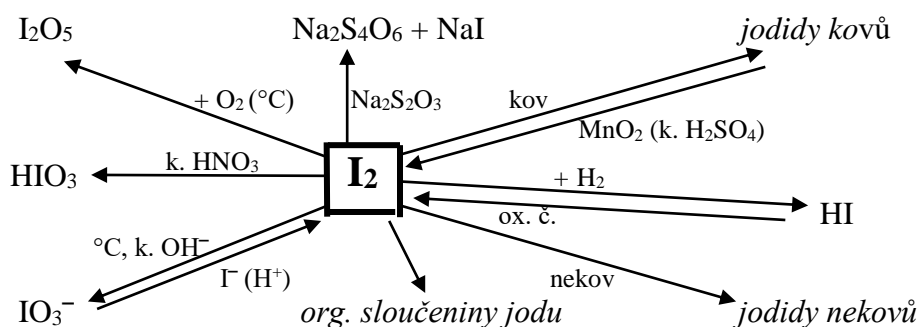


Schéma 12: *Reakce jodu a jeho sloučenin.*

Analytické vlastnosti:

Jednoduchý kvalitativní důkaz halogenidů lze provést reakcí

- s roztokem dusičnanu stříbrného AgNO_3
chloridy – vzniká bílý chlorid stříbrný AgCl , nerozp. v H_2O , dobře rozp. v amoniaku,

bromidy – vzniká nažloutlý bromid stříbrný AgBr, nerozp. v H₂O, méně rozp. v NH₃,
jodidy – vzniká žlutá sraženina jodid stříbrný AgI, nerozp. v H₂O ani v NH₃.

• s roztokem dusičnanu olovnatého Pb(NO₃)₂

chloridy – vzniká bílý chlorid olovnatý PbCl₂, rozpustný v horké vodě,

jodidy – vzniká žlutý jodid olovnatý, po zahřátí ve vodě nerozpustný.

• s chlorovou vodou nebo chloraminem T se bromidy oxidují na brom a jodidy na jod. Roztok se zbarví podle koncentrace vzniklého halogenu od světlé žlutého až po šedočerné zbarvení. Vytřepáním halogenu do chloroformu se brom zbarví hnědočerveně a jod červenofialově.

Kvantitativně lze halogenidy stanovit:

• gravimetricky jako halogenidy stříbrné,

• potenciometrickou titrací - je možné stanovit halogenidy vedle sebe.

7. Vodík H – hydrogenium.

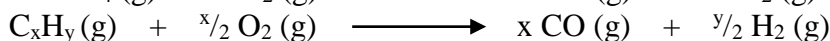
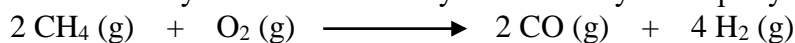
Elektronová konfigurace: **1s¹**. Z důvodu uvedené elektronové konfigurace byl vodík zařazen do I. hlavní podskupiny

Výskyt: volný - ve vesmíru (atmosféra Slunce, stálic, mlhoviny),

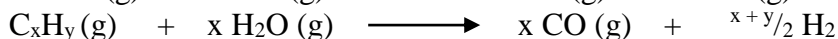
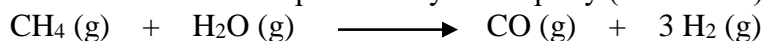
vázaný - ve sloučeninách (voda, amoniak, sulfan, organické sloučeniny).

Výroba: 1. *chemický způsob* – ze zemního plynu (obsahuje 60 – 97 obj. % metanu) a z plynů unikajících při krakování ropných frakcí (metan a vyšší uhlovodíky)

a) oxidací metanu a vyšších uhlovodíků kyslíkem za zvýšené teploty



b) reakcí uhlovodíků s vodní párou za vysoké teploty (až 1400°C) a katalytického účinku Ni



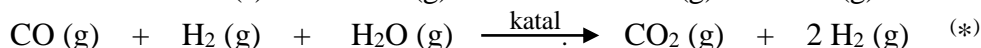
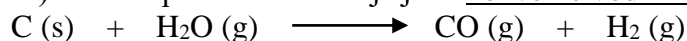
Směs oxidu uhelnatého a vodíku (CO + H₂) proměnlivého složení se označuje jako *vodní plyn*, příp. *syntézní plyn*. Používá se k dalšímu zpracování např. výroba metanolu, nebo po oddělení CO k výrobě amoniaku, při hydrogenacích v chemickém, petrochemickém a potravinářském průmyslu apod.

2. *fyzikální způsob* – z koksárenského plynu se vodík získává postupnou kondenzací jednotlivých plynných frakcí při stále nižších teplotách a dočistěním vodíkové frakce vypíráním kapalným dusíkem. Metan, příp. další uhlovodíky lze zpracovat výše uvedeným chemickým způsobem. Koksárenský plyn obsahuje průměrně 56 – 58 obj. % H₂ a 20 – 25 obj. % CH₄.

3. *elektrochemický způsob* – je založen na elektrolýze roztoku KOH o konc. 25 – 30 %. Katody jsou železné, anody jsou poniklované. Jako elektrolyt se používá někdy roztok NaCl. Elektrolytický vodík je mimořádně čistý a používá se v potravinářském průmyslu.

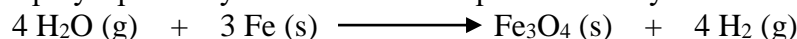
4. *reakci vodní páry s rozžhaveným uhlíkem (koks) nebo železem.*

Při reakci s uhlíkem vzniká směs CO a H₂ (vodní plyn). Vodík lze oddělit od oxidu uhelnatého jeho kondenzací při ochlazení směsi, nebo další reakcí směsi s vodní párou za přítomnosti katalyzátoru (oxidy železa nebo niklu). Tento způsob se označuje jako konverze vodního plynu (rovnice *)



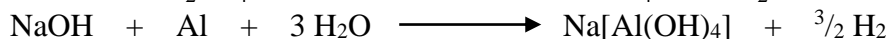
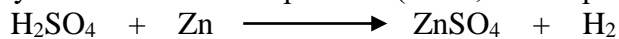
Vznikající oxid uhličitý se odstraní pohlcením ve vodě za zvýšeného tlaku.

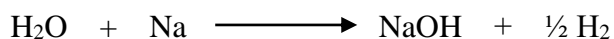
Při reakci vodní páry s práškovým železem vznik opět velmi čistý vodík



Fe₃O₄ se opět regeneruje vodním nebo generátorovým plynem za vzniku železa a CO₂.

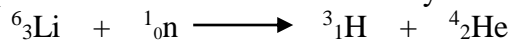
Příprava: v laboratoři lze vodík připravit redukcí některých jeho sloučenin (vody, kyselin, hydroxidů) kovy se značnými redukčními schopnostmi (zinek, sodík apod.). Např.:





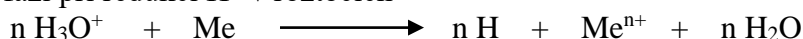
Vlastnosti:

Izotopy vodíku – jsou tři: ^1_1H (protium), $^2_1\text{H} \equiv \text{D}$ (deuterium) a ^3_1H (tritium). Jejich poměrné zastoupení v přírodě je $^1_1\text{H} : ^2_1\text{H} = 1 : 6000$ a $^1_1\text{H} : ^3_1\text{H} = 1 : 10^{17}$. Deuterium se získává z těžké vody D_2O , tritium lze připravit ostřelováním lithia neutrony



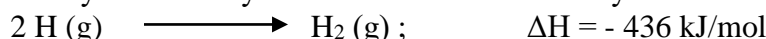
Oba těžké izotopy se používají při značení sloučenin.

Atomární a molekulový vodík – atomární vodík neboli „vodík ve stavu zrodu“ (in statu nascendi) vzniká v první fázi při redukci H^+ v roztocích



(Me je např. Zn, Fe, Al, Ca, Na apod.)

Atomární vodík je velmi nestálý a snadno vytváří dvouatomové molekuly



Atomový vodík je chemicky mnohem reaktivnější než molekulový. Už za studena reaguje např. s fluorem a chlorem, dále s fosforem, arsenem, cínem. Při vyšších teplotách se slučuje se sírou a dusíkem, redukuje mnohé oxidy (CuO , PbO , HgO), halogenidy nebo sulfidy. Vodík tvoří sloučeniny s četnými kovy i nekovy. Čistý hoří na vodu. Směs vodíku a kyslíku tvoří výbušnou směs.

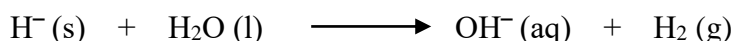
Ortovodík a paravodík – jsou dvě modifikace molekulového vodíku, odlišující se výsledným jaderným spinem a v důsledku toho i magnetickým momentem. *Ortovodík* má stejný spin obou atomových jader a hodnota magnetického momentu je rovná dvojnásobku magnetického momentu protonu. *Paravodík* má opačný spin atomových jader a tudíž magnetický moment je nulový. Chemicky jsou obě modifikace rovnocenné.

Použití: je velmi široké – syntéza chlorovodíku, amoniaku, výroba některých kovů (Mo, W, Ni), výroba metanolu, využití pro hydrogenační procesy v organických syntézách (ztužování olejů), k plnění meteorologických sond, svařování kovů, jako raketové palivo, perspektivně i palivo do spalovacích automobilových motorů.

Sloučeniny – přehled a použití:

Vodík tvoří s kovy i nekovy sloučeniny zvané **hydridy**. Nejdůležitější a nejznámější jsou hydridy iontové a molekulové.

Iontové hydridy tvoří vodík s kovy alkalickými a s kovy alkalických zemin (prvky značně elektro pozitivní). Vodík zde vystupuje jako záporně nabitý anion H^- . Iontové hydridy se vyznačují značnými redukčními schopnostmi a vodou se snadno rozkládají na hydroxid kovu a molekulový vodík.



Významnější hydridy této skupiny jsou:

hydrid lithný LiH – s AlCl_3 dává tetrahydridohlinitan lithný $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, používaný jako redukční činidlo v organických reakcích,

hydrid vápenatý CaH_2 – silné redukční činidlo

Molekulové hydridy jsou sloučeniny vodíku s nekovy (C, Si, N, O, P, halogeny, síra a další). Vazby mezi vodíkem a nekovem mají kovalentní charakter. Hydridy této skupiny jsou více či méně těkavé, jejich stálost se zmenšuje ve skupině s rostoucím protonovým číslem prvku a stoupá v periodě zleva doprava. Hydridy prvků z nejnižším protonovým číslem V. až VII. hlavní podskupiny PSP – NH_3 , H_2O a HF – mají oproti dalším hydridům v odpovídající skupině výrazně vyšší body varu. Příčinou jsou silně polarizované kovalentní vazby vodík – nekov a vznik asociovaných molekul, v nichž jednotlivé molekuly jsou mezi sebou vázány vodíkovými vazbami (můstky). Pevnost těchto soudržných sil, stejně jako bod varu hydridů 2. periody stoupá v řadě CH_4 , NH_3 , HF a H_2O (b.v. $\text{CH}_4 = -164^\circ\text{C}$, b.v. $\text{NH}_3 = -33,35^\circ\text{C}$, b.v. $\text{HF} = 19,54^\circ\text{C}$ a b.v. $\text{H}_2\text{O} = 100^\circ\text{C}$).

Významnějšími představiteli této skupiny hydridů jsou:

voda H_2O , sulfan H_2S , amoniak NH_3 , halogenovodíky, metan a další uhlovodíky. O nich a dalších je blíže pojednáno v kapitolách u jednotlivých prvků.

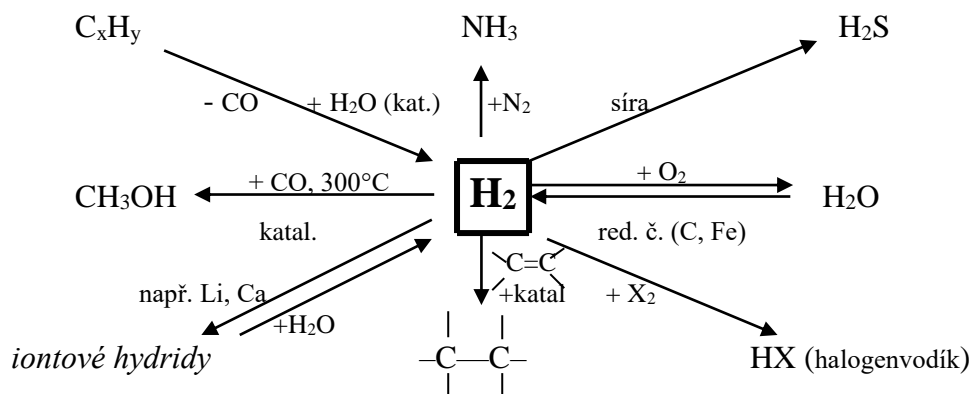
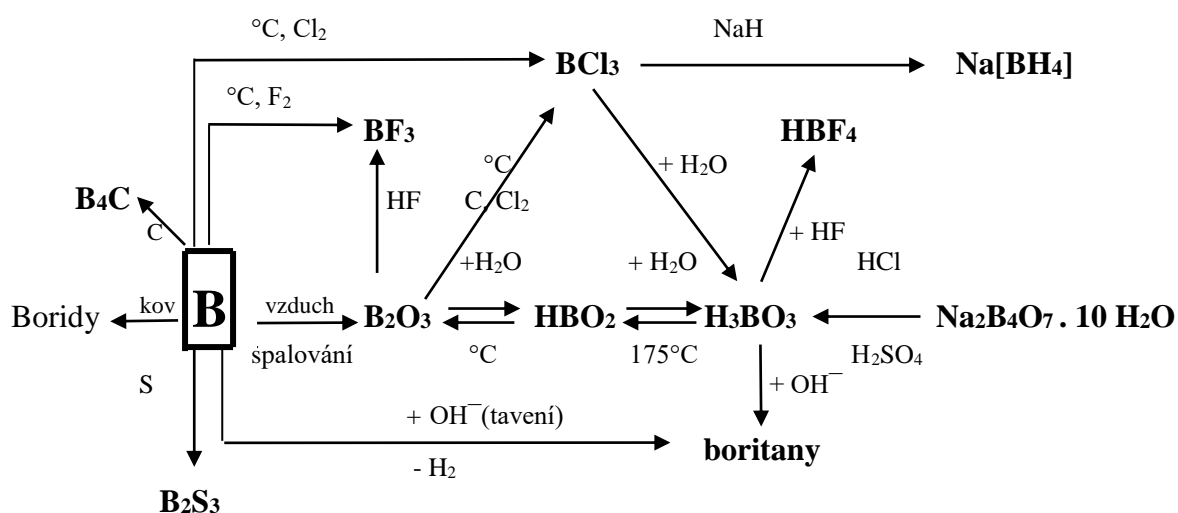
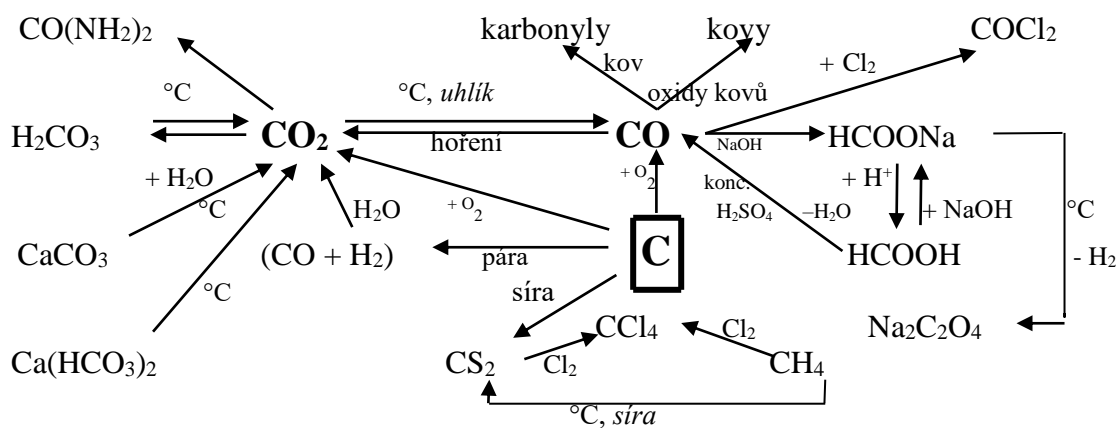


Schéma 13: Reakce vodíku a jeho sloučenin.

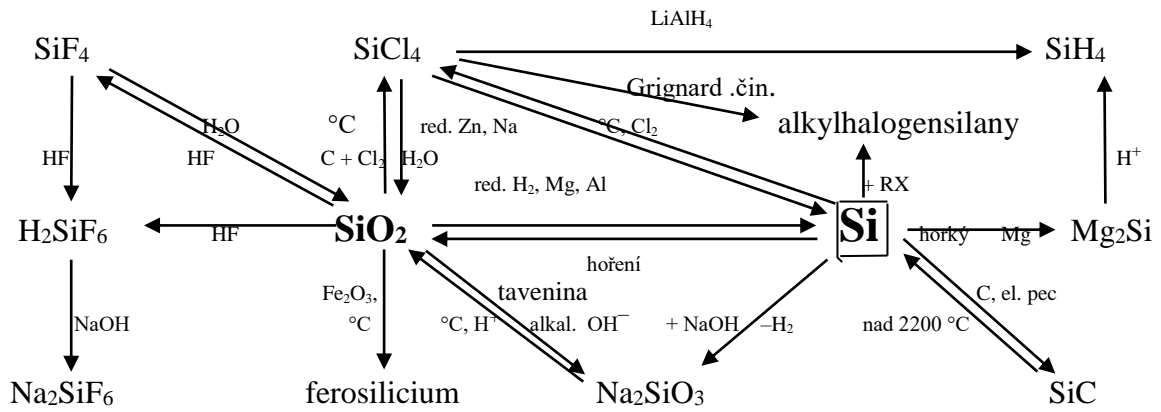
Schémata reakcí nekovů a jejich sloučenin



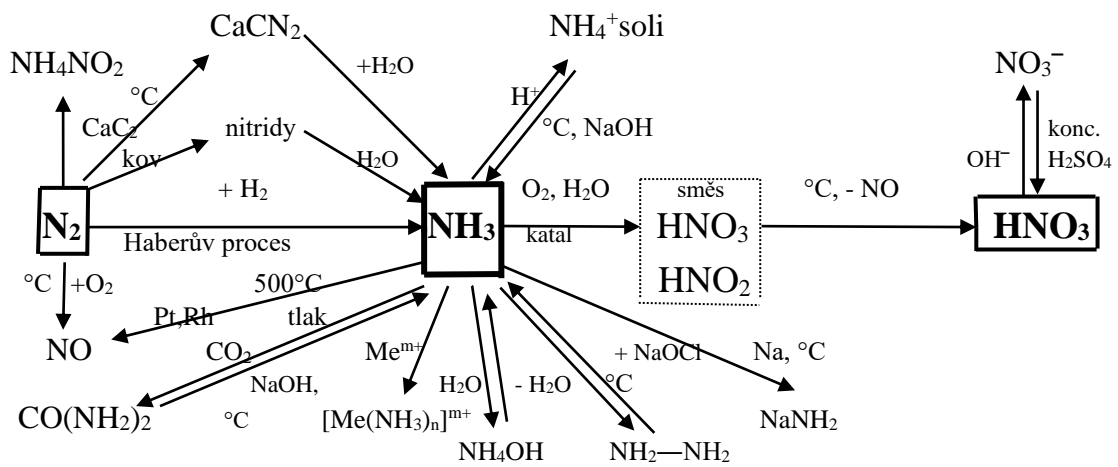
Reakce boru a jeho sloučenin.



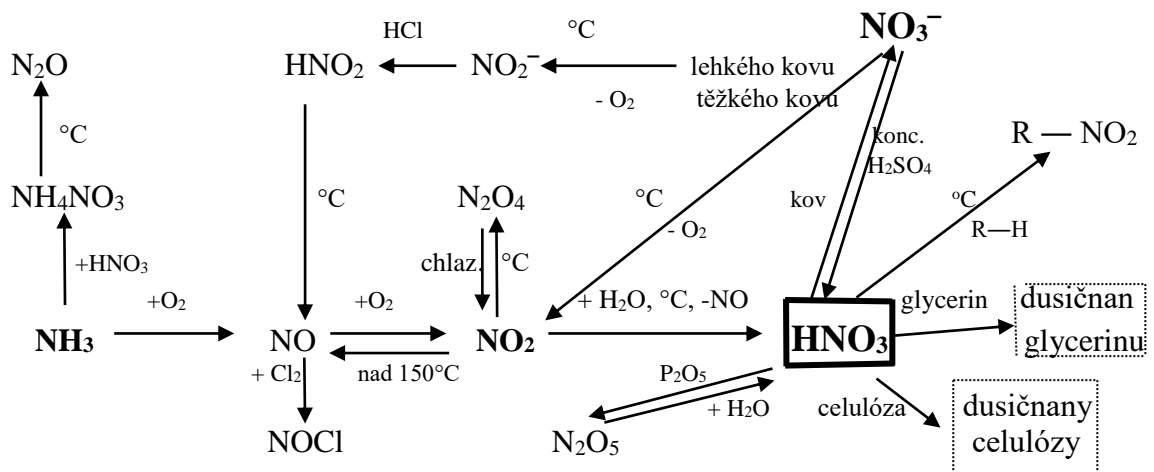
Reakce uhlíku a jeho sloučenin.



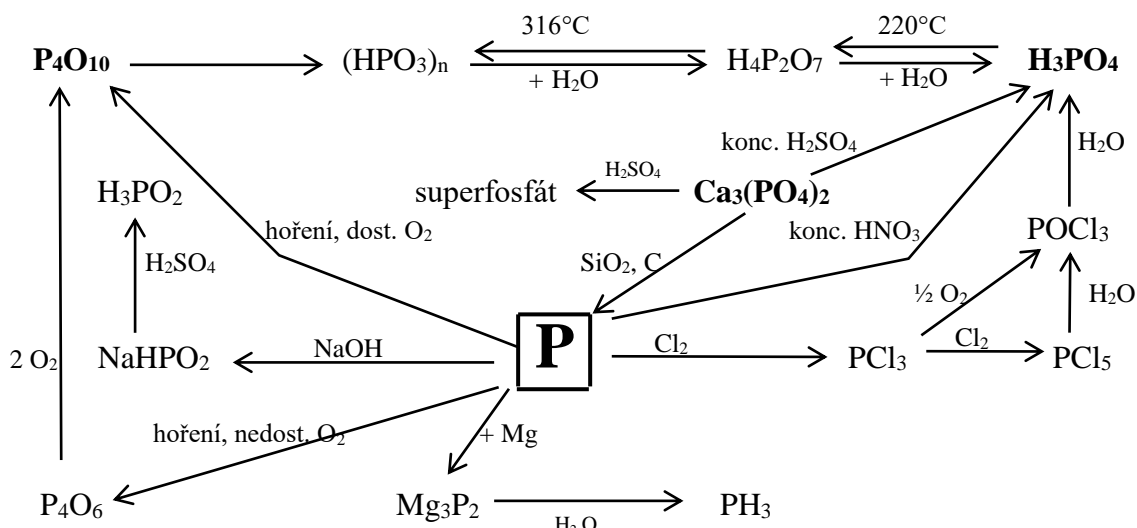
Reakce k\u0159em\u00edku a jeho slou\u010denin.



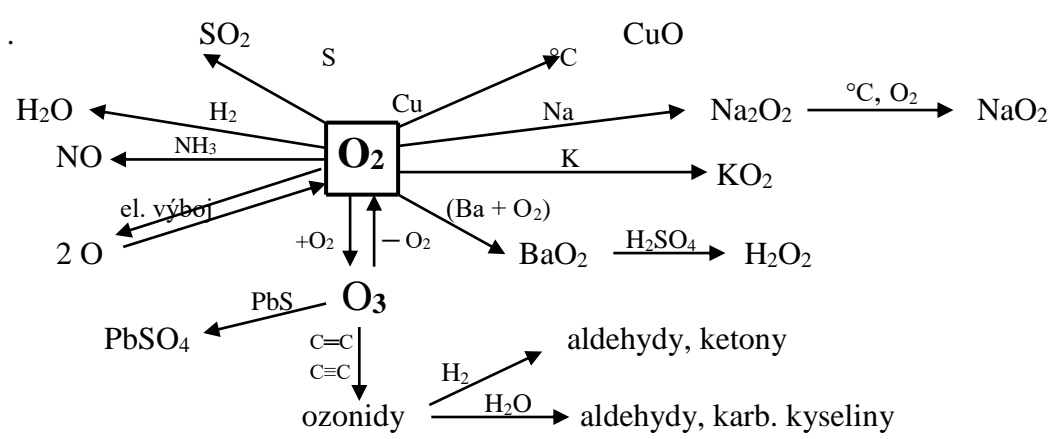
Reakce dus\u00edku a amoniaku



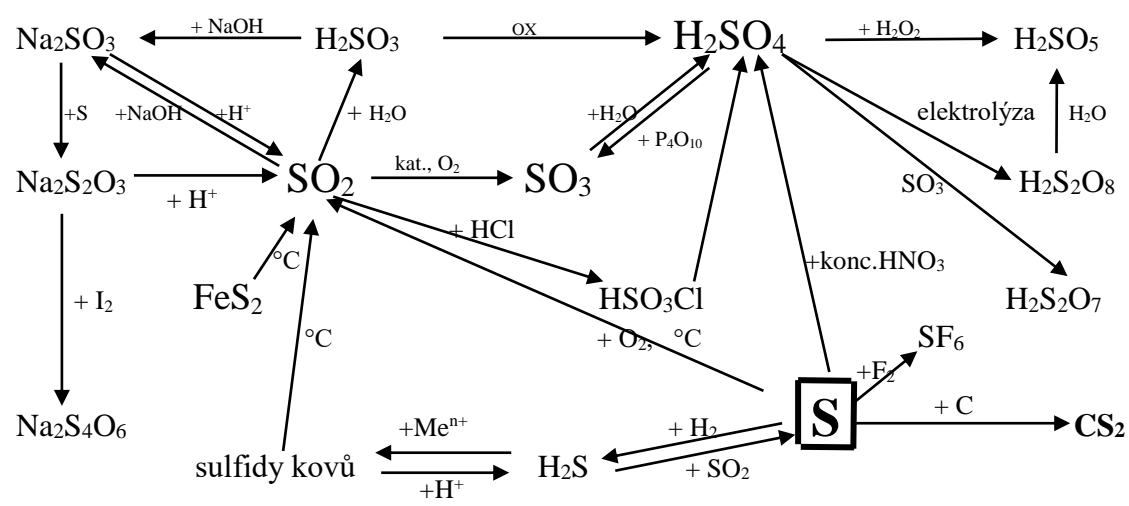
Reakce kyseliny dusi\u010dn\u00e9 a dusi\u010dan\u00ed.



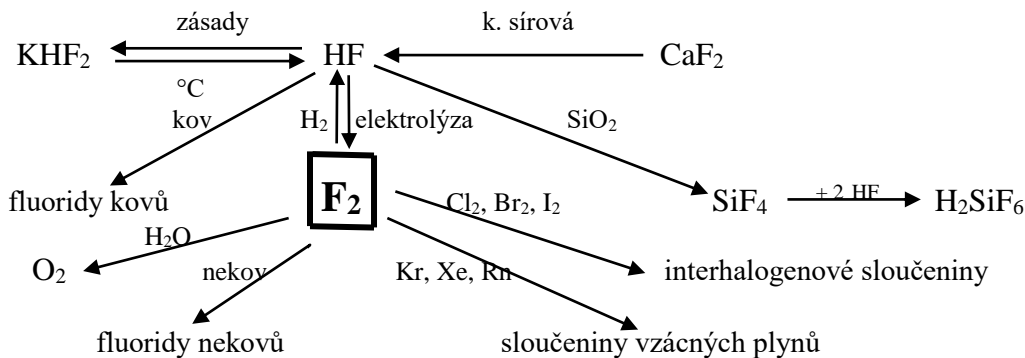
Reakce fosforu a jeho sloučenin



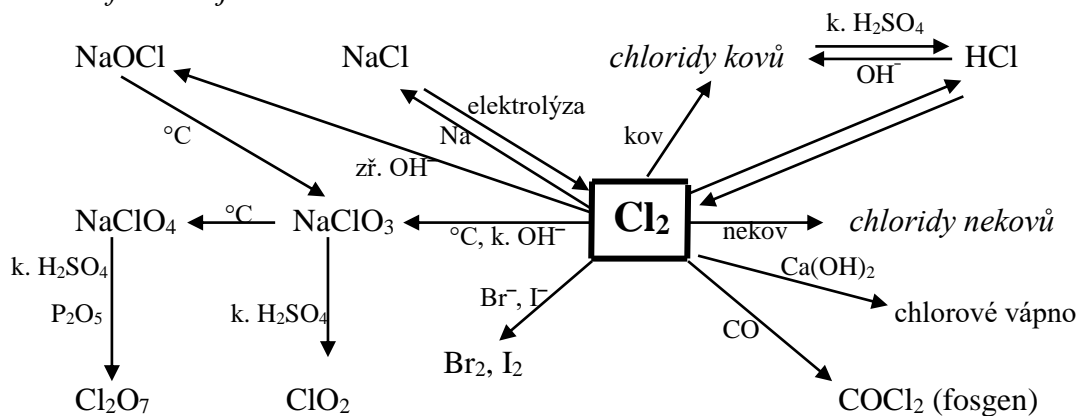
Reakce kyslíku a jeho sloučenin.



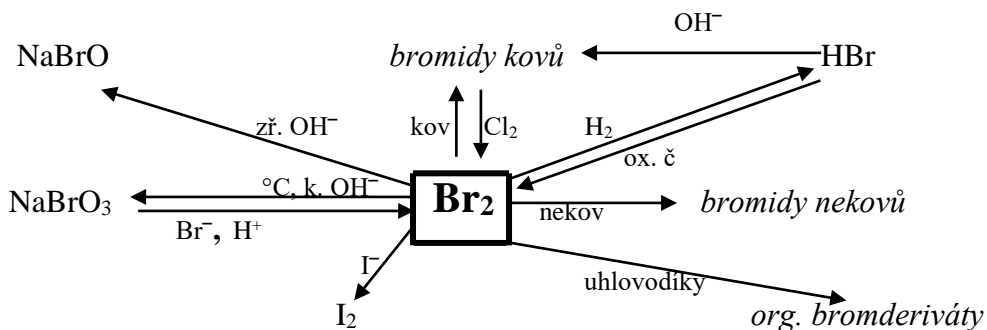
Reakce síry a jejich sloučenin.



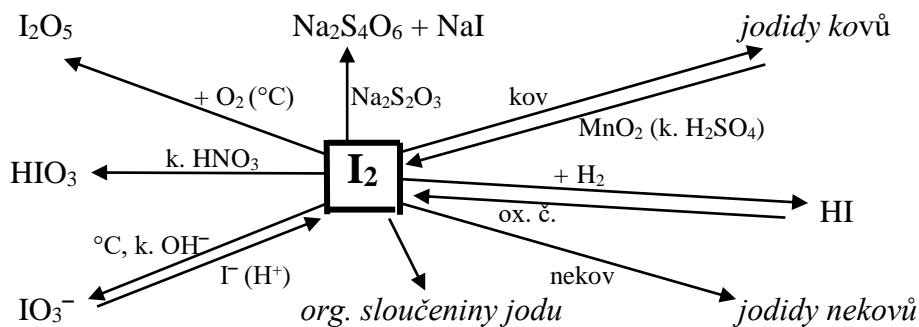
Reakce fluoru a jeho sloučenin.



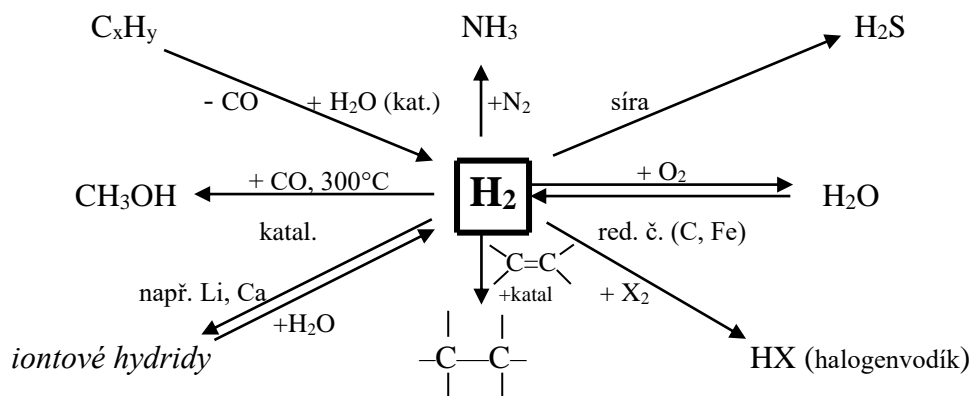
Reakce chloru a jeho sloučenin



Reakce bromu a jeho sloučenin.



Reakce jodu a jeho sloučenin.



Reakce vodíku a jeho sloučenin.

Dodatek ke str. 6 (modifikace uhlíku).

Fullereny – molekuly budoucnosti

Molekula fullerenu, zvláštní forma čistého uhlíku, byla poprvé objevena v roce 1985. Fullerenů může být řada typů, které se liší počtem uhlíkových atomů. Ty pak vytváří spletité prostorové (nano)konstrukce, které natolik připomínají kopule, jaké navrhoval americký architekt Buckminster Fuller, že po němž získaly i své jméno. Většinou jsou uměle syntetizovány za vysokých teplot v laboratořích (tzv. pyrolýzou). Fyzikální vlastnosti fullerenů závisí v první řadě na počtu atomů, které celá konstrukce obsahuje. Nejstabilnější a nejlépe probádanou molekulou je fulleren obsahující 60 uhlíkových atomů (C_{60}), který svým tvarem připomíná fotbalový míč (proto byl pro fullereny v českém názvosloví navržen odpovídající název fotbaleny; neujal se). Speciální válcovitou formou fullerenů jsou i uhlíková nanovlákná, která měří v průměru jen několik nanometrů. Vynikají pevností, odolností vůči teplu a zejména vysokou elektrickou vodivostí. V roce 1993 bylo dokázáno, že fullereny lze nalézt i v přírodě v sazích po úderu blesku.

(Revue objevů, vědy, techniky a lidí **21 století, leden 2009**)