

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA CHEMIE

Nekovové prvky a jejich významné sloučeniny

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Nicola Růžičková

Chemie se zaměřením na vzdělávání

Vedoucí práce: PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.

Plzeň 2020

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

V Plzni, 30. června 2020

.....

vlastnoruční podpis

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce PaedDr. Vladimírovi Sirotkovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky při zpracování mé bakalářské práce.

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta pedagogická

Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Nicola RŮŽIČKOVÁ**
Osobní číslo: **P17B0021P**
Studijní program: **B1001 Přírodovědná studia**
Studijní obor: **Chemie se zaměřením na vzdělávání**
Téma práce: **Nekovové prvky a jejich významné sloučeniny**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

Zásady pro vypracování

1. Prostudovat dostupnou literaturu odpovídající tématu a seznámit se s uvedenou problematikou.
2. Získané údaje porovnat, uspořádat a vyhodnotit.
3. Teoreticky zpracovat informace o vybraných prvcích a jejich sloučeninách se zaměřením na jejich vlastnosti, význam a praktické využití.

Rozsah bakalářské práce: **40 stran**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků I., II., Informatorium, Praha 1993;
Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie, SNTL Praha 1985;
Brown G. L.: Úvod do anorganické chemie, SNTL, Praha 1982;
Jursík F.: Anorganická chemie nekovů, VŠCHT, Praha 2001;
Lukeš I., Mička Z.: Anorganická chemie II. (Systematická část), Karolinum, Praha 1998;
Housecroft C. E., Sharpe A. G.: Anorganická chemie, VŠCHT, Praha 2014.

Vedoucí bakalářské práce: **PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.**
Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: **31. května 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2020**



RNDr. Miroslav Randa, Ph.D.
děkan



Doc. Mgr. Václav Richtř, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 10. září 2019

Obsah

1. Úvod	3
2. Vlastnosti nekovů	4
3. Vodík.....	5
3.1. Fyzikální a chemické vlastnosti vodíku	6
3.2. Příprava a výroba vodíku	7
3.3. Sloučeniny vodíku.....	8
4. Kyslík.....	9
4.1. Fyzikální a chemické vlastnosti kyslíku	9
4.2. Příprava a výroba kyslíku.....	11
4.3. Sloučeniny kyslíku.....	12
5. Uhlík.....	16
5.1. Fyzikální a chemické vlastnosti uhlíku	16
5.2. Sloučeniny uhlíku.....	18
6. Dusík.....	20
6.1. Fyzikální a chemické vlastnosti dusíku	20
6.2. Příprava a výroba dusíku	20
6.3. Sloučeniny dusíku	21
7. Fosfor.....	26
7.1. Fyzikální a chemické vlastnosti fosforu	27
7.2. Příprava a výroba fosforu	28
7.3. Sloučeniny fosforu	28
8. Síra.....	32
8.1. Fyzikální a chemické vlastnosti síry	33
8.2. Příprava a výroba síry	34
8.3. Sloučeniny síry.....	35
9. Halogeny.....	43
9.1. Fyzikální a chemické vlastnosti halogenů.....	43
9.2. Příprava a výroba halogenů.....	45
9.3. Sloučeniny halogenů	46
10. Vzácné plyny.....	52
10.1. Fyzikální a chemické vlastnosti vzácných plynů	52
10.2. Příprava a použití vzácných plynů	53
10.3. Sloučeniny vzácných plynů	53

11.	Závěr	55
12.	Literatura	57
13.	Resume	58
14.	Seznam obrázků	59
15.	Seznam tabulek	59

1. Úvod

Bakalářská práce pojednává o nekovech, tj. o skupině prvků s nekovovými vlastnostmi. Mezi nekovy se řadí vodík, kyslík, uhlík, dusík, fosfor, síra, dále pak halogeny (fluor, chlor, brom a jod) a vzácné plyny (helium, neon, argon, krypton, xenon a radon). Cílem práce je teoreticky zpracovat uvedenou problematiku týkající se skupiny nekovů. V úvodu práce jsou popsány typické vlastnosti nekovů jako celé skupiny prvků. V další části se práce věnuje fyzikálním a chemickým vlastnostem, způsobům přípravy a výroby jednotlivých zástupců nekovů a jejich významným sloučeninám, zejména se zaměřením na jejich využití a význam v praxi. Téměř polovina nekovů se řadí mezi tzv. biogenní prvky, které jsou nezbytné pro život (vodík, kyslík, dusík, fosfor a síra).

2. Vlastnosti nekovů

V periodické soustavě prvků (dále jen PSP) nalezneme nekovy v pravé horní části (vyjma vodíku). Právě s umístěním nekovů v této části PSP souvisí jejich některé obecné skupinové vlastnosti. Jelikož s rostoucím protonovým číslem klesá v periodách velikost atomu (atomový poloměr), mají nekovy malé atomy. Ve skupině směrem dolů atomový poloměr roste. Nekovy vykazují většinou vysoké hodnoty elektronegativity (schopnost atomu přitahovat vazebné elektrony v PSP zleva doprava roste, shora dolů klesá). Nejvyšší elektronegativitu má pak ze všech prvků periodické tabulky fluor. Prvky s vysokou elektronegativitou snadno tvoří jednoduché anionty, např. fluoridy F^- , oxidy O^{2-} . Čím větší bude rozdíl elektronegativit vázaných atomů v molekule, tím bude větší iontový příspěvek a molekula bude polárnější. Stejnou závislost jako u elektronegativity (v PSP zleva doprava roste, shora dolů klesá), vykazuje i ionizační energie (tj. energie potřebná k odtržení elektronu z atomu) a elektronová afinita (energie uvolněná či potřebná pro přijetí elektronu k atomu). Nejvyšší ionizační energii mají vzácné plyny, poté halogeny. Velikost iontů v každé skupině roste s relativní atomovou hmotností.

Skupenské stavy nekovových prvků jsou různé. Zatímco většina nekovů (vzácné plyny, vodík, kyslík, dusík, fluor a chlor) jsou za běžných podmínek plyny, uhlík, fosfor, síra a jod se vyskytují v pevném stavu. Jediný brom je kapalný. Pokud se vyskytují v pevném stavu, tvoří atomové molekulové krystaly. Nekovy jsou špatnými vodiči tepla a elektrického proudu (výjimku tvoří uhlík). Mají nízký bod varu a tání. Většina pevných nekovů je rozpustná v organických (nepolárních) rozpouštědlech a nerozpustná ve vodě.

Pro nekovy je typická vazba kovalentní. Při vzniku kovalentní vazby se spojující atomy snaží dosáhnout stabilní elektronové konfigurace nejbližšího vzácného plynu. Pro atomy prvků druhé periody (C, N, O, F) platí oktetové, neboli osmi elektronové pravidlo ¹. To znamená, že ke stabilizaci vznikajících molekul je potřeba systém čtyř elektronových dvojic (tzv. čtyřvaznost atomů). Ostatní nekovové prvky definuje dvanácti elektronové pravidlo, podle kterého musí mít stabilní molekula šest elektronových dvojic (tzv. šestivaznost atomů) ¹. Stabilní molekuly, např. CF_4 nebo SF_6 , velmi dobře odolávají účinku chemických činidel. Na vytvoření kovalentní vazby se podílí každý z atomů příspěvkem jednoho elektronu. Na základě kovalentních vazeb atomu v dané molekule můžeme definovat tzv. vaznost atomů ¹. Například atom vodíku je jednovazný, kyslík je v molekule dvojevazný, dusík trojevazný. Další vlastností je disociační energie kovalentní vazby. Vyjadřuje, jak silně se atomy v molekule poutají (čím vyšší hodnota disociační energie, tím je vazba pevnější). Nejpevnější bude tedy vazba jednoduchá.

Tabulka 1 Řád a délka vazby mezi atomy dusíku a atomy uhlíku

vazba	N-N	N = N	N ≡ N	C - C	C = C	C ≡ C
řád vazby	1	2	3	1	2	3
délka vazby (pm)	147	125	110	154	135	121

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti uhlíku, dusíku, kyslíku a fluoru ^{1,2}

	uhlík (C)	dusík (N)	kyslík (O)	fluor (F)
disociační energie (X-X, kJ/mol)	348	160	146	159
Elektronegativita	2,5	3,04	3,44	3,98
kovalentní poloměr (pm)	77	75	66	71
ionizační energie (kJ/mol)	1 086	1 402	1 314	1 681
elektronová afinita (kJ/mol)	-122	7	-142	-328

Nekovy se z hlediska redoxních vlastností většinou chovají jako oxidační činidla (vyjma např. vodíku, uhlíku). Jejich oxidy jsou kyselinotvorné. Oxidační stavy má každý prvek různé. Nekovy se mohou vyskytovat ve svých sloučeninách i v záporných oxidačních číslech.

Tabulka 3 Nejběžnější oxidační stavy nekovů

	vodík	kyslík	uhlík	dusík	fosfor	síra	halogeny
oxidační číslo	-I, +I	-II	+II, +IV	+II, +III, +IV, +V	+III, +V	-II, +IV, +VI	-I, +V

3. Vodík

Vodík (hydrogenium, H) je zařazen na první místo v periodické tabulce prvků. Je ze všech prvků nejlehčí a má nejjednodušší atomovou strukturu. Jeho atom má v jádře jedinou elementární částici, proton. Kolem jádra se pohybuje jediný elektron. Elektronovou konfiguraci vodíku lze zapsat jako $1s^1$. Vzhledem k tomu, že má vodík pouze jeden elektron ve svém orbitalu, má vlastnosti podobné prvkům první skupiny (alkalické kovy). Vodík však může mít vlastnosti podobné i prvkům 17. skupiny (halogeny), protože vodíku i halogenům chybí k úplnému zaplnění orbitalu právě jeden elektron (viz tabulka 4). Podle své elektronové konfigurace může vodík vykazovat vlastnosti jak elektropozitivních, tak elektronegativních prvků.

Tabulka 4 Elektronové konfigurace a elektronegativity vodíku, lithia a fluoru ¹

Atom	H	Li	F
Elektronová konfigurace	1s ¹	2s ¹	2s ² 2p ⁵
Elektronegativita	2,20	0,98	3,98

Elementární vodík se vyskytuje na Zemi jen vzácně. Je obsažen především ve vyšších vrstvách atmosféry, v exhalacích některých sopek a také v plynných obalech Slunce. Velké množství vodíku se nachází vázané ve sloučeninách, např. ve vodě, hydridech nebo v organických sloučeninách.

3.1. Fyzikální a chemické vlastnosti vodíku

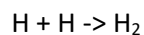
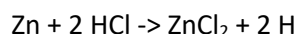
V přírodě se vodík vyskytuje jako směs tří nuklidů, a to ${}^1_1\text{H}$ lehký vodík (protium), ${}^2_1\text{H}$ těžký vodík (deuterium) a ${}^3_1\text{H}$ super těžký vodík (tritium, radioaktivní).

Vodík je bezbarvý, hořlavý plyn. Při teplotě -259,2 °C, což je teplota tání, tuhne na bílou látku a při teplotě varu -252,8 °C se dá velmi těžce zkapalnit na bezbarvou kapalinu. Má velmi nízkou hustotu. Jeho relativní atomová hmotnost je pouze 1,00784, proto je nejlehčím prvkem. Ionizační energie vodíku je velmi vysoká. Standardní elektrodový potenciál je roven nule. Některými chemickými vlastnostmi se nejvíce podobá halogenům, i když je mnohem méně reaktivní a má menší elektronovou afinitu. Jeho elektronegativita je středně vysoká (2,2).¹ Vytváří nestálé kationty H⁺ i stabilní hydridové anionty H⁻.

Tvoří dvouatomové molekuly, kde je energie kovalentní vazby mezi dvěma vodíkovými atomy velmi vysoká, a to zhruba 454 kJ/mol.¹ Tato vazba je velmi silná. Ve sloučeninách se vodík váže kovalentní nebo vodíkovou vazbou. Polarita kovalentní vazby může dosáhnout značného stupně. Vodíková vazba neboli vodíkové můstky vznikají díky nepřítomnosti vnitřních elektronů v atomu vodíku. Silné vodíkové můstky tvoří vodík s fluorem, kyslíkem a dusíkem. Tyto prvky mají vysokou elektronegativitu a volný elektronový pár, který je sdílen s atomem vodíku. Vodík je schopný přijmout část elektronové hustoty a vytvořit vodíkový můstek. Vodíková vazba je asi 10x slabší než kovalentní vazba. S elektronově deficitními atomy (bor, hliník, beryllium) se vodík váže tzv. třístředovou-dvouelektronovou vazbou ¹.

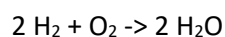
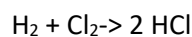
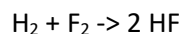
Rozlišujeme atomární a molekulový vodík. Molekulový vodík H₂ existuje ve dvou formách, ortho a para. Liší se opačnými spiny jader. V ortho-vodíku rotují spiny stejným směrem, naopak u para-vodíku rotují proti sobě. Vlastnosti mají obě formy podobné, kromě tepelné vodivosti, která je u para-vodíku o 50% vyšší. Při teplotě -273,15°C obsahuje molekulový vodík pouze formu para, naopak při 0°C převažuje ortho-vodík. Atomární vodík je „vodík ve stavu zrodu“ (nascentní). Atomy

vodíku nejsou spojeny v molekulu. Uvolňují se např. v prvotní fázi reakce neušlechtilého kovu s neoxidující kyselinou. Následně se okamžitě slučuje na molekulovou formu.



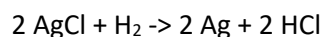
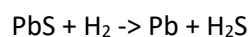
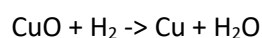
Atomární vodík je více reaktivní než molekulový a má silné redukční účinky. Např. se sírou a fosforem se slučuje i za chladu. Při styku s kovem rekombinuje na molekulu H_2 . Toho se využívá při svařování kovů vodíkovým hořákem.

Molekulový vodík je velmi málo reaktivní a s většinou prvků se slučuje až při vyšších teplotách. S fluorem za běžné teploty a s chlorem po inicializaci (např. platinovou černí) má explozivní účinky. Explozivně působí za vyšší teploty (nad $600\text{ }^\circ\text{C}$) i reakce s kyslíkem, se kterým tvoří tzv. třaskavý plyn.



Reakcí se sírou (za zvýšené teploty) vzniká sulfan H_2S , s uhlíkem (za zvýšené teploty) methan CH_4 , s kovy vznikají hydridy. Průmyslově významná je také reakce s dusíkem, kdy vzniká amoniak NH_3 (tzv. Haber-Boschův proces, $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20,26\text{ MPa}$, katalyzátor Fe_3O_4 smíchaný s K_2O , SiO_2 , Al_2O_3)².

V reakcích vodík působí většinou jako redukční činidlo. Vodíkem lze vyredukovat za vyšší teploty z oxidů, sulfidů či halogenidů příslušné kovy.

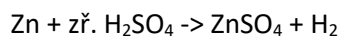


3.2. Příprava a výroba vodíku

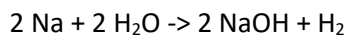
Příprava vodíku.

V laboratoři je možné vodík připravit několika různými způsoby.

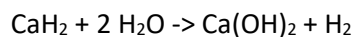
Reakcí neušlechtilého kovu s kyselinou bez oxidačních účinků (např. zinek se zředěnou kyselinou sírovou).



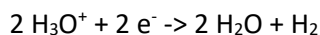
Reakcí elektropozitivních kovů s vodou. Využívají se alkalické kovy či kovy alkalických zemin. Tyto látky rozkládají vodu velmi snadno a některé s ní reagují bouřlivě i za studena.



Reakcí hydridů prvků 1. a 2. skupiny s vodou.

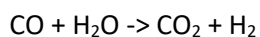
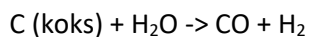


Elektrolýzou vody.

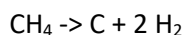


Výroba vodíku.

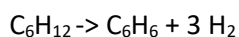
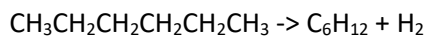
Vodík lze vyrobit např. reakcí vodní páry s rozžhaveným koksem (konverze vodního plynu).



Dále pak termickým štěpením methanu při 1 200 °C.



Dehydrogenací nasycených alicyklických uhlovodíků (katalyzátor Pt).



Vodík lze získat také jako vedlejší produkt elektrolýzou roztoku chloridu sodného (tzv. solanky).

Největší uplatnění má vodík při výrobě amoniaku NH_3 , který je důležitým průmyslovým hnojivem. Dále se vodík používá pro výrobu kyseliny chlorovodíkové, organických sloučenin (především methanolu) nebo syntetického benzínu. Je přítomen u mnoha hydrogenačních reakcí (např. hydrogenace nenasycených tuků pro výrobu rostlinného másla).

3.3. Sloučeniny vodíku

Vodík tvoří s ostatními prvky (kromě vzácných plynů) binární sloučeniny zvané **hydridy**. Obecně lze vzorec hydridů zapsat jako MH_x . Pro orientaci dělíme tyto sloučeniny podle typu vazby na iontové (solné), kovalentní a kovové. Neznačená to však, že by sloučenina měla jen jeden typ vazby.

Iontové hydridy tvoří vodík spolu s prvky 1. a 2. skupiny (kromě beryllia, které má spíše kovalentní charakter). Tyto látky jsou tuhé a ve své struktuře obsahují hydridový anion H^- . Mají redukční schopnosti a působí jako zásady. Zásaditý charakter, který je větší než u hydroxidů, umožňuje iontovým hydridům reagovat se sloučeninami obsahující kyselý vodíkový atom, jako je voda či alkoholy.

Kovalentní hydridy lze rozdělit na molekulové a polymerní. Jsou to sloučeniny vodíku s p-prvky (prvky 4. - 7. skupiny). Kromě těchto prvků sem patří i hydridy beryllia, hořčíku a boru. Molekulové hydridy jsou za obvyčejné teploty plynné látky, většinou těkavé (např. halogenovodíky, amoniak, nižší uhlovodíky). Polymerní hydridy jsou naopak většinou kapalné nebo pevné látky (např. vyšší uhlovodíky, silany, borany). Hydridy halogenů či chalkogenů ve vodných roztocích disociují, chovají se jako kyseliny.

Kovové hydridy jsou tuhé roztoky vodíku v přechodných kovech. Jsou charakteristické tím, že nemají stechiometrické složení a v jejich struktuře se atomy vodíku dostávají do mezer mezi atomy příslušného kovu. Toto uspořádání nazýváme **intersticiální** (vmezeřené) - je způsobeno tím, že některé kovy mají velmi malou nebo žádnou afinitu k vodíku (např. Mn, Fe, Co, Mo, Pd, Pt, Au, Ag, Ir, Os, atd.). Tyto sloučeniny na rozdíl od čistých kovů mají jiné fyzikální vlastnosti. Kov křehne, klesá jeho vodivost a hustota. Lze to nejlépe pozorovat v palladiu a platině. Nikl a železo se využívají jako hydrogenační katalyzátory.

Zvláštní skupinkou hydridů jsou hydridové komplexy. Pro ně je typická donor-akceptorová vazba neboli vazba mezi dárce a příjemcem elektronového páru. Dárce je v tomto případě hydridový anion H^- a příjemce představuje libovolný atom, který je schopný přijmout elektronový pár. Hydridové komplexy mohou tvořit přechodné a nepřechodné kovy. Např. tetrahydridoboritan sodný $Na[BH_4]$, tetrahydridohlinitan litný $Li[AlH_4]$. Hydridokomplexy se využívají jako velmi dobrá redukční činidla.

4. Kyslík

Kyslík (oxygenium, O) je prvek nezbytný pro život. Zhruba 21 obj. % molekulového kyslíku se vyskytuje v zemské atmosféře, kde je potřebný pro dýchání. V zemské kůře je kyslík nejrozšířenějším prvkem (zaujímá 47-50% ze všech prvků). Jako vázaný se vyskytuje v různých sloučeninách, např. voda, vápenec, křemen, bauxit, hematit, atd.².

4.1. Fyzikální a chemické vlastnosti kyslíku

Kyslík je za běžných podmínek plyn bez barvy a zápachu. Špatně rozpustný ve vodě, naopak dobře rozpustný v alkalickém roztoku pyrogallolu (1,2,3-benzentriol)³. Ochlazením pod teplotu varu,

kteřá je $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$, přechází na světle modrou kapalinu a při teplotě tání, tj. $-218,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, se stává světle modrou pevnou látkou podobnou sněhu. Modrá barva je důsledkem elektronového přechodu z tripletového stavu $^3\text{O}_2$ do singletového stavu $^1\text{O}_2$. Singletový kyslík se od tripletového liší tím, že má dva elektrony s opačnými spiny^{4,5}. Kapalný a plynný kyslík je paramagnetický. Paramagnetismus je způsobený dvěma nepárovými elektrony (v elektronové konfiguraci molekuly kyslíku), které po jednom obsazují antivazebné orbitaly π ³.

Pokud jde o postavení kyslíku v periodické tabulce prvků, patří do 2. periody a do 16. skupiny. Svými vlastnostmi se od ostatních prvků této skupiny liší. Odlišnost je způsobena tím, že kyslík má malý atomový poloměr, a tudíž má velmi nízkou energii jednoduché vazby O-O a naopak vysokou ionizační energii. Jeho elektronová konfigurace je $1s^2 2s^2 2p^4$, z čehož vyplývá, že má šest valenčních elektronů a dva nepárové elektrony v p orbitalu. Tyto elektrony mohou být využity k tvorbě kovalentních vazeb a kyslík tak dosahuje konfiguraci vzácného plynu. Kovalentní vazby kyslíku s atomy jiných prvků jsou polární a poměrně pevné. S kationty vysoce elektropozitivních kovů tvoří kyslík vazby iontového charakteru.

Pro atom kyslíku je přirozené využít oba nepárové elektrony a vytvořit tak dvě jednoduché vazby (např. v molekule H_2O)³. Výjimečně kyslík vystupuje jako jednovazný a to tak, že získá přebytek jednoho elektronu a stává se součástí aniontu (např. peroxidový anion $\text{O}^- - \text{O}^-$, hydroxidový anion $\text{H} - \text{O}^-$). Zvláštním případem je tvorba třech jednoduchých vazeb. Kyslík při tom využívá donor-akceptorové interakce a výsledný náboj molekuly je kladný (např. H_3O^+). Přítomnost nepárových elektronů v p orbitalu umožňuje kyslíku tvořit dvojně vazby, které mají vysokou energii (498 kJ/mol). Dvojnou vazbu tvoří buď 1 σ a 1 π vazba (např. oxid uhelnatý CO) nebo 2 σ vazby a 1 π vazba (např. ozon O_3). Atom kyslíku může být maximálně čtyřvazný.

Oproti prvkům 16. skupiny má kyslík malý kovalentní poloměr (66 pm). Relativní atomová hmotnost je $15,999$ a hustota $1,409\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ionizační energie je $1\,314\text{ kJ/mol}$. Kyslík je po fluoru prvek s druhou nejvyšší elektronegativitou ($3,44$). Chová se jako silné oxidační činidlo. Je velmi reaktivní, slučuje se téměř se všemi prvky, kromě halogenů a vzácných plynů¹. Reakce kyslíku je však podmíněna vysokou teplotou, při nižších teplotách je tento prvek méně reaktivní. Za chladu se slučuje např. s bílým fosforem na oxid fosforitý, dále oxiduje hydroxid železnatý na hydroxid železitý a oxid dusnatý na oxid dusičitý, atd.⁴

Při reakcích kyslíku s jinými prvky se uvolňuje značné množství tepla (exotermní reakce). Pokud je látka, se kterou kyslík reaguje, ve formě plynu či jemného prachu, může reakce probíhat i explozivně³. Tyto reakce, při kterých je uvolňováno teplo a světlo, nazýváme hoření (oxidace). Obecně platí, že kyslík hoření podporuje. Toho se využívá např. pro rychlejší spalování paliv³. Kyslík je

schopný i pomalých reakcí, tzv. pomalé hoření. To je např. koroze železa a dalších kovů, tlení a hnití rostlinné hmoty nebo reakce potravy s kyslíkem v organismech.

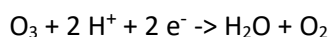
Kyslík má omezený sklon k řetězení, tzv. katenaci. Důvodem je jeho malý poloměr a s tím spojené odpuzování volných elektronových párů v řetězci, které se nacházejí příliš blízko u sebe ¹.

Kyslík existuje v několika formách. Atomární kyslík a molekulový kyslík O₂ (dikyslík) a O₃ (trikyslík - ozon). Molekulový kyslík O₂ je nejjednodušší formou kyslíku a všechny již zmíněné vlastnosti se vztahují právě pro tuto formu kyslíku. Molekula kyslíku O₂ je schopna disociovat na dva samostatné atomy O - atomární kyslík. Disociace nastane působením vysoké teploty, UV záření nebo elektrického výboje za sníženého tlaku na kyslík. Atomární kyslík je reaktivnější než molekulový kyslík. Rozkládá organická barviva a působí zhoubně na mikroorganismy.

Ozon O₃ je tříatomová alotropická modifikace kyslíku. Má lomenou strukturu s delokalizovanými vazbami o stejné délce 128 pm. Vzniká působením atomu kyslíku na molekulu kyslíku a chemicky jej lze připravit reakcí manganistanu draselného s kyselinou sírovou.



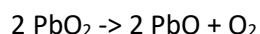
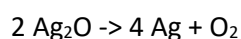
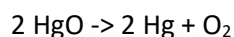
Vyrábí se v tzv. ozonizátoru, kde se na kyslík působí tichým elektrickým výbojem nebo ultrafialovým zářením. Ozon je modře zbarvený plyn. Může kondenzovat na tmavě modrou kapalinu, která pak tuhne na tmavě fialovou pevnou látku. Kapalina i pevná látka jsou výbušné. Ozon má charakteristický zápach a ve větších koncentracích je jedovatý. Je velmi reaktivní a také jedním z nejsilnějších oxidačních činidel.



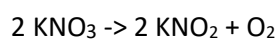
Ve vodě je ozon 10x rozpustnější než kyslík. Velmi snadno slučuje organické látky. Využívá se např. jako bělicí prostředek, či ke sterilizaci pitných vod, jelikož má baktericidní účinky.

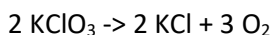
4.2. Příprava a výroba kyslíku

Kyslík je možné připravit několika různými metodami. Termický rozklad oxidů kovů:



Termický rozklad kyslíkatých solí, např. dusičnanů, manganistanů, chlorečnanů.





Rozklad peroxidů, např. peroxidu vodíku, termický rozklad peroxidu barnatého^{4,3}.



Kyslík se vyrábí frakční destilací zkapalněného vzduchu. Používá se k řezání a sváření kovů (s vodíkem nebo acetylenem), při výrobě oceli a kyseliny dusičné. Uplatnění má v lékařství při dýchacích potížích.

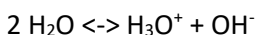
4.3. Sloučeniny kyslíku

Voda

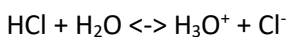
Voda je látka nezbytná pro život. Na Zemi se vyskytuje ve třech skupenských stavech, jako kapalná (řeky, moře, vody podpovrchové a dešťová voda), tuhá ve formě krystalů (sníh, led) a plynná ve stavu vodní páry.

Voda jako chemicky čistá látka je bez barvy a zápachu. Taje při 0 °C a vře při 100 °C. Hustotu má voda největší při 4 °C, a to 1 g.cm⁻³ (tzv. anomálie vody – v rozmezí od 0 °C do 4 °C se stoupající teplotou hustota roste). Má velkou relativní permitivitu, velkou měrnou tepelnou kapacitu a relativní dipólový moment. Je velmi slabým elektrolytem. Chemicky je voda velmi stálá, rozkládá se až při teplotě vyšší než 2 000 °C.

Voda vytváří důležité prostředí pro anorganické reakce. Autoprotolýza (autoionizace) vody je děj, kdy se voda sama ionizuje.



Vzhledem k tomu může vystupovat jako Brønsted-Lowryho kyselina i zásada. Reakcí silné kyseliny s vodou, je voda příjemcem protonu a bude se chovat jako zásada.

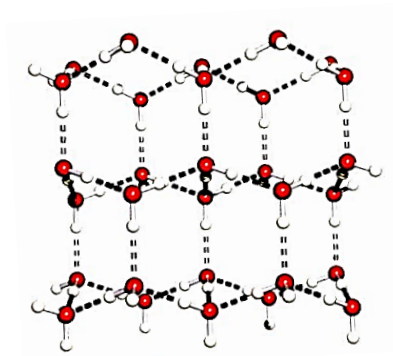


Naopak se silnější zásadou bude voda vystupovat jako kyselina a je dárce protonu.



Kapalná voda je velmi dobré polární rozpouštědlo, a to pro její prostorové uspořádání a nesouměrné rozdělení částečných nábojů. Částečné neboli parciální náboje jsou na jednotlivých atomech opačné, proto má voda charakter permanentního dipólu a je schopna disociovat látky

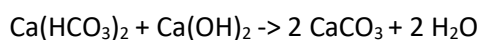
iontového charakteru³. Molekula vody vzniká spojením dvou atomů vodíku a jednoho atomu kyslíku a má lomenou strukturu. Úhel mezi atomem vodíku a atomem kyslíku je přibližně 104,5°. Jednotlivé molekuly jsou mezi sebou propojené pomocí vodíkových můstků⁴.



Obr. 1 Molekuly vody spojené vodíkovými můstky²

Voda rozpouští řadu látek, a proto se v přírodě nikdy nevyskytuje jako chemicky čistá látka. Nejvíce rozpuštěných látek obsahují vody moří a oceánů, ve kterých je značné množství chloridu sodného. Naopak málo znečištěná voda je voda dešťová.

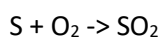
U kapalně vody rozlišujeme podle míry rozpuštěných látek tzv. tvrdost vody. Ta je způsobena především přítomností hydrogenuhličitanu a síranu vápenatého a hořečnatého. Podle tvrdosti vody rozlišujeme vodu tvrdou a měkkou. Tvrdá voda obsahuje mnohem více minerálních látek. Dělíme ji na tvrdost přechodnou (dočasnou) a trvalou. Přechodnou tvrdost způsobují hydrogenuhličitan vápenatý a hořečnatý, trvalou tvrdost způsobuje síran vápenatý. Přechodnou tvrdost lze odstranit např. povařením (vysráží se nerozpustný uhličitan vápenatý), nebo přidáním hydroxidu vápenatého (tzv. Clarkova metoda, vznik nerozpustných uhličitanů).



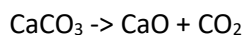
K odstranění trvalé tvrdosti vody se využívá i destilace, přidání uhličitanu sodného za vzniku nerozpustného uhličitanu, působení polyfosforečnanu sodného (tzv. Calgon) nebo použití měniče iontů. Trvalou tvrdost je možné odstranit pomocí roztoku hydroxidu sodného, či roztoku sody⁴.

Oxidy

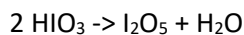
Oxidy jsou jedny z nejdůležitějších anorganických sloučenin. Tvoří je kyslík téměř se všemi prvky, kromě lehkých vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr). Oxidy mohou vznikat přímou reakcí prvků s kyslíkem



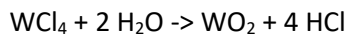
termickým rozkladem solí



dehydratací

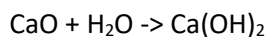
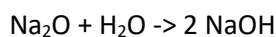


nebo např. hydrolyzou

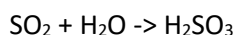
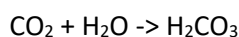


Oxidy lze dělit podle různých hledisek, např. podle povahy vazby na iontové a kovalentní, nebo podle acidobazického chování, a to na oxidy kyselinotvorné, zásadotvorné, amfoterní a netečné.

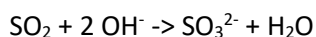
Iontové oxidy tvoří kyslík s elektro pozitivními prvky, a jak vyplývá z názvu, atomy těchto sloučenin jsou vázány především iontovou vazbou. Typickými vlastnostmi jsou vysoké teploty tání (např. MgO taje při 2 800 °C) a zásadité reakce jejich vodných roztoků ¹. S vodou tvoří příslušné hydroxidy (viz rovnice), a proto iontové oxidy označujeme také jako bazické neboli zásadotvorné.



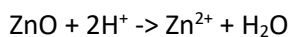
Kovalentní oxidy odvozujeme od nekovových prvků nebo od prvků s vyššími oxidačními stupni. Tyto sloučeniny jsou plynné nebo kapalné látky těkavé nebo nízkotající. Označujeme je také jako kyselinotvorné, jelikož reakcí s vodou tvoří kyseliny.



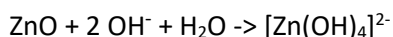
Kovalentní oxidy pak reakcí s roztoky hydroxidů tvoří příslušné soli.



Existují také **amfoterní oxidy**, které nemají vyhraněné acidobazické vlastnosti. Mohou se chovat jako bazické a akceptovat protony, nebo jako kyselinotvorné a protony naopak uvolňovat ³. Tvoří je méně elektro pozitivní prvky (např. Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO, BeO). Vůči kyselinám tedy vystupují jako zásada.



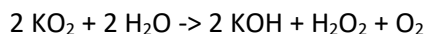
Naopak vůči zásadám jako kyselina.



Poslední skupinou jsou **oxidy netečné**, které jsou vůči vodě a roztokům kyselin indiferentní. Do této skupiny patří oxid dusný N_2O a oxid uhelnatý CO .

Peroxidy

Kromě oxidů, ve kterých má kyslík oxidační číslo $-II$ a obsahují oxidový anion O^{2-} , mohou dále vznikat peroxidy s anionty $(\text{O} - \text{O})^{2-}$. Nejstálejší jsou peroxidy s-prvků (kromě beryllia). Alkalické kovy (kromě lithia) tvoří hyperoxidy, obsahující anion $(\text{O} - \text{O})^-$. Jsou to žluté až oranžové látky a reagují s vodou za uvolnění kyslíku.

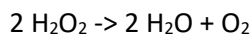


Jsou to nestálé látky, které se rozpadají na kyslík a peroxid.

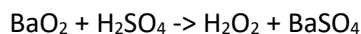


Peroxid vodíku H_2O_2

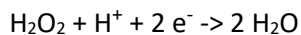
Peroxid vodíku je bezbarvá, sirupovitá kapalina podobná vodě. Stejně jako voda vytváří vodíkové můstky. Ve vodě je dokonale rozpustný. Není příliš termicky stabilní, rozkládá se pomalu ještě před dosažením teploty varu ($t_v = 150 \text{ }^\circ\text{C}$). Rozklad peroxidu vodíku lze urychlit katalyticky.



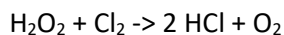
Peroxid vodíku lze připravit reakcí peroxidu barnatého se zředěnou kyselinou sírovou.



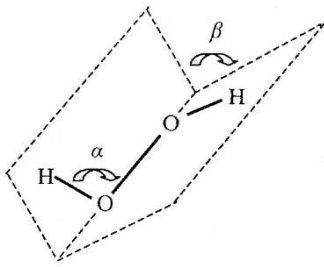
Peroxid vodíku má silné oxidační účinky.



Může však působit i redukčně.



Peroxid vodíku se využívá se např. v lékařství jako dezinfekce (3 % roztok), v kosmetice k odbarvování vlasů, koncentrovaný (30 % roztok) má význam jako okysličovadlo paliv v raketové technice.



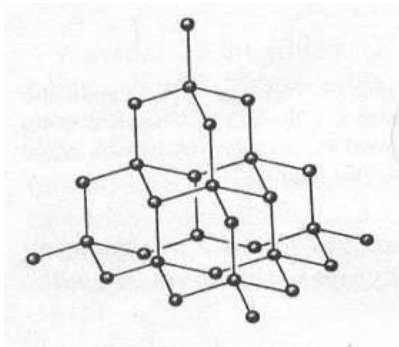
Obr. 2 Struktura peroxidu vodíku ⁵

5. Uhlík

Uhlík (carboneum, C) byl znám jako látka v podobě dřevěného uhlí a sazí již od pravěku ⁵. V přírodě se vyskytuje buď vázaný ve sloučeninách nejčastěji ve formě uhličitanů (vápenec CaCO_3 , magnezit MgCO_3 , dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, siderit FeCO_3) nebo volný jako elementární ve dvou základních alotropických modifikacích, diamantu a grafitu. Existují i modifikace vytvořené uměle, např. fullereny. V jejich prostorové struktuře se střídají pěti a šestičlenné cykly.

5.1. Fyzikální a chemické vlastnosti uhlíku

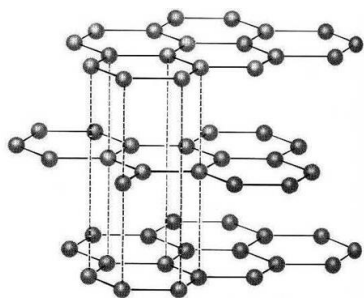
Uhlík ve formě **diamantu** je nejtvrdší z přírodních látek, tudíž je na desátém místě tzv. Mohsovy stupnice tvrdosti. Chemicky je velmi odolný, za normální teploty nereaguje. Je průhledný a krystaluje v krychlové soustavě. Jeho strukturu tvoří pravidelně uspořádané tetraedry, pevně spojené kovalentními vazbami.



Obr. 3 Krystalová struktura diamantu ⁶

Z diamantu se vyrábí šperky, své uplatnění najde ale především v průmyslu, kde se používá na rezné nástroje nebo jako brusný prostředek.

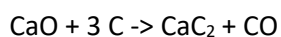
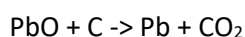
Grafit (tuha) má tmavě šedou barvu a kovový lesk. Na rozdíl od diamantu krystaluje v soustavě šesterečné.



Obr. 4 Krystalová struktura grafitu ⁷

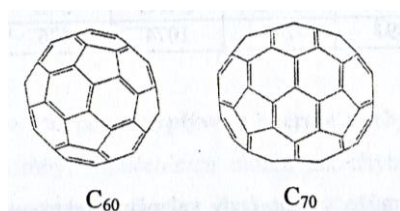
Grafit je velmi měkký (0,5 – 1 Mohsovy stupnice)⁴ a to díky své struktuře. Atomy uhlíku jsou uspořádány do rovinných šestiúhelníků tvořící jednotlivé vrstvy. Každá vrstva je spojena van der Waalsovými silami. Vzdálenost vrstev je 0,34 nm. Proto může docházet ke snadnému posunu těchto útvarů. To je důvod, proč tuha zanechává šedou stopu. Grafit je dobrým vodičem tepla a elektřiny.

Z hlediska chemických vlastností, disponuje grafit redukčními schopnostmi. Reaguje snadno s mnoha oxidy za uvolnění prvku nebo tvorby karbidu ⁵.



Využívá se k výrobě tužek, elektrod, žáruvzdorných kelímků, atd.

Fullereny jsou molekuly o velkém počtu uhlíkových atomů. Existuje C₆₀, C₇₀, C₇₆ a C₇₈, C₈₀ a C₈₄. Vznikly působením laserového záření na grafit při teplotě nad 9 726 °C. Vazby uhlíku C-C tvoří delokalizovaný systém π vazeb. Proto fullereny podléhají chemickým reakcím (oxidaci, redukci alkalickými kovy, a atd.). Většina reakcí se uplatňuje v organické chemii. Fullereny jsou méně stabilní.



Obr. 5 Struktura fullerenu molekula C₆₀ a C₇₀ ¹

Nejvýznamnější vlastností uhlíku je tzv. katenace tedy řetězení. Atomy uhlíku se mohou neomezeně spojovat do rovných nebo rozvětvených řetězců, kruhů či mnohostěnných útvarů. Tato schopnost vyplývá z energie vazby C-C, na níž se podílejí všechny čtyři valenční elektrony ¹.

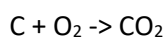
Jednoduchá vazba C-C je mimořádně pevná. Uhlík má vysokou ionizační energii (1 086 kJ/mol) a malý kovalentní poloměr (77 pm). Proto tvoří výhradně kovalentní sloučeniny. Atom uhlíku existuje jako dvojnásobný (karbeny), čtyřnásobný a mimořádně jako trojnásobný (karbanionty, karboniové kationty). Dvojnásobný uhlík je méně stálý a snaží se přejít na čtyřnásobný. Čtyřnásobný atom uhlíku je schopen velmi dobře vytvářet násobné vazby (dvojnou, trojnou). Vazby mohou vznikat spojováním atomů uhlíků mezi sebou, ale i spojením s atomy jiných prvků. Mnoho sloučenin uhlíku podléhá změně jednoduché vazby na násobnou. Důvodem je získání vazebné energie.

5.2. Sloučeniny uhlíku

Oxidy

U uhlíku jsou známy dva oxidy, a to oxid uhličitý a oxid uhelnatý.

Oxid uhličitý CO₂ se nachází v atmosféře, kam se dostává dýcháním živočichů, hořením uhlíkatých látek a rozkladem organických látek. Vzniká při spalování uhlíku v přebytku kyslíku.

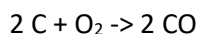


V laboratoři jej lze připravit reakcí silnějších kyselin s uhličitany.

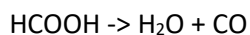


Oxid uhličitý je bezbarvý, ve vodě rozpustný plyn. Je zhruba o polovinu těžší než vzduch a pro nás nedýchatelný. Ochlazením (pod teplotu -80 °C) ho lze převést na kapalinu nebo tuhou látku. Kapalný se využívá jako náplň do sněhových hasicích přístrojů. Tuhý se prodává jako tzv. suchý led a využívá se ke chlazení. Oxid uhličitý se užívá k výrobě sody a rozpouštěním CO₂ ve vodě za zvýšeného tlaku se připravují šumivé nápoje.

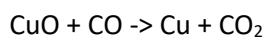
Oxid uhelnatý CO je bezbarvý plyn, který vzniká při nedokonalém spalování uhlíku.



V laboratoři jej lze připravit dehydratací kyseliny mravenčí koncentrovanou kyselinou sírovou.

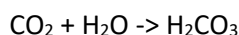


Oxid uhelnatý je jedovatý plyn bez zápachu a ve vodě téměř nerozpustný. Velmi ochotně se váže na krevní barvivo hemoglobin - vzniká karboxylhemoglobin, který znemožňuje navázání kyslíku a přenos kyslíku do tkání. Hoří modrým plamenem. Směs oxidu uhelnatého se vzduchem může být výbušná. Za vyšších teplot působí jako redukční činidlo.

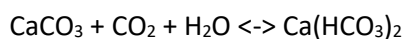


Kyselina uhličitá.

Rozpuštěním oxidu uhličitého ve vodě vzniká kyselina uhličitá H_2CO_3 .



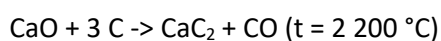
Tato slabá dvojsytná kyselina je velmi nestálá, a proto neexistuje ve volném stavu. Při pokusech o izolaci se okamžitě rozkládá na oxid uhličitý a vodu. Stále jsou ale její soli (uhličitany a hydrogenuhličitany) a deriváty. Hydrogenuhličitany obsahující anion HCO_3^- jsou např. jedlá soda NaHCO_3 či hydrogenuhličitan vápenatý $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Mezi uhličitany s aniontem CO_3^{2-} patří např. dobře rozpustná bezvodá soda Na_2CO_3 nebo potaš K_2CO_3 . Průmyslově se využívají jako základní suroviny pro výrobu skla, mýdla, papíru a při praní, čištění a změkčování vody. Rozšířené jsou nerozpustné minerály jako vápenec CaCO_3 , magnezit MgCO_3 či dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Nerozpustné uhličitany se reakcí s vodou, ve které je rozpuštěn oxid uhličitý, převádějí na rozpustné hydrogenuhličitany. Reakcí vznikají krasové jevy.



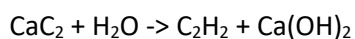
Mezi dva nejdůležitější deriváty kyseliny uhličitě patří první uměle vyrobená organická látka močovina $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a fosgen COCl_2 , který byl zneužit jako bojový otravný plyn.

Karbidy

Karbidy jsou binární sloučeniny uhlíku s atomy elektro pozitivních kovů, či atomy elektronegativitou podobnou uhlíku. Tyto látky mají různou strukturu a odlišné vlastnosti (iontové, atomové a kovové karbidy). Atomové a kovové karbidy jsou tvrdé tuhé látky (např. SiC) o vysokém bodu tání³. Průmyslově významnou sloučeninou je iontový dikarbid (acetylid) vápenatý CaC_2 , který se připravuje reakcí:



Z dikarbidu vápenatého se hydrolýzou vyrábí acetylen.



Halogenidy

Uhlík tvoří sloučeniny se všemi halogeny¹. Ale pouze s fluorem se slučuje přímo. Mezi nejjednodušší halogenidy patří tetrahalogenidy s obecným vzorcem CX_4 . Příkladem je jedovatá nehořlavá kapalina chlorid uhličitý (tetrachlormethan) CCl_4 . Velmi dobře rozpouští organické látky.

6. Dusík

Dusík (nitrogenium, N) tvoří zhruba 78 obj. % vzduchu³. V přírodě se vyskytuje vázaný v amoniaku, dusitanech, dusičnanech, bílkovinách a dalších organických sloučeninách. Molekula dusíku N₂ je velmi pevná, jelikož má trojnou vazbu. Je to nejstálější forma elementárního dusíku.

6.1. Fyzikální a chemické vlastnosti dusíku

Za normálních podmínek je dusík plyn bez barvy, zápachu a chuti. Jako kapalný (-196 °C) je bezbarvý, tuhý je bílý (-210,15 °C). Je nerozpustný ve vodě, nehořlavý a hoření ani dýchání nepodporuje¹. Dusík má dva stabilní izotopy ¹⁴N a ¹⁵N.⁵

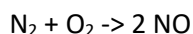
Z postavení dusíku v periodické soustavě prvků lze vyvodit jeho velmi vysokou elektronegativitu (3,04) a menší relativní atomovou hmotnost (14,01). Kovalentní poloměr je 75 pm a ionizační energie 1 402 kJ/mol.² Dusík taje při -210,15 °C a vře při -196,15 °C.

Dusík tvoří sloučeniny s oxidačními stavy od -III až po +V.

Tabulka 5 Oxidační čísla sloučenin dusíku³

oxidační číslo	-III	-II	-I	+I	+II	+III	+IV	+V
sloučeniny	NH ₃ , NH ₄ ⁺ , Mg ₃ N ₂	N ₂ H ₄	NH ₂ OH	N ₂ O, H ₂ N ₂ O ₂	NO	N ₂ O ₃ , HNO ₂ , NCl ₃	NO ₂ , N ₂ O ₄	N ₂ O ₅ , HNO ₃

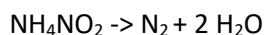
Dusík je za normální teploty téměř nereaktivní, reaguje pouze s lithiem za vzniku nitridu Li₃N. Až za vysoké teploty a tlaku reaguje s vodíkem, kyslíkem a s kovy. Reakce s kyslíkem vyžaduje teplotu až několik tisíc stupňů Celsia¹.



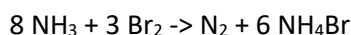
Ve sloučeninách dusík upřednostňuje spojení svých dvou atomů násobnou vazbou. A to proto, že takto vzniklá sloučenina je nejstabilnější. Pokud bychom měli sloučeninu, ve které jsou více než dva atomy dusíku a která obsahuje násobné vazby, bude nestabilní. Takové sloučeniny pak musí být stabilizovány organickými substituenty (např. fenyly). Vytváření řetězců s jednoduchou vazbou N – N je velmi omezené. Hlavním důvodem je snadný přeskok vodíku v molekule z jednoho atomu dusíku na druhý.

6.2. Příprava a výroba dusíku

Dusík se připravuje ze vzduchu, nebo rozkladem vhodných sloučenin. Čistý dusík připravíme rozkladem koncentrovaného roztoku dusitanu amonného zahříváním.



Případně lze připravit dusík oxidací amoniaku bromem ¹.



Pro průmyslové účely se dusík vyrábí frakční destilací zkapalněného vzduchu.

Své uplatnění najde dusík především při výrobě amoniaku NH_3 . Dále se využívá k vytváření inertní atmosféry nebo se jím plní žárovky. Kapalný dusík se užívá jako významné chladicí médium.

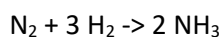
6.3. Sloučeniny dusíku

Hydridy

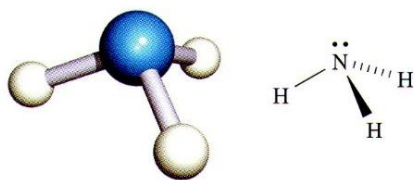
Hydridy jsou sloučeniny dusíku s vodíkem. Mezi nejznámější patří již zmíněný **amoniak** NH_3 . Tento bezbarvý plyn má nepříjemný pronikavý zápach. Leptá sliznici a je snadno zkapalnitelný. Dobře se rozpouští ve vodě a organických rozpouštědlech. Rozpuštěný amoniak ve vodě není ionizován. Ve vodě se chová jako slabá zásada.



Vyrábí se tzv. Haber – Boschovým procesem (příp. jen Haberův proces), kdy se redukuje dusík vodíkem za vysokého tlaku 20,26 MPa a teploty 450 °C (katalyzátor Fe_3O_4 smíchaný s K_2O , SiO_2 , Al_2O_3)².



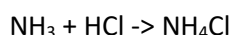
Amoniak hoří v kyslíku a silným zahříváním se rozkládá. Má velkou relativní permitivitu a velký relativní dipólový moment (1,48). V přírodě se uvolňuje při rozkladu organických látek. Molekula amoniaku má tvar trojboké pyramidy s vazebným úhlem 107°. Zajímavostí je, že se může převracet dovnitř a ven jako deštník (tzv. tunelový efekt) ³.



Obr. 6 Molekula amoniaku ²

Vazby mezi N – H jsou silně polární (energie vazby je $391 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a po převedení amoniaku do kapalného stavu jsou jednotlivé molekuly spojeny vodíkovými můstky. Kapalný amoniak dokáže rozpouštět alkalické kovy a kovy alkalických zemin za vzniku barevných a elektricky vodivých roztoků.

Od amoniaku lze odvodit amonné soli, které vznikají reakcí NH_3 s kyselinou (vznikne kation NH_4^+). Amonné soli jsou krystalické látky, ve vodě většinou rozpustné. Mohou je tvořit halogeny, např. fluorid amonný NH_4F , jehož roztok leptá sklo, chlorid amonný NH_4Cl neboli salmiak, který se používá při pájení, galvanizaci a do baterií a který se připraví reakcí:



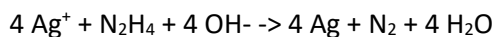
Mezi další příklady amonných solí patří fosforečnan amonný $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, uhličitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, či významné hnojivo síran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Amidy a **imidy** jsou sloučeniny odvozené od amoniaku. Amidy NH_2^- vznikají odštěpením jednoho atomu vodíku z molekuly amoniaku za radikál kyseliny (či naopak). Imidy NH^{2-} vzniknou odštěpením dvou atomů vodíku v amoniaku. Náhradou všech tří atomů vodíku amoniaku vzniknou nitridy N^{3-} .

Hydrazin (diazan) N_2H_4 je bezbarvá kapalina, která se zahříváním rozkládá na plynný amoniak a dusík.



Hydrazin se připravuje reakcí chlornanu sodného s amoniakem ve vodném roztoku. Svými fyzikálními vlastnostmi je podobný vodě. Hydrazin je na vzduchu samozápalný, ve vodě je rozpustný. Především v zásaditém prostředí působí jako silné redukční činidlo. Redukuje kationty na elementární kovy a sám se oxiduje na elementární dusík ⁵.



Hydrazin se využívá jako raketové palivo. Vedle hydrazinu existuje dále diazen N_2H_2 , který je velmi nestálý a rozpadá se na dusík N_2 a vodík H_2 .

Kyselina azidovodíková (azoimid). Tato nestálá sloučenina se vzorcem HN_3 je bezbarvá, těkavá a jedovatá kapalina s výrazným zápachem. Při zahřátí exploduje.

Nitridy

Binární sloučeniny dusíku s kovy nazýváme **nitridy**. Tvoří je dusík téměř se všemi prvky. Nitridy lze dělit na iontové (Li_3N), kovalentní (BN), kovové (VN) a diamantového typu (AlN). Kovové nitridy jsou velmi tvrdé, chemicky inertní a žáruvzdorné.

Halogenidy

Dusík je schopný s fluorem a chlorem tvořit tzv. trihalogenidy NX_3 . Sloučeniny s bromem a jodem jsou také známy, ale nelze je přesně charakterizovat. Fluorid dusitý NF_3 je velmi stálý bezbarvý plyn, který nereaguje s kyselinami ani se zásadami. Na rozdíl od ostatních trihalogenidů, NF_3 nemá donorové vlastnosti. Chlorid dusitý NCl_3 je žlutá olejovitá kapalina s ostrým zápachem. Leptá sliznici a při prudkém osvětlení, či zahřátí nad $90\text{ }^\circ\text{C}$ se rozkládá výbuchem. Po zředění vzduchem se používá k bělení mouky².

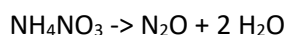
Oxidy

Dusík je schopný tvořit oxidy všech svých oxidačních čísel. Přehled oxidů dusíku a jejich základních vlastností shrnuje následující tabulka.

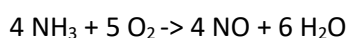
Tabulka 6 Oxidy dusíku⁵

název	vzorec	Vlastnosti
oxid dusný (azoxid)	N_2O	bezbarvý, diamagnetický plyn, příjemné vůně, ve vodě rozpustný
oxid dusnatý	NO	bezbarvý, paramagnetický plyn, nerozpustný (nebo jen málo)
oxid dusitý	N_2O_3	tmavomodrá pevná látka nebo kapalina, diamagnetická, tuhne při $t_f = -101\text{ }^\circ\text{C}$
oxid dusičitý	NO_2	hnědý, paramagnetický plyn, jedovatý, nepříjemný zápach, vratně dimerizuje (při $-11\text{ }^\circ\text{C}$): $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$
tetraoxid dusíku	N_2O_4	bezbarvá pevná látka nebo kapalina, $t_f = -11\text{ }^\circ\text{C}$
oxid dusičný	N_2O_5	bezbarvá pevná látka, diamagnetický, vzniká sublimací iontové látky $\text{NO}_2^+ \cdot \text{NO}_3^-$ při $32\text{ }^\circ\text{C}$, při zahřívání se explozivně rozkládá
trioxid dusíku	NO_3	nestálý paramagnetický radikál, vzniká při rozkladu O_3 katalyzovaném N_2O_5

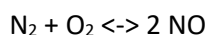
Všechny tyto sloučeniny mají kladné hodnoty standardní slučovací Gibbsovy energie, což má za následek snadného přecházení jednoho oxidu ve druhý. **Oxid dusný** se připravuje opatrným tepelným rozkladem dusičnanu amonného při 250 °C.



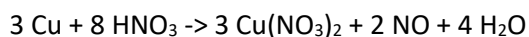
Pokud by došlo k přehřátí, hrozí výbuch. Tomuto plynu se také říká rajský plyn a má mírné anestetické účinky. Za normální teploty téměř nereaguje, ale po zahřátí se rozkládá na dusík a kyslík. Vznikající kyslík je velmi reaktivní a podporuje hoření. Oxid dusný se používá jako hnací plyn při výrobě šlehačky ve spreji. **Oxid dusnatý** se dá připravit několika různými způsoby. Např. spalováním amoniaku na platinovém katalyzátoru při 500 °C.



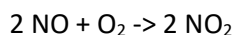
Nebo přímým slučováním dusíku s kyslíkem za velmi vysokých teplot.



Laboratorně jej lze připravit reakcí mědi se zředěnou kyselinou dusičnou.



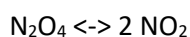
Při styku se vzduchem okamžitě reaguje s kyslíkem a je oxidován na oxid dusičitý.



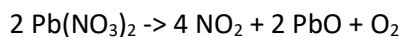
Tato reakce je důležitá při výrobě kyseliny dusičné. **Oxid dusitý** nemá praktický význam. Existuje ve formě kapaliny či pevné látky pouze při teplotě nižší než -25 °C. Pokud by se teplota zvýšila, okamžitě se rozkládá (disproporcionuje) na NO₂ a NO.



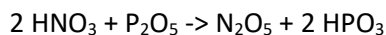
Oxid dusičitý, jak již bylo uvedeno (viz tabulka 6), snadno přechází v tetraoxid dusičitý N₂O₄. Jedná se o rovnovážnou reakci.



Rovnovážný stav je ovlivněn teplotou. Ochlazováním přechází hnědý monomer NO₂ v bezbarvé krystaly dimeru N₂O₄, zahřátím získáme zpět hnědý plyn NO₂. V laboratoři se připravuje zahříváním dusičnanů těžkých kovů, především dusičnanu olovnatého.



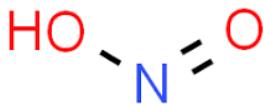
NO₂ nejlépe zachytíme zkapalněním v trubici ve tvaru U, ponořené do chladicí lázně. **Oxid dusičný** je anhydridem kyseliny dusičné a připraví se dehydratací HNO₃ oxidem fosforečným při -10 °C.



Oxokyseliny a jejich soli

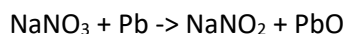
Dusík tvoří několik oxokyselin, z nichž nejdůležitější je **kyselina dusičná HNO₃** a **kyselina dusitá HNO₂**. Méně významná je **kyselina didusná H₂N₂O₂** (kyselina dihydrogendidusná), která je velmi nestálá.

Kyselina dusitá HNO₂ je schopná existovat pouze jako plyn nebo ve zředěném vodném roztoku, ve kterém disproportionuje na kyselinu dusičnou, oxid dusnatý a vodu. Je náchylná k oxidaci (vzniká NO₃⁻), ale i k redukcí, kde výsledný produkt závisí na redukčním činidle (např. reakcí s I⁻ vzniká NO, s Sn²⁺ vzniká N₂O).



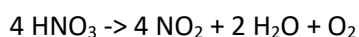
Obr. 7 Molekula kyseliny dusité⁸

Mnohem významnější jsou však její soli **dusitany**, které jsou stálé a ve vodě rozpustné. Jediným nerozpustným je dusitan stříbrný AgNO₂. Tyto soli na rozdíl od kyseliny nemají oxidační účinky. Dusitany lze připravit zahříváním dusičnanů - samotných či v přítomnosti redukčních činidel (např. železo, uhlík, olovo).

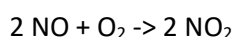
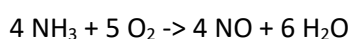


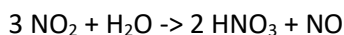
Vzniklý dusitan sodný je důležité činidlo používané pro přípravu diazoniových sloučenin².

Kyselina dusičná HNO₃ je velmi důležitou průmyslovou chemikálií. Patří mezi nejsilnější anorganické kyseliny se silnými oxidačními účinky. Je to bezbarvá kapalina, která na světle a teple žloutne a rozkládá se na oxid dusičitý, vodu a kyslík.



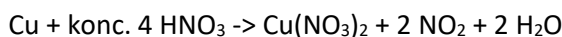
Výroba kyseliny dusičné probíhá pomocí tzv. Ostwaldova postupu. Nejprve se amoniak katalyticky (Pt) zoxiduje za vysoké teploty (500 °C) na oxid dusnatý. Následně se vzniklý oxid dusnatý oxiduje kyslíkem na oxid dusičitý, který se pohlcuje ve vodě.



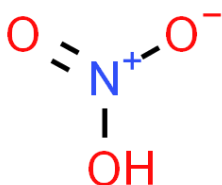


Vodný roztok kyseliny tvoří azoetropickou směs, která obsahuje zhruba 68 hm. % HNO_3 . Koncentrovanější roztoky mají silné oxidační účinky a reagují s většinou kovů, s výjimkou zlata a platinových kovů. Železo a chrom jsou reakcí s koncentrovanou HNO_3 pasivovány. Nekovy jsou též reakcí s HNO_3 oxidovány, a to na svůj nejvyšší oxid, z něhož reakcí s vodou vzniká příslušná kyselina. Kyselina s vyšší koncentrací (asi 89 hm. % HNO_3) se označuje jako dýmavá kyselina dusičná, která je díky přítomnosti nadbytku NO_2 oranžová.

Je rozdíl mezi reakcí s koncentrovanou a zředěnou kyselinou:



Své využití kyselina dusičná najde v chemickém průmyslu především jako oxidovadlo nebo nitrační činidlo (výroba anorganických i organických nitrátů, např. dusičnan amonný, nitrát celulózy, atd., které mají uplatnění jako hnojiva či výbušniny). Spolu s kyselinou chlorovodíkovou, v poměru 1:3, tvoří lučavku královskou, která je schopná rozpustit zlato a platinu.



Obr. 8 Molekula kyseliny dusičné⁸

Soli kyseliny dusičné nazýváme **dusičnany** (nitráty). Připravují se rozpuštěním kovů, oxidů či hydroxidů v HNO_3 . Jsou dobře rozpustné ve vodě, v pevném stavu mají oxidační účinky. Dusičnan amonný NH_4NO_3 a dusičnan draselný KNO_3 jsou důležitá hnojiva (ledky) a složkami některých výbušnin. Dusičnan sodný (chilský ledek) NaNO_3 se používá jako stabilizátor a konzervant potravin.

7. Fosfor

Fosfor (phosphorum, P) se v přírodě nevyskytuje v elementární formě, ale vždy ve sloučeninách, a to většinou jako fosforečnany (fosfáty). Mezi nejčastější sloučeniny patří apatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, fosforit nebo fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Fosfor je nezbytný pro vývoj a růst rostlin a živočichů (biogenní prvek). Podílí se na fotosyntéze rostlin, metabolismu, nervové a svalové činnosti, nebo také na tvorbě zubů a kostí. Fosfor se nejčastěji používá k výrobě kyseliny fosforečné (80 %), dále k výrobě dalších sloučenin fosforu, k výrobě zápalek a v pyrotechnice.

7.1. Fyzikální a chemické vlastnosti fosforu

Fosfor má na rozdíl od dusíku výrazně odlišné fyzikální vlastnosti i typy vazeb. Netvoří zcela běžně násobné vazby, má však sklon k řetězení. Za běžných podmínek je to pevná látka, vyskytující se v různých alotropických modifikacích. Mezi nejběžnější modifikace patří např. bílý, černý, červený, nebo fialový také nazývaný jako Hittorfův fosfor. Jednotlivé modifikace se liší svými fyzikálními vlastnostmi.

Bílý fosfor je krystalická prudce jedovatá látka, obsahující molekuly P_4 . Je velmi reaktivní, rozpustný v etheru nebo benzenu, nerozpustný ve vodě. Již při mírně zvýšené teplotě nebo dotyku je samo vznětlivý, proto se uchovává pod vodou. Na vlhkém vzduchu světélkuje. Pokud jsou jeho páry vdechovány po delší dobu, způsobí tzv. fosforovou nekrózu (tzn. odumírání čelistních a nosních kostí).

Zahříváním bílého fosforu na $250\text{ }^\circ\text{C}$ v uzavřených nádobách vzniká **fosfor červený**, který je amorfni a vykazuje polymerní řetězovitou strukturu. Na rozdíl od bílého není jedovatý a nemá schopnost světélkovat. Ve všech rozpouštědlech je nerozpustný. Je poměrně málo reaktivní. S halogeny, kovy a sírou reaguje méně bouřlivě než bílý fosfor ². Pokud červený fosfor zahřejeme na $260\text{ }^\circ\text{C}$, shoří jako bílý. Červený fosfor najdeme na zápalkách jako třecí plochu, naopak bílý slouží jako zápalná látka.

Tabulka 7 Srovnání chemických vlastností bílého a červeného fosforu ³

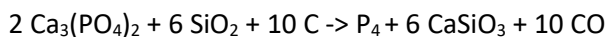
Činidlo	bílý fosfor	červený fosfor
Vodík	PH_3 nevzniká - je tepelně nestálý	
Kyslík	vznik P_4O_6 nebo P_4O_{10} vznícení při $35\text{ }^\circ\text{C}$	vznik P_4O_6 nebo P_4O_{10} vznícení při $260\text{ }^\circ\text{C}$
Chlor	vznik PCl_3 nebo PCl_5 reaguje samovolně	vznik PCl_3 nebo PCl_5 reaguje při zahřívání
Kovy	při zahřívání tvoří fosfidy	
Síra	při zahřívání tvoří sulfidy	
Hydroxidy	tvoří PH_3 a $H_2PO_2^-$	nereaguje
konc. HNO_3	tvoří H_3PO_4	

Černý a fialový fosfor jsou krystalické látky. Černý je nejstabilnější, má kovový lesk a jako jediný je elektricky i tepelně vodivý. Svými vlastnostmi je podobný grafitu. Nevznítí se na vzduchu ani při teplotě $397\text{ }^\circ\text{C}$. Připraví se působením vysokých tlaků z bílého fosforu.

Fosfor se vyznačuje neochotou tvořit násobné vazby.

7.2. Příprava a výroba fosforu

Elementární fosfor se vyrobí zahříváním apatitu na 1400 °C s antracitem (koksem) a žulovou drtí nebo pískem v elektrické peci.



7.3. Sloučeniny fosforu

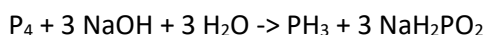
Fosfor tvoří sloučeniny s oxidačním číslem -III až +V. Všechny jeho sloučeniny jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 8 Oxidační čísla sloučenin fosforu ³

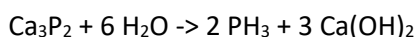
oxidační číslo	-III	-II	0	+I	+III	+IV	+V
Sloučeniny	PH ₃ PH ₄ ⁺ Mg ₃ P ₂	P ₂ H ₄	P ₄	H ₃ PO ₂	P ₄ O ₆ HPO ₂ H ₃ PO ₃ PX ₃	H ₄ P ₂ O ₆	P ₄ O ₁₀ (HPO ₃) _n H ₃ PO ₄ H ₄ P ₂ O ₇ PX ₅

Sloučeniny s vodíkem

Fosfor tvoří s vodíkem **hydridy**. Nejvýznamnějším a nejstálejším hydridem je **fosfan** PH₃. Tento bezbarvý plyn je velmi jedovatý, reaktivní a páchne po česneku. Připravuje se zahříváním bílého fosforu s koncentrovaným roztokem alkalického hydroxidu (např. hydroxidu sodného).



Při této reakci vzniká ještě malé množství **difosfanu** P₂H₄, který je na vzduchu samozápalný a je potřeba ho odstranit, např. vymražením. PH₃ lze také připravit hydrolýzou fosfidů kovů.



Tvar molekuly se podobá amoniaku, ale vlastnostmi se velmi liší. Vazebný úhel v molekule fosfanu je 93,6° a energie vazby P-H 322 kJ.mol⁻¹. Při nižší teplotě se rozkládá a na vzduchu hoří (při teplotě nad 150 °C). Má malou relativní permitivitu a malý relativní dipólový moment (0,55). Fosfan je ve vodě téměř nerozpustný. Netvoří vodíkové vazby a je špatné ionizující rozpouštědlo. Soli s kationtem PH₄⁺ a komplexy tvoří vzácně. Fosfany obecně vystupují jako Lewisova báze.

Fosfidy

Fosfidy jsou binární pevné sloučeniny fosforu s kovy. Lze je odvodit nahrazením atomu vodíku v molekule fosfanu. Obecně se připravují zahříváním kovů s červeným fosforem.



Tyto sloučeniny jsou velmi rozmanité a jejich klasifikace je složitá. Podle A. Mucka je lze dělit na hydrolyzovatelné (fosfidy kovů 1. a 2. skupiny - reakcí s vodou uvolňují fosfan, např. Ca_3P_2 , Mg_3P_2) a nehydrolyzovatelné (fosfidy přechodných kovů, např. Fe_3P , Ni_2P , MnP). Průmyslový význam mají pouze fosfidy s kovovou strukturou, jež fosfor vytváří s d-prvky. Tyto fosfidy jsou velmi tvrdé a elektricky vodivé (obdoba nitridů).

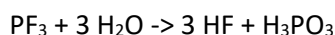
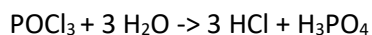
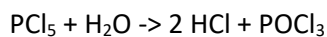
Halogenidy

Sloučeniny fosforu s halogeny tvoří trihalogenidy PX_3 (kde $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) a pentahalogenidy PX_5 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Trihalogenidy mají tvar trojboké pyramidy a jsou tepelně stálé. Připravují se přímým slučováním halogenů s fosforem (vyjma fluoridu fosforitého, který se připraví nepřímou cestou, a to výměnou halogenů). Vystupují jako Lewisovy kyseliny, což znamená, že jsou nukleofilně napadány Lewisovými bázemi a vznikají různé produkty (jako např. kyselina fosforitá). Mohou se ale chovat i jako Lewisovy báze, a to vůči kyslíku a síře, jelikož jejich atomy mají elektronovou mezeru. Takto vznikají halogenidoxidy (chlorid fosforylu POCl_3) nebo halogenidosulfidy (chlorid thiofosforylu PSCl_3). Příkladem trihalogenidů je chlorid fosforitý PCl_3 . Je to bezbarvá páchnoucí kapalina o bodu varu 76°C ⁴. Na vzduchu dýmá³.

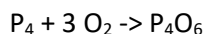
Tvarem molekul **pentahalogenidů** je obecně trigonální bipyramida. To ale neplatí pro všechny pentahalogenidy, protože čím větší a objemnější jsou atomy halogenů, tím budou v prostoru více stěsnány. Např. PCl_5 to vyřeší odštěpením atomu chloru v podobě aniontu, stejně tak se děje i u PBr_5 . Zmíněné prostorové nároky atomů jsou příčinou méně pevných vazeb těchto sloučenin. Na rozdíl od halogenidů fosforitých, nejsou tepelně příliš stálé. Zahříváním uvolňují halogen a přecházejí na PX_3 . Příkladem pentahalogenidů je stálý, chemicky reaktivní plyn fluorid fosforečný PF_5 , dále pak chlorid fosforečný PCl_5 , který existuje v pevném i plynném stavu. Jako pevný je to bílá krystalická látka, která sublimací přechází na bezbarvý plyn. Halogenidy fosforečné slouží jako silná halogenační činidla v anorganické, ale i organické chemii.

Halogenidy fosforité i fosforečné při reakci s vodou podléhají hydrolyze, za vzniku příslušné oxokyseliny ve stejném oxidačním čísle a halogenvodíku. Chlorid fosforečný hydrolyzuje ve dvou stupních³.

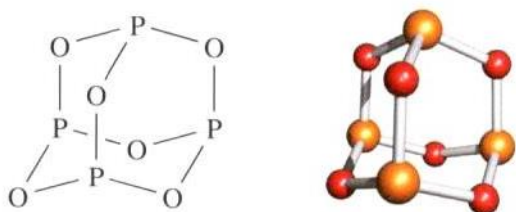


Oxidy

Existují dva oxidy fosforu. **Oxid fosforitý** P_4O_6 je bílá, pevná, těkavá látka. Získává se spalováním bílého fosforu za omezeného přístupu kyslíku.



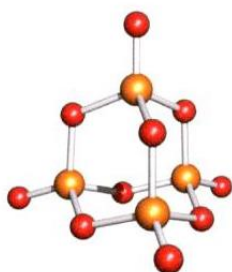
Při reakci vzniká i část oxidu fosforečného, který lze odfiltrovat. Oxid fosforitý je prudce jedovatý, ve studené vodě přechází na kyselinu fosforitou.



Obr. 9 Molekulová struktura oxidu fosforitého²

Každý atom fosforu nese volný elektronový pár, a proto se oxid fosforitý chová jako Lewisova zásada².

Oxid fosforečný P_4O_{10} vzniká jako bezbarvá krystalická látka připomínající sněh hořením bílého fosforu nebo oxidu fosforitého v nadbytku kyslíku. Svodou reaguje velmi bouřlivě a postupným slučováním vzniká směs kyselin. Pro svou velkou afinitu k vodě se používá jako dehydratační a sušicí činidlo.

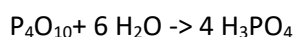


Obr. 10 Molekulová struktura oxidu fosforečného²

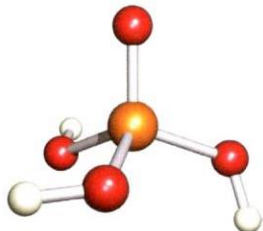
Oxokyseliny

Oxokyselin fosforu existuje velké množství. Mezi základní patří např. kyselina fosforečná H_3PO_2 , kyselina fosforitá H_3PO_3 a kyselina fosforečná H_3PO_4 . Další oxokyseliny fosforu existují podle struktury polyfosforečných kyselin $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Velký význam má **kyselina trihydrogenfosforečná** H_3PO_4 , která je v čistém stavu bezbarvá a tuhá. Velmi dobře se rozpouští ve vodě, tvoří sirupovitý roztok. Sirupovitá konzistence je důsledkem přítomnosti husté sítě vodíkových vazeb mezi molekulami H_3PO_4 . Je to středně silná trojsytná kyselina, ze všech oxokyselin fosforu nejstálejší. Taje již při $42,3\text{ }^\circ\text{C}$.⁵ Vyrobit se různými způsoby, např. z fosfátových hornin, nebo hydratací P_4O_{10} .



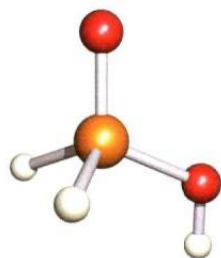
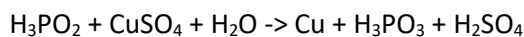
Kyselina trihydrogenfosforečná se využívá především k výrobě solí - fosforečnanů (fosfáty). Vzhledem ke své trojsytnosti poskytuje tři řady solí: fosforečnany PO_4^{3-} , hydrogenfosforečnany HPO_4^{2-} a dihydrogenfosforečnany H_2PO_4^- . Přidává se do nealkoholických nápojů, působí také proti korozi.



Obr. 11 Molekula kyseliny trihydrogenfosforečné²

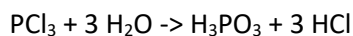
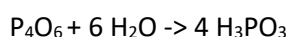
Mezi významné soli kyseliny trihydrogenfosforečné patří např. fosforečnan tridraselný K_3PO_4 , ze kterého se vyrábí fosfor a důležitá hnojiva tzv. superfosfáty. Dihydrogenfosforečnan sodný NaH_2PO_4 , jehož zahříváním vzniká polymerní fosforečnan, se používá ke změkčování vody. Dále pak trifosforečnan sodný, který je součástí pracích prostředků a detergentních směsí. Nalezneme ho i v potravinách, spolu s trifosforečnanem draselným, jako regulátory kyselosti. Fosforečnany vápenaté se uplatňují v zubních pastách či prášcích na pečení.

Kyselina fosforečná H_3PO_2 je pevná, hygroskopická, jednosytná látka (má jen jednu skupinu O - H). Je tepelně nestálá, zahříváním se rozpadá na fosfan a kyselinu fosforitou. Připraví se zahříváním bílého fosforu s roztokem alkalického hydroxidu a následným rozkladem vzniklého fosforanu kyselinou sírovou. Velmi významnou vlastností kyseliny fosforečné jsou redukční účinky. Je schopna vyredukovat některé kovy z roztoků jejich solí.

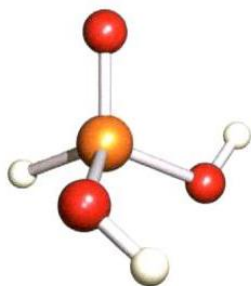


Obr. 12 Molekula kyseliny fosforené²

Kyselina trihydrogenfosforitá H_3PO_3 vzniká hydrolyzou P_4O_6 nebo PCl_3 za chladu.



Je to bezbarvá krystalická látka, na vlhkém vzduchu rozplývavá. Jednotlivé molekuly H_3PO_3 jsou spojeny vodíkovými můstky a vytváří tak trojrozměrnou síť. Ve vodě je velmi snadno rozpustná. Stejně jako kyselina fosforená, má i kyselina trihydrogenfosforitá silné redukční účinky a je tepelně nestálá. Zahříváním se rozkládá na fosfan a kyselinu trihydrogenfosforečnou. H_3PO_3 je dvojsytná kyselina a odvozují se od ní dva druhy solí: hydrogenfosforitany H_2PO_3^- a fosforitany HPO_3^{2-} .



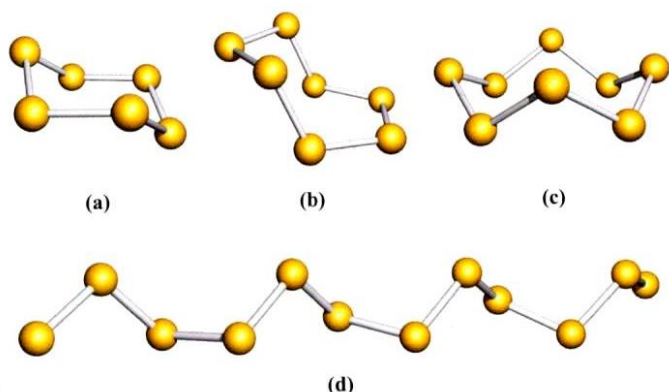
Obr. 13 Molekula kyseliny fosforité²

8. Síra

Síra (sulphur, S) je důležitý biogenní prvek potřebný pro tvorbu bílkovin. Byla známa již ve starověku a od 14. století se začala využívat k výrobě střelného prachu. V přírodě se vyskytuje volná, ale i vázaná v sopečných plynech jako oxid siřičitý SO_2 nebo v minerálech jako jsou pyrit FeS_2 , chalkopyrit CuFeS_2 , galenit PbS , sfalerit ZnS , apod.

Vazba S – S je velmi pružná a snadno podléhá změnám. Díky tomuto jevu síra existuje v mnoha molekulárních formách (z nich některé jsou alotropické modifikace), kde může být

v pevném, kapalném i plynném stavu. Alotropické modifikace mají různě velké kruhy i řetězce. Mezi známé alotropy patří S_6 , S_7 , S_8 , S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} , S_{18} , S_{20} a katena- S_∞ .



Obr. 14 Vybrané alotropy síry: a) S_6 , b) S_7 , c) S_8 , d) katena- S_∞ .²

8.1. Fyzikální a chemické vlastnosti síry

Nejstálější modifikací je orthorhombická (kosočtverečná) síra α - S_8 . Pokud mluvíme o vlastnostech síry, jedná se právě o tuto modifikaci. Je to pevná žlutá látka, bez chuti a bez zápachu. Je hořlavá a zapálena na vzduchu shoří na oxid siřičitý a nepatrné množství oxidu sírového. V čistém kyslíku hoří světle modrým plamenem.

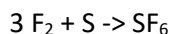
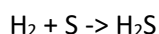
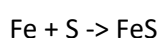
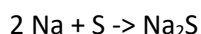
Síra je stálá při teplotě nižší než $95,6\text{ }^\circ\text{C}$. Její křehké krystaly jsou nerozpustné ve vodě, málo rozpustné v alkoholu a benzenu, naopak dobře se rozpouští v jodoformu CHI_3 a sirouhlíku CS_2 . Při teplotě vyšší než $95,6\text{ }^\circ\text{C}$ přechází v síru jednoklonnou β - S_8 , která je ale nestálá a po několika dnech až týdnech se opět přemění na kosočtverečnou. Molekulu síry kosočtverečné i jednoklonné tvoří osm atomů síry, které se liší tvarem krystalů. Kosočtverečná síra má krystaly oktaedrického tvaru, kdežto jednoklonná síra je má dlouhé a tenké. Dále se liší hustotou a bodem tání. α -síra taje při $112,8\text{ }^\circ\text{C}$ a β -síra při $119\text{ }^\circ\text{C}$.³ Hustota α -síry má hodnotu $2,07\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, zatímco hustota modifikace β -síra je o něco nižší, a to $1,94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.²

Prudkým ochlazením roztavené (kapalně) síry ve vodě s ledovou tříští vzniká síra plastická, jejímž základem je modifikace katena- S_∞ . Naopak prudkým ochlazením sirných par vzniká tzv. sirný květ. Při teplotě varu $444,5\text{ }^\circ\text{C}$ se začnou uvolňovat temně oranžové páry, které jsou tvořeny osmi až šestiatomovými molekulami. Dalším zahříváním se rozpadají na čtyř a dvouatomové molekuly síry. Samotné atomy síry existují až při $2\ 000\text{ }^\circ\text{C}$.⁴

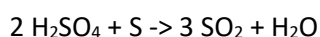
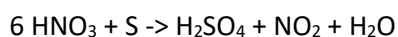
Síra, stejně jako kyslík, může tvořit jednu, dvě, popřípadě tři kovalentní vazby. Ale na rozdíl od kyslíku je síra schopna k vazebným účelům využívat i d-orbitaly. Ve sloučeninách síra vystupuje v oxidačním stavu od $-II$, $+IV$ a $+VI$. Tvoří kovalentní a iontové sloučeniny.

Síra má možnost tvořit násobné vazby v orbitalu p, ale není k tomu příliš ochotná. Když už se násobná vazba vytvoří, pak upřednostňuje účast orbitalu d. Díky většímu atomovému poloměru nedojde při vzniku násobných vazeb k efektivnímu překryvu mezi atomovými orbitaly. Jak již bylo uvedeno, síra tvoří velké množství molekulových forem, a to právě díky energiím jednoduchých vazeb. Má tedy velmi vysokou schopnost tvořit řetězce.

Síra patří mezi středně reaktivní prvky. Za obvyčejné teploty se přímo slučuje jen s fluorem, stříbrem, mědí a rtutí za vzniku fluoridu či sulfidů. Slučování síry s ostatními kovy a nekovy je potřeba podpořit zahříváním. Reakce s kovy mohou probíhat i exotermicky.



Při zvýšené teplotě reakcí s kyselinou dusičnou a koncentrovanou kyselinou sírovou je síra oxidována.



Síra je schopná reagovat i se silnými zásadami, kde nejprve vzniká směs sulfidů a siřičitanů a výsledkem jsou thiosírany a polysulfidy.

8.2. Příprava a výroba síry

Síra je velkým měřítku těžena např. na Sicílii, v Japonsku, Kanadě, USA nebo Polsku. V minulých letech se využíval především Frashův způsob. Šlo o vhánění přehřáté vody (170-180 °C) do ložiska síry, kde voda síru roztavila a tu pak pod vysokým tlakem dopravil na povrch horký vzduch. Roztavená síra se pak ochladila a nechala tuhnout. Dnes se tato metoda téměř nevyužívá. Nahradilo ji získávání síry při rafinaci ropy a zemního plynu, což je šetrnější k životnímu prostředí. V zemním plynu je až 30 % síry ve formě sulfanu H₂S. Síru lze získat i jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny sírové.

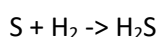
Využití síry je především k výrobě kyseliny sírové H₂SO₄ (významná průmyslová chemikálie) a dalších sloučenin. Ty pak najdou uplatnění v gumárenském průmyslu k vulkanizaci kaučuku, při výrobě zápalek, barev, fungicidních sprejů, nebo také v lékařství.

8.3. Sloučeniny síry

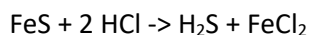
Sloučeniny s vodíkem

Jediným termicky stálým hydridem (tj. sloučenina s vodíkem) je **sulfan** H_2S . Tento bezbarvý plyn se vyskytuje především v sopečných plynech, uhelných dolech nebo sirných pramenech. Má charakteristický zápach po zkažených vejcích, který lze identifikovat čichem i při zředění 1 : 100 000. Je velmi jedovatý, ochromuje čichové orgány.

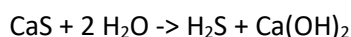
Sulfan vzniká přímým slučováním prvků, ale tato reakce poskytuje jen malé výtěžky sulfanu. Je nevýhodná i z důvodu tepelné nestálosti sulfanu.



Laboratorně se sulfan připraví reakcí sulfidu železnatého s kyselinou chlorovodíkovou v Kippově přístroji.



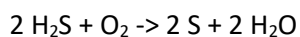
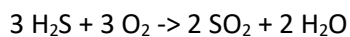
Čistější sulfan získáme hydrolýzou sulfidu vápenatého.



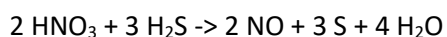
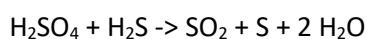
Sulfan se rozpouští ve vodě za vzniku kyseliny sulfanové. Jedná se o slabou dvojsytnou kyselinu, která tvoří dvě řady solí (sulfidy a hydrogensulfidy).



Molekula sulfanu je stejně jako molekula vody lomená s tím rozdílem, že sulfan netvoří vodíkové můstky. Sulfan velmi snadno hoří a rozkládá se na produkty v závislosti na množství kyslíku.



Sulfan je silné redukční činidlo:

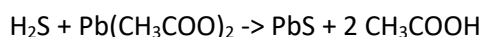
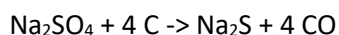
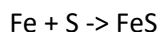


Sulfidy

Sulfidy jsou binární sloučeniny síry s elektropozitivnějšími kovy. Jsou to soli kyseliny sulfanové. V těchto sloučeninách vystupuje síra s oxidačním číslem $-II$ v sulfidovém aniontu S^{2-} .

Sulfidy s-prvků jsou ve vodě rozpustné, oproti tomu sulfidy těžkých kovů se ve vodě nerozpouští. Roztoky ve vodě rozpustných sulfidů jsou zásadité. Právě rozdílná rozpustnost jednotlivých sulfidů je základem sulfanového postupu v kvalitativní analýze.

Sulfidy lze připravit několika způsoby. Přímým slučováním prvků, redukcí síranů uhlíkem nebo srážení sulfanem z okyselených vodných roztoků (tj. roztoky Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi) ².



Rozpuštěním síry v koncentrovaném roztoku sulfidu vznikají tzv. polysulfidy, které jsou velmi dobře rozpustné ve vodě. V přírodě nalezneme nejznámější polysulfid - disulfid železnatý neboli pyrit FeS_2 .

Sloučeniny s halogeny

Významné a nejpočetnější z halogenidů jsou především fluoridy a chloridy síry. Fluoridy tvoří síra ve všech oxidačních stupních. Některé bromidy jsou analogické s chloridy. Důvodem, proč síra neochotně tvoří jodidy, je zřejmě neschopnost jodu dostatečně síru oxidovat. Halogenidy jsou ve skupenství kapalném nebo plynném.

Tabulka 9 Přehled halogenidů síry ¹

obecný vzorec	fluoridy	chloridy	Bromidy
M_2X_2	S_2F_2	S_2Cl_2	S_2Br_2
M_nX_2	S_nCl_2 (n=2-100)	-	S_nBr_2 (n=2-8)
MX_2	SF_2	SCl_2	-
MX_4	SF_4	SCl_4	-
MX_6	SF_6	-	-
M_2X_{10}	S_2F_{10}	-	-

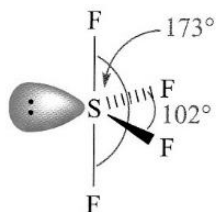
Většina halogenidů se připravuje přímou syntézou za určitých podmínek. Nejsnadněji vznikají fluoridy, jelikož reakce probíhá za normální teploty. Příprava chloridů vyžaduje teploty vyšší.

Fluorid siřičitý SF_4 je vysoce nestabilní a připravuje se reakcí chloridu siřnatého a fluoridu sodného.



Je to bezbarvý toxický plyn, který se prudkou reakcí s vodou hydrolyticky štěpí až na oxid siřičitý. Obecně působí jako velmi silná kyselina ¹. Podle A. Mucka se může SF₄ chovat vůči mnoha Lewisovým kyselinám i jako zásada.

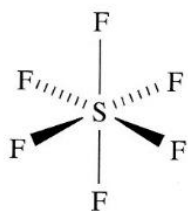
Jeho struktura je odvozena od trigonální bipyramidy.



Obr. 15 Molekula fluoridu siřičitého ²

Využívá se jako selektivní fluorační činidlo, např. pro přípravu fluoridů kovů a nekovů nebo k fluoracím v organické chemii.

Bezbarvý plyn **fluorid sírový** SF₆ je na rozdíl od SF₄ velmi stálou sloučeninou. Tento fluorid je chemicky netečný, ve vodě jen málo rozpustný, není vodou hydrolyzován a nerozkládá se ani teplem. Vzniká přímou reakcí, kdy se síra spaluje ve fluoru. Během této reakce vzniká také malé množství bezbarvého plynu dekafluoridu disírového S₂F₁₀, který je extrémně toxický. Molekula SF₆ má tvar oktaedru.

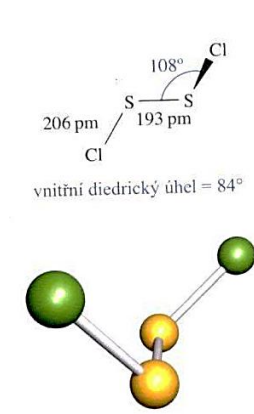


Obr. 16 Molekula fluoridu sírového ²

Pro jeho vysokou stabilitu je významným plynným izolantem (dielektrikum) v transformátorech a vysokonapěťových generátorech. Je nutné zmínit, že fluorid sírový je jedním ze skleníkových plynů, proto je jeho únik do ovzduší nežádoucí. Má poměrně dlouhou životnost a podle Kjótského protokolu se jeho koncentrace v ovzduší sleduje.

Chloridy síry jsou ve skupenství kapalném. **Dichlordisulfan (chlorid sírný)** S₂Cl₂ je oranžová, na vzduchu dýmající kapalina s odpudivým zápachem, působící toxicky. Připravuje se zaváděním

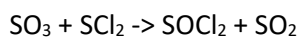
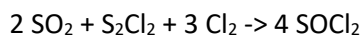
chloru do roztavené síry (další chlorací by pak vznikl chlorid sirsatý SCl_2). Hlavní využití má při vulkanizaci kaučuku, jelikož výborně rozpouští síru.



Obr. 17 Molekula dichlordisulfanu ²

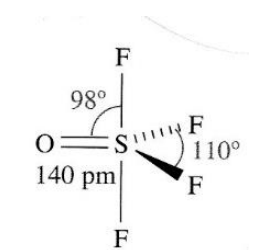
Dichlorsulfan (chlorid sirsatý) SCl_2 je tmavě červená kapalina, a jak již bylo zmíněno, vzniká chlorací chloridu sirsatého. Za povšimnutí stojí jeho ochota adovat na dvojnou vazbu v alkenech. Trichlorací ethenu vzniká plyn zvaný Yperit, který byl poprvé použit v 1. světové válce jako chemická zbraň způsobující puchýře.

Chlorid sirsatý a chlorid sirsatý se používají pro výrobu chloridu thionylu SOCl_2 .



Halogenid-oxidy

Mimo jiné síra vytváří i tzv. oxid-halogenidy. **Oxid-tetrafluorid siřičitý SOF_4** vzniká tou reakcí, kterou se připraví SF_4 , ovšem bez použití katalyzátoru. Jeho molekula má spojitost se strukturou SF_4 .



Obr. 18 Molekula oxidu-tetrafluoridu siřičitého ²

Mezi další oxid-fluoridy patří bezbarvé plyny **difluorid thionylu SOF_2** a **difluorid sulfurylu SO_2F_2** .

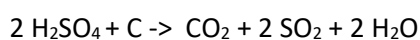
Oxid chloridy síry jsou bezbarvé, dýmající kapaliny, snadno podléhající hydrolyze. Jsou komerčně dostupné a mají praktické využití. **Chlorid thionylu SOCl_2** se používá pro výrobu

acylchloridů a bezvodých chloridů kovů (tj. odstranění krystalicky vázané vody) a **dichlorid sulfurylu** SO_2Cl_2 jako chlorační činidlo ².

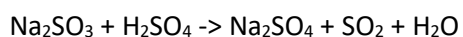
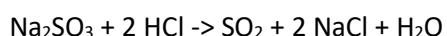
Oxidy a oxokyseliny síry

Nejvýznamnější oxidy jsou **oxid siřičitý** SO_2 a **oxid sírový** SO_3 . Síra tvoří ještě další oxidy, které ale nejsou stálé. Mezi ně patří oxid cyklo-hexasíry S_6O , oxid cyklo-oktasíry S_8O nebo oxid sirný S_2O .

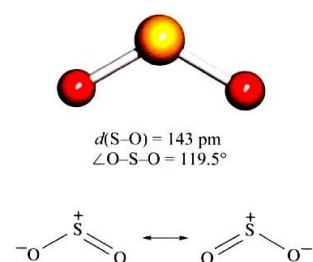
Oxid siřičitý SO_2 je bezbarvý plyn štiplavého zápachu. Je jedovatý, a to především pro nižší organismy a rostliny. Jak již bylo zmíněno, v přírodě se SO_2 vyskytuje v sopečných plynech. Vyrábí se především spalováním síry nebo sulfanu, dále pak redukcí koncentrované kyseliny sírové některými kovy a nekovy.



Laboratorně se připraví reakcí siřičitanů s kyselinami.

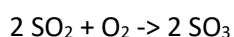


Lze jej lehce zkapalnit, a to i za obvyčejné teploty a tlaku 300 kPa. Molekula SO_2 je lomená, s vazebným úhlem 119° .



Obr. 19 Molekula oxidu siřičitého²

Z hlediska jeho chemických vlastností může oxid siřičitý vystupovat jako Lewisova kyselina i báze. Vůči kyslíku se chová jako báze a oxiduje se na oxid sírový.



Tato reakce je důležitá pro získávání oxidu sírového. Pro urychlení reakce se používá katalyzátor, např. V_2O_5 nebo Pt na azbestovém nosiči. Naopak jako kyselina se bude chovat při reakci s hydroxidy, kdy vznikají hydrogensířičitany. Dále pak vykazuje oxidační i redukční schopnosti. Reaguje s fluorem, chlorem a fluoridy těžších alkalických kovů.

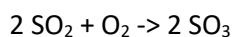


Pomocí oxidu siřičitého lze bělit hedvábí, vlnu nebo slaměné výrobky. Největší množství se však používá na výrobu kyseliny sírové. Kapalný se pak používá při rafinaci benzínu, v papírenském průmyslu na výrobu hydrogensířičitanu vápenatého (tzv. sulfitového louhu) nebo v chladících přístrojích. Komerčně je dostupný v tlakových lahvích.

Oxid sírový SO_3 je bílá, těkavá kapalina. Při ochlazení pod $17 \text{ }^\circ\text{C}$ tuhne (polymeruje – polymer $(\text{SO}_3)_n$) a tvoří bílé lesklé jehličky. Zahříváním se vypařuje, má nízký bod varu $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Oxid sírový lze v laboratoři připravit dehydratací kyseliny sírové nebo zahříváním síranů a hydrogensíranů.

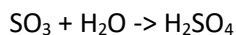
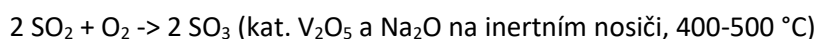


Ve velkém měřítku se oxid sírový vyrábí oxidací oxidu siřičitého kyslíkem (teplota $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, katalyzátor – oxidy platiny nebo vanadu). Reakce je exotermická.



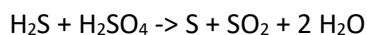
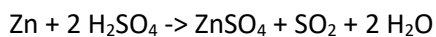
Oxid sírový je kyselinotvorný. Ve vodě se rozpustí za vzniku kyseliny sírové, se zásadami tvoří sírany. V koncentrované kyselině sírové se rozpouští a tvoří dýmavou kyselinu sírovou (tzv. oleum). Má velkou afinitu k vodě a je schopný některým organickým látkám odnímat vodík a kyslík.

Mimořádně silnou kyselinou je **kyselina sírová** H_2SO_4 . Za normálních podmínek je kyselina sírová olejovitou kapalinou s vysokou hustotou ($1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). V přírodě se vyskytuje v některých pramenech minerálních vod. Vyrábí se tzv. kontaktním nebo komorovým způsobem - adicí vody na oxid sírový.

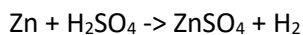


Oxidace oxidu siřičitého je exotermická reakce a už při $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází ke znehodnocení katalyzátoru. Proto se ještě před dosažením této teploty musí směs plynů ochladit. Koncentrovaná kyselina sírová má velkou afinitu k vodě a při ředění se uvolňuje teplo. S vodou se neomezeně mísí. Je hygroskopická (absorbuje vodní páru z vlhkého vzduchu), a proto se využívá jako sušidlo do exsikátorů. Dehydratací rozkládá některé látky, např. pentahydrát síranu měďnatého, kyselinu mravenčí, kyselinu šťavelovou, glukosu, ethanol. Má silné oxidační účinky. Reaguje i s mědí, což je ušlechtilý kov.

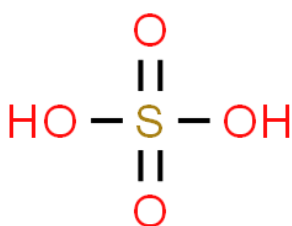




Se zředěnou kyselinou sírovou by měď nereagovala. Zředěná kyselina sírová nemá oxidační účinky a reaguje s neušlechtilými kovy za vzniku soli příslušného kovu.

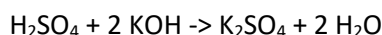


Kyselina sírová patří mezi základní chemikálie a má velmi široké využití. Používá se např. na výrobu fosforečných hnojiv, barev a pigmentů, syntetických vláken, mýdel, síranu amonného, plastů, kyseliny fluorovodíkové a chlorovodíkové. Dále se používá k moření oceli nebo rafinaci ropy.



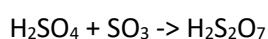
Obr. 20 Molekula kyseliny sírové ⁸

Od kyseliny sírové se odvozují soli sírany SO_4^{2-} a hydrogensírany HSO_4^- . Sírany se připravují rozpouštěním kovů v kyselině sírové nebo reakcí zředěné kyseliny s oxidy, hydroxidy či uhlíčitany kovů.



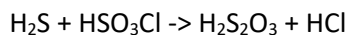
Hydrogensírany krystalizují z roztoků síranů. Známé jsou hydrogensírany alkalických kovů, např. hydrogensíran sodný NaHSO_4 , který se používá k úpravě pH vod nebo hydrogensíran draselný KHSO_4 . Mezi významné soli patří síran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, používaný jako hnojivo, sádra $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Glauberova sůl $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, hořká sůl $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ používaná jako projímadlo. Dále pak modrá skalice $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, zelená skalice $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a bílá skalice $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Kyselina sírová tvoří i podvojně soli, tzv. kamence (např. bezbarvý síran draselno-hlinitý $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, purpurový síran draselno-železitý $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).

Existují také polykyseliny síry. Např. kyselina disírová (oleum) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, která vzniká adicí oxidu sírového na koncentrovanou kyselinu sírovou.

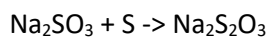


Kyselina disírová neexistuje volná. Jsou známé její soli disírany $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, např. disíran draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Dále pak nestálá kyselina thiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, která se při $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ nebo kontaktu s vodou rozkládá na

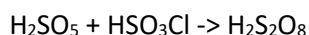
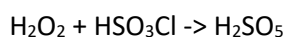
sulfan a oxid sírový. Kyselinu thiosírovou lze připravit např. reakcí sulfanu s thiosíranem olovnatým nebo reakcí sulfanu s kyselinou chlorsírovou v bezvodém prostředí



Mnohem důležitější a stálější jsou soli kyseliny thiosírové thiosírany $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Připravují se rozpuštěním elementární síry ve vodném roztoku siřičitanů.



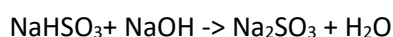
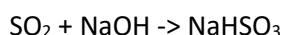
Thiosírany snadno podléhají oxidaci a mají komplexotvorné vlastnosti. Kyselina peroxodisírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ je silné oxidační činidlo. Zahřátím na 65 °C se rozkládá za uvolnění kyslíku. Kyselinu peroxodisírovou lze připravit reakcí peroxidu vodíku s kyselinou chlorsírovou, kde nejprve vzniká kyselina peroxosírová, následně peroxodisírová.



Její soli peroxodisírany (např. peroxodisíran draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, peroxodisíran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) jsou též silná oxidační a bělicí činidla.

Kyselina siřičitá H_2SO_3 se připraví zaváděním oxidu siřičitého do vody. Kyselina siřičitá existuje právě pouze ve vodném roztoku oxidu siřičitého, ve kterém jsou přítomny ionty: H_3O^+ , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ a hydráty $\text{SO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Izolace kyseliny siřičité není možná, protože se rozkládá zpět na vodu a oxid siřičitý. Je to dvojsytná kyselina a silné redukční činidlo (používá se k důkazu oxidačních činidel).

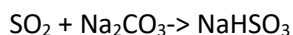
Významné jsou její soli, siřičitany SO_3^{2-} a hydrogensířičitany HSO_3^- . Tyto soli jsou dobrými redukčními činidly. Siřičitany se připraví reakcí oxidu siřičitého s hydroxidy.



Siřičitany alkalických kovů jsou ve vodě rozpustné, ostatní nikoli. Při vyšších teplotách disproportionují.



Využívají se ke konzervaci potravin, např. vína. Většina hydrogensířičitanů existuje pouze ve vodném roztoku, který se průmyslově vyrábí pohlcováním plynného oxidu siřičitého ve vodném roztoku Na_2CO_3 .



Příprava hydrogensířičitanů v krystalové formě je náročná, jelikož při zahřívání ztrácejí vodu a přecházejí na disiřičitany. Pomocí hydrogensířičitanu vápenatého se odstraňuje lignin a uvolňuje celulóza při výrobě papíru. Hydrogensířičitan sodný reaguje s aldehydy a ketony za vzniku adičních sloučenin³.

9. Halogeny

Jako halogeny se označuje skupina prvků 17. skupiny. Mezi halogeny patří fluor (fluorum, F), chlor (chlorum, Cl), brom (bromum, Br) a jod (iodum, I). Vyskytují se v mořské vodě i zemské kůře. Přírodním zdrojem fluoru jsou minerály fluorit CaF_2 , kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ a fluoroapatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Je obsažen i v kostech a zubech. Zdrojem chloru je např. halit (sůl kamenná NaCl) nebo sylvín KCl . Brom se vyskytuje v mořské vodě a slaných jezerech. Nejmenší zastoupení v přírodě má jod, který nalezneme především v mořské vodě a v chilském ledku (dusičnanu sodném) v podobě jodičnanů (5-8 %).

9.1. Fyzikální a chemické vlastnosti halogenů

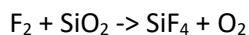
Chlor, brom a jod mají velmi podobné vlastnosti (fluor se odlišuje). Fluor a chlor jsou plynné látky, brom je kapalina a jod pevná látka. V pevném stavu tvoří molekulové krystaly s vrstevnatou strukturou a s van der Walsovou vazbou (slabé intermolekulární vazebné interakce)⁵. Elektronová konfigurace halogenů je $ns^2 np^5$. Jsou to vysoce elektronegativní prvky (F – 4,0, Cl – 3,2, Br – 3,0, I – 2,7)². Elektronegativita klesá ve skupině směrem dolů. Kovalentní poloměr naopak ve skupině roste (F – 71 pm, Cl – 99 pm, Br – 114 pm, I – 133 pm)². Po vzácných plynech mají halogeny nejvyšší hodnoty ionizační energie. Elektronová afinita halogenů má zápornou hodnotu. Směrem od fluoru k jodu roste hustota, teplota tání a teplota varu.

Molekuly halogenů jsou dvouatomové X_2 a jsou spojeny jednoduchou kovalentní vazbou. Kovalentní vazby uplatňují i ve sloučeninách. Halogeny jsou velmi reaktivní prvky (reaktivita klesá od fluoru k jodu). Slučují se téměř se všemi prvky (a to i mezi sebou). Snadno přijímají elektron a tím vytváří halogenidové ionty X^- . Nejstálějším oxidačním číslem halogenů je $-I$. Kromě fluoru mohou ostatní halogeny ve sloučeninách vystupovat i v dalších oxidačních číslech.

Tabulka 10 Oxidační čísla halogenů

	fluor	chlor	Brom	jod
oxidační číslo	-I	-I, III, V, VII	-I, V	-I, I, V, VII

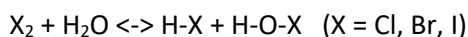
Všechny halogeny jsou silná oxidační činidla. Největší oxidační schopnosti má fluor, který je schopný např. oxidovat kyslík v oxidu křemičitém na volný kyslík.



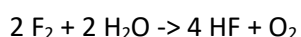
Reakcí halogenů s vodíkem vznikají halogenovodíky (HF, HCl, HBr, HI). Fluor reaguje s vodíkem explozivně, chlor s vodíkem za obvyčejné teploty nereaguje, ale při slunečním nebo ultrafialovém světle reaguje též explozivně. Při rozptýleném světle nebo při převádění přes aktivní uhlí je reakce bez exploze. Brom se s vodíkem slučuje při teplotě 200 °C a přítomnosti platinového katalyzátoru, jod až při teplotě 400 °C.

S ostatními prvky (kovy i nekovy) tvoří tzv. halogenidy s obecným vzorcem MX_n . Halogenidy tvoří téměř s většinou kovů. Reakce s fluorem probíhá nejbouřlivěji, naopak s jodem reakce vyžaduje vysokou teplotu. Sloučenin halogenů s nekovy je méně. Fluor se neslučuje pouze s heliem, neonem, argonem a dusíkem. Chlor, brom a jod nereagují s uhlíkem, dusíkem, kyslíkem a vzácnými plyny. S ostatními nekovy se slučují.

Chlor, brom a jod se reakcí s vodou polárně štěpí. Voda vůči nim vystupuje jako Lewisova báze. Reakce je vratná.



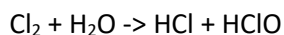
Oproti tomu fluor vodu oxiduje a sám přechází na fluorovodík. Tato reakce vyplývá ze silných oxidačních schopností fluoru.



Halogeny lze využít i v organické chemii k substitučním a adičním reakcím (např. chlorace, bromace).

Fluor je světle zelený toxický plyn štiplavého zápachu. Je extrémně korozivní. Vazba mezi atomy fluoru $\text{F}-\text{F}$ je slabá. Ve sloučeninách je vazba mezi fluorem a nekovy silnější než u ostatních halogenů. Je to nejreaktivnější prvek ze všech prvků PSP, protože na malých atomech fluoru se odpuzují volné elektronové páry a snadno dojde k disociaci molekuly, a tudíž může fluor ihned reagovat. Fluor na rozdíl od chloru, bromu a jodu netvoří žádné oxokyseliny ani jejich soli.

Chlor je velmi jedovatý žlutozelený plyn pronikavého zápachu. Jeho vdechování poškozuje dýchací orgány. Je 2,5x těžší než vzduch a lze jej lehce zkapalnit (ochlazením pod teplotu varu -34 °C). Ve vodě se rozpouští za vzniku tzv. chlorové vody, ve které vzniká směs kyseliny chlorné HClO a kyseliny chlorovodíkové HCl . Chlorová voda má oxidační účinky.



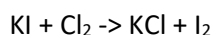
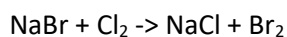
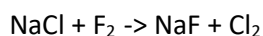
Chlor se nejčastěji používá k výrobě chlorového vápna, bromu, chlorovodíku nebo chlorečnanů. Uplatňuje se při dezinfekci pitné vody, při bělení v papírenském a textilním průmyslu.

Brom je červenohnědá toxická kapalina s ostrým zápachem. Páry bromu leptají sliznici a pokožku a způsobují hluboké, špatně se hojící rány. Ve vodě je rozpustný a nasycený roztok se nazývá bromová voda. Nejlépe se rozpouští např. v sirouhlíku nebo chloroformu. Z chemického hlediska je velmi podobný chloru. Slouží především k bromaci ethylenu na 1,2-dibromethan, který se přidává do benzínu. Brom se využívá při výrobě barviv, bromidu stříbrného (fotografie) a hasicích prostředků.

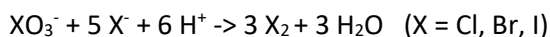
Jod je za normální teploty tuhá šedočerná krystalická látka s kovovým leskem. Je jedovatý, leptavý a zapáchá. Páry jodu mají fialovou barvu a způsobují záněty dýchacích cest a očí. Za vysokých teplot vykazuje kovové vlastnosti a stává se vodičem elektrického proudu. Jeho kovové vlastnosti naznačuje i schopnost jodu tvořit kationty jodné I^+ a jodité I^{3+} . Ve vodě je málo rozpustný, naopak dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech (chloroform, tetrachlormetan, sirouhlík, aceton, ether, atd.). Jod se používá na výrobu anorganických jodidů (např. jodid stříbrný – fotografie, jodid draselný – kuchyňská sůl), organických sloučenin (jodoform), barev a farmaceutických přípravků. Zředěný roztok jodu v ethanolu se nazývá jodová tinktura, využívaná jako antiseptikum. Roztok jodu v jodidu draselném, tzv. lugolův roztok, se využívá např. k důkazu škrobu nebo jako dezinfekce.

9.2. Příprava a výroba halogenů

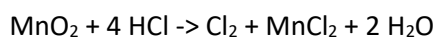
Chlor, brom a jod lze připravit oxidací halogenidů volnými halogeny. Halogen s vyšší hodnotou elektronegativity je schopný ze sloučeniny vytěsnit halogen s nižší elektronegativitou, naopak nikoli.



K přípravě halogenů lze využít redukci kyslíkatých sloučenin halogenů.

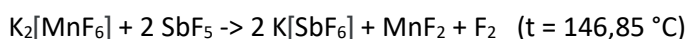


Chlor se také připravuje reakcí oxidu manganičitého nebo manganistanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou.

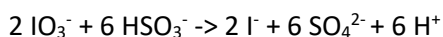




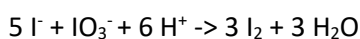
Fluor nelze získat oxidací. Připraví se elektrolýzou taveniny fluoridů nebo reakcí:



Fluor a chlor se vyrábí elektrolyticky. Fluor se získává Moissanovou metodou – elektrolýza taveniny směsi fluoridu draselného a bezvodého fluorovodíku při teplotě 80-100 °C. Výroba chloru se provádí elektrolytickou oxidací solanky (nasyceného roztoku chloridu sodného). Jod lze vyrobit redukcí jodičnanu hydrogensířičitanem na jodid.



Ke vzniklému roztoku se přidá původní roztok. Tím se vyloučí veškerý jod.

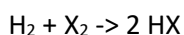


9.3. Sloučeniny halogenů

Halogenovodíky

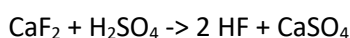
Halogenovodíky jsou kovalentní sloučeniny halogenů s vodíkem – fluorovodík HF, chlorovodík HCl, bromovodík HBr a jodovodík HI. Chlorovodík, bromovodík a jodovodík jsou plynné těkavé látky, fluorovodík je kapalný a méně těkavý.

Mohou vznikat přímou syntézou prvků. Syntéza probíhá nejnadhěji u fluorovodíku a chlorovodíku. Fluor s vodíkem reaguje explozivně už za běžné teploty. Chlor s vodíkem za běžné teploty nereaguje, je potřeba dodat např. ultrafialové světlo, nebo reakci převádět přes aktivní uhlí. Brom se s vodíkem slučuje až při teplotě 200 °C za použití platinového katalyzátoru. Jod s vodíkem reaguje až při 400 °C.



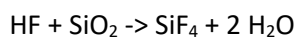
Tepelná stálost klesá od HF k HI. Jodovodík se zahříváním znatelně rozkládá. Naopak schopnost oxidace roste od HF k HI. Jodovodík je oxidován velmi snadno a je silným redukčním činidlem. Bromovodík je snadno oxidován např. kyselinou sírovou. K oxidaci chlorovodíku se používají silnější oxidační činidla (manganistan, oxid manganičitý, dichroman) a fluorovodík lze oxidovat jen elektrolyticky.

Fluorovodík HF se připraví reakcí fluoridu vápenatého s kyselinou sírovou.



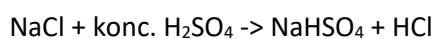
Jako kapalný existuje v rozmezí -83,1 °C až 19,9 °C, což je teplota tání a teplota varu. Mezi molekulami HF v kapalném stavu jsou velmi silné vodíkové vazby, a proto je fluorovodík méně těkavý

než ostatní halogenovodíky. V plynném stavu tvoří cykly a klastry. Jeho páry i vodný roztok jsou velmi jedovaté a leptají tkáň. Kyselina fluorovodíková poškozují křemičité i běžné sklo reakčních nádob, jelikož reaguje s oxidem křemičitým.



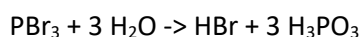
Vzniká těžký fluorid křemičitý. Fluorovodík má uplatnění jako rozpouštědlo, využívá se také k fluoraci organických a některých dalších sloučenin.

Chlorovodík HCl lze laboratorně připravit zahříváním chloridu sodného s kyselinou sírovou. Vzniká hydrogensíran sodný a chlorovodík. Pokud bychom zahřívali na vyšší teplotu, vzniká síran sodný a dvojnásobné množství chlorovodíku.



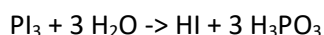
Průmyslově se vyrábí spalováním vodíku v chlorové atmosféře. Chlorovodík je snadno zkapalnitelný, nehořlavý a těžší než vzduch. Je to poměrně silná kyselina, ve vodných roztocích zcela disociována na ionty. Vyskytuje se v žaludeční šťávě jako aktivátor enzymu pepsinu.

Bromovodík HBr se kromě přímé reakce vodíku s bromem připraví hydrolýzou bromidu fosforitého.



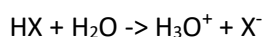
Je velmi silnou kyselinou.

Jodovodík HI se podobně jako bromovodík připravuje hydrolýzou jodidu fosforitého.



Další možností jak připravit jodovodík je zaváděním sulfanu do vodné suspenze jodu. Jodovodík dráždí ke kašli a leptá sliznici. Jeho silné redukční schopnosti se využívají především v organické chemii.

Halogenovodíky se ve vodě rozpouštějí za vzniku halogenovodíkových kyselin. Od fluorovodíku k jodovodíku roste síla příslušných halogenovodíkových kyselin. Čím bude rozdíl elektronegativit mezi vodíkem a halogenem větší, tím poroste polární charakter vazby. Kyselina jodovodíková je tedy nejsilnější kyselinou ze všech halogenovodíkových kyselin. Ve vodě je HCl, HBr i HI téměř disociován, v organických rozpouštědlech jsou nerozpustné.



Halogenidy

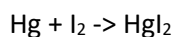
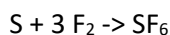
Halogenidy jsou binární sloučeniny halogenů s ostatními prvky (vyjma vodíku, kyslíku, dusíku). Dělí se na halogenidy iontové a kovalentní (hranice mezi skupinami není ostrá).

Iontové halogenidy tvoří halogeny s prvky 1. a 2. skupiny a některými dalšími elektropozitivními prvky (např. KCl, NaCl, CaCl₂, TiCl₄, atd.). Tyto sloučeniny se vyznačují vysokými teplotami tání a varu. V polárních rozpouštědlech se štěpí na ionty. Mají křehké krystaly a jsou elektricky vodivé taveniny. Přestože jsou to halogenidy iontové, vykazují i značný kovalentní charakter vazby. S rostoucím nábojem kationtu a velikostí atomu kovalentní charakter roste.

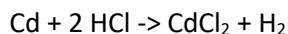
Kovalentní halogenidy jsou sloučeniny halogenů s elektronegativními prvky a kovy ve vyšších oxidačních stupních (např. ClF₃, SiCl₄, AlCl₃, BiI₃, SF₆, atd.). Jsou to většinou těžké sloučeniny s nízkými teplotami tání a varu. Ve vodném roztoku se neštěpí na ionty, ale podléhají chemickým změnám.

Halogenidy se připravují:

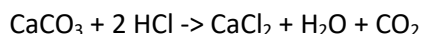
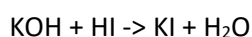
přímou syntézou prvků



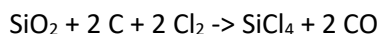
reakcí nešlechtilých kovů s halogenovodíky



působením halogenovodíkových kyselin na oxidy, hydroxidy či uhličitany.



Pokud chceme připravit bezvodý halogenid, abychom se vyvarovali případnému štěpení halogenidu, použijeme tzv. redukční halogenaci. Při té se za zvýšené teploty připravují především chloridy z oxidů.



Fluor reaguje s většinou kovů (kromě zlata a platinových kovů) za vzniku příslušných **fluoridů**. Fluoridy alkalických kovů mají využití v dřevařském (impregnace proti hnilobě) a kvasném průmyslu (potlačení nežádoucích druhů kvašení). Rozpouštěním kovů v kyselině chlorovodíkové vznikají její soli, **chloridy**. Brom rozpouští kovy za vzniku **bromidů**. Soli jodovodíku jsou **jodidy**.

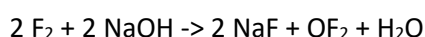
Oxidy

Halogeny tvoří s kyslíkem většinou nestálé oxidy (nejstálejší je oxid jodičný I_2O_5). Rozkládají se již při teplotě 0 °C. Nejvíce oxidů tvoří chlor. Sloučeniny fluoru s kyslíkem se označují jako **fluoridy** kyslíku, protože fluor je elektronegativnější.

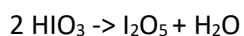
Tabulka 11 Vybrané sloučeniny halogenů s kyslíkem a jejich vlastnosti³

název	vzorec	oxidační číslo	vlastnosti
difluorid dikyslíku	O_2F_2	-I	oranžovo-červená pevná látka, nestálá
difluorid kyslíku	OF_2	-I	bezbarvý plyn, jedovatý
oxid chlorný	Cl_2O	+I	žlutý plyn, explozivní, zapáchá
oxid bromný	Br_2O	+I	hnědá kapalina, explozivní
oxid chloričitý	ClO_2	+IV	oranžový plyn, explozivní, zapáchá
oxid bromičitý	BrO_2	+IV	žlutá pevná látka, nestálá
oxid jodičný	I_2O_5	+V	bílá krystalická látka
oxid chlorový	Cl_2O_6	+VI	červená kapalina
oxid bromový	BrO_3	+VI	bílá pevná látka
oxid chloristý	Cl_2O_7	+VII	bezbarvý olej, explozivní

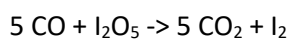
Zaváděním fluoru do vody (nebo slabého roztoku hydroxidu sodného) vzniká **difluorid kyslíku** OF_2 .



Difluorid kyslíku má silné oxidační účinky. Působením tichého elektrického výboje na směs fluoru a kyslíku za nízkého tlaku vzniká **difluorid dikyslíku** O_2F_2 . Je to velmi silné oxidační a fluorační činidlo⁵. **Oxid chlorný** Cl_2O a **oxid chloričitý** ClO_2 jsou silná oxidační činidla. Oxid chloričitý se používá k bělení mouky, celulózy a také k čištění a dezinfekci vody. **Oxid chlorový** je poměrně stálý, pouze při styku s organickými látkami je prudce výbušný. **Oxid chloristý** je anhydridem kyseliny chloristé, ze které se připravuje. Všechny tři oxidy bromu (Br_2O , BrO_2 , BrO_3) jsou nestálé. Jod tvoří celkem tři oxidy – I_2O_4 , I_2O_5 a I_4O_9 . Praktický význam má pouze **oxid jodičný** I_2O_5 , který je anhydridem kyseliny jodičné. Připraví se zahříváním této kyseliny na 200 °C.



Oxid jodičný se používá jako oxidační činidlo k převádění oxidu uhelnatého na oxid uhličitý.



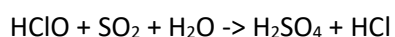
Oxokyseliny

Oxokyseliny tvoří pouze chlor, brom a jod. Síla kyselin roste od oxidačního čísla +I k +VII a od jodu k chloru. Kyselina chloristá je nejsilnější ze všech oxokyselin halogenů, naopak kyselina jodná je nejslabší.

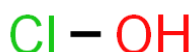
Tabulka 12 Oxokyseliny chloru, bromu a jodu ²

Oxokyseliny chloru		Oxokyseliny bromu		Oxokyseliny jodu	
HClO	kyselina chlorná	HBrO	kyselina bromná	HIO	kyselina jodná
HClO ₂	kyselina chloritá	-	-	-	-
HClO ₃	kyselina chlorečná	HBrO ₃	kyselina bromičná	HIO ₃	kyselina jodičná
HClO ₄	kyselina chloristá	HBrO ₄	kyselina bromistá	HIO ₄	kyselina jodistá
-	-	-	-	H ₅ IO ₆	kyselina pentahydrogenjodistá

Kyselina chlorná HClO a její soli **chlornany** jsou silná oxidační činidla.

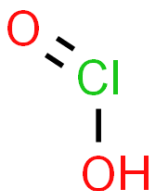


Kyselina chlorná je známa jen ve zředěném roztoku. Roztoky chlornanů (např. chlorové vápno – chloridochlornan vápenatý) se využívají se v textilním a papírenském průmyslu jako bělicí louhy.



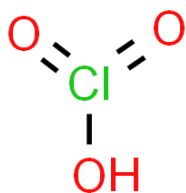
Obr. 21 Molekula kyseliny chlorné ⁸

Kyselina chloritá HClO₂ existuje pouze v roztoku a je nestálá. Soli kyseliny chlorité **chloritany** jsou také nestálé a využívají se jako bělidla v papírenském průmyslu.



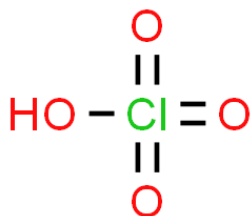
Obr. 22 Molekula kyseliny chlorité ⁸

Kyselinu chlorečnou HClO₃ lze také připravit jen v roztoku reakcí chlorečnanu barnatého se zředěnou kyselinou sírovou. Technicky důležité jsou její soli **chlorečnany**, které jsou stejně jako kyselina chlorečná silnými oxidačními činidly. Jsou jedovaté a ve vodě rozpustné.



Obr. 23 Molekula kyseliny chlorečné⁸

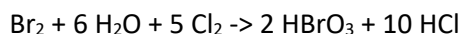
Kyselina chloristá HClO₄ je bezbarvá dýmající kapalina. Je výbušná a velmi nebezpečná, leptá pokožku a snadno zapaluje papír a dřevo. Má hygroskopické vlastnosti a silné oxidační účinky. Přípravuje se rozkladem chloristanu draselného koncentrovanou kyselinou sírovou. Soli kyseliny chloristé, **chloristany**, lze připravit tepelným rozkladem chlorečnanů. Některé chloristany mají význam při výrobě třaskavin, analyticky důležitý je chloristan hořečnatý Mg(ClO₄)₂, používaný jako sušící prostředek⁴.



Obr. 24 Molekula kyseliny chloristé⁸

Velice slabou a nestálou kyselinou je **kyselina bromná** HBrO, kterou lze připravit např. působením bromu na vodu. Její soli **bromnany** jsou také nestálé a využívají se jako oxidační činidla.

Kyselina bromičná HBrO₃ se připraví zaváděním chloru do bromové vody (tj. roztok bromu ve vodě).



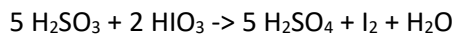
Je známá pouze v roztoku a má oxidační schopnosti. Mezi její soli **bromičnany** patří bromičnan draselný KBrO₃, který se používá v analytické chemii.

Kyselinu jodnou HIO lze připravit pouze v roztoku. Je nestálá, stejně jako její soli **jodnany**.

Kyselina jodičná HIO₃ je bezbarvá krystalická látka, ve vodě dobře rozpustná. Přípravuje se oxidací jodu koncentrovanou kyselinou dusičnou.



Má velmi silné oxidační účinky. Oxiduje např. kyselinu siřičitou na kyselinu sírovou⁴.



Jodičnany (soli kyseliny jodičné) se připravují rozpouštěním jodu v horkých koncentrovaných roztocích hydroxidů. Jodičnany sodný, draselný a amonný jsou ve vodě rozpustné, ostatní jsou nerozpustné. Zahříváním se rozkládají.

Kyselina pentahydrogenjodistá H_5IO_6 je bezbarvá krystalická látka. Je silně hygroskopická a má silné oxidační účinky. Její soli **jodistany** mají též silné oxidační účinky.

Jedinou známou kyselinou fluoru je **kyselina fluorná** HOF , která je ale velmi nestálá. Nejsou známé žádné její soli.

Interhalogenové sloučeniny

Interhalogenové sloučeniny představují podvojně sloučeniny halogenů s obecným vzorcem AX_n (X – lehčí halogen než A , n – vždy liché). Vznikají přímým slučováním halogenů mezi sebou. Tyto sloučeniny jsou kovalentní, ale vazby jsou značně polární, v závislosti na elektronegativitách atomů jednotlivých halogenů. Jsou poměrně reaktivní. Reagují téměř se všemi prvky za vzniku směsi halogenů. Jsou hydrolyzovatelné a mají halogenační schopnost. Nejvíce interhalogenových sloučenin tvoří fluor. Jeho sloučeniny jsou také nejstálejší. Fluor zde vystupuje vždy jako fluoridový anion s oxidačním číslem -1 .

Mezi interhalogenové sloučeniny patří např. **fluorid chlorný** ClF (bezbarvý plyn), **fluorid chloritý** ClF_3 (světle zelený plyn, velmi reaktivní, při zvýšené teplotě reaguje i s Pt, Au), **fluorid bromný** BrF (červenohnědá kapalina), **fluorid bromitý** BrF_3 (žlutá kapalina), **fluorid bromičný** BrF_5 (bezbarvá kapalina), **fluorid jodičný** IF_5 (bezbarvá kapalina), **fluorid joditý** IF_7 (bezbarvý plyn). Ostatní sloučeniny jsou tuhé látky, např. **bromid jodný** IBr (černý), **chlorid jodný** ICl (červený) nebo **chlorid joditý** ICl_3 (žlutý).

10. Vzácné plyny

Helium (He), neon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), xenon (Xe) a radon (Ra) jsou tzv. vzácné plyny, které patří do 18. skupiny. Vzácné plyny, kromě radioaktivního radonu, jsou součástí atmosférického vzduchu (asi 0,94 obj. %, převládá argon). Helium je druhý nejrozšířenější prvek ve vesmíru. Jejich elektronová konfigurace je $1s^2$ (He) a $ns^2 np^6$ (ostatní vzácné plyny).

10.1. Fyzikální a chemické vlastnosti vzácných plynů

Vzácné plyny jsou bezbarvé, v plynném stavu se vyskytují v atomární formě a netvoří víceatomové molekuly. Velmi se přibližují ideálnímu chování plynů. Jsou bez chuti i bez zápachu. Mají velmi nízké teploty tání a varu. Ve skupině od helia k radonu rostou teploty tání a varu. Ve stejném směru roste i hustota prvků. Díky zcela zaplněným orbitalům mají nejvyšší hodnoty ionizační energie

a naopak velmi nízkou afinitu k elektronům. Pokud jsou vzácné plyny zkapalněny, působí mezi jednotlivými atomy slabé van der Waalsovy síly. Helium lze do kapalného stavu převést jen pod tlakem. Ochlazením helia pod $-270,97\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzniká tzv. helium II, které má tepelnou vodivost asi 600x větší než měď a téměř nulovou viskozitu. Helium II je supratekuté, vzlíná vzhůru po stěnách a přes hranu nádoby. Plynné helium je schopné difundovat většinou skel.

Vzácné plyny byly dříve označovány jako inertní plyny, jelikož nebyly známé žádné jejich sloučeniny.

10.2. Příprava a použití vzácných plynů

Helium je po vodíku druhým nejlehčím prvkem. Vzniká v minerálech obsahující uran nebo thorium. Jako surovina k jeho výrobě může sloužit monazitový písek. Získává se také ze zemního plynu. Používá se do osvětlovacích těles, kde vydává světlo žlutou barvu, do balónů a vzducholodí, jelikož není hořlavé, nebo jako součást náplně do dýchacích přístrojů potápěčů. Helium vytváří inertní atmosféru při svařování kovů.

Jediným zdrojem **neonu** je vzduch. Získává se jako směs neonu a helia frakční destilací kapalného vzduchu. Ze směsi se získává adsorpcí na aktivní uhlí za nízkých teplot. Využívá se k plnění výbojových trubic, kde svítí červenooranžově.

Argon byl první vzácný plyn získaný ze vzduchu ⁴. Dnes se získává z frakce tekutého dusíku. Uplatňuje se při vzniku inertní atmosféry (při svařování kovů) a spolu s dusíkem se používá k plnění žárovek. Výbojové trubice s argonem svítí červeně nebo modře (v závislosti na tlaku).

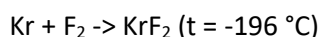
Krypton se vyrábí opakovanou frakční destilací z technického kapalného argonu. Kryptonem se plní žárovky a reklamní trubice, které svítí zeleně nebo fialově.

Xenon se získává spolu s kryptonem. Xenonem se plní speciální lampy pro kino projektory a výbojové trubice (modré nebo zelené světlo). V chemii se používá k přípravě sloučenin vzácných plynů.

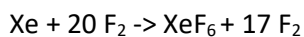
Radon se vyskytuje v některých minerálních vodách, kterým dodává léčivý účinek.

10.3. Sloučeniny vzácných plynů

Doposud nejsou známé žádné stabilní sloučeniny helia, neonu a argonu. Krypton tvoří pouze jednu sloučeninu – **fluorid kryptonatý** KrF_2 , který má strukturu bezbarvých krystalů. Fluorid kryptonatý je těkavý a nad $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ nestabilní. Patří mezi nejsilnější oxidační činidla. Připraví se přímým sloučením prvků v elektrickém výboji.



Nejvíce sloučenin tvoří xenon. Jeho sloučeniny jsou exotermické a lze je připravit přímým slučováním prvků. Nejstabilnější jsou fluoridy xenonu – **fluorid xenonový** XeF_2 , **fluorid xeničitý** XeF_4 a **fluorid xenonový** XeF_6 . Fluoridy mají oxidační a fluorační vlastnosti. Mají charakter Lewisových kyselin, reagují s nukleofilními činidly a podléhají hydrolyze. Fluorid xenonový se připraví dlouhodobou reakcí xenonu s přebytkem fluoru ($\text{Xe} : \text{F} = 1 : 20$) v niklové nádobě ($300\text{ }^\circ\text{C}$, zvýšený tlak).



Xenon tvoří i další sloučeniny jako např. oxid xenonový XeO_3 , oxid xeničitý XeO_4 nebo oxid-tetrafluorid xenonový XeOF_4 .

Klathráty

Klathráty jsou látky složené z atomů nebo molekul jedné látky, které jsou uzavřené v dutinách krystalových mřížek druhé látky. Nejznámější klathráty tvoří argon, krypton a xenon s hydrochinonem $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ a s vodou H_2O . Helium a neon klathráty netvoří, jelikož jejich molekuly jsou příliš malé. Tři molekuly hydrochinonu vytvářejí dutinu, ve které je molekula vzácného plynu. Mezi molekulami hydrochinonu a vzácného plynu jsou slabé van der Waalovy síly. Jsou to poměrně stálé sloučeniny. Klathráty s vodou (hydráty vzácných plynů) vznikají krystalizací roztoku vzácného plynu ve vodě za velkého tlaku a nízké teploty. Atomy vzácného plynu jsou uzavřeny v krystalech ledu. Mezi plynem a vodou není chemická vazba³.

11. Závěr

Bakalářská práce teoreticky shrnuje významné vlastnosti nekovů jako skupiny a následně rozebírá jednotlivé nekovy. Práce vystihuje důležité sloučeniny jednotlivých prvků a jejich praktické využití.

Nekovy jsou prvky umístěné v pravé horní části periodické tabulky (vyjma vodíku). Obecně jsou to látky vysoce elektronegativní, většinou plynného charakteru, špatné vodiče tepla a elektrického proudu (vyjma uhlíku). Pro nekovy je typická kovalentní vazba.

Vodík je nejlehčí ze všech prvků periodické tabulky a má nejjednodušší atomovou strukturu. Je to bezbarvý hořlavý plyn. Kromě kovalentní vazby je vodík schopen tvořit ve sloučeninách vodíkovou vazbu neboli vodíkové můstky. Významné sloučeniny vodíku s kovy i nekovy jsou hydridy. Další velmi důležitou sloučeninou, kterou tvoří vodík společně s kyslíkem, je voda. Molekuly vody jsou mezi sebou propojené pomocí vodíkových můstků.

Nezbytným prvkem pro život je kyslík. Kyslík je bezbarvý plyn bez zápachu a představuje jednou z hlavních složek vzduchu. Tvoří jedny z nejdůležitějších chemických sloučenin – oxidy. Mohou vznikat oxidy téměř všech prvků, kromě vzácných plynů. Mezi další sloučeniny kyslíku patří hydroxidy, kyslíkaté kyseliny a jejich soli.

Uhlík se jako pevný nekov vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích – grafit a diamant. Diamant je nejtvrdší přírodní látka, chemicky velmi odolná. Grafit je naopak velmi měkký a jako jediný z nekovů je dobrým vodičem tepla a elektřiny. Mezi nejvýznamnější anorganické sloučeniny patří oxid uhličitý, karbidy a uhličitany – soli kyseliny uhličitě.

Největší procento zastoupení ve vzduchu má dusík. Za normálních podmínek je to inertní plyn bez barvy a zápachu. Významnou binární sloučeninou dusíku s vodíkem je jedovatý plyn s nepříjemným zápachem – amoniak. Známé jsou amonné soli, např. využitelné jako hnojivo. Dusík dále vytváří velmi důležitou průmyslovou chemikálii - kyselinu dusičnou, která patří mezi nejsilnější anorganické kyseliny. Soli kyseliny dusičné - dusičnany jsou důležitá hnojiva (ledky) a oxidační činidla.

Fosfor je důležitý makrobiogenní prvek, nezbytný pro růst rostlin a živočichů. Za normálních podmínek je fosfor pevná látka. Vyskytuje se v několika modifikacích – bílý, černý, červený, fialový. Významnou sloučeninou je bezbarvý jedovatý plyn - fosfan. Chemicky důležitá je kyselina trihydrogenfosforečná, využívaná především k přípravě solí – fosforečnanů (fosfátů). Ze solí kyseliny trihydrogenfosforečné se vyrábí např. hnojiva, látky ke změkčování vody, nebo přísady do kypřících prášků.

Dalším důležitým biogenním prvkem je síra. Existuje v několika modifikacích, z nichž nejstálější je síra orthorhombická (kosočtverečná) α -S₈. Síra je pevná, žlutá látka, bez chuti a bez zápachu. Významnou sloučeninou je jedovatý plyn - sulfan. Roztok sulfanu ve vodě – kyselina sulfanová a její soli – sulfidy se využívají zejména v analytické chemii. Z kyslíkatých sloučenin jsou to oxidy – siřičitý a sírový, kyseliny, z nichž je nejdůležitější kyselina sírová, která patří mezi klíčové chemikálie v chemickém průmyslu. Významné jsou její soli sírany a hydrogensírany (některé jsou známé jako tzv. skalice či kamence). Další používané oxokyseliny a jejich soli jsou např. kyselina siřičitá a siřičitany, kyselina thiosírová a thiosírany, peroxokyseliny a polykyseliny síry.

Halogeny (fluor, chlor, brom a jod) jsou jedovaté látky. Mají vysoké hodnoty elektronegativity (fluor má nejvyšší hodnotu z celé periodické soustavy prvků). Halogeny tvoří mnoho sloučenin. Mezi významné sloučeniny patří halogenovodíky, které se rozpouštějí ve vodě za vzniku halogenovodíkových kyselin. Jejich soli se nazývají halogenidy. Kyslíkaté kyseliny halogenů a jejich soli mají v chemii různá uplatnění. Halogeny dále tvoří tzv. interhalogenové sloučeniny, ve kterých se spojují halogeny mezi sebou.

Vzácné plyny jsou součástí atmosférického vzduchu (vyjma radonu). Nejčastěji se používají do osvětlovacích těles a výbojových trubic (vyjma radonu). U helia, neonu a argonu nejsou známé žádné stabilní sloučeniny. Argon, krypton a xenon tvoří s vodou a hydrochinonem poměrně stálé sloučeniny tzv. klathráty. Nejvíce sloučenin tvoří xenon.

Nekovové prvky jsou velmi důležitou a nezbytnou součástí našich životů. Ať už jsou to přímo jednotlivé prvky, např. biogenní prvky - kyslík, uhlík, fosfor a síra, nebo celá řada jejich sloučenin, bez kterých bychom se v dnešní době neobešli. Za povšimnutí stojí zejména rozmanitost nekovů, velké množství sloučenin a jejich velmi široké využití (např. v různých odvětvích chemie, v zemědělství, průmyslu, ale také v běžném životě).

12. Literatura

- 1) JURŠÍK, F. *Anorganická chemie nekovů*. Praha: VŠCHT, 2001. ISBN 80-7080-417-3.
- 2) HOUSECROFT, C. E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: SNTL, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- 3) BROWN, G.I. *Úvod do anorganické chemie*. Praha: SNTL, 1982.
- 4) PAVELKA, V. a A. SCHÜTZ. *Anorganická chemie pro pedagogické fakulty*. Praha: SPN, 1974.
- 5) MUCK, A. *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1326-1.
- 6) Obecná chemie | Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity.
URL: <https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/js18/obecna_chemie/web/pages/20-skupenske-stavy-latek.html> [cit. 04.03.2020].
- 7) Stránky pro fanoušky mineralogie - Učebnice: Mineralogie. Stránky pro fanoušky mineralogie - Vítejte na mineralis.
URL: <<http://www.mineralis.cz/ucebnice/17-Mineralogie>> [cit. 04.03.2020].
- 8) ChemSpider. Search and share chemistry.
URL: <<http://www.chemspider.com>> [cit. 21.5.2020].
- 9) GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993.
- 10) LUKEŠ, I. a Z. MIČKA. *Anorganická chemie II. : (systematická část)*. Praha: Karolinum, 1998.
- 11) KLIKORKA, J., B. HÁJEK a J. VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: SNTL, 1985.

13. Resume

The bachelor thesis is about non-metals, i.e. a group of elements with non-metallic properties. Non-metals include hydrogen, oxygen, carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, halogens (fluorine, chlorine, bromine and iodine) and rare gases (helium, neon, argon, krypton, xenon and radon). The thesis theoretically discuss about the group of non-metals. The introduction of the work describes the typical properties of non-metals as whole groups of elements. In the next part, the work deals with individual representatives of non-metals. It describes their physical and chemical properties, methods of preparation and production, their significant compounds, application and importance in practice.

Keywords

Non-metals, periodic table, hydrogen, oxygen, carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, halogens, rare gases

14. Seznam obrázků

Obr. 1 Molekuly vody spojené vodíkovými můstky ²	13
Obr. 2 Struktura peroxidu vodíku ⁵	16
Obr. 3 Krystalová struktura diamantu ⁶	16
Obr. 4 Krystalová struktura grafitu ⁷	17
Obr. 5 Struktura fullerenu molekula C ₆₀ a C ₇₀ ¹	17
Obr. 6 Molekula amoniaku ²	21
Obr. 7 Molekula kyseliny dusité ⁸	25
Obr. 8 Molekula kyseliny dusičné ⁸	26
Obr. 9 Molekulová struktura oxidu fosforitého ²	30
Obr. 10 Molekulová struktura oxidu fosforečného ²	30
Obr. 11 Molekula kyseliny trihydrogenfosforečné ²	31
Obr. 12 Molekula kyseliny fosforné ²	32
Obr. 13 Molekula kyseliny fosforité ²	32
Obr. 14 Vybrané alotropy síry: a) S ₆ , b) S ₇ , c) S ₈ , d) katena-S _∞ ²	33
Obr. 15 Molekula fluoridu siřičitého ²	37
Obr. 16 Molekula fluoridu sírového ²	37
Obr. 17 Molekula dichlordisulfanu ²	38
Obr. 18 Molekula oxidu-tetrafluoridu siřičitého ²	38
Obr. 19 Molekula oxidu siřičitého ²	39
Obr. 20 Molekula kyseliny sírové ⁸	41
Obr. 21 Molekula kyseliny chlorné ⁸	50
Obr. 22 Molekula kyseliny chlorité ⁸	50
Obr. 23 Molekula kyseliny chlorečné ⁸	51
Obr. 24 Molekula kyseliny chloristé ⁸	51

15. Seznam tabulek

Tabulka 1 Řád a délka vazby mezi atomy dusíku a atomy uhlíku	5
Tabulka 2 Vybrané vlastnosti uhlíku, dusíku, kyslíku a fluoru ^{1,2}	5
Tabulka 3 Nejběžnější oxidační stavy nekovů	5
Tabulka 4 Elektronové konfigurace a elektronegativity vodíku, lithia a fluoru ¹	6
Tabulka 5 Oxidační čísla sloučenin dusíku ³	20
Tabulka 6 Oxidy dusíku ⁵	23
Tabulka 7 Srovnání chemických vlastností bílého a červeného fosforu ³	27
Tabulka 8 Oxidační čísla sloučenin fosforu ³	28
Tabulka 9 Přehled halogenidů síry ¹	36
Tabulka 10 Oxidační čísla halogenů	43
Tabulka 11 Vybrané sloučeniny halogenů s kyslíkem a jejich vlastnosti ³	49
Tabulka 12 Oxokyseliny chloru, bromu a jodu ²	50