

# Inovace studia molekulární a buněčné biologie reg. č. CZ.1.07/2.2.00/07.0354

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Předmět: LRR/CHPBI/Chemie pro biology 1

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Dusík, Fosfor

Mgr. Karel Doležal Dr.

Investice do rozvoje vzdělávání



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Cíl přednášky: seznámit posluchače s chemií  
dusíku a fosforu

Klíčová slova: dusík, fosfor

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

5B skupina,  $ns^2 np^3$ . Chemické vlastnosti podobné, nekovy (ale některé vlastnosti již blízké kovům), fosfor ale může zapojit do vazby i d orbitaly.

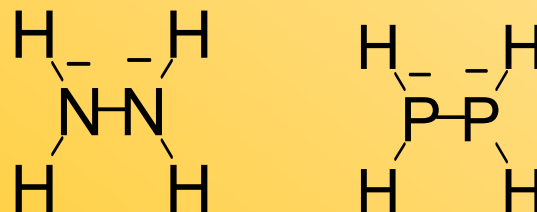
Dosažení ox. stavu  $-III$  – přijetí tří elektronů; ox. stav  $+III$ ,  $+V$  – odtržení tří resp. pěti elektronů. Ale vysoká elektronegativita (3,0 resp. 2,1), vazby většinou kovalentní.

Vazebné možnosti pestré, od  $-III$  až do  $+V$ , běžné i vazby homonukleární.

Záporné ox. stavy – ve vazbách s elektropozitivními prvky.

Existence iontu  $N_3^-$  jen s neelektropozitivnějšími prvky. V ostatních převládá kovalentní charakter. Záporné ox. stavy i ve sloučeninách s vodíkem a od nich odvozených (amidy, org. aminy atd.- současná tvorba kovalentních a iontových vazeb, víceatomové ionty). Záporné ox. stavy  $-II$  a  $-I$  ve sloučeninách s elektropozitivními prvky kde homonukleární vazby – hydrazin, difosfan.

Hybridizace většinou  $SP^3$  (tetraedr) nebo  $P^3$  (fosfan)



Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Kladné ox. stavy – u dusíku i fosforu realizovatelné I – V  
Zejména u dusíku charakteristická tvorba lokalizovaných násobných vazeb.  
Kovalentní vazby s překryvem s a p orbitalů s AO vazebných partnerů,  
na N a P hybridizace  $SP^3$  nebo  $SP^2$ . U P i hybridizace  $SP^3D$  a  $SP^3D^2$ .

### Chemické vlastnosti

Elementární dusík tvoří  $N_2$  – řád vazby 3, značná energie vazby,  
plynný dusík chemicky inertní,  
za běžných podmínek se slučuje pouze s Li, Mg a Ca.

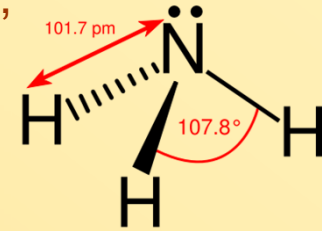
$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$  Ostatní pouze extrémní tlak, teplota a katalyzátory  
(nebo enzymy).

Bílý fosfor – tetraedr  $P_4$  – velké pnutí, b.t.  $44^\circ C$ , velmi reaktivní.

Ostatní modifikace – méně reaktivní – polymerní charakter.

Červený fosfor – anaerobní zahřátí bílého fosforu – řetězovitá struktura,  
vysoký bod tání, několik strukturních uspořádání.

Intenzivní zahřívání → černý fosfor, nejstálejší modifikace, vysokomolekulární struktura.



## Binární sloučeniny

Nejvýznamnější sloučeniny s vodíkem – nejběžnější amoniak (azan) –  $SP^3$ , trigonální pyramida, jeden HAO obsazen volným el. párem. Výroba katalyzovaná syntéza z prvků (v menší míře hydrolýza nitridů nebo uvolňování z amonných solí).

V přírodě rozkladem organických látek. Je výrazně bazický, pomocí volného el. páru přijímá proton. Dobře se rozpouští ve vodě, poskytuje monohydrát, který částečně ionizuje

$NH_3 \cdot H_2O = NH_4^+ + OH^-$  roztok „hydroxidu amonného“.  
hydroxylamin  $NH_2OH$  derivát amoniaku, velmi nestálý

Hydrazin  $N_2H_4$  (diazan) bezbarvá kapalina, redukční činidlo, raketové palivo samostatně  $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$

nebo s okysličovadlem  $2N_2H_4 + N_2O_4 \rightarrow 3N_2 + 4H_2O$

Výroba reakcí čpavku s alkalickým chlornanem

$2NH_3 + NaOCl \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$

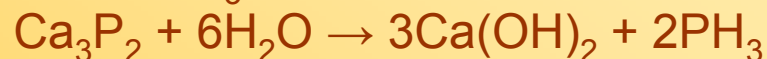
(v přítomnosti želatiny nebo klišu které váží přítomné stopy těžkých kovů, jinak reakce směřuje k tvorbě elementárního dusíku)

Investice do rozvoje vzdělávání

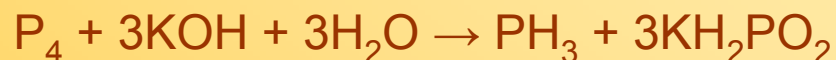


*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

fosfan  $\text{PH}_3$ , struktura podobná amoniaku. Příprava např. hydrolýzou fosfidů

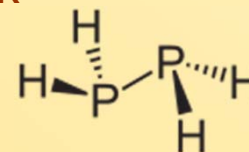


alkalickou hydrolýzou (disproporcionace) fosforu



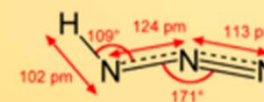
Výrazné redukční účinky, reaktivní, toxický, slabě bazický – vznik fosfoniových solí  $\text{PH}_4^+$

**Difosfan**  $\text{P}_2\text{H}_4$  struktura podobná hydrazinu, nízkomolekulární kapalina, samozápalný.



**Azoimid**  $\text{HN}_3$  lineární struktura, nestálý, velmi slabá kyselina, důležité soli – **azidy**. Nejdůležitější azid sodný  $\text{NaN}_3$ , příprava ostatních azidů

$\text{N}_2\text{O} + \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$  poměrně stálý, odpaluje se elektricky  
 $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$  airbagy. Azidy těžkých kovů velmi snadno vybuchují. Azid olovnatý  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  náplň do rozbušek



**Amidy**  $\text{M}^+\text{NH}_2$  Příprava – amidy alk. kovů (iontové):  $2\text{NH}_3 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$

Amidy ostatních kovů - reakcí alkalického amidu se solí kovu v kapalném amoniaku



**Imidy**  $\text{NH}_2^-$  zahříváním některých amidů v dusíkové atmosféře



Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



**Nitridy** jsou binární sloučeniny kovů s dusíkem v ox. stavu –III. Iontové nitridy – kovy

alk. zemin a lithium (těžší alk. kovy nitridy netvoří – sterické důvody).

Ostatní nitridy

kovalentní – polymerní struktura, nebo kovové (velmi tvrdé, inertní, žáruvzdorné).

Příprava - přímou reakcí kovů s N<sub>2</sub> nebo NH<sub>3</sub>:



**Fosfidy** binární sloučeniny fosforu s kovy. Příprava - přímým slučováním

červeného fosforu s kovy za vysoké teploty v inertní atmosféře.

Kovalentní (vodou

hydrolyzují → fosfan) nebo kovový charakter vazeb

Binární sloučeniny s halogeny

Fosfor – nejběžnější řady PX<sub>3</sub> (SP<sup>3</sup>, volný nevazebný el. pár),

PX<sub>5</sub> (SP<sup>3</sup>D) a P<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>. Existují též směsné, např. PF<sub>2</sub>Cl.

Příprava – fluoridy – výměnou halogenů  $3\text{ZnF}_2 + 2\text{PCl}_3 \rightarrow 2\text{PF}_3 + 3\text{ZnCl}_2$

Ostatní halogenidy – přímá syntéza z prvků  $\text{P}_4 + 6\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{PCl}_3$  (hořením bílého fosforu v chlóru). Hydrolýza → kyselina + halogenid. Technický význam – halogenační činidla.

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Sloučeniny dusíku shalogeny – nestálé, velmi reaktivní, většinou kovalentní charakter, malý praktický význam. Deriváty amoniaku  $\text{NY}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{Y}$ , hydrazinu  $\text{N}_2\text{Y}_2$  nebo azoimidu  $\text{YN}_3$ . Iododusík  $(\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3)_x$  - nerozpustná sloučenina (polymérní, extrémně citlivá na náraz)

### Oxidy

Dusík – ox. stav +I - +V, všechny poměrně stálé

**Oxid dusný** (rajský plyn), bezbarvý, příprava např. tepelným rozkladem

dusičnanu amonného:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
(někdy az explozivně, trhaviny na bázi  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

Lineární molekula, dva mezomerní stavy (řád vazby N–N 2,73 a N–O 1,61)



Dříve anestetikum, bombičky na výrobu šlehačky (E 942), raketové (ox. činidlo) a spalovací motory

**Oxid dusnatý** NO (jeden elektron v orbitalu  $\pi^*$ , řád vazby 2,5).

Bezbarvý, inertní plyn,

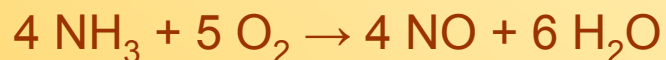
Velmi jedovatý

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Investice do rozvoje vzdělávání



Průmyslově se vyrábí katalytickou oxidací amoniaku



Laboratorně - redukcí kyseliny dusičné mědí, rtutí nebo hliníkem



Důležitý meziprodukt při výrobě  $\text{HNO}_3$ , vasodilatační účinky, neurotransmitter, vzniká přirozeně v lidském těle (NOS, nitric oxide synthase)

**Oxid dusitý** ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) temně modrá kapalina, jedovatý, nejméně stálý

**Oxid dusičitý** ( $\text{NO}_2$ ) hnědočervený, silně jedovatý plyn (teplota varu  $21,1^\circ\text{C}$ ). V tuhém stavu dimer (b.t.  $-11,2^\circ\text{C}$ ). Lomená molekula, 1 nepárový elektron,  $\text{SP}^2$ , vazba  $\pi$  delokalizovaná

Reakce s vodou  $\rightarrow$  kyselá dešť  $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$

Důležitým meziproduktem při výrobě kyseliny dusičné, pohonné látky, oksylichovadla v raketových motorech

**Oxid dusičný** ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) bezbarvá krystalická látka, při  $30^\circ\text{C}$  sublimuje.

Anhydrid kys. dusičné. Prudce oxiduje kovy a org. sloučeniny. Použití – výbušniny.

Investice do rozvoje vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Oxidy fosforu – malý rozdíl elektronegativit, kovalentní sloučeniny.

**Oxid fosforitý** tvoří dimer  $P_4O_6$ , bílá, velmi jedovatá krystalická látka.

Snadno se oxiduje. Vyrábí se spalováním fosforu za omezeného přístupu vzduchu:



**Oxid fosforečný** ( $P_4O_{10}$ ) nejběžnější a nejdůležitější oxid fosforu.

Vzniká hořením fosforu na vzduchu, silně hygroskopický, sušící a dehydratační činidlo

### Binární sloučeniny se sírou

$S_4N_4$  tetranitrid síry a  $S_4N_2$  dinitrid síry. Pevné krystalické látky, při zahřátí detonují, rozkládají se na dusík a síru.

•vzniká rozpouštěním síry v kapalném amoniaku:



•nebo zaváděním suchého amoniaku do roztoku chloridu siřného v etanolu:



**sulfidy**  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$  a  $P_4S_{10}$

vznikají přímým slučováním jednotlivých složek při zvýšené teplotě

žluté krystalické látky, průmyslově nejdůležitější sulfid fosforečný ( $P_4S_{10}$ )

hydrolyzuje - vzniká trihydrogenfosforečná kyselina a sulfan:



Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

## Ternární kyslíkaté sloučeniny

### Kyslíkaté kyseliny dusíku

#### Kyselina dusitá (HNO<sub>2</sub>)

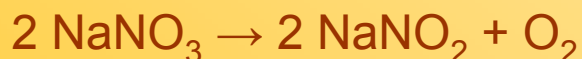
příprava - působením kyseliny chlorovodíkové na roztok dusitanu sodného:



Slabá kyselina - stálá jen ve zředěných roztocích, podléhá disproportionaci:



**Soli – dusitany**  $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  nebo tepelným rozkladem dusičnan



Průmyslově redukce dusičnanů uhlíkem nebo olovem

$2 \text{NaNO}_3 + \text{C} \rightarrow 2 \text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$  Konzervanty v masných výrobcích (E250), ale rakovinotvorné.

**Kyselina dusičná HNO<sub>3</sub>**, bezbarvá kapalina.

Laboratorní příprava – vytěsnění z dusičnanů kys. sírovou

Průmyslově se kyselina dusičná vyrábí oxidací amoniaku (čpavku) za katalýzy, zvýšené teploty a tlaku:

1.  $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$
2.  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
3.  $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$

Investice do rozvoje vzdělávání

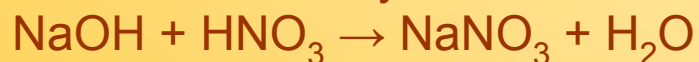


*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Použití – výroba výbušnin (nitrace), dusíkatých hnojiv, barviv a léků.  
Silné oxidační účinky – při reakcích s kovy se obvykle neuvolňuje vodík:  
 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  Některé kovy (Al, Fe) se při reakci s konc.

$\text{HNO}_3$  pasivují (vrstva oxidu zabraňuje další reakci).

$\text{HNO}_3$  typická kyselina - reaguje s hydroxidy, zásadotvornými oxidy a solemi slabších kyselin za vzniku vlastních solí, dusičnanů.



Dusičnan sodný – hnojivo, ox. činidlo. Ledek draselný ( $\text{KNO}_3$ ) – složka černého střelného prachu, draselné a dusíkaté hnojivo, E252.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – norský ledek....

Odvozují se též **peroxokyseliny** – peroxodusičná  $\text{HNO}_4$

halogenid - oxidy ( $\text{XNO}$  - halogenidy nitrosylu;  $\text{XNO}_2$  - halogenidy nitrylu). Kovalentní lomené molekuly. Chlorid nitrosylu –  $\text{NOCl}$ , červenožlutý plyn, poměrně stálý. Tvoří se ve směsi koncentrované  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$  v poměru 1:3 – lučavka královská – příčinou velmi silných oxidačních vlastností směsi (Objevil arabský alchymista Geber v 9. století.

Až do roku 1997 byla jediným známým rozpouštědlem zlata).

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

## Kyslíkaté kyseliny fosforu

**Kyselina trihydrogenfosforná** ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ ) jednosytná kyselina. Soli - fosfornany ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ). Silná redukční činidla.

**Kyselina trihydrogenfosforitá** ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{HPO}(\text{OH})_2$ ) dvojsytná kyselina. Bezbarvá látka, dobře rozpustná ve vodě, hygroskopická.

Příprava: hydrolýzou roztoků oxidu fosforitého nebo halogenidů fosforitých

$\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$ , také vytěsněním ze solí.

soli: dihydrogenfosforitany ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ), hydrogenfosforitany ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ) kyselina i soli - silná redukční činidla

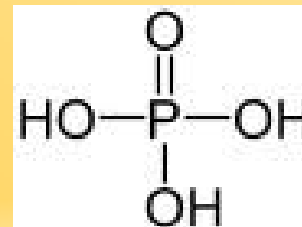
**Kyselina tetrahydrogendifosforičitá** ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ) slabá čtyřsytná kyselina, stálá. Soli: dihydrogendifosforičitany ( $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ ), difosforičitany ( $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ )

## Kyseliny fosforečné a jejich soli

Oligomerní **kyselina hydrogenfosforečná** ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> vzniká reakcí  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  se stechiometrickým množstvím vody, nebo dehydratací kyseliny trihydrogenfosforečné

$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  Amorfní sklovitá látka. Technicky významné soli, tzv. metafosforečnany, polymerní, rozpustné ve vodě, „změkčování“ vody

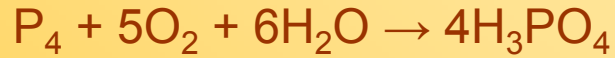
Hydratace = vznik monomerní **kyseliny trihydrogenfosforečné** (ortofosforečná) ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  
Trojsytná kyselina, středně silná, velmi stálá.



Příprava: reakcí oxidu fosforečného s vodou, oxidací červeného fosforu kys. dusičnou  $P_4O_{10} + 6 H_2O \rightarrow 4 H_3PO_4$



Výroba: spalováním bílého fosforu ve směsi vzduchu a páry:



Nebo tzv. **mokrý proces**, reakce kyseliny sírové s přírodním fosforečnanem:



Technický význam

Výroba hnojiv a solí pro potravinářský průmysl.

Také výroba nealkoholických nápojů (Coca-Cola) (E338)

soli: dihydrogenfosforečnany ( $H_2PO_4^-$ ), hydrogenfosforečnany ( $HPO_4^{2-}$ ), fosforečnany ( $PO_4^{3-}$ ) příprava - reakcí kyseliny s hydroxidy nebo uhličitany

$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$  fosforečnany amonné a alkalických kovů (kromě fosforečnanu lithného) jsou rozpustné ve vodě, od jiných kovů jsou rozpustné jen dihydrogenfosforečnany

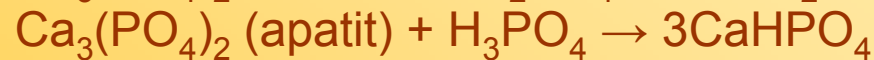
Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



Technický význam: rozpustné fosforečnany – důležitá fosforečná hnojiva  
Základní surovina - ve vodě nerozpustný  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , převádí se na formu rozpustnou reakcí s kyselinou sírovou (superfosfát) nebo reakcí s kyselinou trihydrogenfosforečnou (trojitý superfosfát):



Také potravinářství (emulgátory, šunka  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), prací prášky.

**Dusík tvoří hlavní složku zemské atmosféry, oba prvky biogenní, základními stavebními kameny živé hmoty.**

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



**Investice do rozvoje vzdělávání**

***Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.***



**Investice do rozvoje vzdělávání**

***Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.***



**Investice do rozvoje vzdělávání**

***Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.***



**Investice do rozvoje vzdělávání**

***Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.***



**Investice do rozvoje vzdělávání**

***Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.***



**Investice do rozvoje vzdělávání**

***Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.***



**Investice do rozvoje vzdělávání**

***Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.***