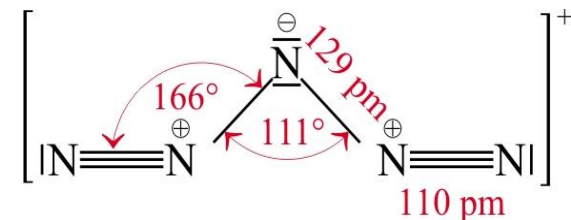




## Katión pentadusíka(1+)

Aj keď väčšina najjednoduchších anorg. zlúčenín je známych viac ako 100 rokov, stále sa objavujú nové zlúčeniny. Pretože molekula  $N_2$  je termodynamicky aj kineticky stabilná, iné častice obsahujúce len samotné atómy dusíka sú vzácne.



Preto jednou z najzaujímavejších častíc je katión pentadusíka(1+)  $N_5^+$ , prvý známy stabilný katión dusíka. Soľ tohto katiónu bola prvýkrát syntetizovaná v roku 1999 v USA.



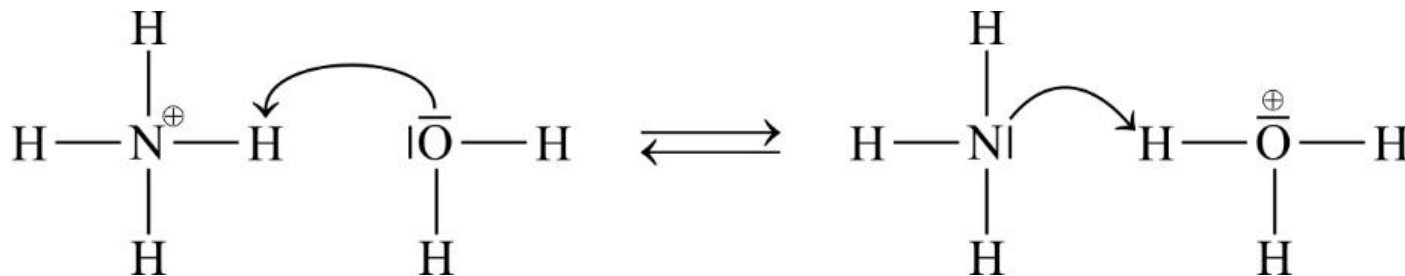
Katión pentadusíka(1+) je extrémne silné oxidačné činidlo, ktoré je schopné explozívne oxidovať vodu na plynný kyslík:  $4 (N_5)^+(aq) + 6 H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 10 N_2(g) + 4 H_3O^+(aq)$

## Amónny katión

Bezfarebný amónny katión je najbež. nekovovým katiónom používaným v chem. laboratóriu. Tento tetraédrický polyatómový katión môžeme považovať za pseudoalkalický katión, svojimi rozmermi blízky  $K^+$  a  $Rb^+$ :  $r_i(K^+) = 138 \text{ pm}$ ,  $r_i(NH_4^+) = 143 \text{ pm}$  a  $r_i(Rb^+) = 152 \text{ pm}$ .

Na rozdiel od katiónov alk. kovov,  $NH_4^+$  môže hydrolyzovať, disociovať alebo sa oxidovať.

V dôsledku hydrolyzy je roztok amónnej soli silnej kyseliny, napr.  $NH_4Cl$ , slabo kyslý.

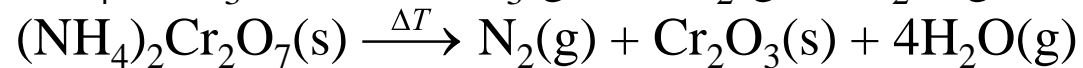
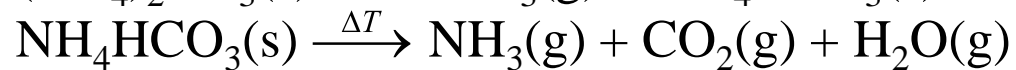


**Amónna soľ prchá** (vyparuje sa), pričom dochádza k jej rozkladu. Klasickým príkladom je chlorid amónny:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

Ak sa vzorka  $\text{NH}_4\text{Cl}$  **ponechá voľne na vzduchu, po čase sa “stratí”**. Je to tá istá rozkladná reakcia, ktorá sa používa v **“čuchacej soli”**.

**Amónny kation sa môže oxidovať aniónom** prítomným v amónnej soli. Tieto reakcie môžu prebiehať **pri zahrievaní amónnej soli**.

Tri najbežnejšie príklady takéhoto správania sú **termické rozklady dusitanu amónneho, dusičnanu amónneho a dichrómanu amónneho**:

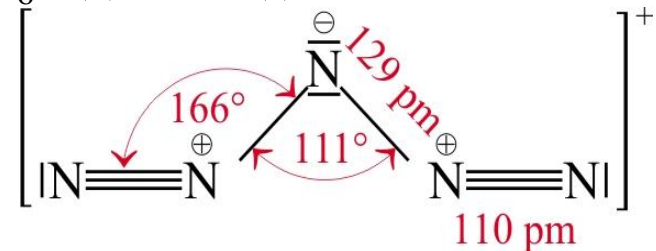
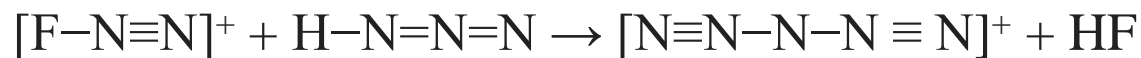


Rozklad dichrómanu amónneho - **“vulkanická” reakcia**. Reakcia musí byť uskutočnená v digestóriu, pretože pri reakcii je **rozptýlené malé množstvo karcinogénneho dichrómanu amónneho**, ktoré môže byť absorbované pľúcami.



## Príklad 1 Vysvetliť vznik stabilného katiónu N<sub>5</sub><sup>+</sup>

Jednou z najzaujímavejších častíc je **katión pentadusíka(1+)** N<sub>5</sub><sup>+</sup>, prvý známy stabilný **katión dusíka**. Soľ tohto katiónu bola prvýkrát syntetizovaná v roku 1999 v USA.



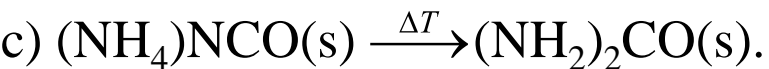
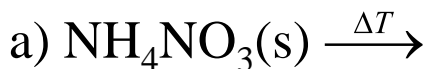
## Príklad 40 Rozdiely vo vlastnostiach amónneho katiónu a katiónov alkalických kovov

Uved'te rozdiely vo vlastnostiach amónneho katiónu a katiónov alkalických kovov.

Roztoky obsahujúce amónny katión sú kyslé, roztoky solí alkalických kovov so silnými kyselinami (napr. NaCl) sú neutrálne. Všetky amónne zlúčeniny sú termicky veľmi nestále.

## Príklad 41 Tepelný rozklad amónnych solí

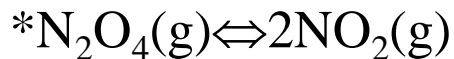
Uved'te produkty termického rozkladu (premeny) amónnych solí. Klasifikujte reakcie a pokúste sa objasniť príčiny vzniku rôznych dusíkatých produktov.



Produkty sú výsledkom najmä týchto zmien: a) redoxný rozklad (synproporcionácia  $\text{N}^{-\text{III}} + \text{N}^{\text{V}} \rightarrow (\text{N}_2)^{\text{II}}$ ),    b) neredoxný rozklad za vzniku prchavých látok,      c) príklad izomerizačnej reakcie.

## 1.4 Oxidy dusíka

| Oxid. č. | Oxid                   | Oxokyselina  |
|----------|------------------------|--|
| V        | $\text{N}_2\text{O}_5$ | $\text{HNO}_3$   |
| IV       | $\text{NO}_2^*$        | —  |
| III      | $\text{N}_2\text{O}_3$ | $\text{HNO}_2$   |
| II       | $\text{NO}$            | $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$<br>$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ |
| I        | $\text{N}_2\text{O}$   | $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$                                     |



### *Oxid dusný*

**Sladko zapáchajúci plynný  $\text{N}_2\text{O}$**  je tiež bežne známy ako **narkózný plyn**. Pri nízkych koncentráciách nemá toxické účinky. V minulosti sa používal ako **anestetikum**, napr. pri trhaní zubov. Pretože je veľmi rozpustný v tukoch, jeho hlavné použitie je ako „**pohonný**“ plyn **v šľahačkových sprejoch**. Vo vode je len málo rozpustný, pričom vzniká **nepatrné množstvo  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$** .

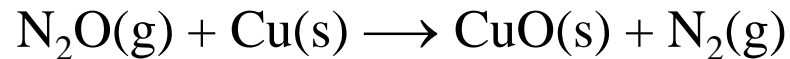
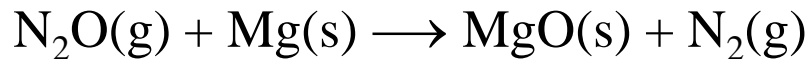
Dusík tvorí **veľký počet bežných oxidov**:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  a  $\text{N}_2\text{O}_5$

**Všetky oxidy dusíka sú termodynamicky nestabilné** (endotermické zlúčeniny), a preto sa môžu rozkladať na prvky. Napriek tomu, **ich kinetická stabilita umožňuje ich bežný výskyt**.

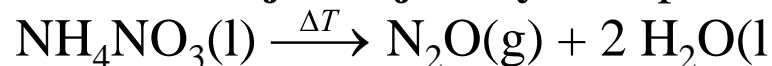
Spoločným znakom oxidov dusíka je **dôsledné dodržiavanie násobného charakteru väzieb dusík–kyslík**.



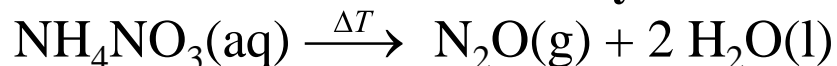
Oxid dusný je **málo reaktívny plyn, ktorý podporuje horenie:**



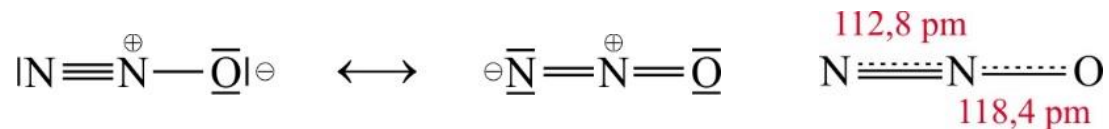
Najbežnejšia metóda prípravy  $\text{N}_2\text{O}$  spočíva v **termickom rozklade dusičnanu amónneho**. Táto reakcia prebieha pri **zohrievaní roztavenej tuhej látky** na teplotu okolo  $280\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Pri silnom zahrievaní môže dôjsť k explózií**, a preto bezpečnejším spôsobom je **mierne zahrievanie vodného roztoku dusičnanu amónneho okysleného HCl**:



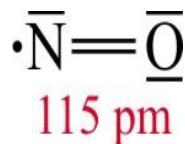
$\text{N}_2\text{O}$  je **izoelektrónový s  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_3^-$  aniónom**, avšak v  $\text{N}_2\text{O}$  sú atómy usporiadané **asymetricky, tj. N–N–O**. Podobne ako  $\text{N}_3^-$ , aj  $\text{N}_2\text{O}$  môžeme znázorniť pomocou **rezonančných elektrónových štruktúrnych vzorcov**. Jeden obsahuje väzbu N–O a väzbu  $\text{N}\equiv\text{N}$  a druhý väzbu  $\text{N}=\text{O}$  a väzbu  $\text{N}=\text{N}$ . V súlade s rezonančnými vzorcami sú aj väzbové vzdialenosti N–N  $112,8\text{ pm}$  a N–O  $118,4\text{ pm}$ . Tieto hodnoty vzdialeností zodpovedajú väzbovému poriadku **dusík–dusík okolo 2,5** a **dusík–kyslík okolo 1,5**.



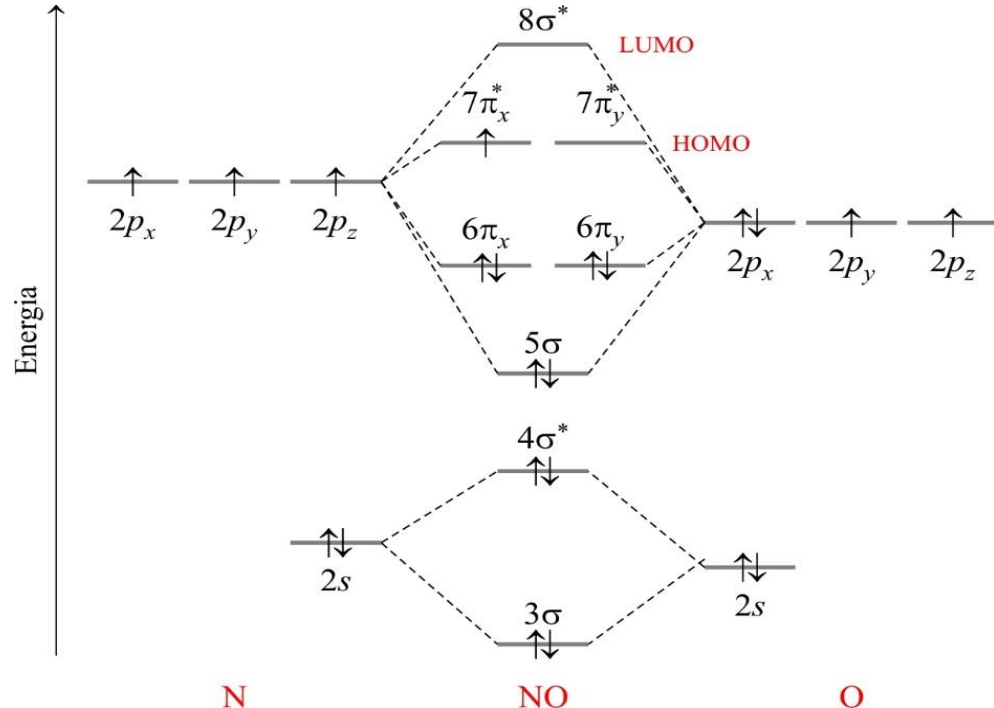
**Prítomnosť takmer trojitej väzby** v molekule  $\text{N}_2\text{O}$  spôsobuje jeho **malú reaktivitu**. Pri vysokých teplotách sa rozkladá na  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$ .

## Oxid dusnatý

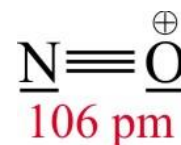
**NO je bezf., neutrálny, paramag. plyn.**



**Vypočítaný väzb. poriadok molekuly NO je 2,5. Pretože nespárený elektrón obsadzuje protiväzb.  $7\pi^*$  orbitál, má molekula NO len malú tendenciu k dimerizácii za vzniku  $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$ . NO v utesnenej nádobe je preto stabilný. Len v prípade ochladzovania sa tvorí bezfarebný kvapalný alebo tuhý dimér  $\text{N}_2\text{O}_2$ .**



V súhlase s diagramom MO, NO ľahko stráca elektrón z protiväzb. orbitálu za tvorby  $\text{NO}^+$ , ktorý je diamag. a má kratšiu väzb. vzdialenosť N–O (106 pm) v porovnaní s NO (115 pm).  $\text{NO}^+$  má trojitú väzbu  $\text{N}\equiv\text{O}$ , je izoelektrónový s CO a tvorí mnoho analog. komplexov kovov (nitrozylové komplexy).



**NO vykazuje veľkú reaktivitu ku kyslíku:**  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

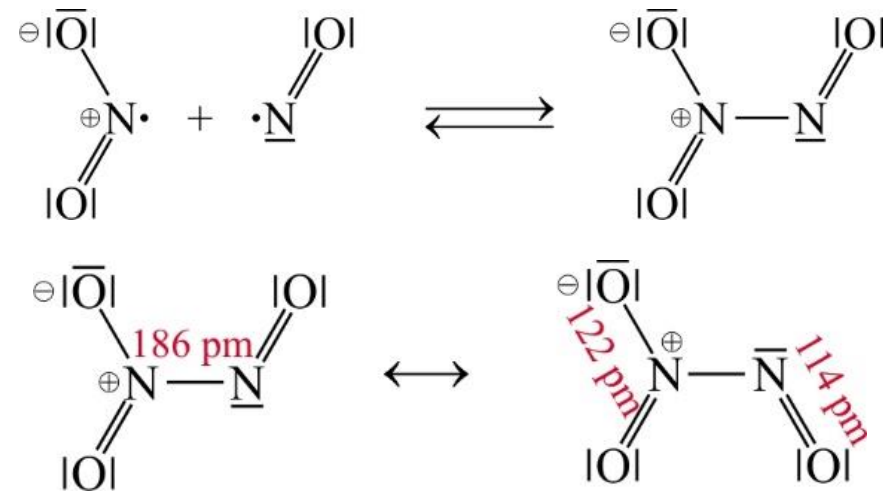
**Molekula NO je atmosféru znečisťujúca látka (polutant). Obyčajne sa tvorí ako vedľajší produkt pri vysokých tlakoch v spaľovacích motoroch:**  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$

**Laboratórna príprava:**  $3 \text{Cu}(\text{s}) + 8 \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{NO}(\text{g})$   
Plynný produkt tejto reakcie je stále znečistený aj  $\text{NO}_2$ . Táto prímes môže byť odstránená prebublávaním cez vodu, pretože  $\text{NO}_2$  ochotne reaguje s  $\text{H}_2\text{O}$ .

**NO** - má životne dôležitú úlohu v našom tele ako aj v organizme všetkých cicavcov. Skutočne, prestížny časopis **Science** nazval **NO** molekulou roku **1992**. Je známe už od roku 1867, že **org. nitrozlučieniny** ako **nitroglycerin** pomáhajú pri angíne, znižuje krvný tlak a obnovuje hladké svalové tkanivo. 1987 – identifikovali **NO** ako **rozhodujúci faktor na rozťahnutie krvných ciev**. Zistilo sa, že **organické nitrozlučieniny sa v organizme rozkladali za vzniku tohto plynu**. **Nedostatok NO** spôsobuje **vysoký krvný tlak**, zatiaľ čo **septický šok** spôsobujúci smrť na oddeleniach intenzívnej starostlivosti je **spôsobený nadbytkom NO**.

### *Oxid dusitý*

**N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** je najmenej stab. z bežných oxidov dusíka. Je to tmavomodrá kvapalina s tepl. varu 3 °C. Pripravuje sa **ochlad. stechiom. množstva NO a NO<sub>2</sub>** pri tepl. pod -21 °C. Napriek tomu, že NO a NO<sub>2</sub> sú molekuly s nepárnym počtom elektrónov a spojením väzbou N–N sa stabilizujú, je **N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilný len pri nízkych tepl. v tuh. alebo kvap. stave**. Po dosiahnutí tepl. varu (3 °C) sa rýchlo rozkladá na NO a NO<sub>2</sub>.

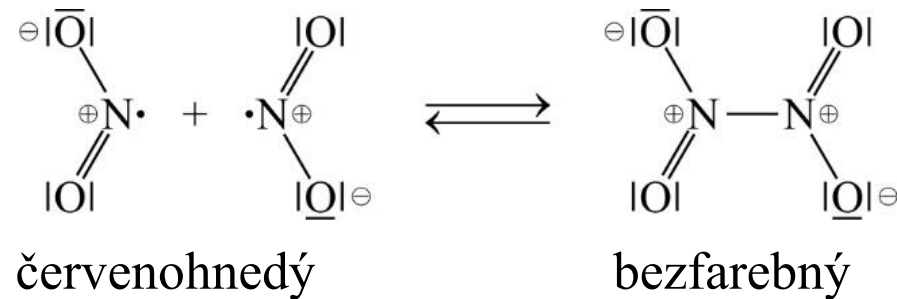


Väzbová vzdialenosť **dusík–dusík v oxide dusitom** je **abnormálne dlhá** (186 pm) v porovnaní s **jednoduchou väzbou** v molekule **hydrazínu** (145 pm). **Len jeden atóm kyslíka** je viazaný **na atóm dusíka dvojitou väzbou**. Väzbová vzdialenosť každej z ďalších dvoch väzieb dusík–kyslík zodpovedá **väzbovému poriadku okolo 1,5**.



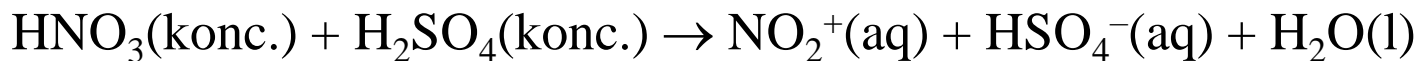
## Oxid dusičitý a dimér oxidu dusičitého

**Dva toxické oxidy súčasne jestvujú vedľa seba v stave dynam. rovnováhy. Ako v prípade  $N_2O_3$ , nízka tepl. uprednostňuje tvorbu bezf. diméru  $N_2O_4$ , zatiaľ čo vysoká tepl. podporuje tvorbu  $NO_2$ :**



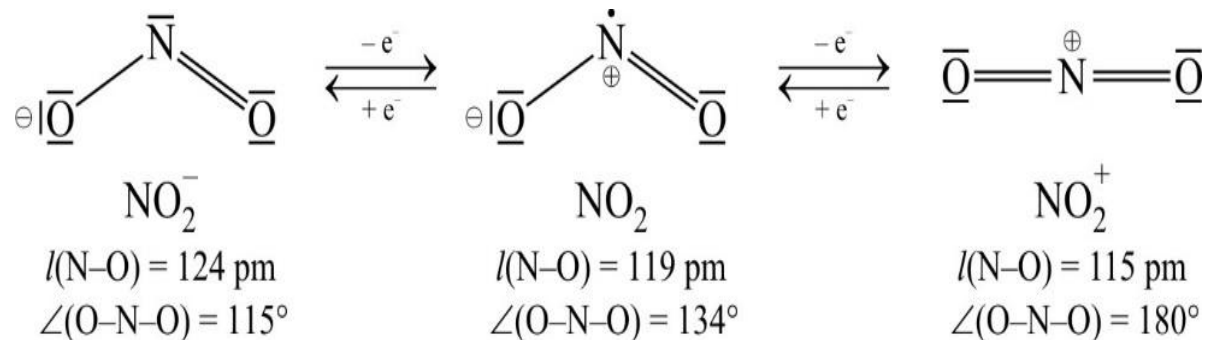
**Pri atm. tlaku a tepl. topenia  $N_2O_4$  ( $-9,3\text{ }^\circ\text{C}$ ), zmes stále obsahuje 16 % monoméru  $NO_2$ . Naopak, podiel monoméru rastie až na 99 % pri  $135\text{ }^\circ\text{C}$ .**

**Vzhľadom k tomu, že sa nesp. elektrón v molekule  $NO_2$  nachádza v neväzb. orbitále, má ioniz. energia  $NO_2$  relatívne nízku hodnotu, čo umožňuje exist. zlúč. obsahuj. lineárny diamag. nitrylový kation  $NO_2^+$ . Kation vzniká *in situ* vzájomnou reakciou konc. roztokov kyseliny dusičnej (BZ) a sírovej (BK):**



**Nitračná zmes** – používa sa na nitráciu org. zlúčenín.  $NO_2$  ľahko nielen stráca elektrón za vzniku  $NO_2^+$ , ale tiež prijatím elektrónu (reduk.) tvorí anión  $NO_2^-$ .

**Redoxné zmeny prebiehajú v oboch smeroch a sú sprev. zmenou tvaru častíc, ako aj väzbových dĺžok:**



**Oxid dusičitý sa pripravuje reakciou medi s konc. HNO<sub>3</sub>:**

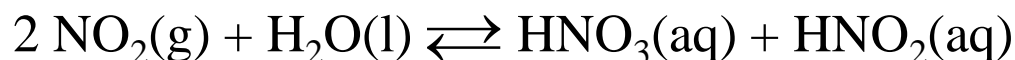


NO<sub>2</sub> sa tvorí aj **zohrievaním dusičnanov ťažkých kovov** – reakciou, ktorá produkuje **zmes oxidu dusičitého a kyslíka**:

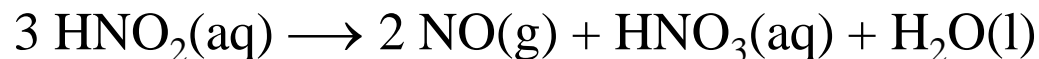


NO<sub>2</sub> sa tvorí aj **reakciou NO s kyslíkom**:  $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

**NO<sub>2</sub> je kyslý oxid**, rozpustením vo vode vzniká kyselina dusičná a kyselina dusitá:

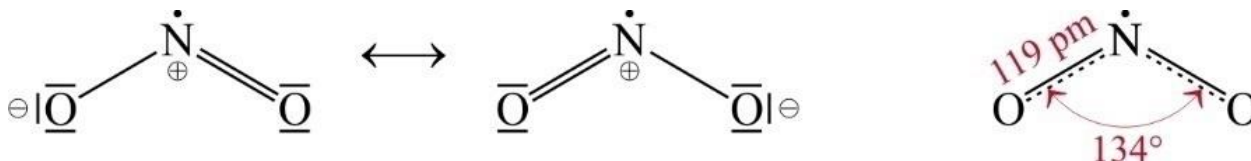


V reakcii **vznikajúca kyselina dusitá je však nestála** a disproportionačne sa rozkladá:

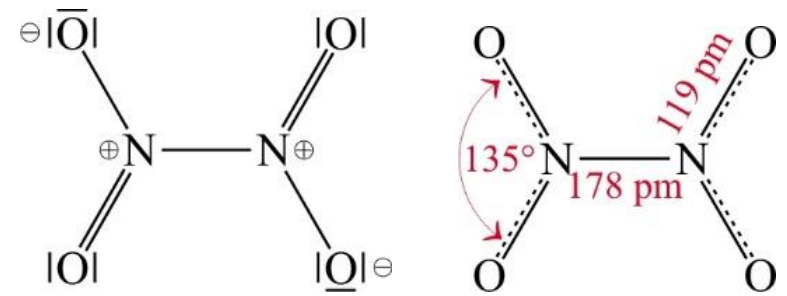


**Táto veľmi korozívna zmes oxidujúcich kyselín vzniká, aj keď sa oxid dusičitý tvorí pri spaľovaní paliva v automobiloch a jeho následnou reakciou s atmosférickou vlhkosťou.** Je to hlavná škodlivá zložka zrážok v mestských aglomeráciách.

Molekula **NO<sub>2</sub> má zalom. tvar s väzb. uhlom 134°**, ktorý je o niečo väčší ako trig. planárny uhol 120°. Pretože tretie väzbové miesto je obsadené nesp. elektrónom a nie voľným elektr. párom, je pochopiteľné, že **väzb. uhol je väčší**. Väzbová vzdial. indikuje, že **väzb. poriadok je 1,5**.

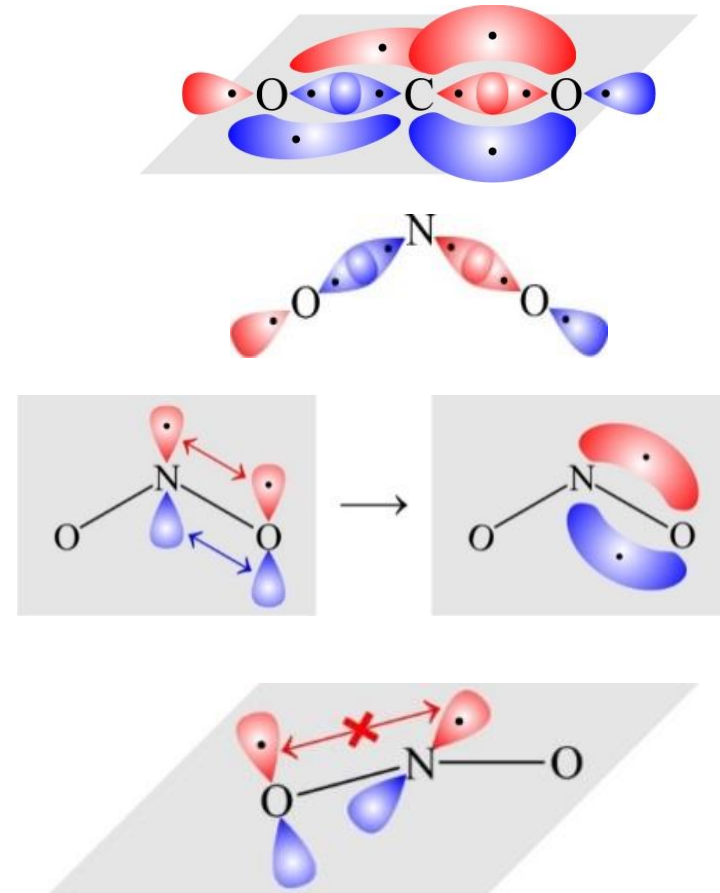


**Väzbový uhol O–N–O** v dimére  $\text{N}_2\text{O}_4$  je podobný ako v monomére. Dimér má **nezvyčajne dlhú** (a teda slabú) **väzbu N–N** (178 pm). Väzba N–N sa tvorí kombináciou slabých protiväzb.  $\sigma$  orbitálov dvoch  $\text{NO}_2$  jednotiek. Vznikajúci MO má len slabý väz. charakter. Skutočne, **väz. energia väzby N–N je len asi 60 kJ mol<sup>-1</sup>**



### Porovnanie $\pi$ väzieb v $\text{NO}_2$ a $\text{CO}_2$ .

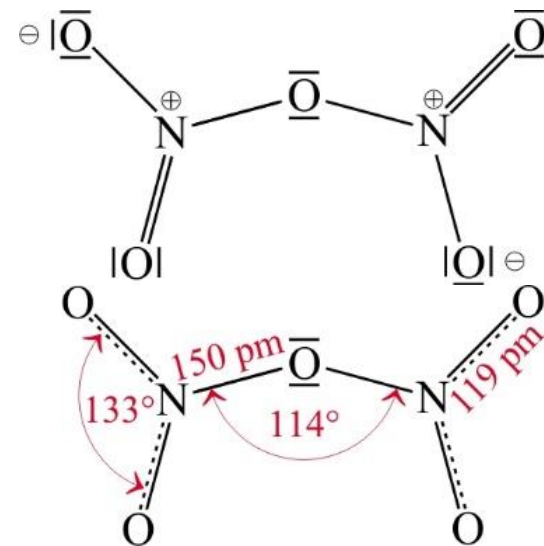
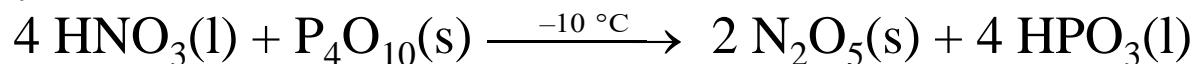
Lineárna štruktúra  $\text{CO}_2$  umožňuje  $p_x$  a  $p_y$  orbitálom, ktoré sú kolmé na smer väzby **sa prekrývať a zúčastňovať sa na  $\pi$  väzbe**. V **zalomenej molekule  $\text{NO}_2$**  sú  $p$  orbitály stále kolmé na smer väzby, ale v rovine molekuly sú **zošikmené** s ohľadom jeden na druhého **a nemôžu sa vzájomne prekrývať a vytvárať tak  $\pi$  systém**. V dôsledku toho, sa **tvorí len  $\pi$  väzba**, ktorá vzniká **prekrytím  $p$ -orbitálov kolmých na rovinu molekuly**. Avšak táto **jedna  $\pi$  väzba je zdieľaná všetkými tromi atómami**, teda každý pár N–O má polovicu  $\pi$  väzby.



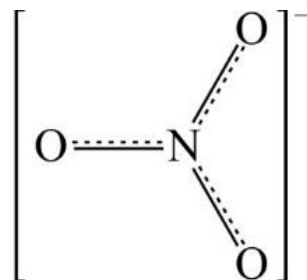
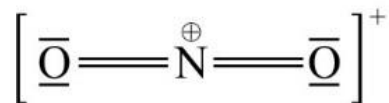
## Oxid dusičný

Táto bezfarebná, **roztekajúca sa tuhá látka**, je z oxidov dusíka **najsilnejším oxid. činidlom**. Je **silno kyslý**, s vodou reaguje:  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{HNO}_3(\text{aq})$

Molekula  $\text{N}_2\text{O}_5$  v **plynnom stave má tvar dvoch trojuholníkov spojených spoločným atómom kyslíka**. Svojou mostíkovou štruktúrou v plynnom stave sa oxid dusičný podobá na oxid jodičný a oxid chloristý, s ktorými ho spája aj rovnaký spôsob prípravy:

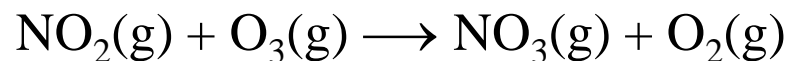


Zaujímavejšie sú však **väzby v tuhom stave**. Kryštálová štruktúra **pozostáva zo striedajúcich sa nitrylových katiónov  $\text{NO}_2^+$  a dusičnanových aniónov  $\text{NO}_3^-$** , a preto tuhý  $\text{N}_2\text{O}_5$  môžeme nazvať **dusičnan nitrylu  $\text{NO}_2\text{NO}_3$** .

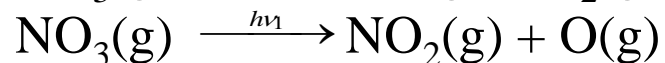
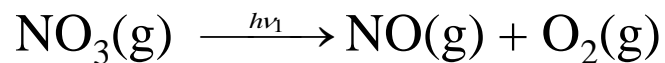


## *Radikál NO<sub>3</sub>*

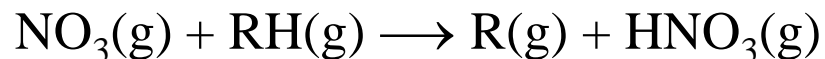
Atmosféra Zeme je zložená predovšetkým z didusíka a dikyslíka a trikyslík (ozón) a oxid uhličité sú dôležité atmosférické plyny. Veľmi dôležitú úlohu v atmosfére (najmä v noci) má aj radikál NO<sub>3</sub>. Tento veľmi reaktívny voľný radikál bol prvýkrát identifikovaný v troposfére v roku 1980. Tvorí sa reakciou oxidu dusičitého s ozónom:



Počas dňa sa radikál NO<sub>3</sub> rozkladá svetlom (fotolýzou), pričom produkt závisí od vlnovej dĺžky svetla:



V noci sa však radikál NO<sub>3</sub> stáva rozhodujúcou oxidačnou zložkou atmosféry, hoci jeho koncentrácia je obyčajne veľmi malá od 0,1 do 1 ppb. Táto úloha je rozhodujúca v mestských aglomeráciách, kde je vysoká koncentrácia uhl'ovodíkov (RH). Z nich sa môže reakciou z radikálom NO<sub>3</sub> odštiepiť atóm vodíka za vzniku reaktívneho alkylového radikálu a plynnej kyseliny dusičnej, ktorá sa neskôr rozpúšťa vo vode na roztok kyseliny dusičnej:

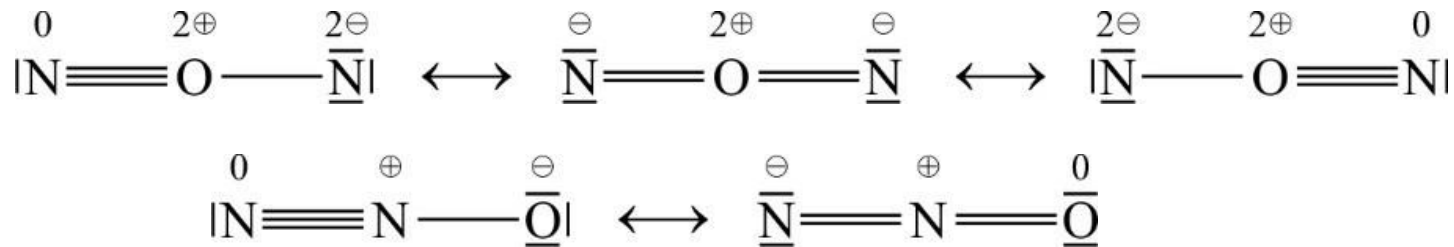


S alkénmi dochádza k adícii na dvojitú väzbu za tvorby značne oxidovaných a reaktívnych organických zlúčenín dusíka a peroxozlúčenín, zahrňujúcich napr. neslávne známy peroacetylnitrát (PAN), CH<sub>3</sub>CO(O<sub>2</sub>)NO<sub>2</sub>, ktorý je hlavnou dráždiacou látkou vo fotochemickom smogu atmosféry mnohých miest.

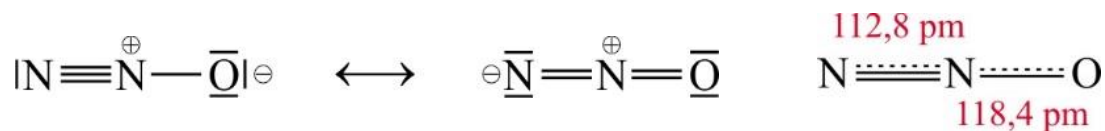
### Príklad 43 Elektrónový štruktúrny vzorec oxidu dusného

Uved'te rezonančné elektrónové štruktúrne vzorce pre hypotetickú molekulu N<sub>2</sub>O so stredovým atómom kyslíka (N–O–N). Určením formálnych nábojov zdôvodnite, prečo má molekula oxidu dusného asymetrickú štruktúru (N–N–O).

Tri rezonančné vzorce zodpovedajúce hypotetickému usporiadaniu N–O–N molekuly oxidu dusného majú väčšie formálne náboje ako rezonančné štruktúry pre väzbové usporiadanie N–N–O.



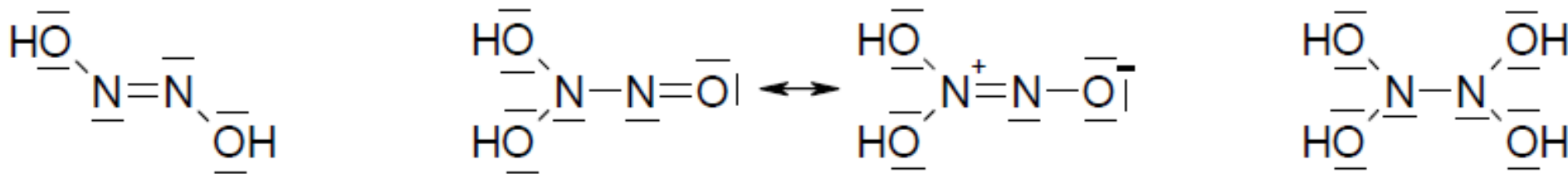
N<sub>2</sub>O je izoelektrónový s CO<sub>2</sub> a N<sub>3</sub><sup>-</sup> aniónom, avšak v N<sub>2</sub>O sú atómy usporiadané asymetricky, tj. N–N–O. Podobne ako N<sub>3</sub><sup>-</sup>, aj N<sub>2</sub>O môžeme znázorniť pomocou rezonančných elektrónových štruktúrnych vzorcov. Jeden obsahuje väzbu N–O a väzbu N≡N a druhý väzbu N=O a väzbu N=N. V súlade s rezonančnými vzorcami sú aj väzbové vzdialenosti N–N 112,8 pm a N–O 118,4 pm. Tieto hodnoty vzdialeností zodpovedajú väzbovému poriadku **dusík–dusík okolo 2,5** a **dusík–kyslík okolo 1,5**.



Prítomnosť takmer trojitej väzby v molekule N<sub>2</sub>O spôsobuje jeho malú reaktivitu. Pri vysokých teplotách sa rozkladá na N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>.

## 1.6 Oxokyseliny dusíka a ich soli

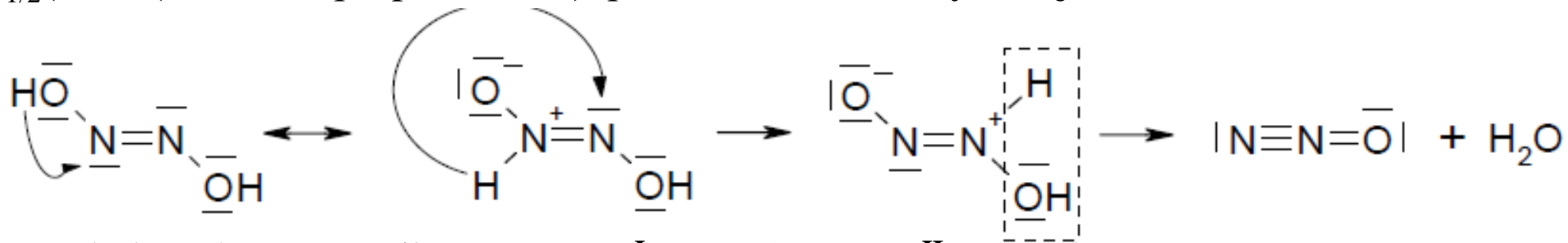
Aj napriek veľkému počtu oxidov tvorí N prekvapujúco málo stálych kyselín. Je to spôsobené neochotou N tvoriť jednoduché väzby, či už N–N alebo N–O. U dusíka nepoznáme obdobu  $\text{H}_2\text{SO}_3$  a  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ale ani obdobu kyselín P, ktoré stochiometriou zodp. vzorcom  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Aj keď kyseliny  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HPO}_3$  majú rovnaký stochiom. vzorec,  $\text{HNO}_3$  má mol. štruktúru s nás. väzbou, zatiaľ čo  $(\text{HPO}_3)_x$  je polym. zlúčenina s jednoduchými väzbami. Jedinou kyselinou stálou vo vod. roztoku je  $\text{HNO}_3$ , ktorá je dôležitou priem. kyselinou. Ďalšou je menej stála  $\text{HNO}_2$ . Ešte menej známe a stále sú izopolykyseliny.:  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$  a  $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ .



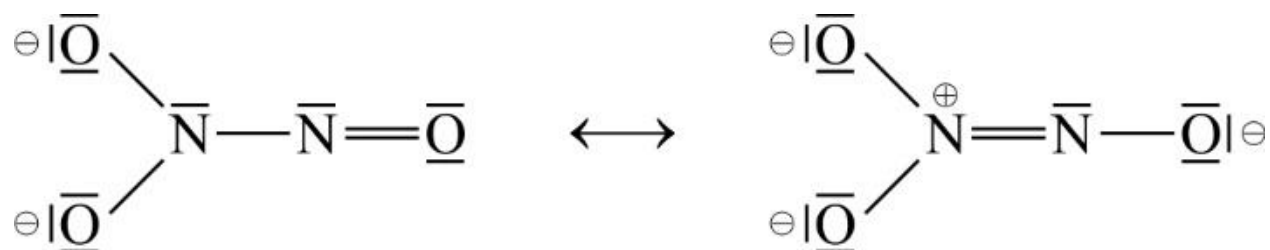
| Oxidačné číslo | Kyselina                         | Sila, stálosť           |
|----------------|----------------------------------|-------------------------|
| V              | $\text{HNO}_3$                   | silná, stála            |
| III            | $\text{HNO}_2$                   | slabá, nestála          |
| II             | $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ | slabá, nestála          |
| II             | $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ | veľmi slabá, explozívna |
| I              | $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ | nestála                 |

Nestálosť oxokyselín  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$  a  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  vysvetľujeme snahou atómu N rozšíriť delokal. dvojitej väzby prešmykom vodíkového atómu a následne odštiepením molekúl vody zväčšiť počet nás. väzieb.

Nevratný samovoľný rozklad  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  na vodu a oxid dusný prebieha už v studenej vode ( $t_{1/2}(298 \text{ K}) = 16$  dní pri  $\text{pH} = 1 - 3$ ), pričom zahriatie urýchľuje tento rozklad:

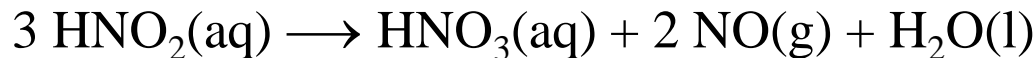


Z uved. dôvodu sú stálejšie ich soli  $\text{M}^{\text{I}}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (alebo  $\text{M}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_2$ ), ktoré sú stabilizované rozsiahlejšou delokalizáciou dvojitých väzieb, ako napr. v didusnatanovom(2-) anióne:

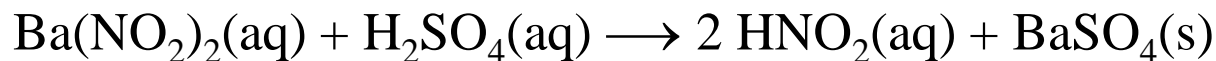


### *Kyselina dusitá a dusitany*

$\text{HNO}_2$  je jednosýtna slabá kyselina schopná existencie len vo veľmi zriedených vodných roztokoch, pretože inak podlieha disproporcionačnému rozkladu:

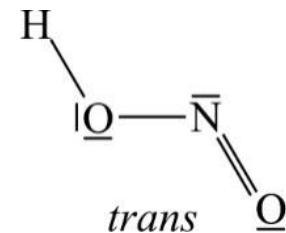
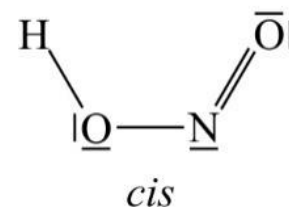


$\text{HNO}_2$  sa pripravuje reakciou podvojnovej zámenny (metatézy) zmiešaním roztokov dusitanu kovu a zriedenej kyseliny sírovej pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Napr.:

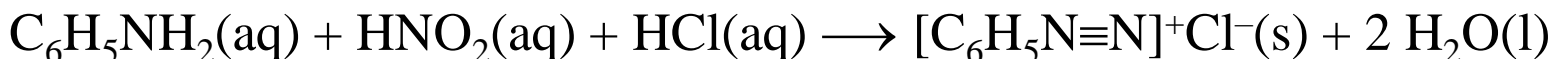




Štruktúra  $\text{HNO}_2$  môže byť vyjadrená dvomi spôsobmi – ako *cis-* a *trans-*izomér.



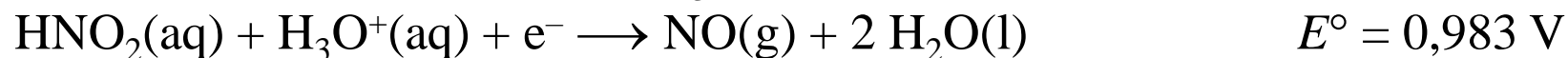
$\text{HNO}_2$  alebo  $\text{NaNO}_2$  sa používa ako **diazotačné činidlo v org. chémii**. Napr. **reakciou kyseliny dusitej s organickým amínom v kyslom prostredí** vzniká diazóniová soľ:



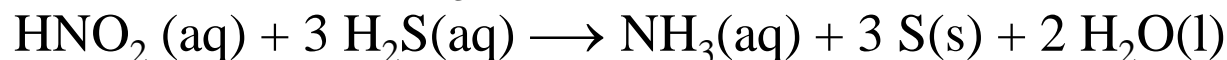
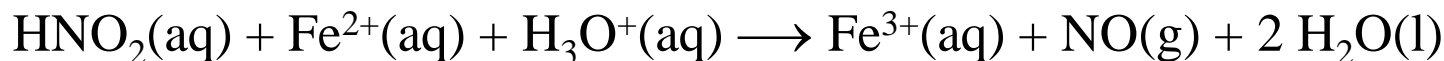
Diazóniové soli sa používajú pri **syntéze veľkého množstva organických zlúčenín**.

Silné oxidačné činidlá ako  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  alebo  $\text{PbO}_2$  oxidujú  $\text{HNO}_2$  na  $\text{HNO}_3$ .  $\text{HNO}_2$  má však aj oxid. účinky, a preto **dusitany kovov v nízkych oxidačných stavov nemôžeme pripraviť**.

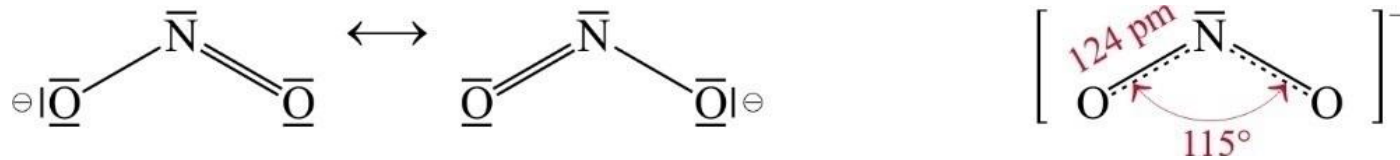
**Produkty redukcie  $\text{HNO}_2$  závisia od použitého redukčného činidla** (s  $\text{I}^-$  alebo  $\text{Fe}^{2+}$  vzniká **NO**, s  $\text{Sn}^{2+}$  vzniká  **$\text{N}_2\text{O}$** , s  $\text{SO}_2$  alebo  $\text{H}_2\text{SO}_3$  vzniká  **$\text{NH}_2\text{OH}$**  a so  $\text{Zn}$  alebo  $\text{H}_2\text{S}$  vzniká  **$\text{NH}_3$** ):



Napr.  **$\text{HNO}_2$  bude oxidovať ióny  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$** , zatiaľ čo **sulfán redukuje kyselinu dusitú**:



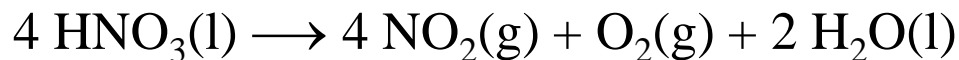
**Väčší význam ako HNO<sub>2</sub>** majú jej stabilnejšie soli – **dusitany**. Dusitanový anión má zalomený tvar v dôsledku prítomnosti voľného elektrónového páru na stredovom atóme dusíka. Väzbový uhol je len 115° v porovnaní s 134° pri oxide dusičitom. **Dĺžka väzby N–O je 124 pm, tj. o niečo dlhšia ako v prípade oxidu dusičitého (119 pm), ale stále oveľa kratšia ako priemerná jednoduchá väzba N–O (144 pm).**



**NaNO<sub>2</sub>** sa bežne používa na konzerváciu mäsa. Dusitanový ión zabraňuje rastu baktérii, ktoré produkujú smrteľný botulotoxin. NaNO<sub>2</sub> sa používa aj na **balenie červeného mäsa ako je hovädzie mäso**. Krv vystavená pôsobeniu vzduchu rýchlo získava **hnedú farbu**, ale **predajcovia preferujú** predávať mäso, ktoré vyzerá **jasnočervené**. Preto sa mäso spracováva s NaNO<sub>2</sub> – **dusitanový anión sa redukuje na NO**, ktorý potom **reaguje s hemoglobínom za vzniku veľmi stabilnej červenej zlúčeniny**.

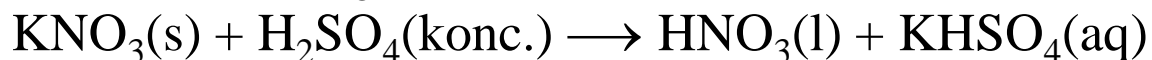
## *Kyselina dusičná*

V čistom stave je to **bezfarebná olejovitá kvapalina**, ktorá **na vzduchu dymí**. Ako môžeme vidieť z Frostovho diagramu, je **aj veľmi silným oxid. činidlom**. Napr. “**dymiaca HNO<sub>3</sub>**”, čo je v skutočnosti **žltý až červený roztok NO<sub>2</sub>** (v závislosti od konc. NO<sub>2</sub>) v čistej HNO<sub>3</sub>:

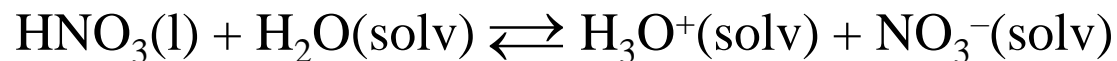
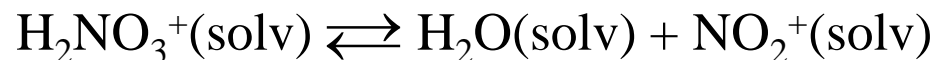
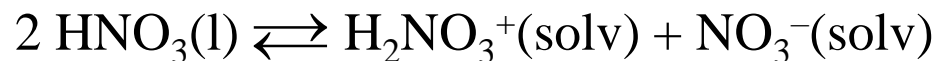


**HNO<sub>3</sub> predstavuje extr. účinné oxidovadlo**, čo ju robí **potencialne nebezpečnou látkou pre materiál náchylný k oxidácii**. HNO<sub>3</sub> v čistom stave sa topí pri **−41,6 °C** a vrie pri **83 °C**.

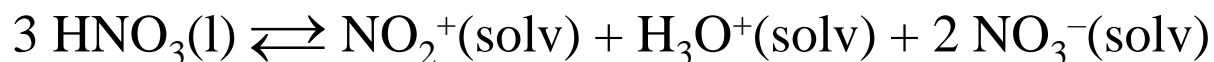
**Čistá HNO<sub>3</sub> môže byť v laboratóriu pripravená vákuovou destiláciou zmesi KNO<sub>3</sub> a málo prchavej kyseliny sírovej:**



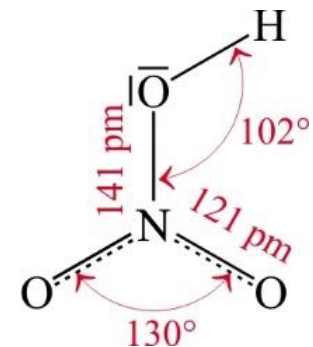
**Kvapalná HNO<sub>3</sub> vykazuje pomerne dobrú elektrickú vodivosť**, čo je spôsobené **kombináciou nasledujúcich reakcií**, prebiehajúcich v čistej HNO<sub>3</sub>(l):



**Sumárnu reakciu môžeme vyjadriť rovnicou:**

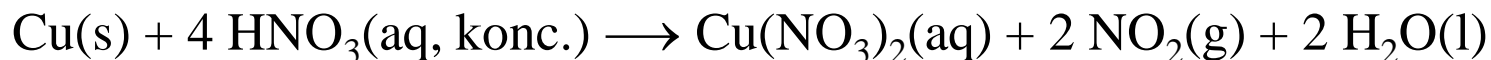


V mol. štruktúre plynnej  $\text{HNO}_3$  sú **koncové väzby N–O oveľa kratšie** (121 pm) ako **väzba N–O, na ktorej je viazaný atóm vodíka** (141 pm). Kratšie väzbové dĺžky indikujú **násobnú väzbu medzi atómom N a dvoma koncovými atómami O** s väzbovým poriadkom väzieb 1,5.



**Konc.  $\text{HNO}_3$  je azeotrópna zmes s vodou**, ktorá obs. **68%  $\text{HNO}_3$** . Tento roztok vri pri  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

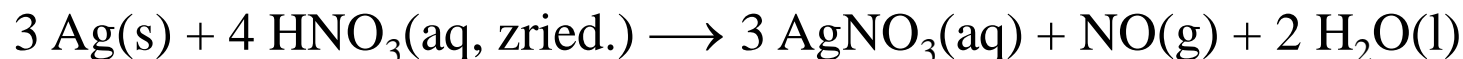
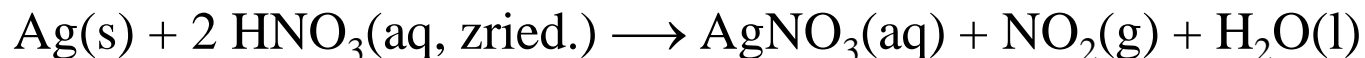
V **konc.  $\text{HNO}_3$**  sa vďaka jej **silným oxid. vlastnostiam rozpúšťa väčšina kovov** (s výnimkou Au a Pt kovov), **ale aj nekovov** ( $\text{P}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}_8$ ) za vzniku oxidu dusičitého:



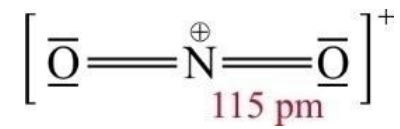
**Niektoré neušľ. kovy**, ako napr. Fe, Cr a Al, sa v konc.  $\text{HNO}_3$  **pokrývajú tenkou vrstvou zodp. oxidu**, ktorý chráni povrch kovu pred ďalšou reakciou (pasivácia). V konc.  $\text{HNO}_3$  má **najväčší štand. oxidačno-redukčný potenciál častica  $\text{NO}_2^+$** . Čím je vyššia konc.  $\text{NO}_2^+$ , tým vyššia je oxid. schopnosť  $\text{HNO}_3$ . **Tvorba  $\text{NO}_2^+$  v konc.  $\text{HNO}_3$  sa podporuje prídavkom silnej kyseliny** obyčajne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alebo  $\text{HClO}_4$ :



Pri reakcii **stredne konc. (50%)  $\text{HNO}_3$**  s kovmi **vzniká zmes oxidov dusíka** ( $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}$ ):

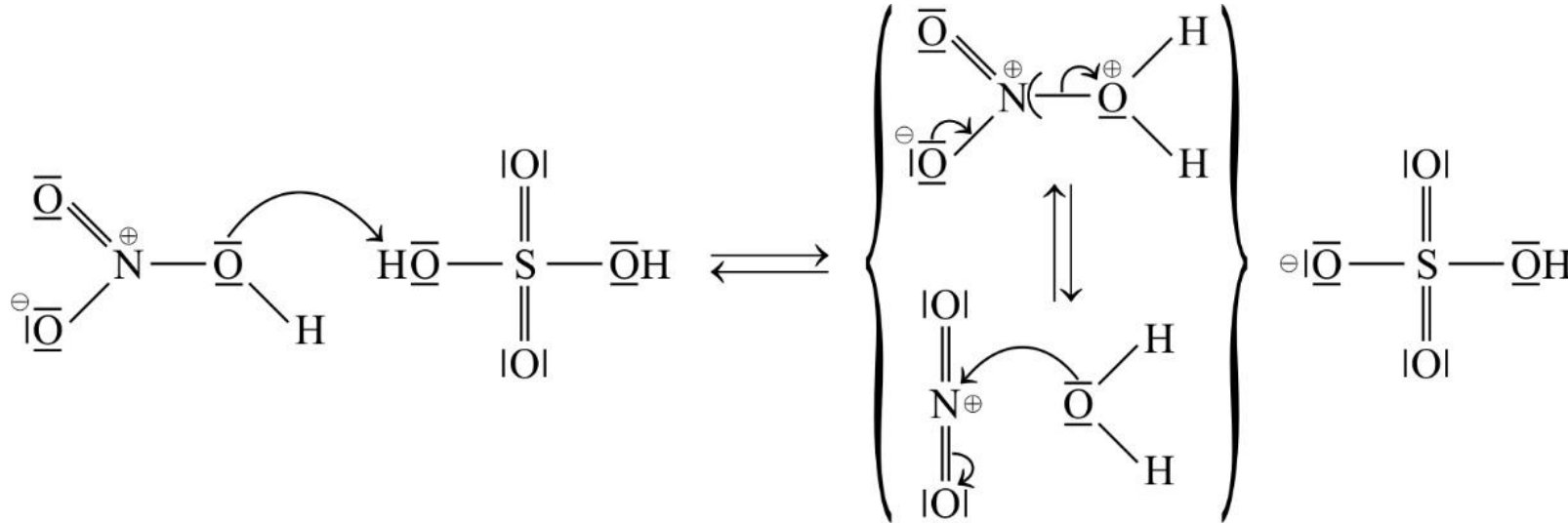


**Katión  $\text{NO}_2^+$  je dôležité elektrofilné činidlo pri nitrácii org. zlúčenín.**

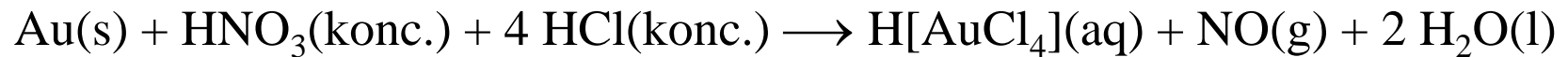


Napr. konverzia benzénu  $\text{C}_6\text{H}_6$ , na nitrobenzén  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

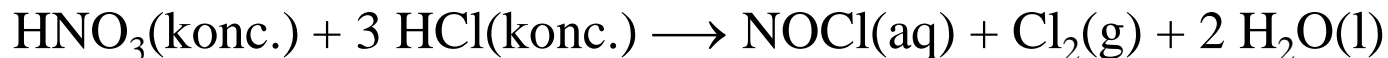
Účinným nitračným činidlom je katión  $\text{NO}_2^+$ , ktorý vzniká reakciou konc.  $\text{HNO}_3$  a konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 **$\text{HNO}_3$  reaguje v prostredí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ako Brønstedova zásada (je akceptor protónu).**



**Zmes konc. kyselín  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$  v obj. pomere 1:3 sa nazýva lúčavka kráľovská, ktorá rozpúšťa aj  $\text{Au}$  a  $\text{Pt}$  kovy za vzniku komplexných chloridokyselín.**



**Aktívnymi časticami vznikajúcimi v uvedenej zmesi kyselín sú  $\text{NOCl}$  a chlór:**



V prípade zried.  $\text{HNO}_3$  sú významnejšie ako oxid. jej kyslé vlastnosti.

Niektoré málo ušľ. kovy (Fe, Zn) dokážu  $\text{HNO}_3$  zredukovať až na  $\text{NH}_3$  (v kyslom roztoku vzniká  $\text{NH}_4^+$ ):  $4 \text{Fe}(\text{s}) + 10 \text{HNO}_3(\text{aq, zried.}) \rightarrow 4 \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

S veľmi zried.  $\text{HNO}_3$  sa pri reakciách s neušľachtilými kovmi (Mg alebo Zn) uvoľňuje vodík.

### Priemyselná syntéza kyseliny dusičnej

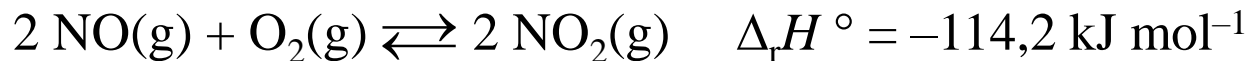
Ostwaldov proces pri výrobe  $\text{HNO}_3$  využíva  $\text{NH}_3$  priprav. Haberovym postupom. Ostwaldov proces sa uskutočňuje v 3 stupňoch :

V 1. stupni je zmes  $\text{NH}_3$  a  $\text{O}_2$  (alebo vzduchu) pretláčaná cez Pt-Rh katalyzátor pri teplote  $900^\circ\text{C}$ .

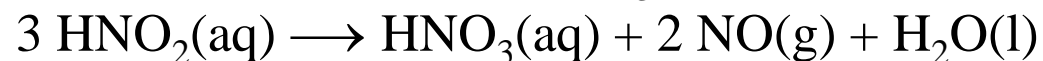
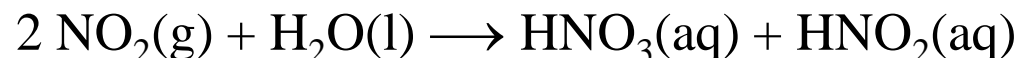


Reakcia sa uskutočňuje pri nízkych tlakoch.

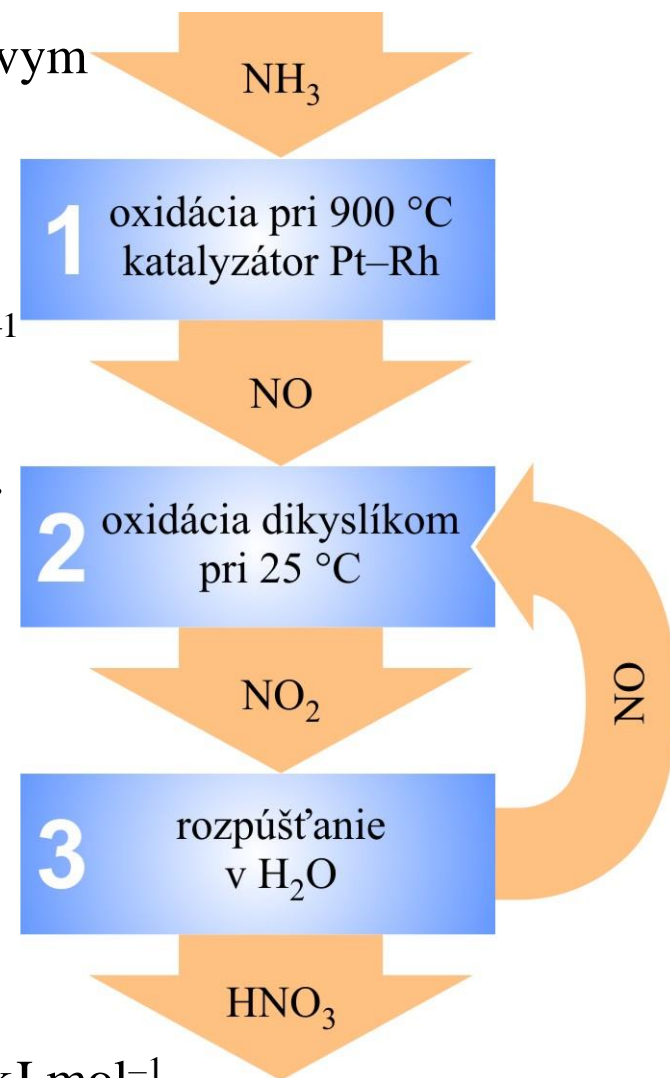
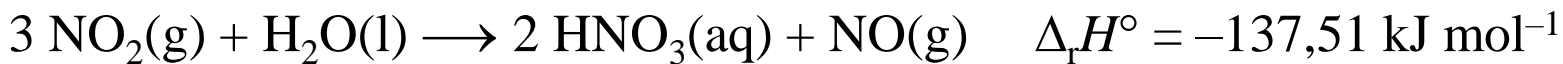
V 2. stupni sa pridáva ďalšie množ.  $\text{O}_2$  na oxidáciu NO na  $\text{NO}_2$ . Na zlepšenie výťažku tejto exoter. reakcie sa už plyny ochladia a na zmes sa pôsobí tlakom:



Nakoniec, v 3. stupni sa  $\text{NO}_2$  mieša protiprúdne s vodou.

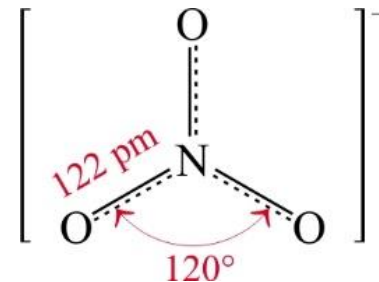


Sumárna reakcia (použitie chladenie a vysoký tlak na maximalizáciu výťažku):



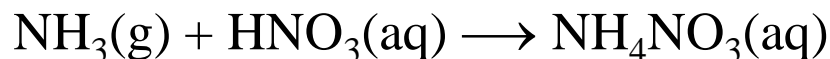
## Dusičnany

**AniÓN NO<sub>3</sub><sup>-</sup> je trig. planárny** a má krátke väzby N–O (122 pm), tj. o niečo kratšie ako v NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. **AniÓN NO<sub>3</sub><sup>-</sup> je izoelektrónový s CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, takže môžeme predpokl. podobné čiast. väzby dávajúce **väzb. poriadok 1,333**.

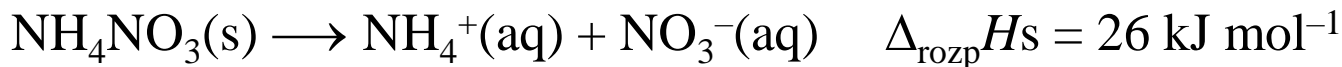


**Dusičnany skoro všetkých kovových iónov** v ich bežných oxid. stavoch sú **takmer všetky rozp. vo vode**. Dusičnany používajú, ak potrebujeme **dostať kation kovu do roztoku**. Hoci **HNO<sub>3</sub> je silné oxidovadlo**, bezfarebný aniÓN NO<sub>3</sub><sup>-</sup> **za normálnych podmienok nemá oxid. vlastnosti**. Preto môžeme získať **dusičnany kovov v ich nízkom oxid. stave**, napr. Fe<sup>II</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Najdôležitejším dusičnanom je NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>**. Jeho výroba **hlavné využitie HNO<sub>3</sub>**. Vo svete sa ho každoročne vyrobí okolo 15 miliónov ton. **Pripravuje sa neutralizačnou reakciou:**

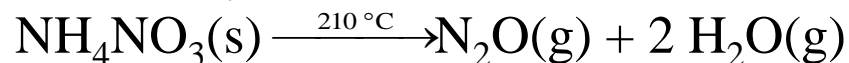


**Rozpúšťanie NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> je značne endotermický proces.**

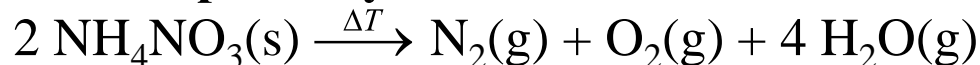


**Chladiace balíčky (cold packs)** využívajú tuhý dusičnan amónny a vodu.

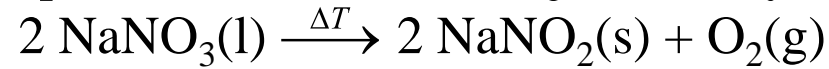
**NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> je vhodným zdrojom dusíka**, hoci sa s nim musí zaobchádzať opatrne. **Zohrievaním na teplotu 210 °C** sa dusičnan amónny rozkladá:



**Pri vyšších teplotách nastáva explozívny rozklad:**



**Iné dusičnany** (alk. kovov) sa pri zahrievaní **rozkladajú rozličnými spôsobmi**, napr.:



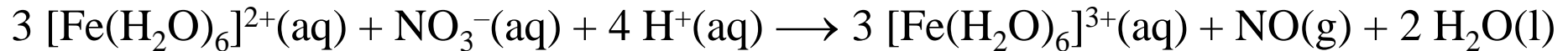
Väčšina dusičnanov kovov sa rozkladá za tvorby **oxidu kovu, oxidu dusičitého a kyslíka**.



**Dusičnany aj dusitaný sa môžu redukovať až na amoniak** v zásaditom roztoku so Zn alebo Devardovou zliatinou (zliatina Al, Cu a Zn). Táto reakcia je bežným testom prítomnosti dusičnanov alebo dusitanov:



Ďalší **dôkaz prítomnosti dusičnanov** zahŕňa redukciu dusičnanu s  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  v kyslom roztoku.



Molekula **NO** nahradzuje molekulu vody v hexaakvaželeznatom katióne.



Vznikajúci nitrozylový komplex sa prejaví hnedým zafarbením.



### **Príklad 56 Výroba kyseliny dusičnej Ostwaldovým procesom**

Vysvetlite, prečo sa pri výrobe kyseliny dusičnej uskutočňuje reakcia oxidu dusnatého s dikyslíkom pri vysokom tlaku a za chladenia reakčnej zmesi.

Vysoký tlak podporuje posun rovnováhy v smere produktov reakcie:



pri ktorej vzniká menšie látkové množstvo plynných produktov. Pretože uvedená reakcia je exotermická, je potrebné reakčnú zmes chladiť, aby sa získalo viac produktu.

### **Príklad 1.57 Výroba kyseliny dusičnej Ostwaldovým procesom**

Kyselina dusičná sa vyrába Ostwaldovým spôsobom – exotermickou disproportionáciou oxidu dusičitého vo vode. Napíšte príslušnú rovnicu reakcie a uveďte vplyv tlaku a teploty na túto reakciu.

Vysoký tlak podporuje posun rovnováhy v smere produktov reakcie:



pri ktorej vzniká menšie látkové množstvo plynných produktov. Pretože uvedená reakcia je exotermická, je potrebné reakčnú zmes chladiť, aby sa získalo viac produktu.

### **Príklad 1.62 Termický rozklad dusičnanov kovov**

Ktorý z nasledujúcich dusičnanov kovov sa rozkladá za vzniku zodpovedajúceho kovu,  $\text{NO}_2$  a  $\text{O}_2$ ?

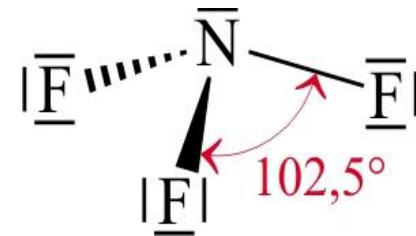
a)  $\text{AgNO}_3$ , b)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , c)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , d)  $\text{KNO}_3$ .

a).

Termickým rozkladom uvedených dusičnanov môžu vznikáť príslušné oxidy kovov. Oxidy  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  sa ďalej nerozkladajú, naopak nestály  $\text{Ag}_2\text{O}$  sa ľahko rozkladá na  $\text{Ag}$  a  $\text{O}_2$ .

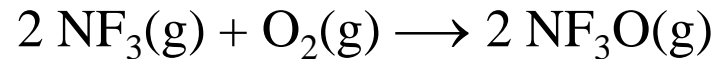
## Halogenidy dusíka

**NF<sub>3</sub> je termodyn. stabilný** ( $\Delta_f G^\theta = -132,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bezfar. plyn bez zápachu a s **malou chem. reaktivitou**. Podobne ako v prípade amoniaku sa na atóme dusíka NF<sub>3</sub> nachádza voľný elektr. pár, avšak fluorid dusitý je len slabá LZ. Napr. **NF<sub>3</sub> vôbec nereaguje s vodou**.

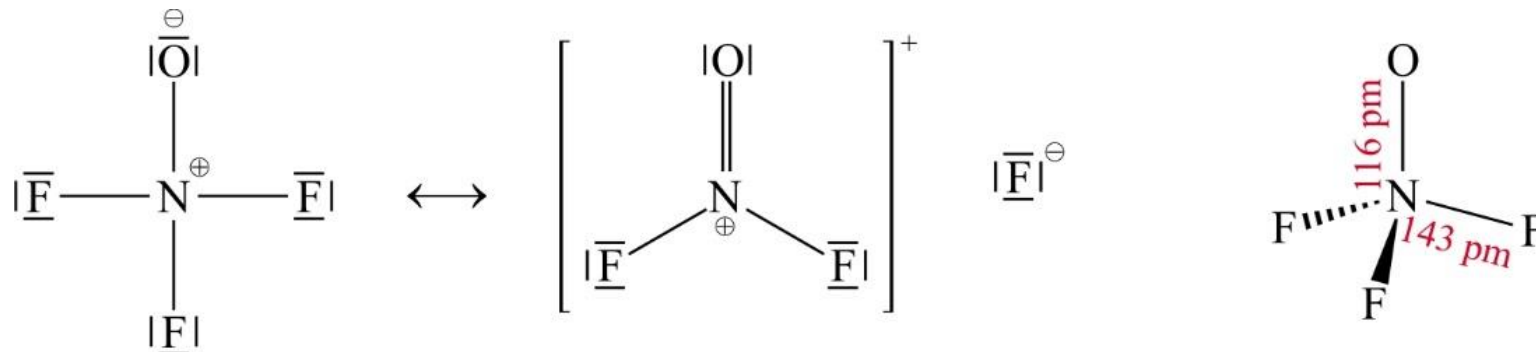


Väzb. uhol F–N–F (102,5°) je v dôsledku vplyvu voľného elektr. páru na atóme N **podstatne menší ako tetraédrický uhol**.

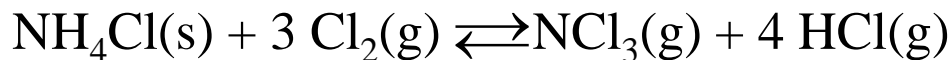
Pri **veľmi nízkych teplotách a za pôsobenia elektrického výboja** reaguje NF<sub>3</sub> ako **slabá LZ** s plynným kyslíkom zas vzniku stabilnej zlúčeniny NF<sub>3</sub>O:



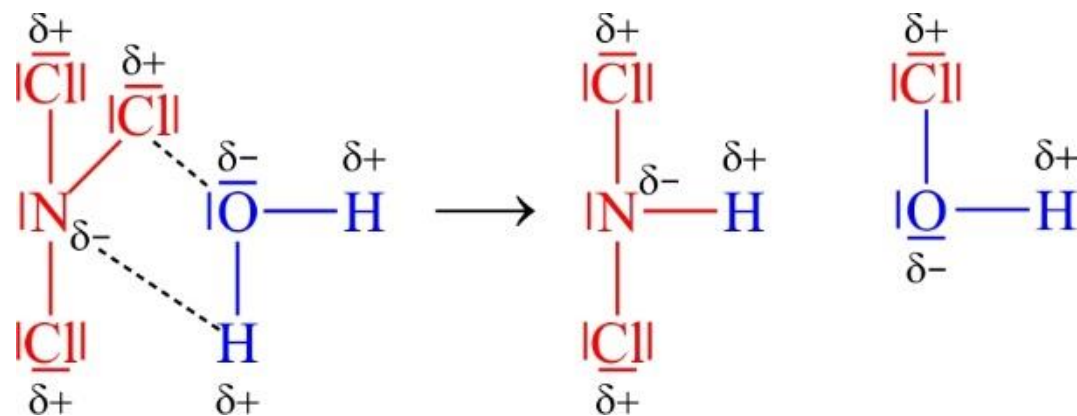
V molekule NF<sub>3</sub>O je väzba **N–O oveľa kratšia** (116 pm) a súčasne **väzba N–F dlhšia** (143 pm) ako zodpovedá jednoduchéj väzbe N–O resp. N–F. Tento fakt je možné vysvetliť na základe nasledujúcich rezonančných štruktúr, z ktorých **príspevok iónovej rezonančnej štruktúry s dvojitou väzbou N=O je dominantný**.



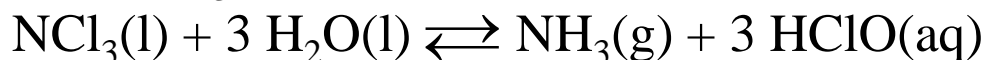
**NCl<sub>3</sub>** je žltá, olejovitá, **značne explozívna kvapalina**. Jeho tvorná Gibsova energia je kladná ( $\Delta_f G^\theta = 230,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a preto sa **nepripravuje priamo z prvkov**, ale reakciou:



Na rozdiel od NF<sub>3</sub>, **NCl<sub>3</sub> reaguje s vodou**. Napriek podobnosti elektronegativít atómu dusíka a chlóru je väzba **N–Cl mierne polárna so záporným parciálnym nábojom na atóme dusíka**.



Celkovou reakciou hydrolyzy NCl<sub>3</sub> vzniká amoniak a kyselina chlórna:



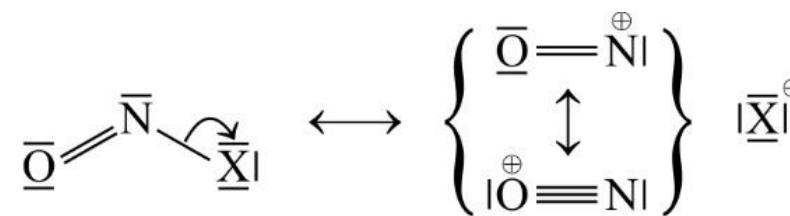
**Vznik bieliaceho činidla HClO** je aj dôvodom, prečo sa **plynný chlorid dusitý** (na rozdiel od kvapalného nie je explozívny) používa **v pomerne veľkom rozsahu na bielenie**. Sú známe aj zlúčeniny **NBr<sub>3</sub> a NI<sub>3</sub>**, ktoré sú však ešte **explozívnejšie** (najmä NI<sub>3</sub>) ako NCl<sub>3</sub>.

### *Halogenid-oxidy dusíka (halogenidy kyseliny dusitej a dusičnej)*

**Halogenidy oxokyselín** odvodzujeme od **oxokyselín** náhradou skupiny OH za atóm halogénu. V prípade oxokyselín dusíka poznáme **len dva typy stálych halogenid-oxidov**:

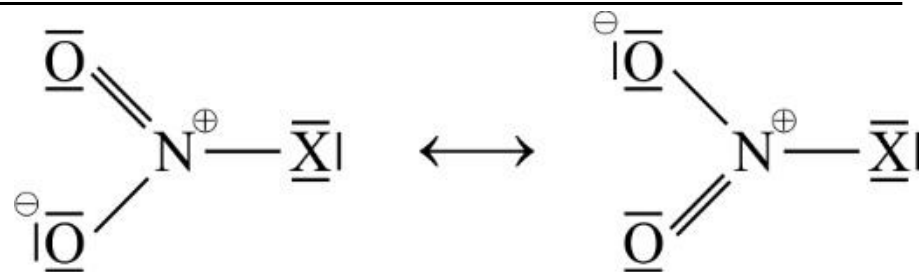
- **halogenidy nitrozylu** NOX (X = F, Cl, Br) – halogenidy kyseliny dusitej,
- **halogenidy nitrylu** NO<sub>2</sub>X (X = F, Cl) – halogenidy kyseliny dusičnej.

**Halogenidy nitrozylu NOX** sú látky plyn. povahy so zalom. štruktúrou, ktoré sa vyznačujú **nezvyčajne dlhou väzbou N–X** a **krátkou väzbou N–O**. Napr. pre plyný NOF sa pozorujú väzb. vzdialenosti 114 pm (N–O), čo zodpovedá trojitej väzbe a 151 pm (N–F), čo zodpovedá slabej jednoduchej väzbe. Existencia solí obs. NO<sup>+</sup> (napr. NOClO<sub>4</sub>) nasvedčuje, že **štruktúru molekuly najlepšie vyjadrujú rezonančné štruktúry**:



| NOX (X = F, Cl, Br)             | NOF | NOCl | NOBr |
|---------------------------------|-----|------|------|
| $l(\text{N–O}) / \text{pm}$     | 114 | 114  | 115  |
| $l(\text{N–X}) / \text{pm}$     | 151 | 198  | 214  |
| $\angle(\text{O–N–X}) / ^\circ$ | 110 | 113  | 117  |

**Halogenidy nitrylu NOX<sub>2</sub>** – sú tiež látky plyn. skupenstva, ktoré majú kovalentný charakter. **Majú tvar trojuholníka**, podobne ako dusičnanový anión.



| NO <sub>2</sub> X (X = F, Cl)   | NO <sub>2</sub> F | NO <sub>2</sub> Cl |
|---------------------------------|-------------------|--------------------|
| $l(\text{N–O}) / \text{pm}$     | 118               | 120                |
| $l(\text{N–X}) / \text{pm}$     | 147               | 184                |
| $\angle(\text{O–N–O}) / ^\circ$ | 136               | 131                |