

15. (V B) skupina

N, P, As, Sb, Bi

$ns^2 np^3$

	melting point/ °C	boiling point/ °C	ionization energy/ eV					covalent radius / nm	ionic radius X^{3+} / nm	bond energy kJ mol^{-1}	koeficijent elektro-negativnosti	redoks potencijal / V
			I	II	III	IV	V					
dušik	-210	-195,8	14,5	29,6	47,4	77,4	97,8	0,074	-	946	3,0	NO_3^-/N_2 +1,25
fosfor	44.1	280	11,0	19,7	30,2	51,4	65,0	0,110	-	229	2,11	$\text{H}_2\text{PHO}_3/\text{P}$ -0,50
arsen	subl.	subl.	10,0	18,6	28,3	50,1	62,6	0,121	0,069	164	2,0	$\text{As}_4\text{O}_6/\text{As}$ +0,23
antimon	631	1380	8,6	16,5	25,3	44,1	56,0	0,141	0,090	-	1,9	$\text{Sb}(\text{OH})_2^+/\text{Sb}$ +0,21
bizmut	271	1500	8,0	16,7	25,6	45,3	53,0	0,152	0,104	-	1,9	$\text{Bi}(\text{OH})_2^+/\text{Bi}$ +0,23

- radijus atoma raste u skupini prema dolje, zbog popunjavanja unutrašnjih ljuski
- talište i vrelište raste prema dolje
- prva dva, N i P, su izraziti nemetali
- druga dva, As i Sb, su polumetali
- zadnji, Bi, je tipičan metal

	talište / °C	vrelište / °C	Energija ionizacije / eV					kova- lentni radijus / nm	ionski radijus X^{3+} / nm	energ. veze kJ mol ⁻¹	koeficijent elektro- negativnosti	redoks potencijal / V
			I	II	III	IV	V					
dušik	-210	-195,8	14,5	29,6	47,4	77,4	97,8	0,074	-	946	3,0	NO ₃ ⁻ /N ₂ +1,25
fosfor	44.1	280	11,0	19,7	30,2	51,4	65,0	0,110	-	229	2,11	H ₂ PHO ₃ /P -0,50
arsen	subl.	subl.	10,0	18,6	28,3	50,1	62,6	0,121	0,069	164	2,0	As ₄ O ₆ /As +0,23
antimon	631	1380	8,6	16,5	25,3	44,1	56,0	0,141	0,090	-	1,9	Sb(OH) ₂ ⁺ /Sb +0,21
bizmut	271	1500	8,0	16,7	25,6	45,3	53,0	0,152	0,104	-	1,9	Bi(OH) ₂ ⁺ /Bi +0,23

u skupini prema dolje smanjuje se prva energija ionizacije to se pojačava bazični karakter

ne postoji samostalni pozitivni ion kod N i P ni u jednom agregatnom stanju a niti arsen ne pravi ion As³⁺

velika razlika u elektronegativnosti N i ostalih uzrokuje i njegovo drugačije kemijsko ponašanje u odnosu na ostale elemente skupine monoatomni N³⁻ postoji samo u kristalnoj rešetki nekih nitrida

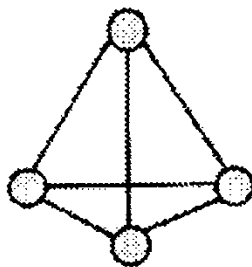
za stabilnu dvoatomnu vezu potrebno je da se spoje sva tri p-elektrona od svakog atoma

pri sobnoj temperaturi to je moguće samo kod manjeg atoma dušika

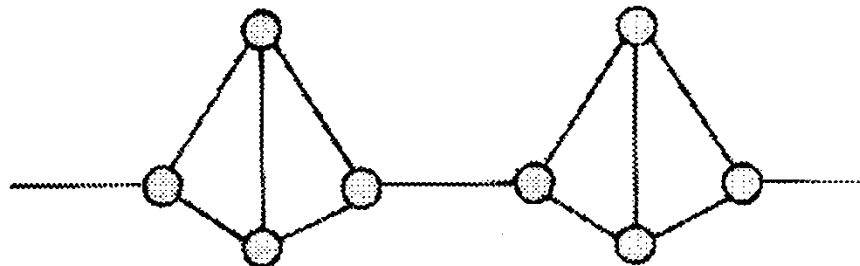
veličina atoma fosforu na sobnoj temperaturi onemogućuje višestruku vezu

Alotropske modifikacije fosfora

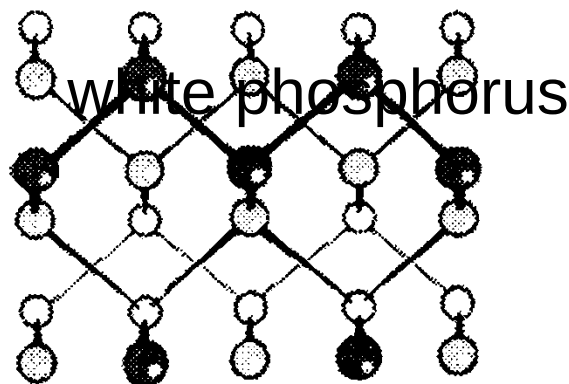
bijeli fosfor



crveni fosfor



crni fosfor



white phosphorus

- P_4 (bijeli fosfor) molekula ima tetraedarsku strukturu, kut je 60° a ne 90° pa je preklapanje p-orbitala samo djelomično, posljedica je vrlo nestabilna molekula
- P_n (crveni fosfor) ima vjerojatno lančastu strukturu

-arsen ima nestabilnu modifikaciju (žuti arsen) -molekula As_4 s tetraedarskom strukturom i stabilniju modifikaciju (sivi arsen)

- slojevita struktura isto je i kod Sb, a Bi nema nestabilnu Bi_4 molekulu već samo stabilnu modifikaciju koja odgovara stabilnim modifikacijama antimona i arsena

Pregled spojeva elemenata V B skupine

imaju stupnjeve oksidacije od -3 do +5

- spojevi s parnim stupnjem oksidacije biti će nestabilni
- dušik pravi niz spojeva s višestrukom vezom koji nemaju analoga ni kod jednog od ostalih u skupini

Spojevi s negativnim stupnjem oksidacije

negativan stupanj oksidacije elementi Vb skupine mogu imati u spojevima s manje elektronegativnim elementima

- glavni su spojevi s vodikom: amonijak, NH_3 , fosfin, PH_3 , arsin, AsH_3 , stibin SbH_3 i bizmutin BiH_3 , svi su u plinovitom stanju

- stabilan je samo amonijak
- u arsinu stibinu i bizmutinu ne bismo trebali arsenu, antimonu i bizmutu uopće dati stupanj oksidacije -3 zbog njihove manje elektronegativnosti od vodika, ali radi analogije i tradicije te spojeve ipak stavljamo zajedno
- zbog polarnosti molekule amonijak (piramidalna struktura) je vrlo dobro topljiv u vodi
- kiselost spojeva s vodikom raste prema dnu skupine
- unatoč vrlo slaboj kiselosti amonijaka od njega se izvode tri niza soli amidi, imidi i nitridi ovisno o broju zamijenjenih vodikovih atoma
- postoje fosfidi i arsenidi, a antimonidi i bizmutidi su s drugim metalima više legure nego kemijski spojevi

- samo N radi stupnjeve oksidacije -2 i -1

Stupanj oksidacije 0

- redoks potencijali pokazuju da ni jedan od elemenata skupine nije reaktivan (izuzimajući nestabilne konfiguracije P_4 i As_4)
- dušik je plin s dvoatomnom molekulom i istom elektronegativnošću kao i klor, a puno je manje reaktivan, uzrok je složen način reagiranja dušika (mora angažirati tri elektrona)
- velika energija veze molekule N_2 koja se ne može objasniti samo jakošću trostruke veze

Spojevi s pozitivnim stupnjem oksidacije

- N radi spojeve pozitivnog stupnja oksidacije s O, dok ostali rade i sa Cl i S

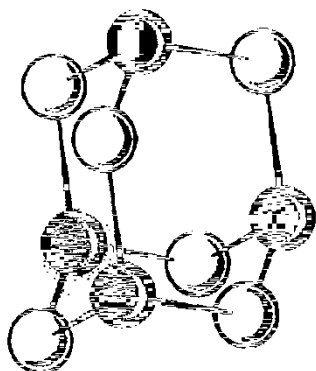
- **+1** prave samo N i P, dusikov(I) oksid N_2O i hiponitritna kiselina $H_2N_2O_2$,

ne postoji P_2O a postoji hipofosfitna kiselina HPH_2O_2 , formule kiselina su drugačije jer kod fosfora ne možemo očekivati dvostruku vezu

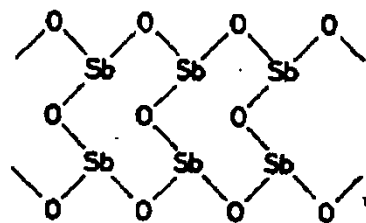
- **+2** samo N pravi dušikov(II) oksid koji je nestabilan

+3 svi elementi skupine rade ovaj stupanj oksidacije

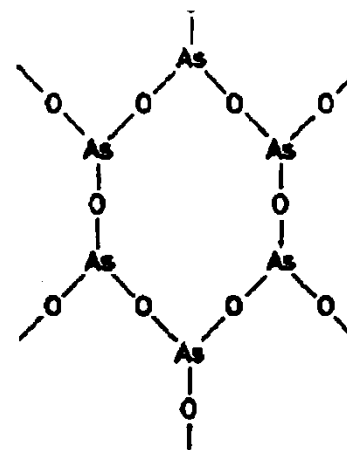
- halogenidi su pretežno kovalentnog karaktera
- svi rade oksid X_2O_3 osim što je N_2O_3 stabilan samo na niskoj temperaturi
- oksidi P, As i Sb pišu se X_4O_6 osim Bi_2O_3
- izvode se iz tetraedarske strukture molekula P_4 , As_4 i Sb_4
- između svake X-X veze umetnut je jedan atom kisika



Sl. 18.6. Struktura molekula P_4O_6

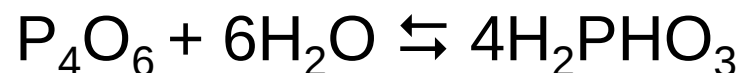


Sl. 18.7. Dvostruka lančana struktura Sb_2O_3



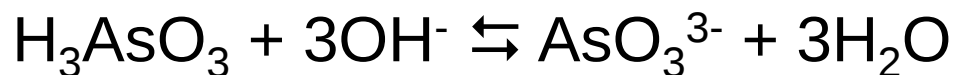
Sl. 18.8. Slojevita struktura As_2O_3

kiseli karakter ovih oksida opada u skupini prema dolje
izrazito kiseli P_4O_6 daje s vodom diprotonsku fosforastu (fosfitnu)
kiselinu

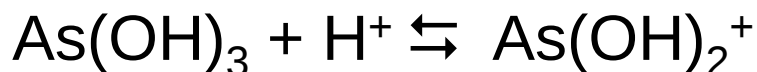


otapanjem As_4O_6 dobivamo lagano kiselu reakciju koja se pripisuje
arsenastoj (arsenitnoj) kiselini H_3AsO_3 , odnosno $As(OH)_3$

to je vrlo slaba kiselina koja s lužinom daje arsenite



u reakcijama s jakim kiselinama ponaša se kao baza



Sb_4O_6 se ne otapa u vodi i amfoternog je karaktera
 Bi_2O_3 isključivo je bazičnog karaktera

Sb^{3+} i Bi^{3+} hidrolizira u u vodi vjerojatno dajući
antimonil SbO^+ i bizmutil, BiO^+ ione

oksidacijska moć svih spojeva +3 raste od P do Bi
sulfide stupnja oksidacije +3 rade As, Sb i Bi

+4

pripada oksidima dušika (NO_2), fosfora (P_4O_8), arsena (As_4O_8) i antimona (Sb_4O_8),

NO_2 i As_4O_8 uvođenjem u vodu disproporcioniraju se na +3 i +5

P_4O_8 uvođenjem u vodu daje hipodifosfatnu kiselinu $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ koja se disproporcionira na fosforastu (fosfitnu) i fosforu (fosfatnu) kiselinu

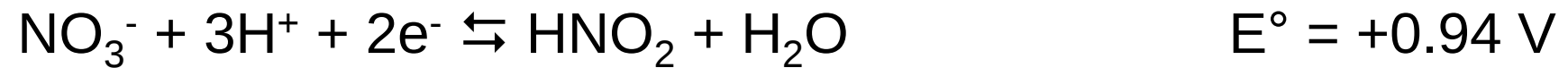
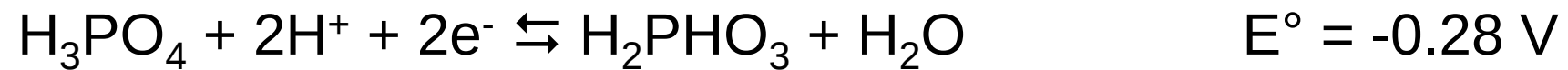
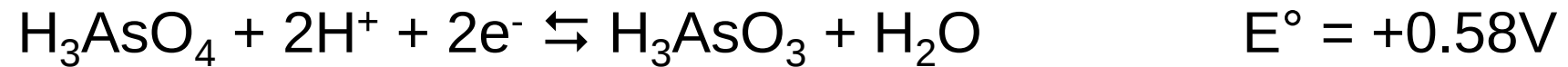
+5

halogenidi su kovalentni spojevi, ne rade ih dušik i bizmut

oksidi +5 čine svi elementi Vb skupine N_2O_5 , P_4O_{10} , As_2O_5 , Sb_2O_5 i Bi_2O_5

- kiseline su dušična (nitrarna), HNO_3 , fosforna (fosfatna), (H_3PO_4) , arsenska, H_3AsO_4 , i heksahidroksantimonat(V) kiselina, $\text{HSb}(\text{OH})_6$
- bizmutatna kiselina ne postoji, a spojevi bizmuta +5 su vrlo jaka oksidacijska sredstva
- mala vjerojatnost za postojanje orto-dušične kiseline (H_3NO_4) radi malog N atoma
- meta-fosforna kiselina HPO_3 i orto-fosforna kiselina H_3PO_4
- što je centralni atom veći oko njega se može smjestiti više kisikovih atoma (kod antimona ih ima 6)
- jakost +5 kiselina opada od dušika do antimona
- ove kiseline i njihove soli osim fosforne oksidacijska su sredstva

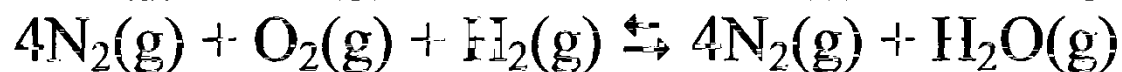
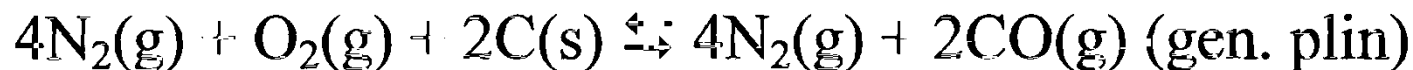
stvarna iznimka nije fosforna kiselina nego dušična kiselina jer bi viši stupanj oksidacije trebao biti stabilniji kod nemetala



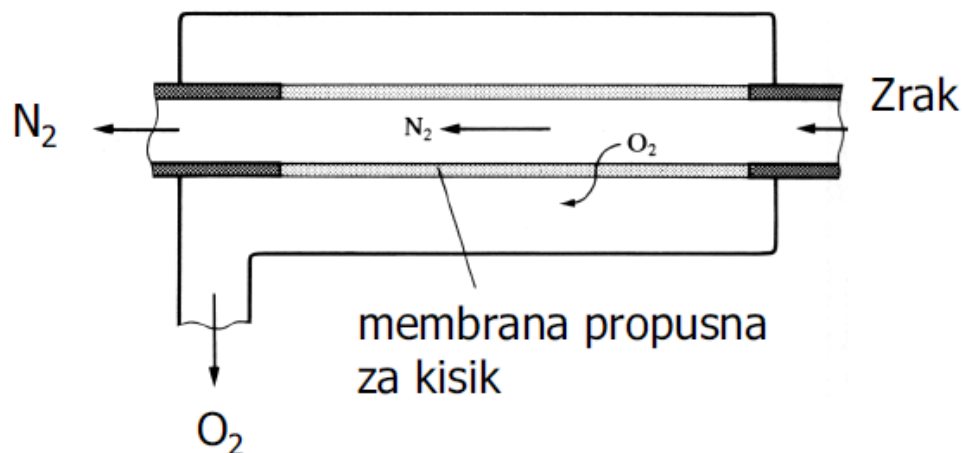
velika energija veze molekule N_2 čini sve spojeve dušika endotermnim, nestabilnim i čak eksplozivnim

DUŠIK

- pretežni sastojak zraka (79%), u zemlji ima ga kemijski vezanog u obliku nitrata, u živim organizmima nalazi se u aminokiselinama, odnosno bjelančevinama
- dobiva se iz zraka ukapljivanjem ili uklanjanjem kisika iz zraka kemijskim putem



-
- Razdvajanje plinova uporabom membranskih kolona (pri sobnoj temperaturi).



•FIKSACIJA DUŠIKA

•Postupak kojim se elementarni dušik pretvara iz N_2 u amonijak

•**Industrijsko fiksiranje** - dobiva se sintezom iz elemenata (Haber-Boschov postupak)



•**Biološko fiksiranje** - vezivanje dušika u biološkim sustavima uz pomoć enzima nitrogenaza



Dušik je i osnovni biogeni element jer je sastojak biološki važnih spojeva: proteina, nukleinskih kiselina i drugih organskih spojeva

Dušik se ugrađuje u biomasu fotosintezom

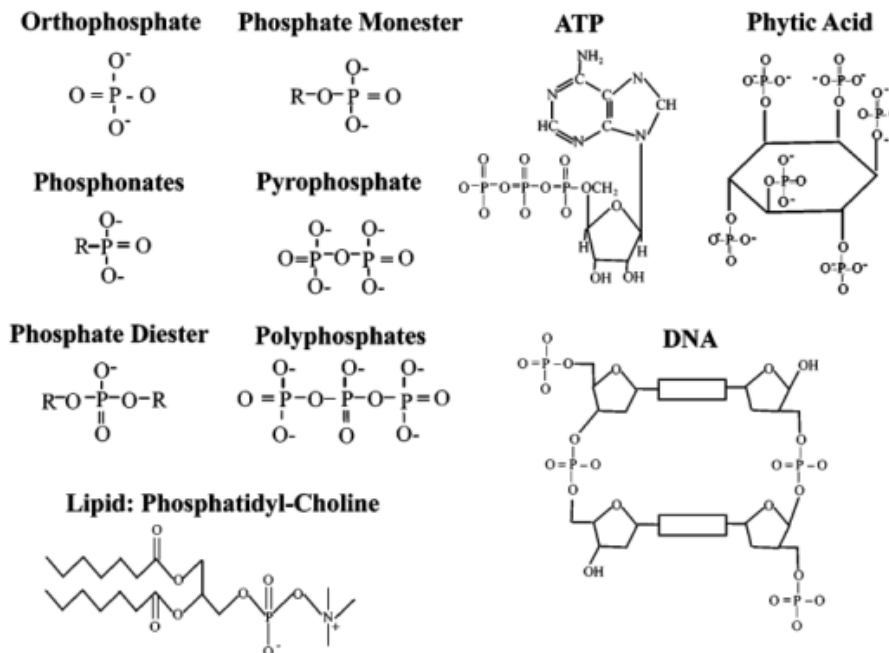
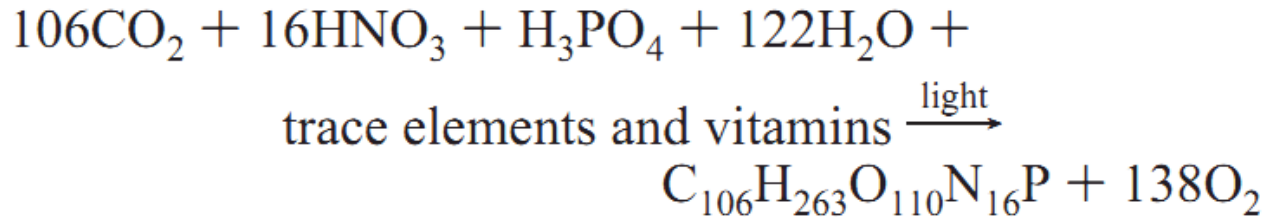
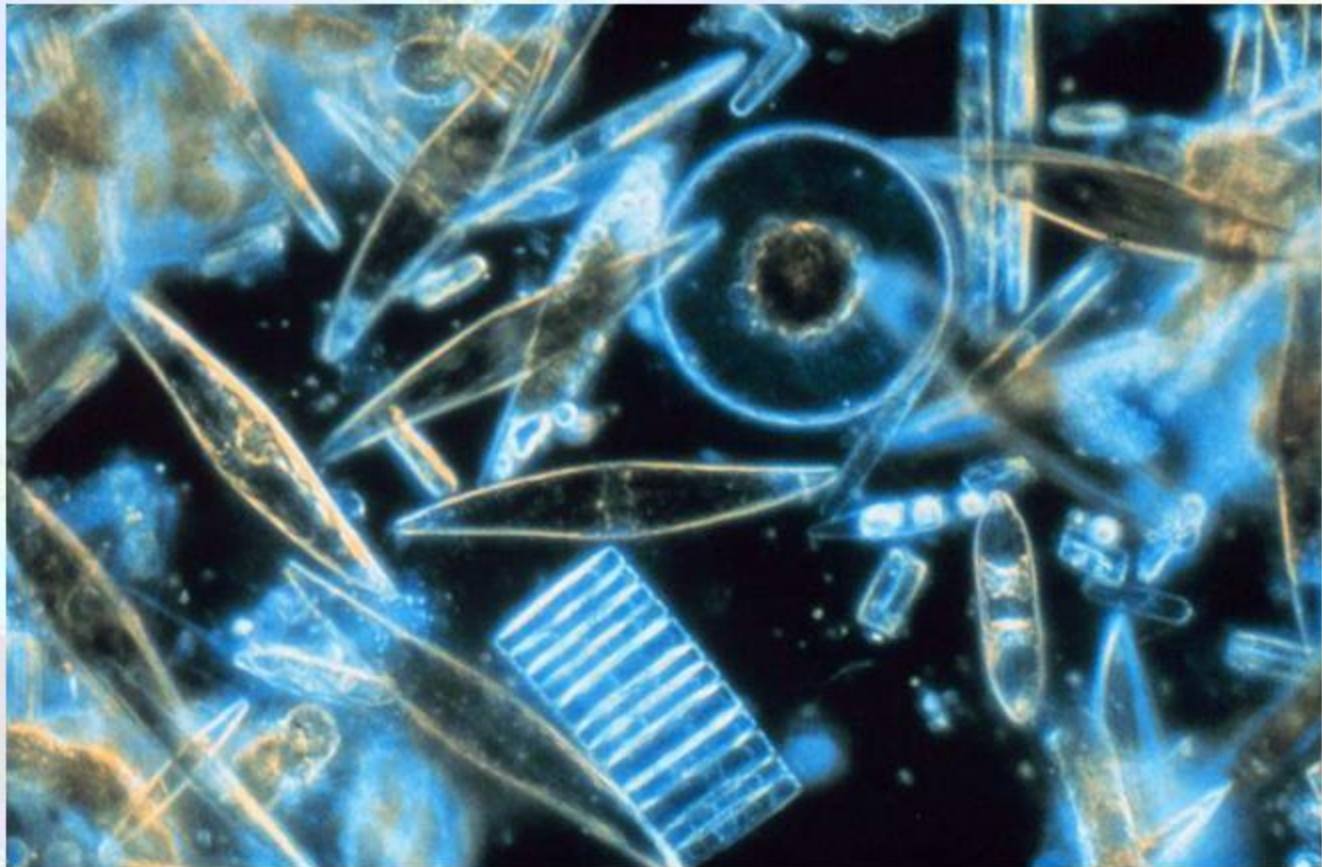


Figure 1. Biologically important compounds.

Fitoplankton

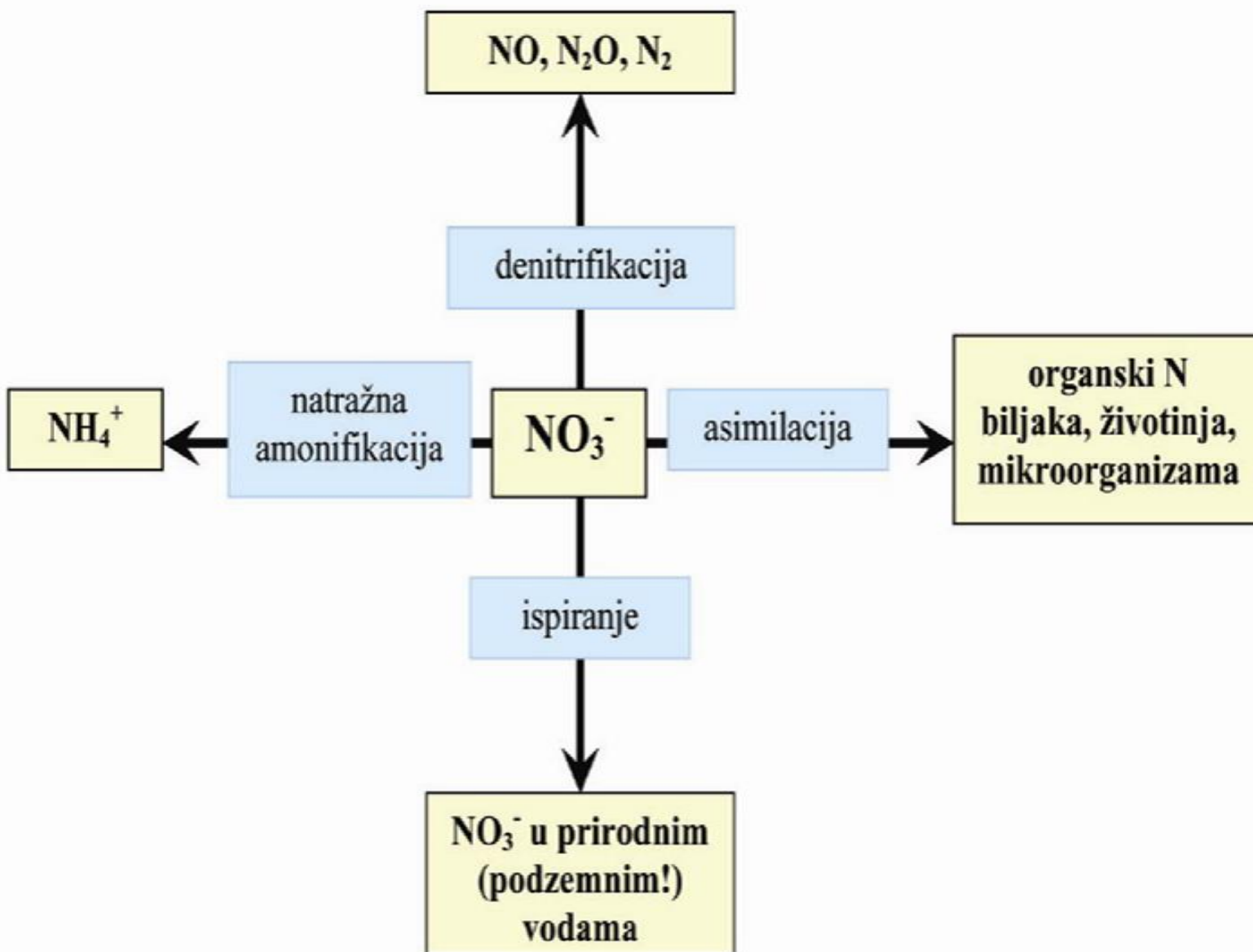
- Fitoplankton: 97 % oceanske fotosinteze



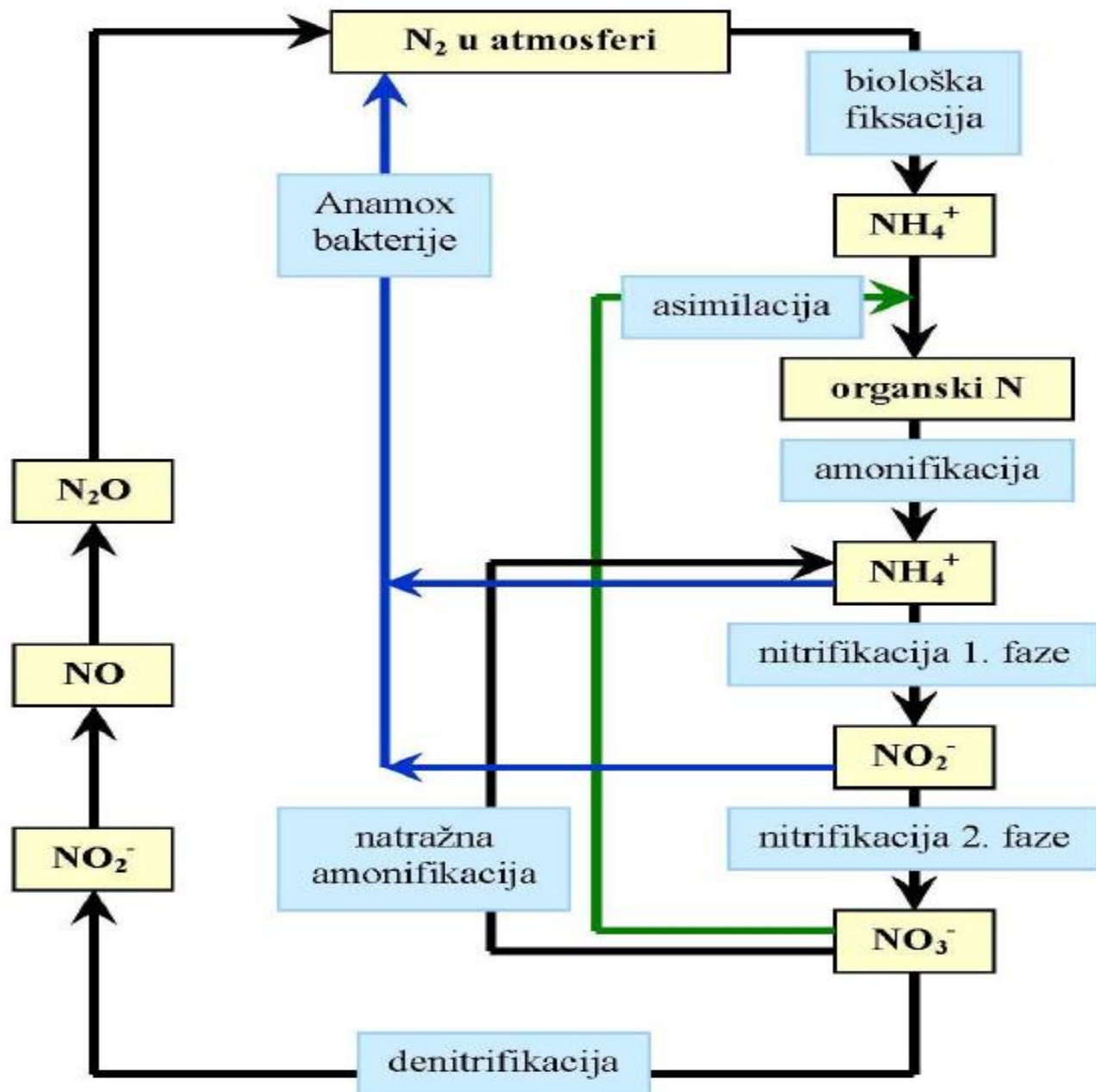
Ocean: Chlorophyll *a* Concentration (mg/m³)

Land: Normalized Difference Land Vegetation Index

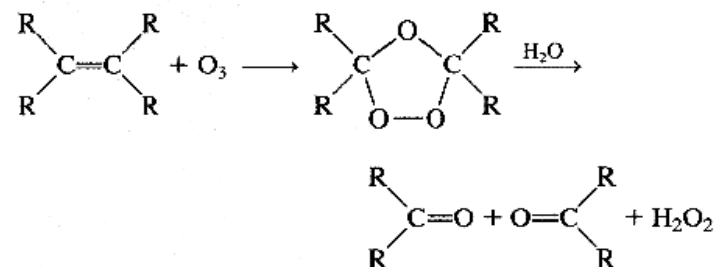
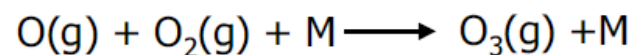
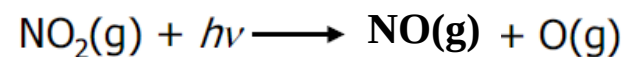
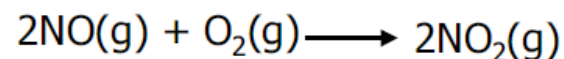
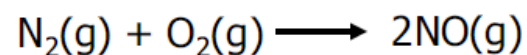
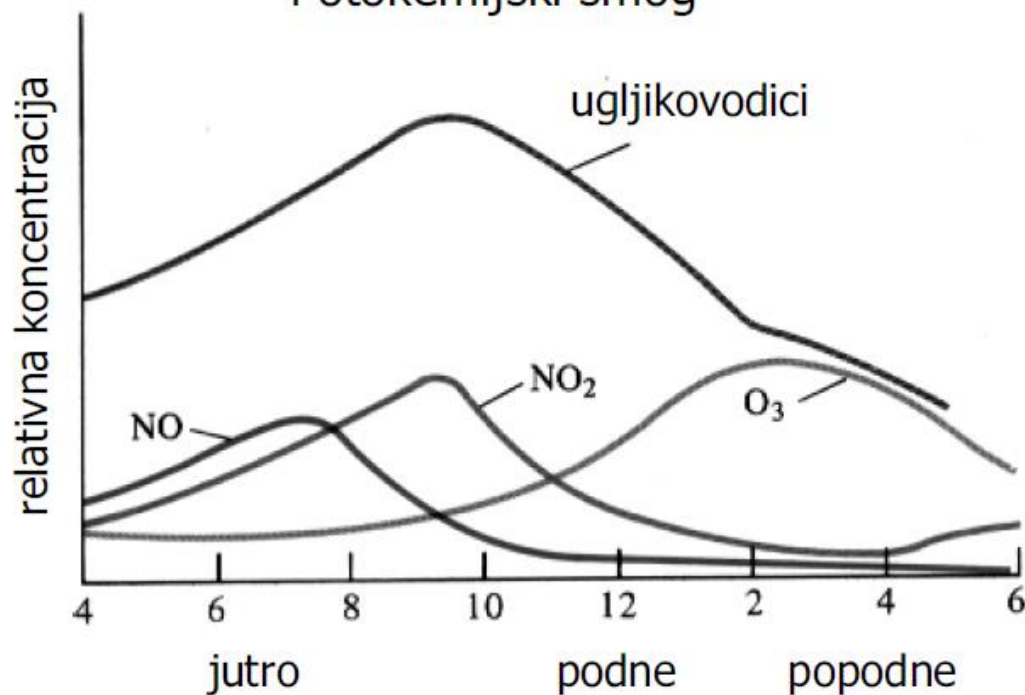
Dušik je važan nutrijent



CIKLUS DUŠIKA U PRIRODI



Fotokemijski smog





- laboratorijski N dobivamo termičkim raspadanjem npr. amonijeva nitrita



- koristi se kao najjeftiniji inertni plin

Oks. br.	Formula	Naziv
+1	N ₂ O	dušikov(I)oksid
+2	NO	dušikov(II)oksid
+3	N ₂ O ₃	dušikov(III)oksid
+4	NO ₂	dušikov(IV)oksid
+4	N ₂ O ₄	didušikov(IV)oksid
+5	N ₂ O ₅	dušikov(V)oksid

Dušikovi oksoioni

Oks. br.	Formula	Naziv
+1	N ₂ O ₂ ²⁻	hiponitrit
+3	NO ₂ ⁻	nitrit
+3	NO ⁺	nitrozil
+5	NO ₃ ⁻	nitrat
+5	NO ₂ ⁺	nitronijum (nitril)

stupanj oksidacije -3

- amonijak, NH_3 , industrijski je najekonomičniji put za vezivanje atmosferskog dušika

- dobiva se sintezom iz elemenata (Haber-Boschov postupak)



- postupak se sastoji od

proizvodnja dušika i vodika

čišćenje plinova za sintezu

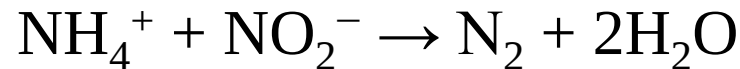
katalitička sinteza uz visoki p i T

izdvajanje amonijaka iz smijese

- najvažnija reakcija s amonijakom (komercijalno) je njegova katalitička oksidacija kisikom iz zraka u NO koja služi za dobivanje svih spojeva dušika pozitivnog stupnja oksidacije (Ostwaldov postupak)



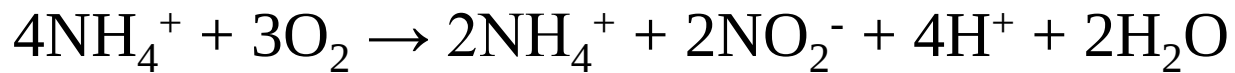
ANAMMOX je anaerobna oksidacija amonijaka uz pomoć bakterija **Planktomicete** ([Planctomycetes](#))



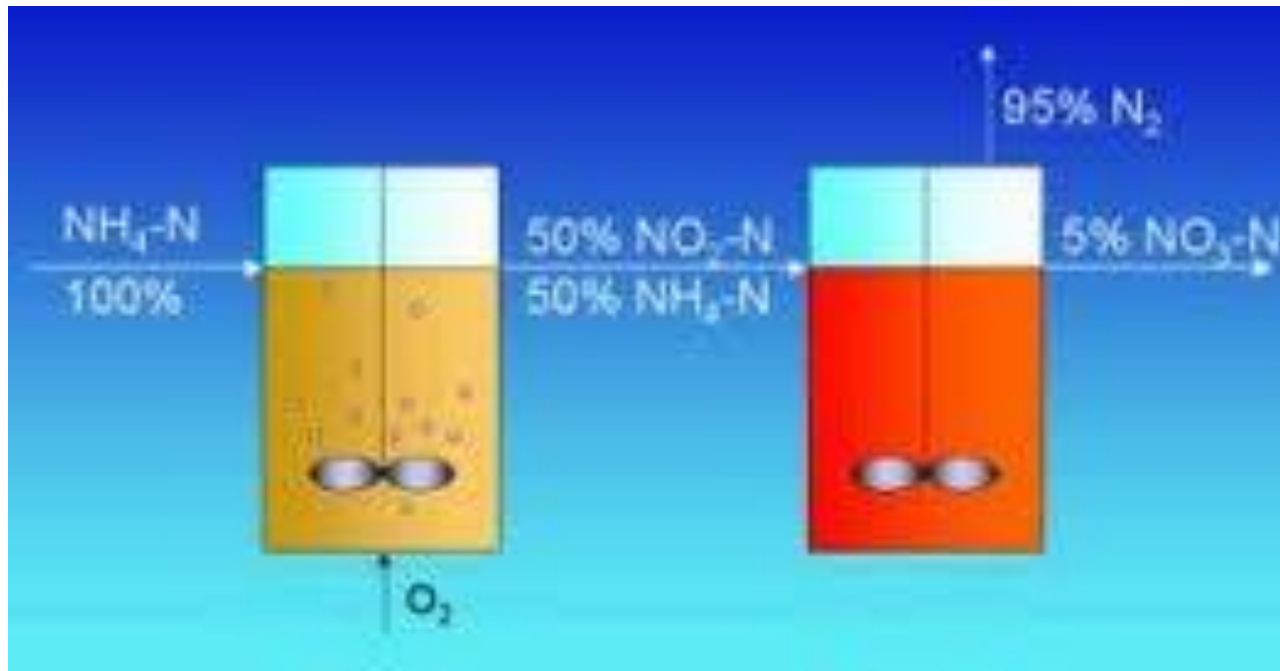
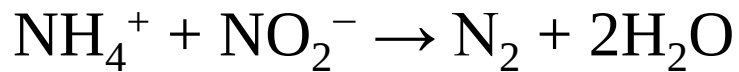
50% emisije dušika iz oceana otpada na ovu reakciju

Primjena: uklanjanje amonijaka iz otpadnih voda

prvo se pola amonijaka oksidira u nitrit s amonijum oksidirajućom bakterijom



zatim se anammox oksidacijom dobije dušik



NH_3 se najviše koristi

za dobivanje amonijevih soli i nitrata koji se primjenjuju kao umjetna gnojiva

u Solvayevu postupku dobivanje sode,

u naftnoj industriji za neutralizaciju kiselih sastojaka

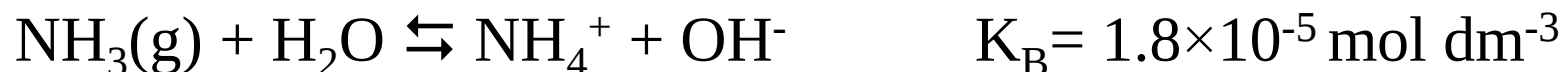
NH_3 je najbolje poznato ne vodeno otapalo radi svoje dipolnosti koja proizlazi iz piramidalne molekule

ima slabije vodikove veze između molekula nego voda (puno niže vrelište od vode i dielektričnu konstantu mnogo manju od vode) pa slabo otapa spojeve s čisto ionskim karakterom, ali porastom kovalentnog karaktera topljivost spojeva u tekućem amonijaku raste

otapa alkalijske i zemnoalkalijske metale, te neke lantanoide (posebno europij i iterbij),

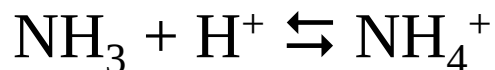
otopina alkalijskih metala u amonijaku provodi struju (kation je M^+ , a anion je solvatizirani elektron)

lako je topljiv u vodi



postojanje nedisocirane molekule NH_4OH nije utvrđeno

neutralizacijom amonijaka kiselinama dobivamo tetraedarski ion NH_4^+ (amonijev ion)

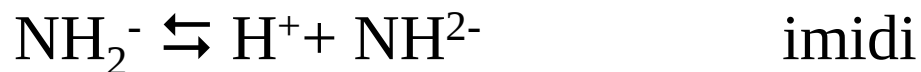
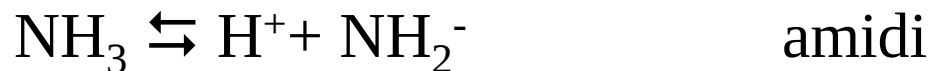


amonijeve soli u vodenim otopinama zato daju kiselu reakciju

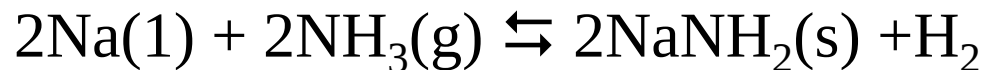


- amonijeve soli se zagrijavanjem raspadaju
- amonijeve soli ne oksidirajućih kiselina (kislone koje nemaju oksidacijsko djelovanje) raspadaju se na amonijak i kiselinu
- amonijeve soli oksidirajućih kiselina (kislone koje imaju oksidacijsko djelovanje) raspadaju se tako da anion soli oksidira dušik iz -3 u elementarni dušik ili neki drugi viši stupanj oksidacije
- amonij-nitrat koristi se kao eksploziv

ako se atomi vodika zamjene metalom nastaju amidi, imidi i nitridi



amidi se dobiju djelovanjem amonijaka na alkalijske i zemnoalkalijske metale, ionskog su karaktera



imidi su rijetki spojevi

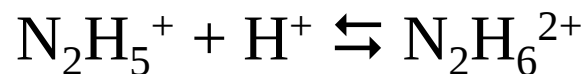
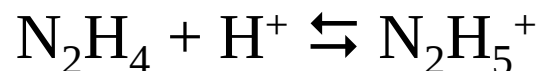
nitridi: ionski (s I i II skupinom), kovalentni (s XIII i IV) i metalni (s III, IV i V)

osim bazičnih i kiselih svojstava amonijak ima i redukcijska svojstva

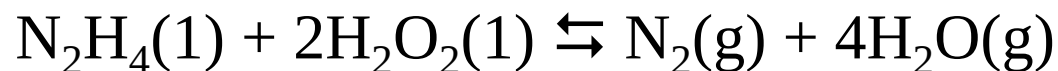
stupanj oksidacije -2

hidrazin, N_2H_4 , bezbojna tekućina, vrije na 113.4°C

u vodenim otopinama djeluje kao baza slabija od amonijaka i radi dva niza soli (hidrazinijeve soli)

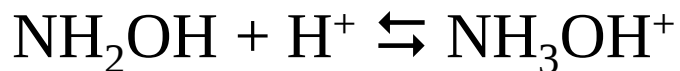


- hidrazinijev nitrat je jači eksploziv od amonijeva nitrata
- u kiselom je jako ali vrlo sporo oksidacijsko sredstvo
- u lužnatom je izrazito redukcijsko sredstvo (reakcija srebrnog zrcala - redukcija amonijačne otopine Ag^+ -iona)
- služi kao važno raketno gorivo



stupanj oksidacije -1

hidroksilamin, NH_2OH , kao da je jedan atom vodika u amonijaku zamjenjen OH^- skupinom, hidroksilamin ima bazična svojstva i radi hidroksilaminijeve soli



najviše se koristi za dobivanje poliamida (sintetska vlakna)

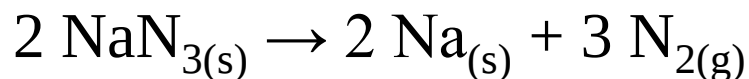
stupanj oksidacije -1/3

azidna kiselina, HN_3 , i njene soli azidi

azidna kiselina je slaba kiselina, vrije na 37°C , ekstremno je eksplozivna kao i mnoge njene soli

Azidi formiraju i kovalentne i ionske spojeve sa metalima.

Natrijev azid, NaN_3 , je sol koja ima široku uporabu kao aktivator zračnih jastuka u automobilima putem slijedeće reakcije:



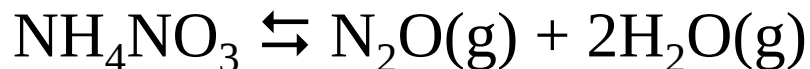
azidi se koriste kao detonatori, npr. $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

stupanj oksidacije +1

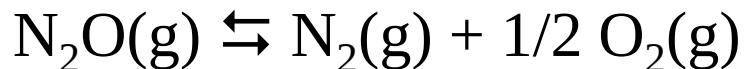
didušikov oksid (dušikov (I) oksid), N_2O , hipodušikasta (hiponitritna) kiselina, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (ne nastaje reakcijom N_2O i vode)

N_2O je plin bez boje i mirisa, slatkastog ukusa, male količine izazivaju smijeh (rajski plin), a veće količine uzrokuju opću anesteziju

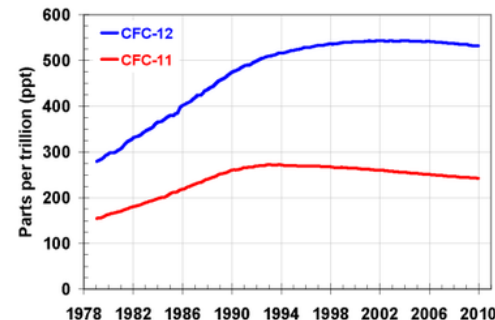
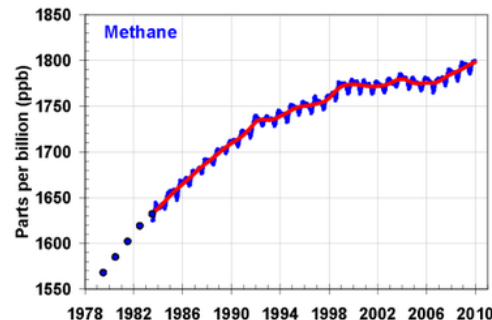
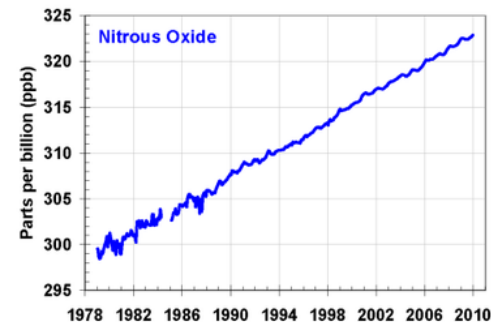
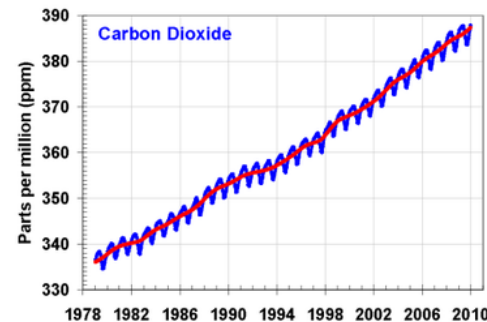
- dobije se blagim zagrijavanjem amonijeva nitrata



- molekula je linearni rezonantni hibrid, nije dipol
- pri višim temperaturama je jako oksidacijsko sredstvo, zagrijavanjem se raspada na dušik i kisik



- N_2O je staklenični plin 200-300 puta moćniji od CO_2
 - duže je postojan u troposferi od CO_2 , a u stratosferi uslijed fotodegradacije ima destruktivan utjecaj na ozonski sloj
 - 45 % emisije N_2O u atmosferu potiče iz oceana



stupanj oksidacije +2

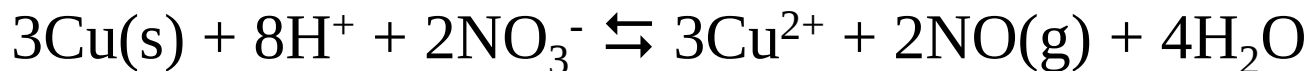
dušikov(II) oksid (dušik monoksid), NO

- može se dobiti spajanjem elemenata



odvija se uz pomoć električnog luka na preko 2700°C

- danas se dobiva isključivo Ostwaldovim postupkom (katalitičkom oksidacijom amonijaka kisikom iz zraka)
- laboratorijski se dobiva redukcijom razrijeđene dušične kiseline bakrom ili živom (metalima s pozitivnim redoks potencijalom)



- bezbojan je i otrovan plin, termički stabilan unatoč molekuli s neparnim brojem elektrona, paramagnetičan na zraku oksidira u NO_2



- gubitkom jednog elektrona prelazi u vrlo stabilni nitrozil kation, NO^+ , koji pravi niz soli
- s metalima pravi komplekse ili kao NO^+ ili kao neutralna molekula NO (analitički dokaz za nitrate je smeđi $[\text{FeNO}]^{2+}$)

stupanj oksidacije +3

- dušikovi(III) halogenidi
- nitrozil spojevi
- dušikov(III) oksid
- dušikasta kiselina i njene soli

❖ dušikovi halogenidi nastaju reakcijom odgovarajućeg halogena s amonijakom



najstabilniji je NF_3 , bromid i jodid bi trebali zvati halogen nitridima jer je dušik elektronegativniji od Br i I

❖ nitrozil spojevi

nitrozil halogenidi: NOF , NOCl i NOBr sva tri su plinovi

dobiju se djelovanjem odgovarajućeg halogena na dušikov(II) oksid

NOCl se koristi kod organskih reakcija kao sredstvo za oksidiranje, kloriranje i uvođenje atoma dušika u organske spojeve

❖ dušikov(III) oksid, ili didušik trioksid, N_2O_3 ,

postoji samo kao čvrsta tvar modre boje, s talištem $-112^{\circ}C$, može se smatrati i nitrozil nitritom - $NONO_2$

u tekućem stanju je djelomično disproporcioniran



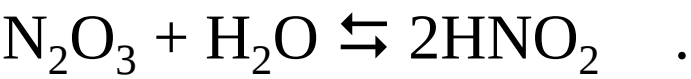
u plinovitom stanju je sasvim disproporcioniran na dušikov(II) i dušikov(IV) oksid

lako se disproporcionira radi nestabilne veze između dva atoma dušika, otapanjem u lužini prelazi u nitrite

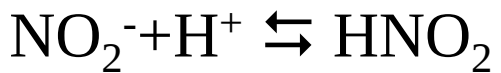


dušikasta kiselina (nitritna kiselina)
nastaje

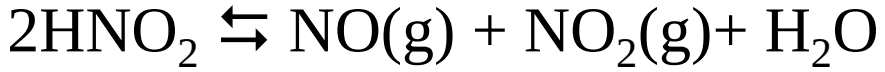
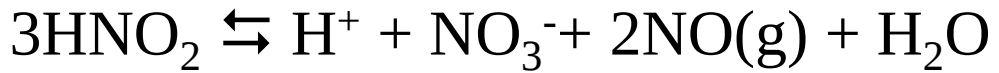
- otapanjem N_2O_3 u vodi



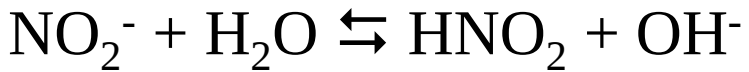
- djelovanjem kiseline na otopinu nitrita



nepostojana je i razlaže se na više načina



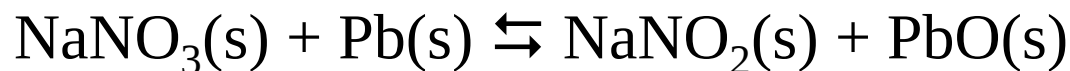
HNO_2 je slaba kiselina ($K_A=4.5 \times 10^{-4}$) i njene soli u vodi radi hidrolize djeluju lužnato



- nitriti se mogu još dobiti zagrijavanjem nitrata



ili redukcijom nitrata ugljikom ili olovom



- nitrit ion lako pravi komplekse, postoje dvije vrste
 - nitrito-kompleksi M-O-N=O, npr. kalijev heksanitrokobaltat(III) koji služi kao analitički dokaz K^+ , odnosno NO_2^- -iona
 - nitro-kompleksi M - NO_2 , su rijetki i nestabilni
- dušikasta kiselina u kiselom i nitriti u lužnatom mogu biti i oksidacijska i redukcijska sredstva

stupanj oksidacije +4

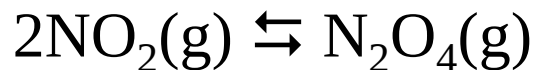
dušikov(IV) oksid (dušik dioksid), NO_2 i didušik tetroksid, N_2O_4



smeđ



bezbojan



otapanjem u vodi disproporcionira



stupanj oksidacije +5

- dušikov(V) oksid, dušična (nitratna) kiselina i njene soli
- nitril spojevi (odvode od kationa NO_2^+)

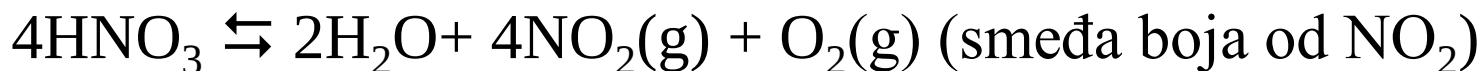
dušikov(V) oksid ili didušikov pentoksid (N_2O_5) (u krutom stanju je sol NO_2NO_3 nitril nitrat)

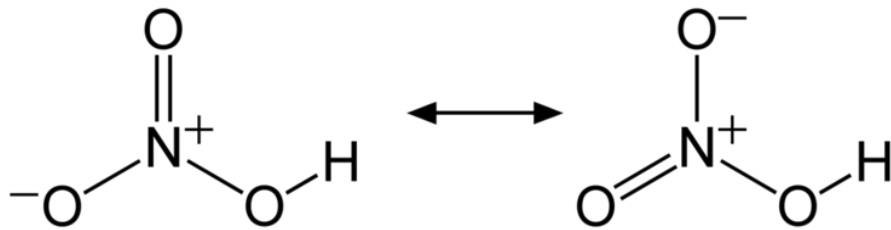
iznad 0°C raspada se



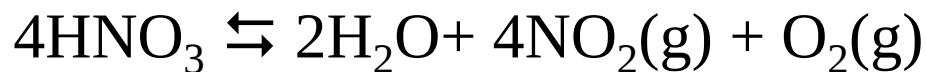
s vodom burno reagira dajući dušičnu (nitratnu) kiselinu, HNO_3 , najvažniji dušikov spoj pokraj amonijaka

čista nitratna kiselina nije osobito stabilna već se raspada





čista dušična kiselina nije osobito stabilna već se raspada

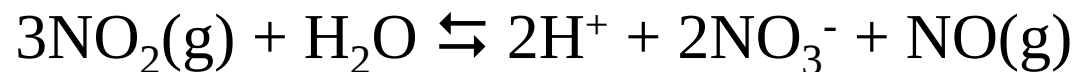
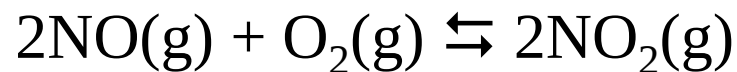


smeđa boja koncentrirane HNO_3 potiče od NO_2

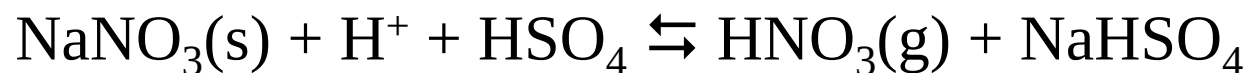


Razrijeđena dušična kiselina se može koncentrirati do 68%-tne azeotropne smjese koja se dalje može koncentrirati samo uz pomoć dehidratacijskog sredstva kao što je sumporna kiselina

postupak dobivanja iz amonijaka može se prikazati jednačbama



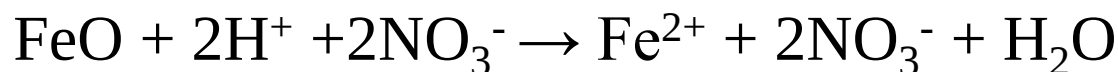
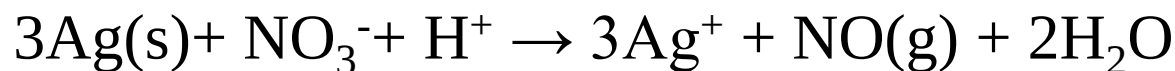
laboratorijski postupak je djelovanje sulfatne kiseline na natrijev nitrat



grijanjem se reakcija pomiče u desno

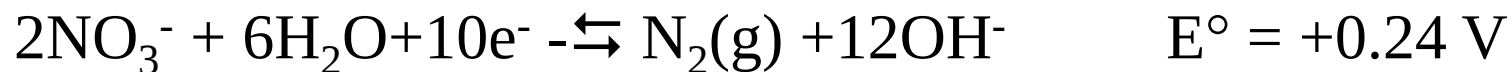
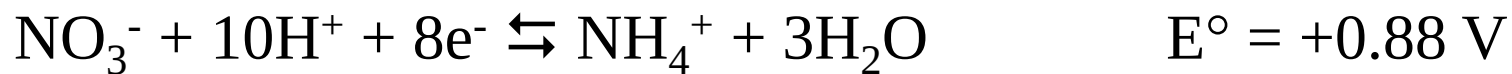
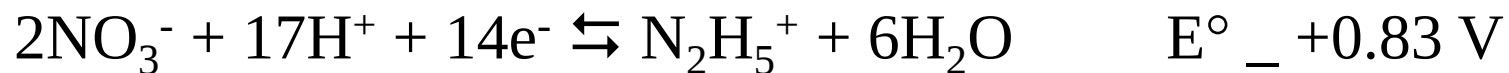
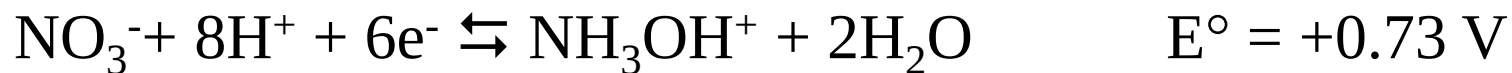
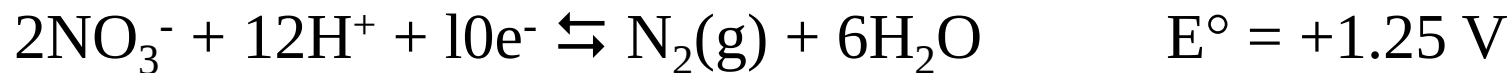
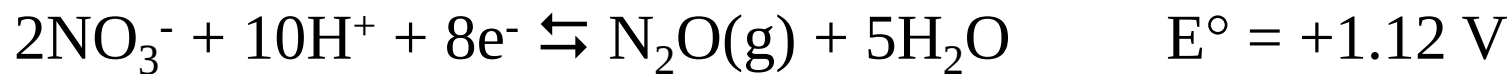
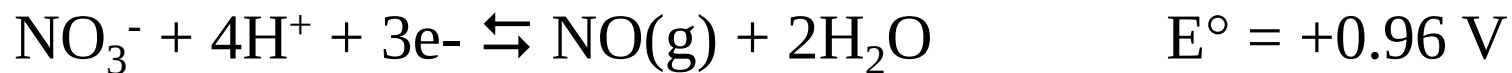
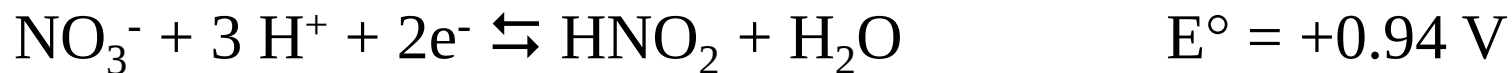
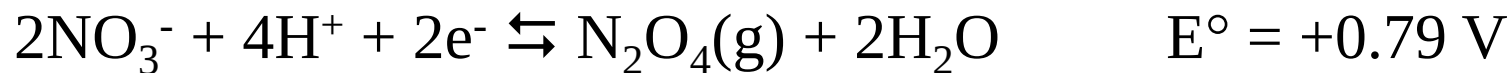
•smjesa sulfatne i nitratne kiseline (NO_2HSO_4 – nitrilov hidrogensulfat)
je smjesa za nitriranje i koristi se u organskim sintezama

- HNO_3 je jaka kiselina jer u vodi potpuno disocira
- pokazuje i bazna svojstva jer može adirati proton (H_2NO_3^+)
- djelovanjem HNO_3 na metale, njihove okside, hidrokside i karbonate nastaju nitrati



- dušična kiselina otapa sve metale osim zlata, platine, iridija i rodija, a neki metali se pasiviraju u koncentriranoj dušičnoj kiselini iako se otapaju u razrijeđenoj (npr. Al, Fe, Cr)
- svi normalni nitrati su u vodi lako topljivi

dušićna kiselina i nitrati su u kiselom mediju jaka oksidacijska sredstva, dok je u alkalnom mediju to djelovanje znatno slabije



ostali spojevi dušika

pseudohalogenidi

cijanidi CN^-

tiocijanat SCN^-

selenocijanati SeCN^-

cijanat OCN^-

izocijanat NCO^-

azidi N_3^-

pseudohalogeni .

dicijan $(\text{CN})_2$

tiocijan $(\text{SCN})_2$

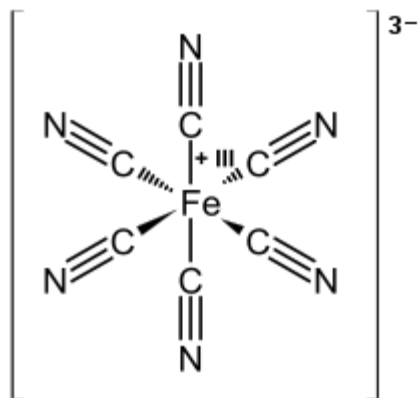
selenocijan $\text{Se}(\text{CN})_2$

ponašaju se slično halogenidima i halogenima, npr.:

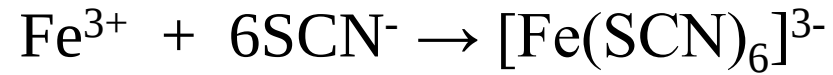


- najvažniji su cijanidi, cijanovodik (HCN) je vrlo otrovan plin mirisa gorkih badema, krvni otrov (ne smije doći na rane)
- cijanidi rade cijano komplekse

npr. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$...

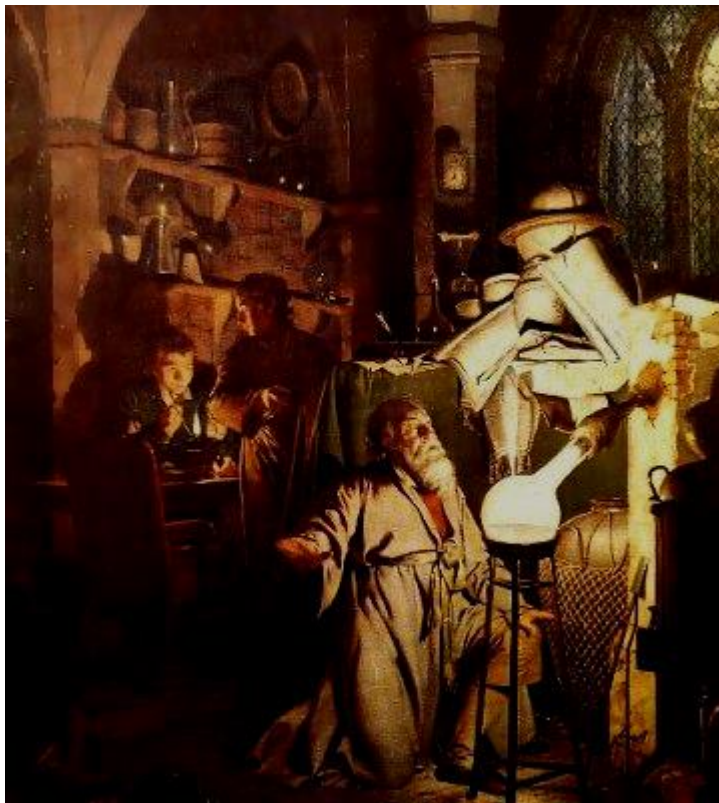


•tiocijanati također prave komplekse, SCN^- je reagens za dokaz Fe^{3+}
nastaje $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ karakteristične crvene boje



Fosfor - grčki Φωσφόρος - nosač svjetla

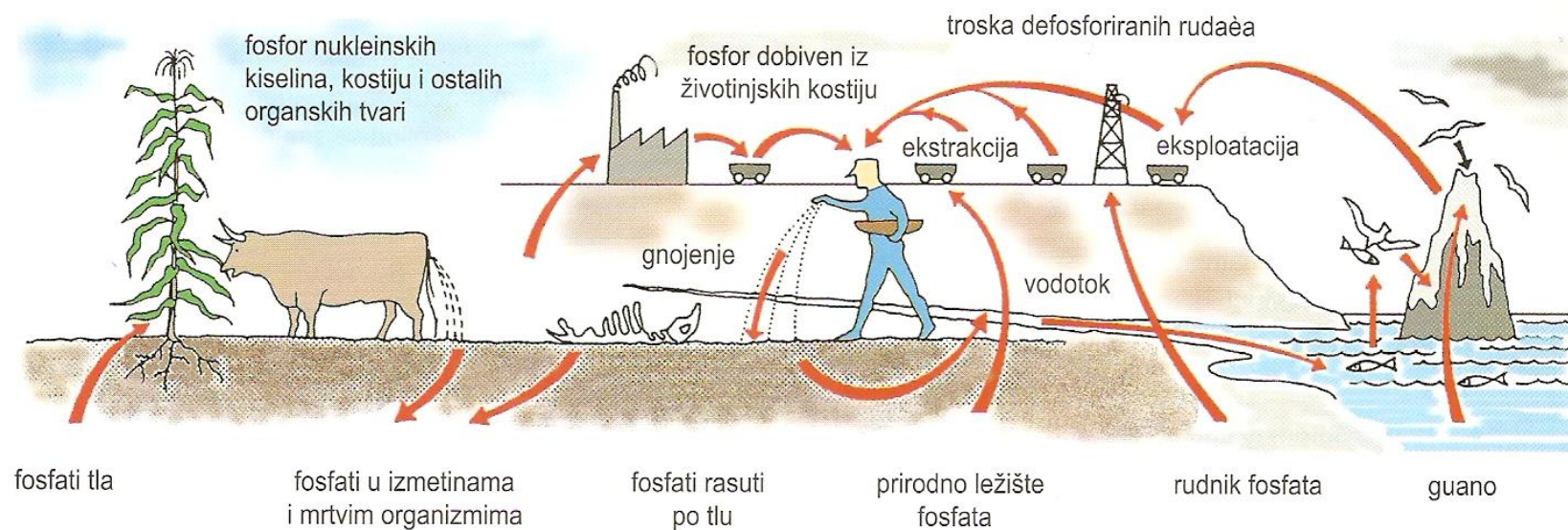
otkrio ga je njemački alkemičar [Hennig Brand](#) 1669. g.



Alkemičar, u potrazi za kamenom mudrosti, Joseph Wright 1717 .

rasprostranjeniji je od dušika, ali nigdje ne dolazi u elementarnom stanju već kao

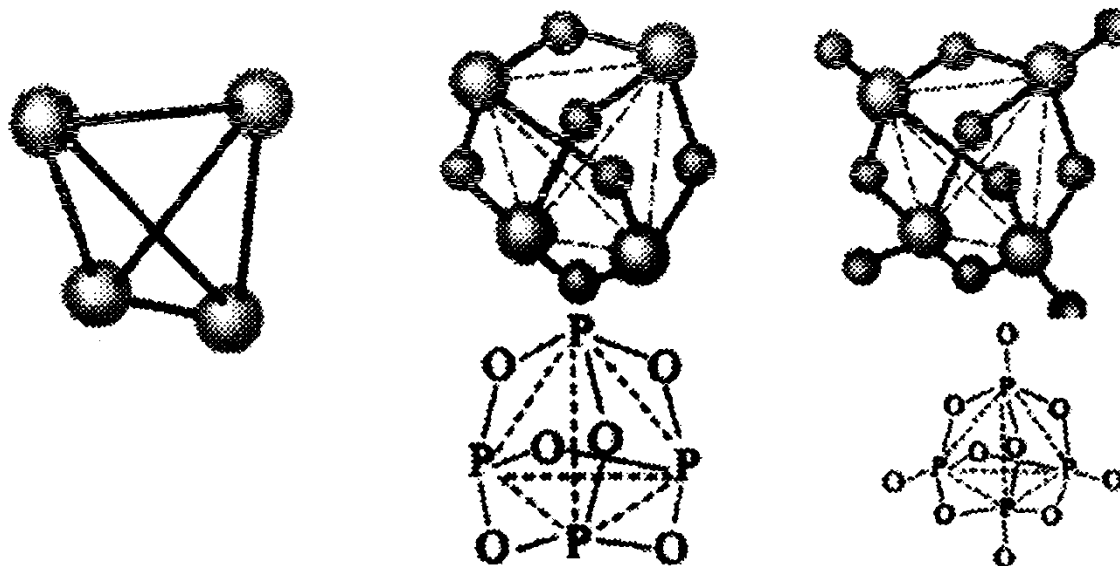
- **fosforit** - sadrži fosfor kao kalcijev fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
- razne vrste **apatita** sadrže fosfor kao
 - kalcijev fluorid fosfat, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,
 - kalcijev klorid fosfat, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, ili
 - kalcijev hidroksid fosfat, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
- maseni udio kalcijevog fosfata u kostima je oko 60%
- sadrže ga izmetine ptica (guano)



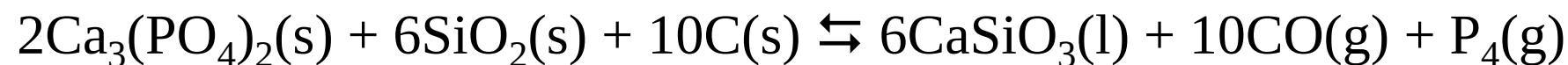
Slika 9.15. Kružni tok fosfora u prirodi

Oksidi fosfora

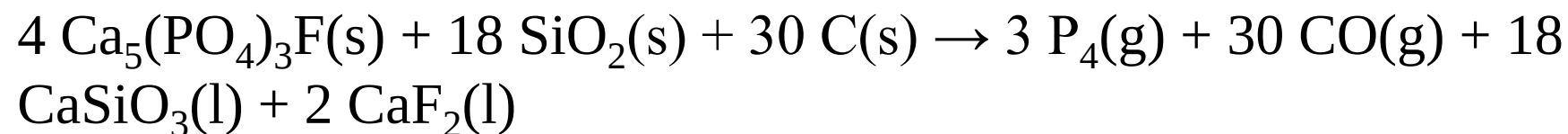
Ovisno o uvjetima spaljivanja fosfora u kisiku
(ovisno o omjeru količina) nastaju različiti oksidi:



Elementarni fosfor dobiva se isključivo žarenjem kalcijeva fosfata (rudnici u Floridi i Sjevernoj Africi) sa silicijevim(IV) oksidom i ugljikom u električnim pećima pri temperaturi 1573 K:



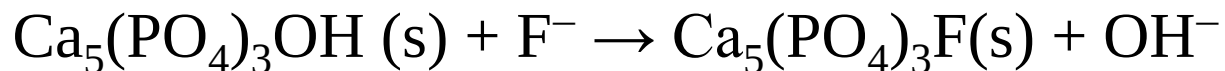
ili



Prosječna odrasla osoba ima 0.7 kg fosfora, od čega je 85-90% prisutno u kostima i zubima, a ostatak u DNA, RNA, ATP i fosfolipidima

Hidroksiapatit je osnovni sastojak kostiju zubne cakline

Fluoridizacija vode povećava otpornost zubi jer dovodi do djelomične konverzije hidroksiapatita u tvrdi fluoroapatit



stupanj oksidacije -3

- fosfin, PH_3 slabija baza od amonijaka,
 - od bazičnih svojstava odvede se fosfonijeve soli (PH_4X) od kojeg su poznati samo halogenidi
 - od kiselih svojstava odvede se soli fosfidi

stupanj oksidacije +1

Fosfinska (hipofosfitna) kiselina i njene soli HPH_2O_2



$$K_k = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

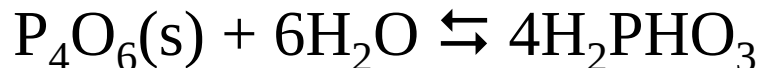
stupanj oksidacije +3

trihalogenidi fosfora (PF_3 , PCl_3 , PBr_3 i PJ_3) i miješani halogenidi (npr. PF_2Cl i PFCl_2)

fosforov(III) oksid, P_4O_6 , fosforasta (fosfitna) kiselina, H_2PHO_3 , i njene soli

➤ fosforov(III) oksid nastaje izgaranjem fosfora s nedovoljno zraka

➤ H_2PHO_3 nastaje ako na fosforov(III) oksid djelujemo hladnom vodom:



➤ čista kiselina se kao i njena vodena otopina, zagrijavanjem razlaže na fosfin i fosforu kiselinu:



➤ H_2PHO_3 diprotonska je kiselina (umjereno jaka) koja ionizira u dva stupnja i daje dva niza soli hidrogenfosfite i fosfite:



Fosforasta kiselina i fosfiti mogu se reducirati na hipofosforastu kiselinu (HPH_2O_2) odnosno hipofosfite i tada imaju oksidacijska svojstva, ali redukcijska svojstva su im mnogo jače izražena u kiselim, a pogotovo u lužnatim otopinama:



➤ Svi alkalijski fosfiti lako su topljivi u vodi, a zemnoalkalijski nešto manje. Najvažnije su natrijeve soli: NaHPO_3 i Na_2PHO_3 (antiseptici)

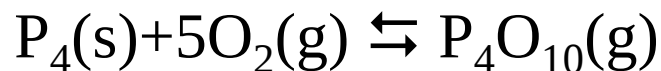
stupanj oksidacije +4

fosforov(IV) oksid, P_4O_8 , i hipodifosforna kiselina, $H_4P_2O_6$,
neočekivano stabilni spojevi

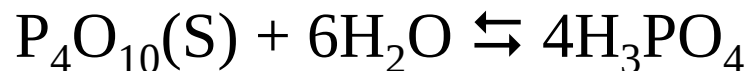


stupanj oksidacije +5

- pentahalogenidi (obični i mješoviti), fosforov(V) oksid, P_4O_{10} , fosforna kiselina, H_3PO_4 i njene soli
- fosfor(V) oksid nastaje izgaranjem fosfora s dovoljnom količinom zraka:



- fosforna kiselina može se dobiti reakcijom između fosforova(V) oksida i dovoljno vode:



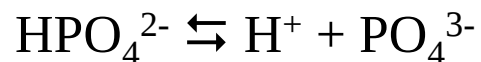
•Vodena otopina fosforne kiseline djeluje kao triprotonska kiselina i daje tri niza soli (dihidrogenfosfate, H_2PO_4^- ; hidrogenfosfate, HPO_4^{2-} ; fosfate, PO_4^{3-}):



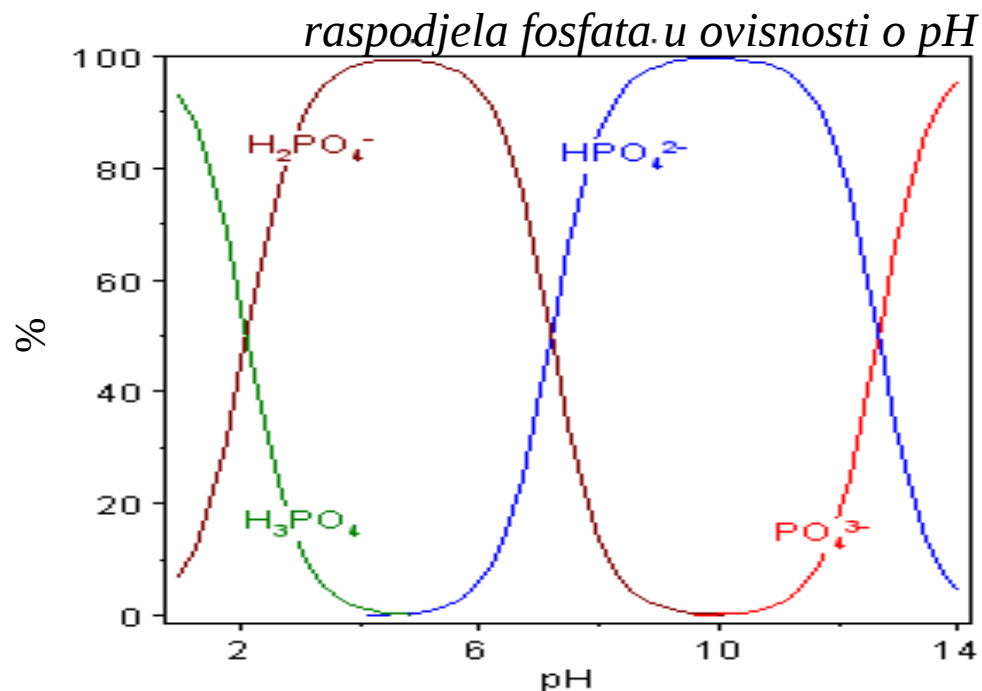
$$K_1 = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$



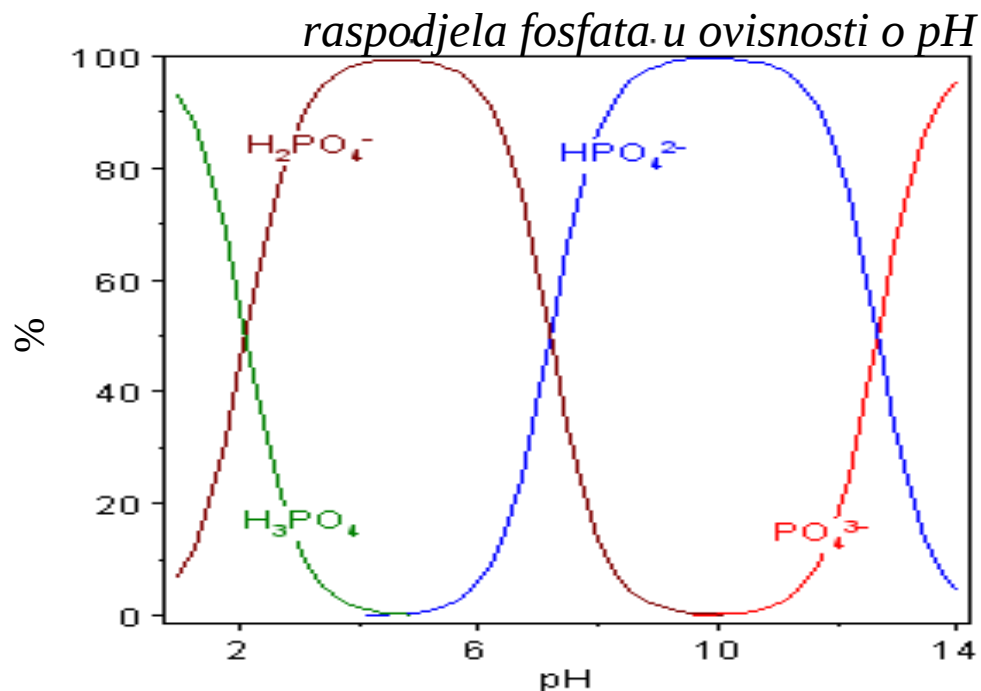
$$K_2 = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$



$$K_3 = 1.8 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$



- otopine dihidrogenfosfata su slabo kisele, hidrogenfosfata slabo bazične, a fosfata izrazito bazične
- dihidrogenfosfati su lako topljivi u vodi za razliku od hidrogenfosfata i fosfata
- kalcijev dihidrogenfosfat koristi se kao umjetno gnojivo (superfosfat) kao i amonijev hidrogenfosfat i amonijev dihidrogenfosfat
- za pripremu pufera u području staničnog pH koristi se smjesa Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , i odgovarajućih kalijevih soli



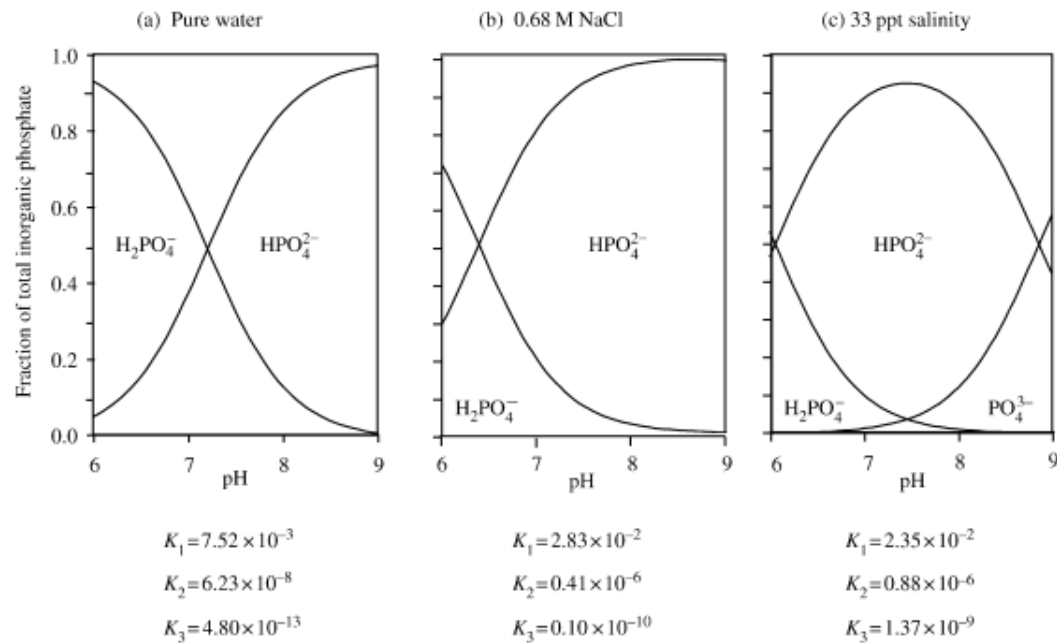
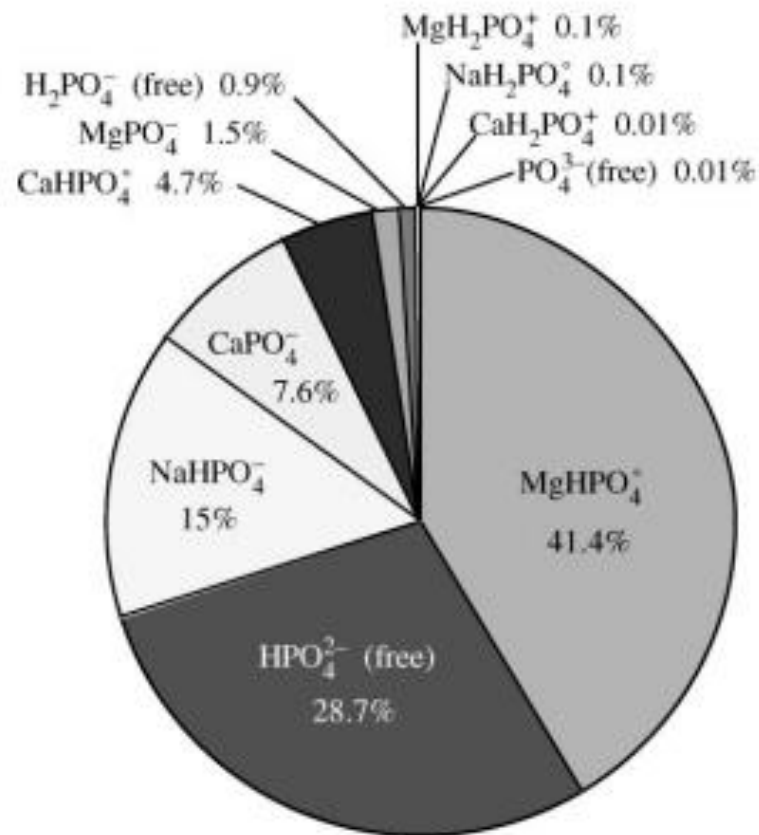


Figure 13 Distribution of phosphoric acid species as a function of pH, and dissociation constants, in (a) pure water; (b) 0.68 M NaCl; and (c) artificial seawater of salinity 33 ppt (after [Kester and Pytkowicz, 1967](#)).

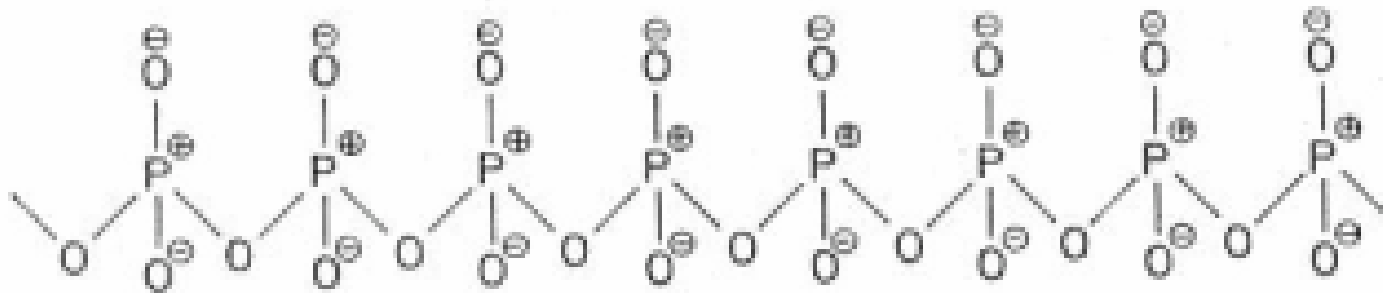
Ionske vrste anorganskog fosfora u morskoj vodi



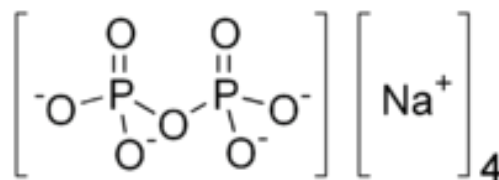
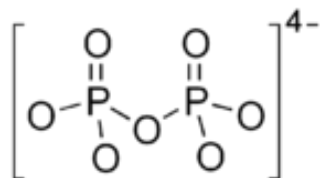
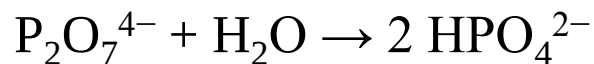
Kondenzacijom (na višim temperaturama) se molekule fosforne kiseline spajaju uz izdvajanje vode u različite metafosfatne kiseline $(\text{HPO}_3)_n$



- Metafosfati postoje kao polimerni ioni u obliku:
 - lanca

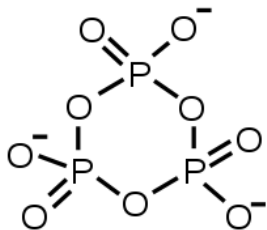


difosfat, $P_2O_7^{4-}$ (pirofosfat) i trifosfat, $P_3O_{10}^{5-}$, u vodi hidroliziraju:

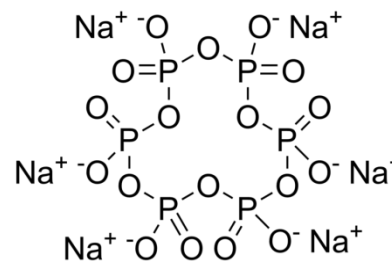


Dodatak hrani **E450**, sredstva za reguliranje kiselosti, tretiranje brašna, podmazivanje, oblikovanje, emulgatori, stabilizatori i sekvestranti
Sekvestranti su tvari koje u hrani vezuju ione određenih metala i čine ih neaktivnima.

- u obliku prstena,



trimetafosfat ion



natrijev heksametafosfat

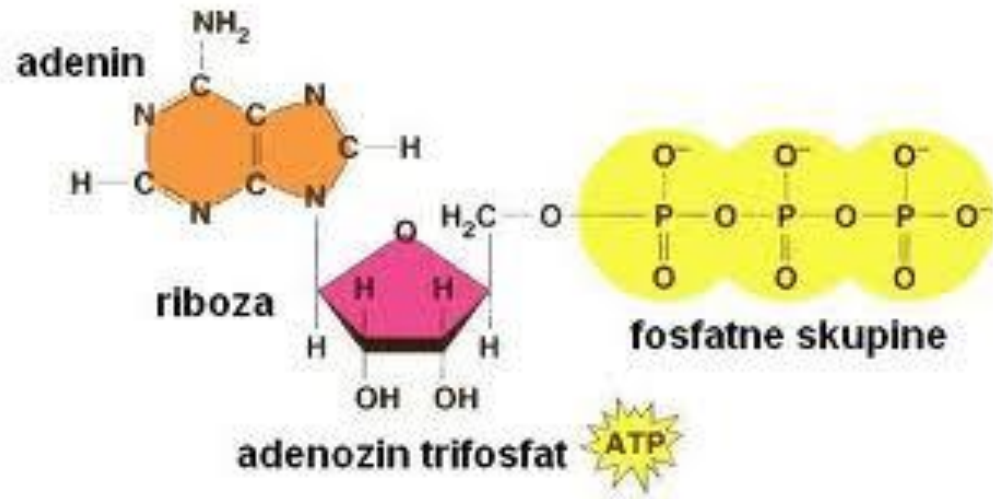
Polifosfati kompleksiraju Ca^{2+} i Mg^{2+} ione i tako mekšaju vodu

calgon (**calcium gone**) - prvotno natrijev heksametafosfat (Grahamova sol)

- danas smjesa zeolita i polikarboksilata

Adenozin trifosfat , (ATP) molekula koju organizmi koriste za pohranu energije. Sastoji se od tri dijela:

- molekule šećera (riboze),
- adeninske baze (vezani prstenovi ugljikovih i dušikovih atoma)
- fosfatnog lanca koji je ključ za aktivnost ATP-a.



Za svoje aktivnosti [stanica](#) troši energiju koju je pohranila u fosfatne veze oslobađajući je pomoću hidrolize



Molekula koja nastaje kao produkt ove reakcije je adenozin difosfat (ADP) koji također može otpustiti krajnju fosfatnu grupu reducirajući se u adenozin monofosfat (AMP). Ova reakcija također oslobađa kemijsku energiju.

Kod fotosinteze

- Reakcija ovisna o svjetlu** - pretvara se svjetlosna energija u kemijsku

proizvode se ATP i NADP (nikotinamid adenin dinukleotid fosfat)

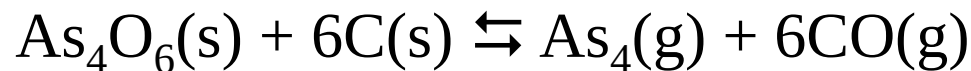
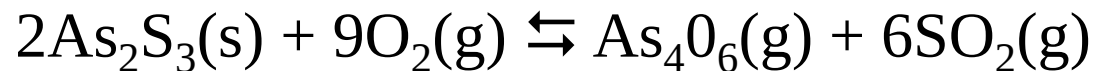


- Reakcija neovisna o svjetlu** (Calvinov ciklus) - ATP daje energiju, a NADPH elektrone za redukciju CO₂ u glukozu



Arsen

u prirodi se javlja obično u obliku sulfida, dobiva se prženjem sulfida, pri čemu ovi prelaze u oksid, a zatim se oksid reducira ugljikom:



- arsin, AsH_3 , jedan je od najjačih anorganskih otrova (miriše na česnjak)
- arsenov(III) oksid djelomično se otapa u vodi i nastaje arsenasta (arsenitna) kiselina, H_3AsO_3 , koja nije poznata u čistom stanju, nego u vodenim otopinama, ona je triprotonska kiselina i daje tri niza soli

- arsenska kiselina, H_3AsO_4 , dobiva se oksidacijom arsenovih(III) spojeva, najčešće oksidacijom As_4O_6 s konc. HNO_3 :



H_3AsO_4 slaba je triprotonska kiselina i daje tri niza soli.

- ako H_2S uvodimo u jako kisele otopine arsenske kiseline, taloži se žuti arsenov(V) sulfid, As_2S_5 :

