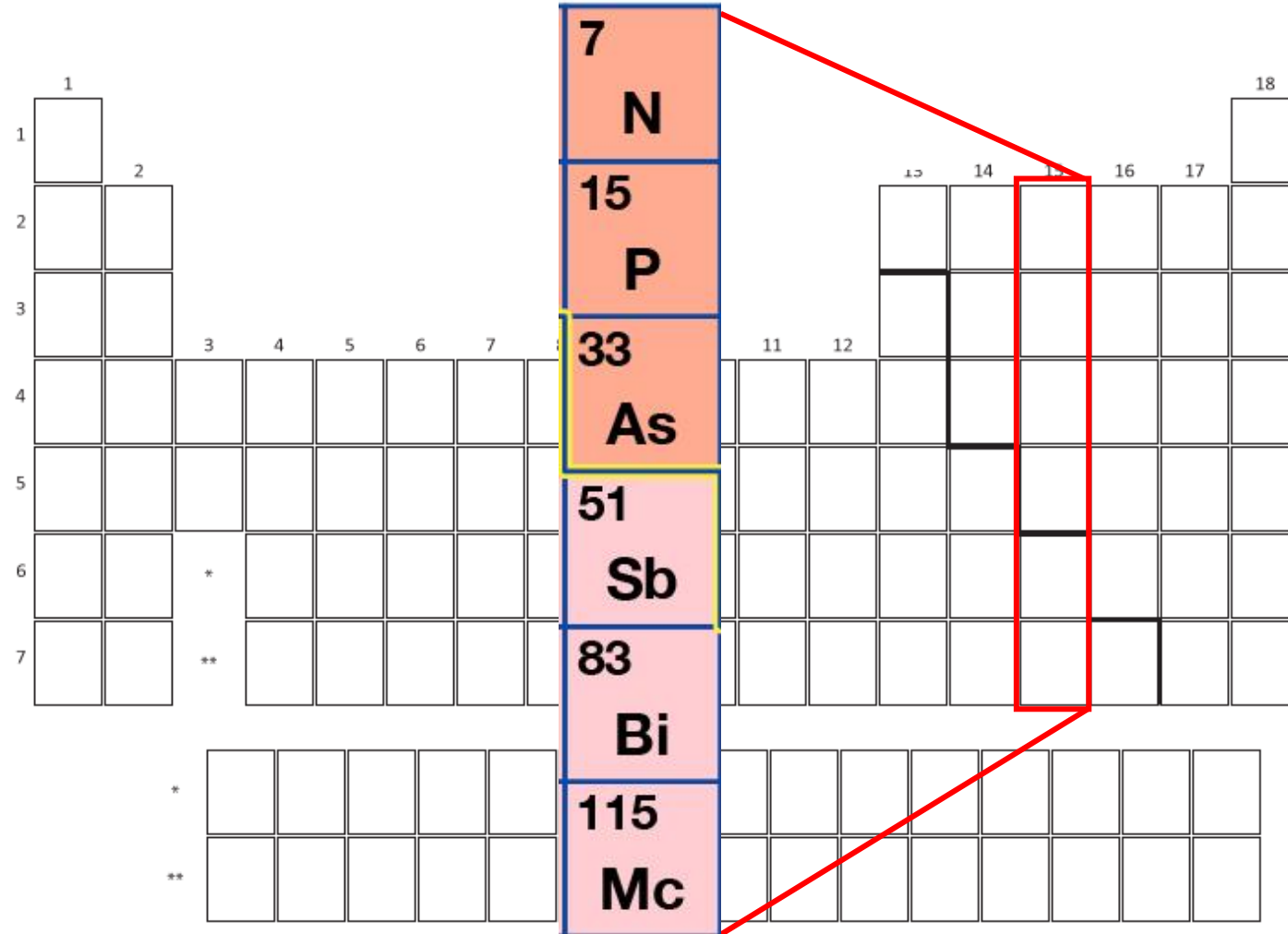


4. 15. SKUPINA – ‘PNIK(T)OGENI’



15. SKUPINA: ns^2np^3

Element	E_i/kJmol^{-1}	Elektronegativnost (χ_p)	$r_{\text{kov.}}/\text{\AA}$	Svojstva	Oksid. brojevi
Dušik	1410	3,04	0,75	Plin (t_v -196 °C)	-III – +V
Fosfor	1020	2,06	1,10	Krutina	-III, +III, +V
Arsen	953	2,18	1,22	Krutina	+III, +V
Antimon	840	2,05	1,43	Krutina	+III, +V
Bizmut	710	2,02	1,52	Krutina	+III, +V

DUŠÍK

prijevod od njem. *Stickstoff*; usp. *pnikogeni* od πνίγειν – daviti, gušiti)
Nitrogen od grč. *νίτρον* + *γενής* – tvoritelj salitre (*trone*))

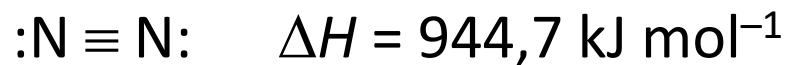
1772. D. Rutherford

$$t_v = -195,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_t = -209,9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

78 vol.% atmosfere, NaNO_3

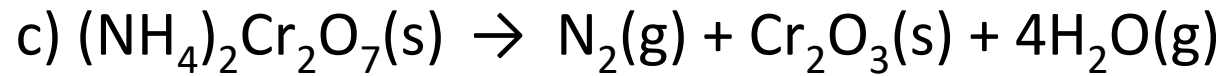
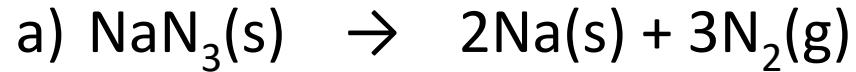
Lavoisier: *azote* od *ἄζωτικός* → “bez života”



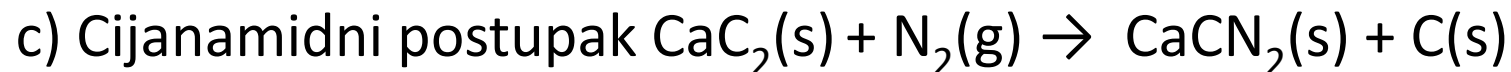
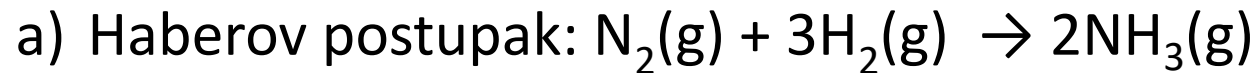
$$d(\text{N} \equiv \text{N}) = 1,094 \text{ \AA}$$

Dobivanje:

a) ukapljivanje i frakcijska destilacija tekućeg zraka



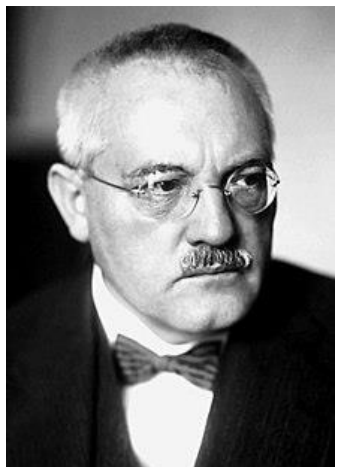
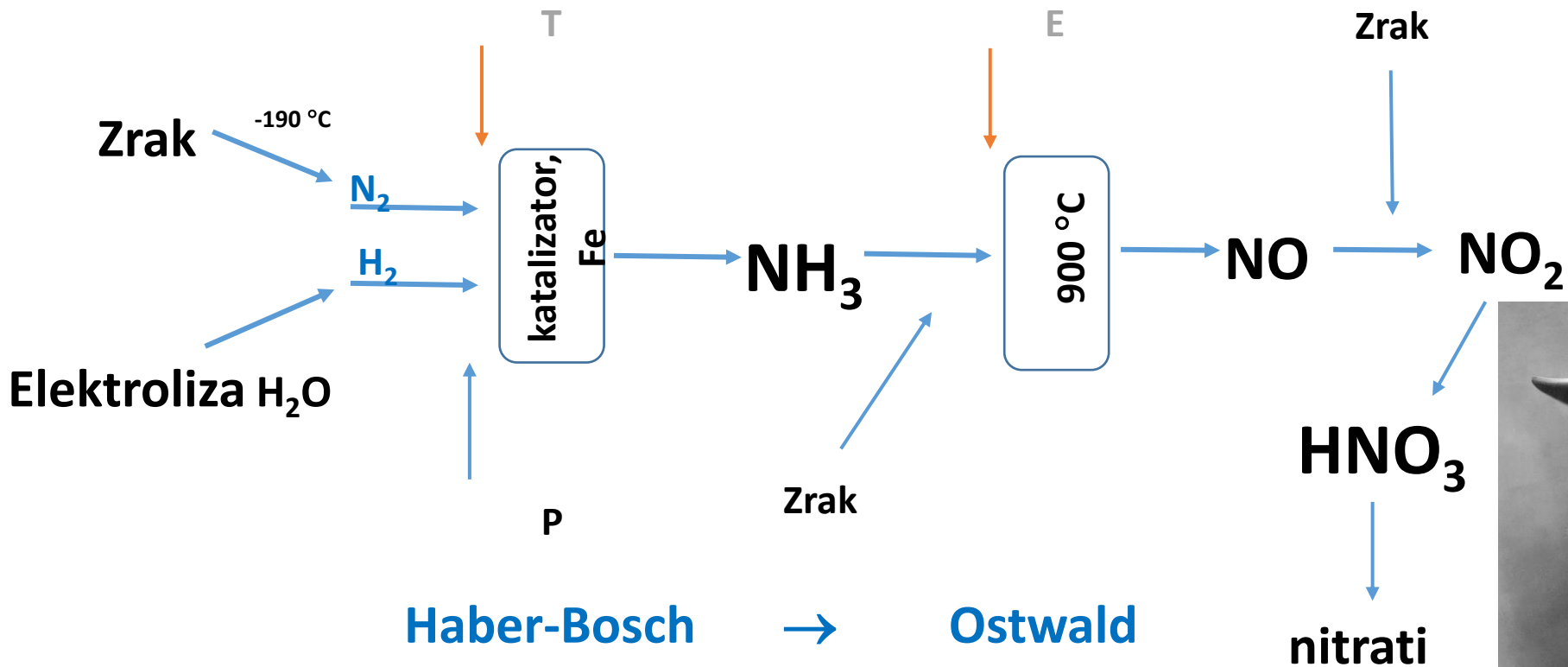
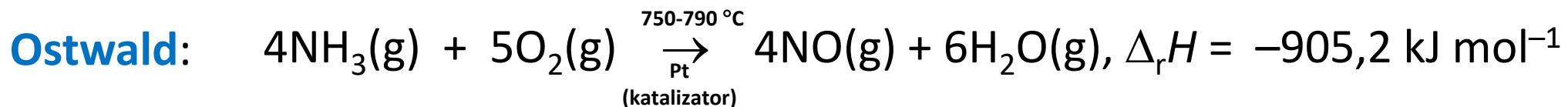
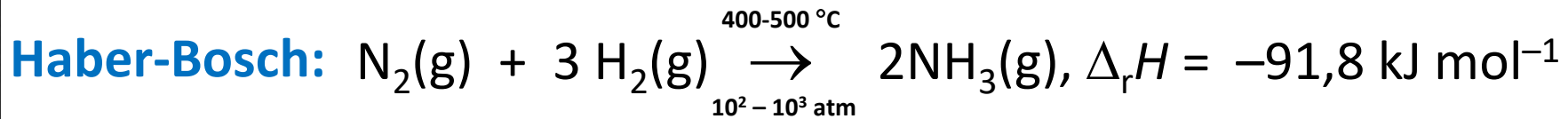
Fiksiranje (vezanje u spojeve):



INDUSTRIJSKO DOBIVANJE NH₃ I DUŠIČNE KISELINE



Fritz Haber (1868.–1934.)



Carl Bosch (1874.–1940.)

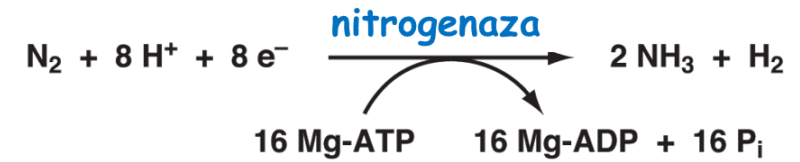
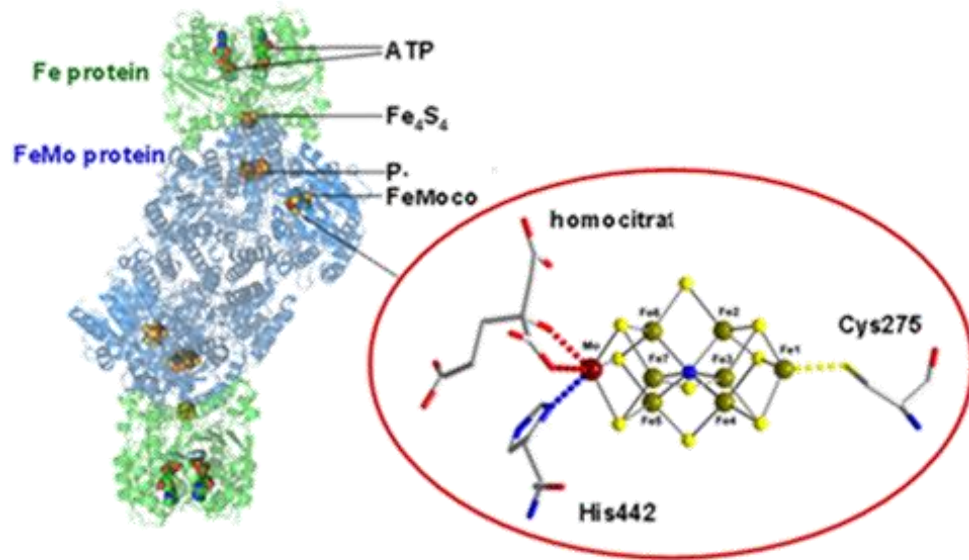


Friedrich Wilhelm Ostwald (1853.–1932.)

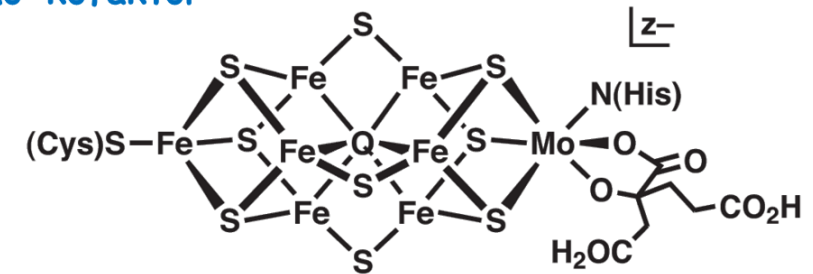
→ spojevi: hrana, gnojiva, eksplozivi

BIOLOŠKO FIKSIRANJE DUŠIKA: atmosferski N₂ →

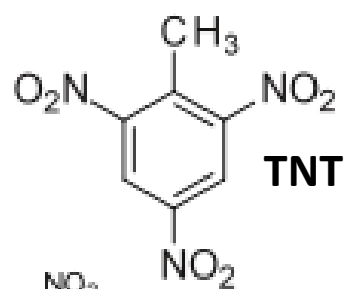
mikroorganizmi → ENZIM NITROGENAZA → redukcija do NH₃ → SINTEZA PROTEINA



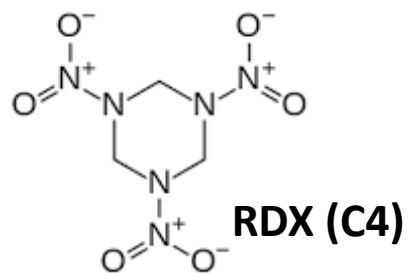
FeMo-kofaktor



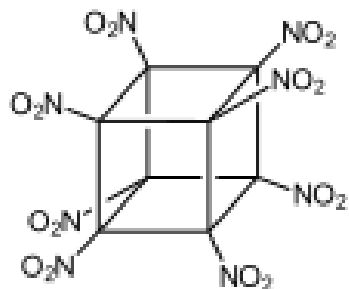
Eksplzivni – stabilnost molekule N₂



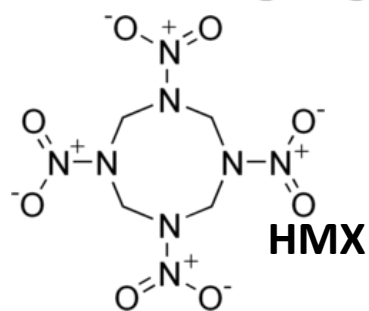
TNT



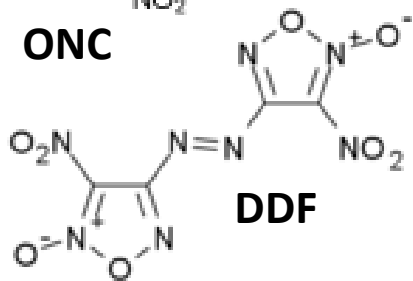
RDX (C4)



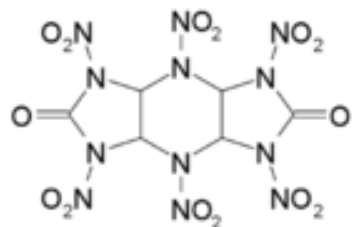
ONC



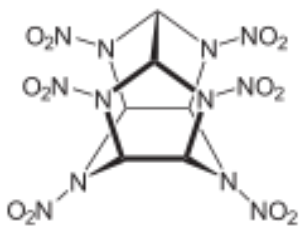
HMX



DDF

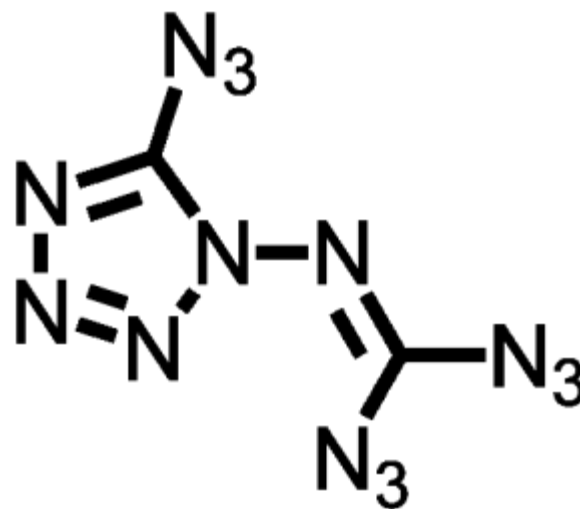


HHTDD

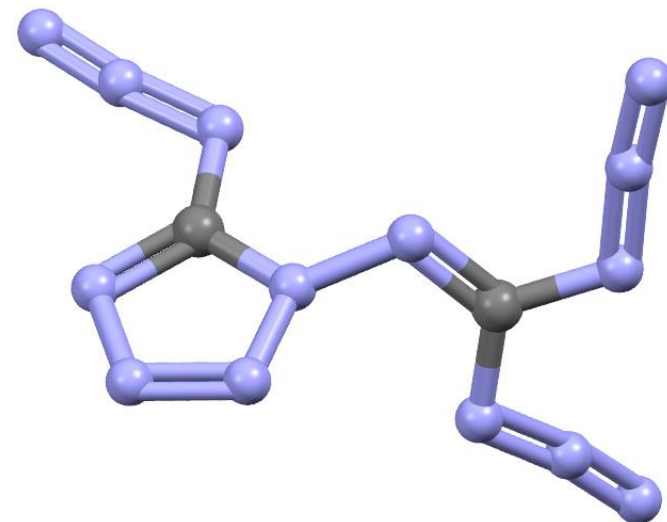


**HNIW
(CL-20)**

**nitroglicerini,
nitroceluloza,
...**



1-Diazidokarbamoil-5-azidotetrazol, C₂N₁₄



$$\Delta_f H^\circ = +1464 \text{ kJ mol}^{-1}$$

T. M. Klapötke *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 4227–4229.

ANFO – Ammonium nitrate/fuel oil



Minor scale, 1985.

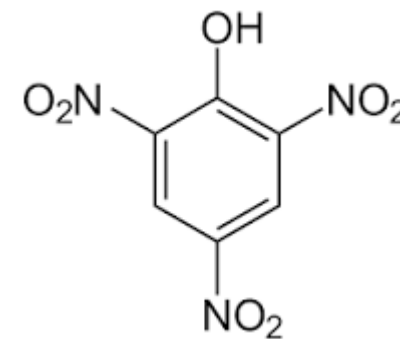
4304 t

cca 17 TJ



Nevažni podatak 1:

Najveća slučajna eksplozija u povijesti dogodila se je 6. prosinca 1917. u luci grada Halifaxa (Kanada) nakon što je izbio požar na francuskom brodu *Mont Blanc* koji je prevozio oko 3 000 t pikrinske kiseline (uz nešto TNT-a i nitroceluloze). Nastala vatrena kugla (oko 5 000 K u središtu) dosegla je oko 1,9 km visine, a kasniji stup dima oko 3,6 km, a eksplozija je uzrokovala cunami visok 18 m koji je poharao okolne obale. Sve zgrade u krugu polumjera 2,6 km od luke su bile srušene sa zemljom, a dijelovi broda bili su raspršeni u krugu oko 10 km. Poginulo je (preko) 1700 ljudi, a oko 9000 je bilo ozlijeđeno.



$$\Delta_f H^\circ = 217 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Nevažni podatak 1a:

Amonijev nitrat je sastojak mnogih eksplozivnih smjesa, ali sâm u pravilu nije eksplozivan. Međutim, visoki tlakovi i temperature mogu dovesti do detonacije amonijeva nitrata, te ga se može klasificirati kao tercijarni eksploziv (za detonaciju je potrebna jaka eksplozija kao pokretač). Međutim tlak i temperatura potrebni za detonaciju mogu jako varirati ovisno o čistoći uzorka tako da je skoro nemoguće predvidjeti hoće li doći do eksplozije pri danim uvjetima. Najveća (1-2 kt) eksplozija amonijeva nitrata dogodila se u BASF-ovoj tvornici umjetnih gnojiva u Oppau (Njemačka) 1921. kada su radnici 20 m visoki skrtnuti blok amonijeva nitrata odlučili razbiti dinamitom, a druga najveća (0,7-1,2 kt) u Bejrutskoj luci (Libanon) gdje se zapalilo skladište koje je uz ca 2750 t konfisciranog amonijeva nitrata sadžavalo i (također konfisciranu) opremu za vatromet.



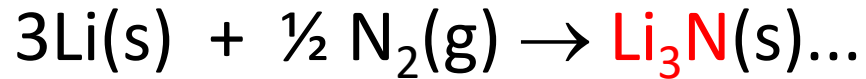
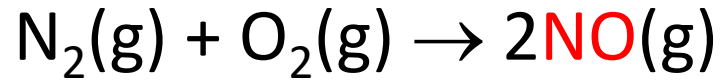
Oppau, 1921.



Bejrut, 2020.

Spojevi dušika:

Dobiveni izravno iz elemenata (rijetki)



Velik raspon oksidacijskih stanja: –III – +V

„Ako se odredi formalna valencija u nekim jednostavnim dušikovim spojevima vidi se da oksidacijski broj dušika može imati svaku vrijednost od –III do +V. To ne znači da je ponašanje dušika neobično, već slično ugljiku, koncepcija o oksidacijskim brojevima od vrlo male koristi kada se primijeni na spojeve dušika. Puno je značajnija generalizacija da dušik često ima tri veze i jedan slobodni elektronski par(...), ali može imati i četiri veze bez slobodnog elektronskog para(...). Izuzetci od ovoga su dušikov monoksid i dioksid(...) te neki metalni nitridi”

-IV?



Amonijev amalgam

-1808. Davy & Berzelius

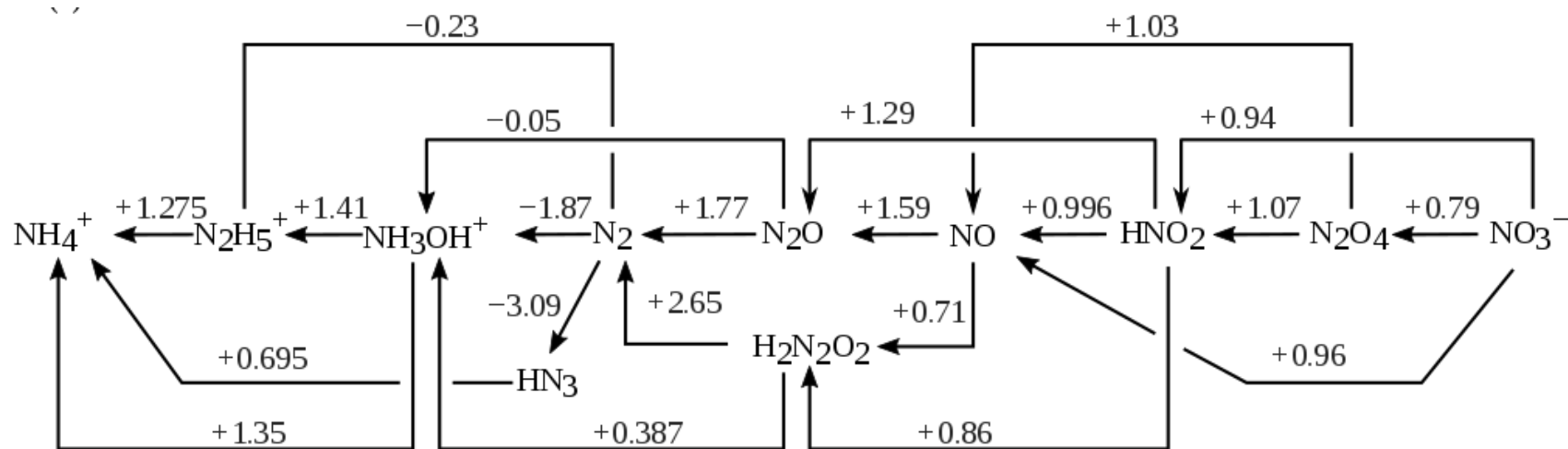
- spužvasta metalna krutina koja nastaje elektrolizom amonijevih soli s katodom od žive i reakcijom natrijevog amalgama s koncentriranom otopinom amonijaka → **redukcija** amonijevog kationa!

- raspada se u doticaju s vodom (nastaje vodik)

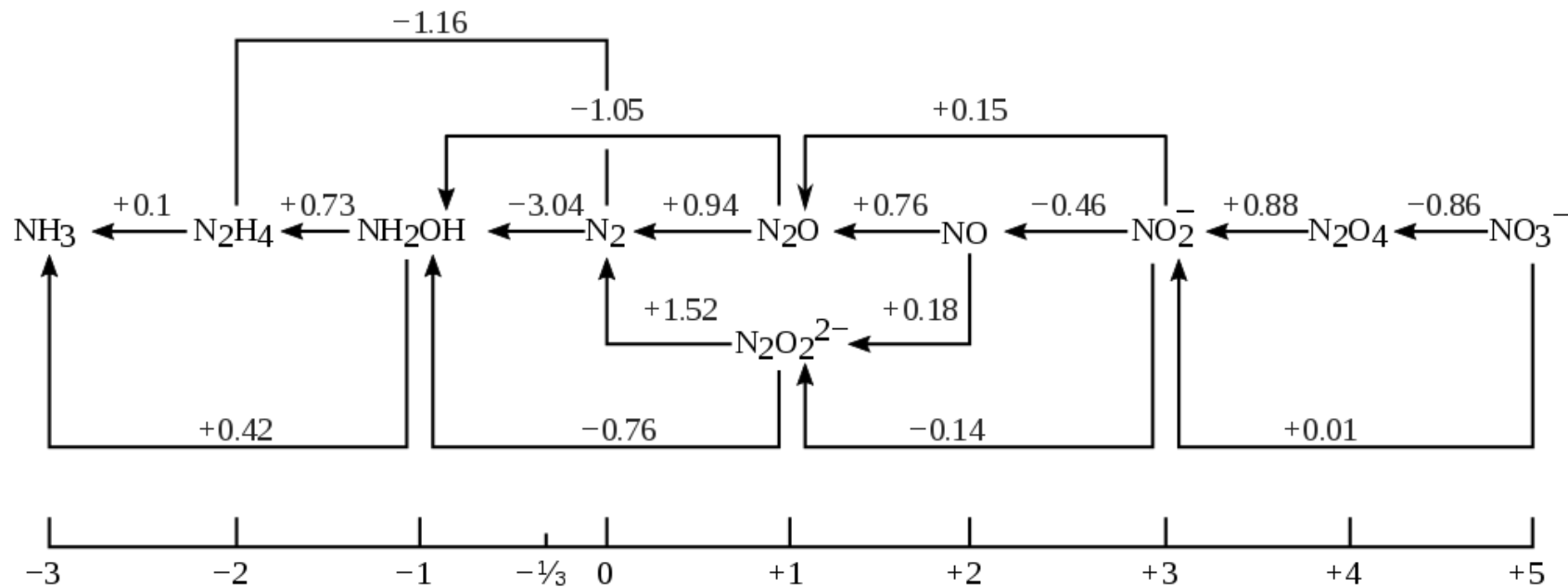
$(\text{NH}_4)_x\text{Hg}$ – legura žive i neutralnog ‘amonija’ ili amonijeva sol *makroskopskog* aniona Hg^{x-} ?

Oksidacijska stanja dušika u vodenoj otopini:

U kiseljoj otopini:

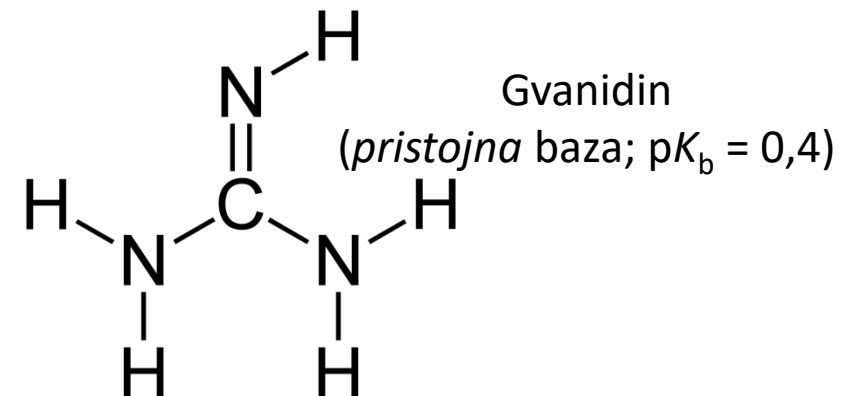
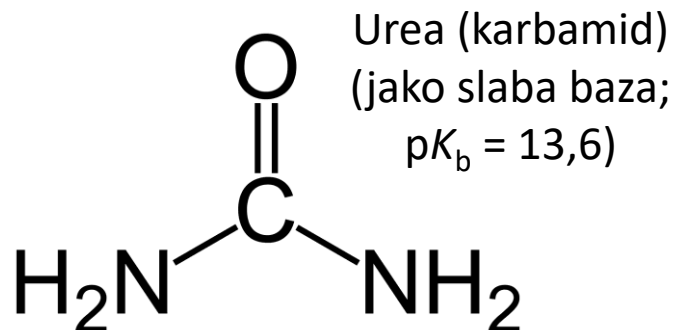
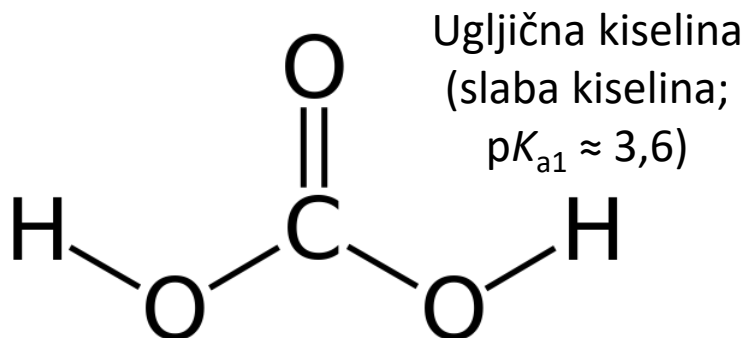


U lužnatoj otopini:



Dušikov sustav spojeva (E. C. Franklin, 1935.)

- Spojevi dušika (izuzev oksokiselina i aniona) većinom su analogni odgovarajućim spojevima kisika
- Većina spojeva koji sadrže dušik (anorganskih i organskih) mogu se 'izvesti' iz ekvivalentnih spojeva koji sadrže kisik, tako da se u strukturi molekule skupine $-OH$ zamijene skupinama $-NH_2$, a $=O$ s $=NH$
- zamjena ne mora biti potpuna – spojevi koji sadrže i kisik i dušik
- Analogni spojevi mogu imati bitno različita svojstva

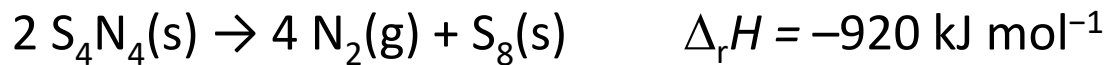
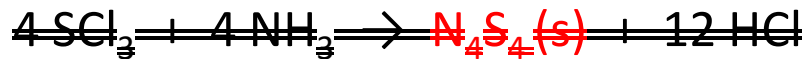


–III: nitridi

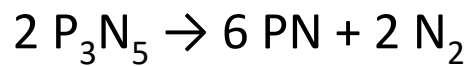
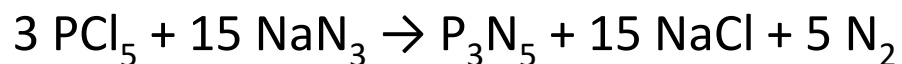
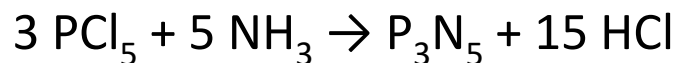
1. Nitridi (s elektropozitivnim metalima): $\text{N}^{3-} \rightarrow$ hidroliza $\rightarrow \text{NH}_3 +$ hidroksid
2. Nitridi prijelaznih metala \rightarrow nestehiometrijski spojevi: ion N^{3-} u šupljinama guste kubične ili heksagonske slagaline metalnih atoma
3. Kovalentni nitridi \rightarrow na pr. S_4N_4 , P_3N_5

Kovalentni nitridi:

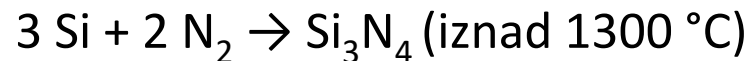
S_4N_4 – eksplozivan



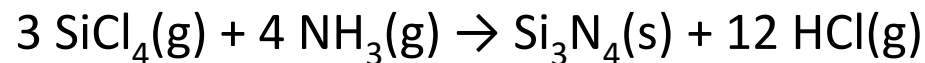
P_3N_5 – raspad iznad 850 °C



Si_3N_4 – visokotemperaturna keramika (raketni motori)



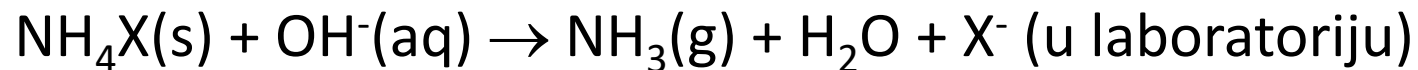
Ili iz plinske faze



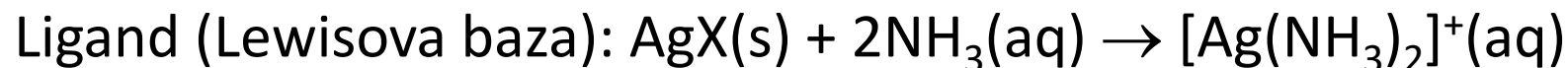
Nitridi ugljika

Više desetaka (stotina, potencijalno tisuća, milijuna...) spojeva različitih struktura i svojstava [usp. β - C_3N_4 – inertna krutina s kovalentnom 3D mrežom, tvrđa od dijamanta vs. C_2N_2 (cijanogen) – otrovni reaktivni plin]

„Hidridi” dušika: amonijak



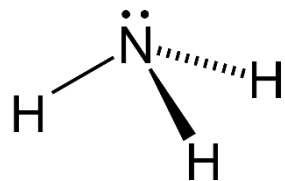
Otapalo: $(\text{NH}_3(\text{l}), t_v = -33,35 \text{ }^\circ\text{C})$, autoprotolizira $2\text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ $K = 10^{-30} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$,



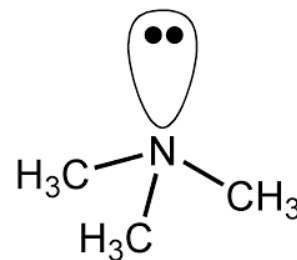
Soli NH_4^+ : svojstva i topljivost poput soli K^+ i Rb^+ $\{r(\text{NH}_4^+) = 1,48 \text{ \AA}, r(\text{K}^+) = 1,38 \text{ \AA}, r(\text{Rb}^+) = 1,48 \text{ \AA}\}$

(Brønstedova) kiselina: amidi, imidi i nitridi: soli anionâ NH_2^- , NH^{2-} i N^{3-} .

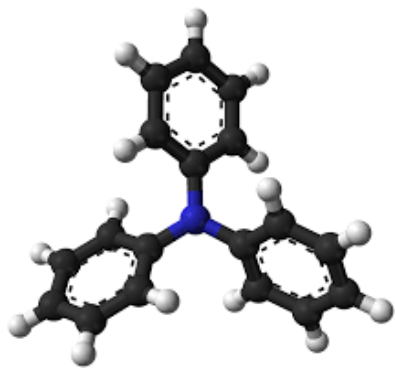
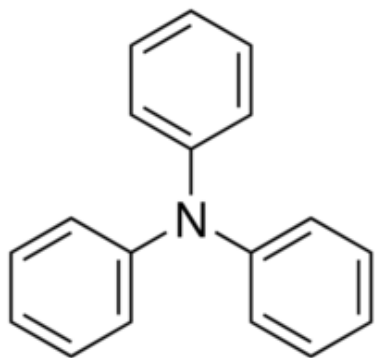
Konformacija amonijaka i srodnih spojeva



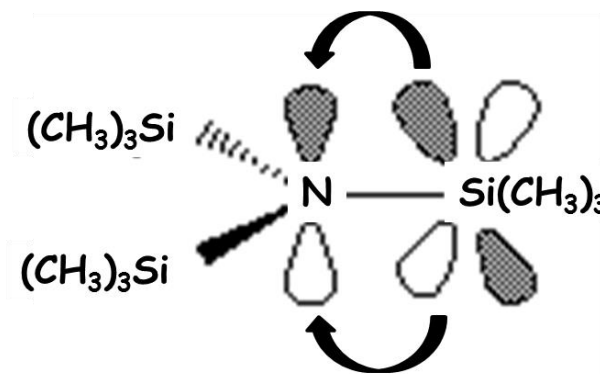
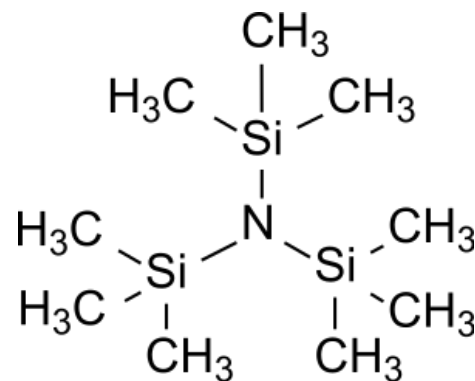
Trigonska piramida (AX₃E)



Ali, ponekad (približno) planarne (AX₃) – elektronski par delokaliziran po susjednim atomima (ostatku molekule)



Trifenilamin –
elektroni delokalizirani preko aromatskih sustava

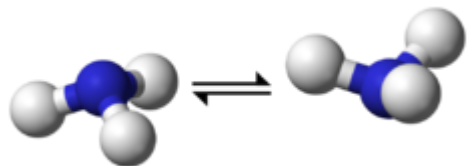


Tris(trimetilsilil)amin –
djelomično dvostruki karakter veze Si–N ($p\pi-d\pi$)

Korolar: što je molekula planarnija, to je slabija baza;
što su kutevi X–N–X manji, to je molekula bazičnija

Inverzija dušika – inverzija konformacije spojeva :NR₃

Frekvencija inverzije molekule amonijaka oko 30 GHz pri sobnoj temperaturi



Ali energetska barijera između dva stanja $E \approx 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ – previše da bi to inverzije dolazilo uslijed termičkog gibanja (usp. $\exp(-E/RT)$)

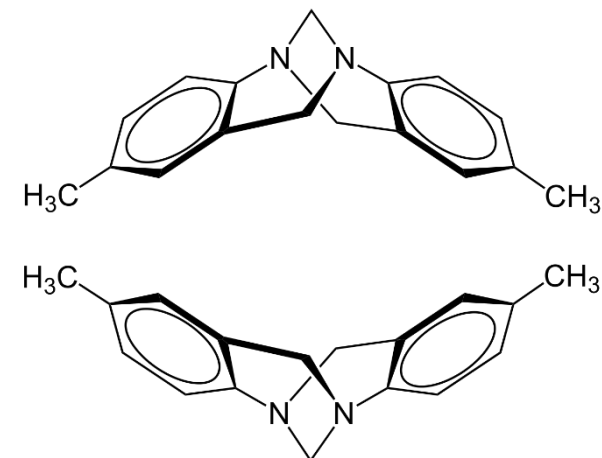
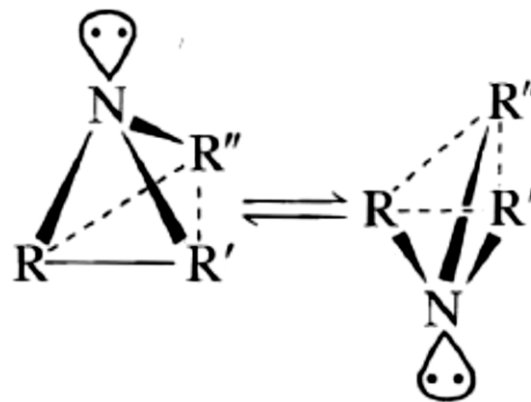
Do inverzije dolazi zbog kvantnog tuneliranja atoma dušika kroz ravninu triju vodikovih atoma – osnova rada amonijačnog **masera**

(microwave amplification by stimulated emission of radiation)

Asimetrično supstituirani derivati amonijaka (sekundarni i tercijarni amini) su kiralne molekule

Ali, zbog brze inverzije molekule, enantiomere nije moguće izolirati – uvijek su prisutni racemati,

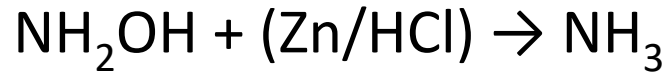
Osim, ako se rotacija ne ukoči sterički (jako veliki supstituenti) ili rigidnošću strukture (npr. *Trögerova baza*)



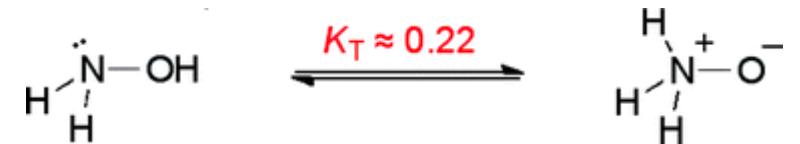
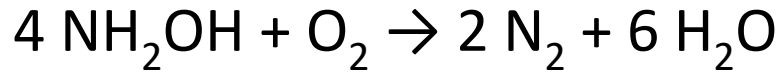
NH_2OH = hidroksilamin \rightarrow slabija baza od NH_3



Blagi oksidans

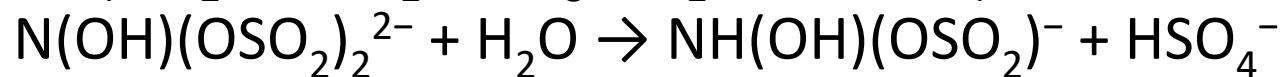
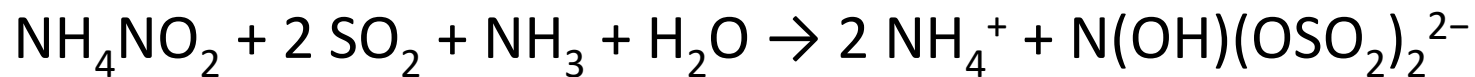


Grijanjem na zraku može eksplodirati:



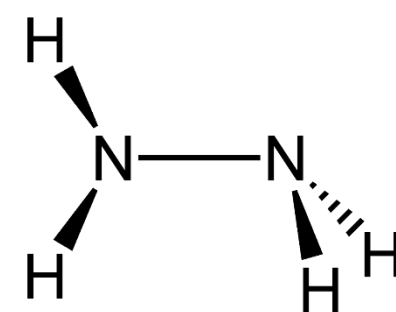
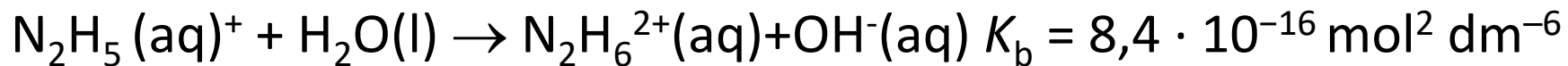
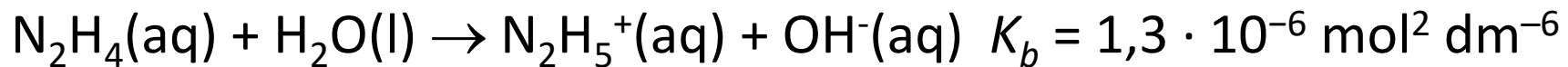
U vodenoj otopini u ravnoteži s tautomerom – **amonijak-oksidom**

Dobivanje redukcijom amonijevog nitrita sumporovim dioksidom:

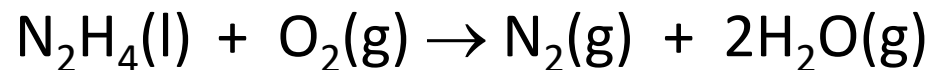


N_2H_4 = hidrazin

bifunkcionalna slaba baza



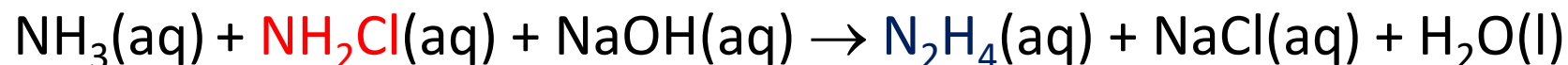
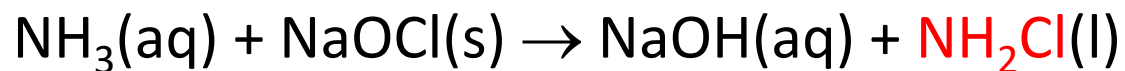
jaki reducens u lužnatom



$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\text{HO}-\text{OH}$	$\text{F}-\text{F}$	Energija veze
350	160	140	150	kJ mol^{-1}

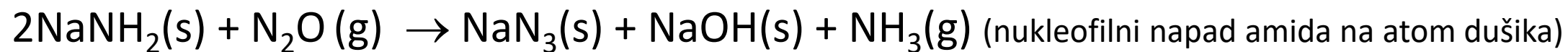
‘Jednoelektronski’ oksidansi (Fe^{3+} , Ce^{4+}) u reakciji daju i amonijak (kidanje veze N–N),
dvoelektronski (IO_5^-) ne (sačuvana veza N–N),

Dobivanje N_2H_4 :



Azidi:

(175 °C)



NaN_3 : termodinamički nestabilan (raspad na elemente – zračni jastuci), azidi teških metala (Ag, Pb...) jako osjetljivi primarni eksplozivi (PbN_3 u detonatorima)

N_3^- ($\text{N}^{2-}-\text{N}^+\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{N}^+-\text{N}^{2-} \leftrightarrow ^-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$) – jaka Brönstedova baza

HN_3 – slaba kiselina (kao octena), dobija se reakcijom hidrazina s dušikastom kiselinom,

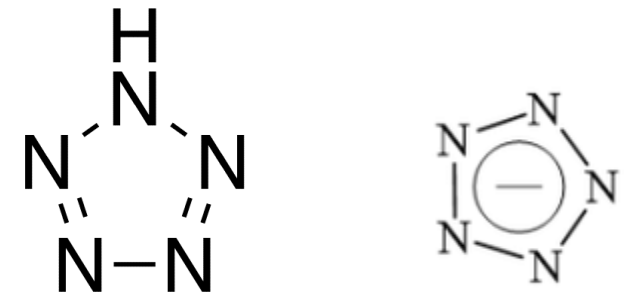
čista kiselina eksplozivna tekućina – (Pauling: *pravilo susjednog naboja*

($\text{H}-\text{N}^--\text{N}^+\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{H}-\text{N}^+\equiv\text{N}^+-\text{N}^{2-} \leftrightarrow \text{H}-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$))

Ostali dušikovi kationi i anioni

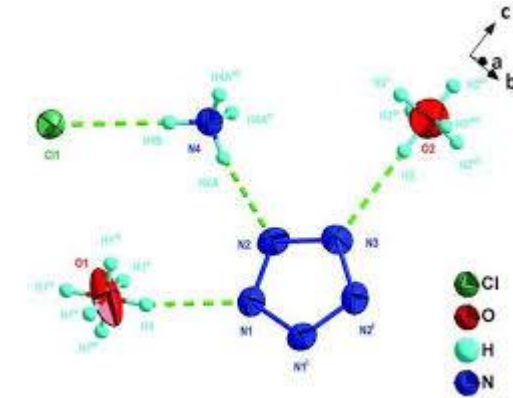
Pentazolatni anion, N_5^-

Planarni (aromatični) peteročlani prsten, izoliran 2017. u $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ (stabilan do 117 °C kad se raspada (amonijev azid))



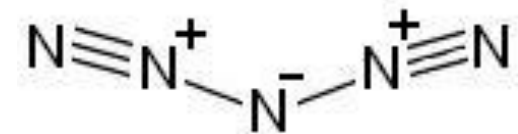
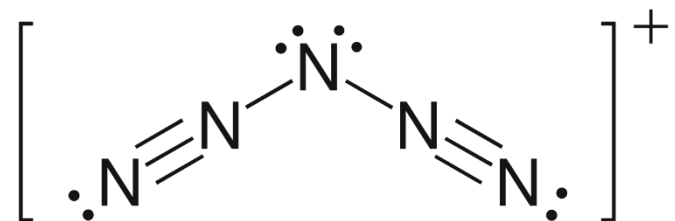
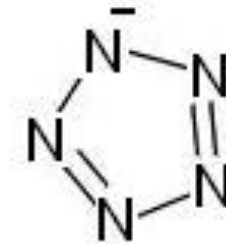
Pentazolijev kation, N_5^+

Planarni, **antiaromatični** peteročlani prsten – ne postoji



Pentazenijev kation, N_5^+

Planaran, oblika slova 'V', izoliran 1999. (eksplozivni $[N_5][AsF_6]$)
 $[N_5]_2[SnF_6]$ (stabilan do 500 °C)



Pentazenijev pentazolat – još nepripravljen alotrop dušika: potencijalno najčišće (raketno) gorivo

Halogenidi:

NF₃ najstabilniji (ostali reaktivni i eksplozivni); nije Lewisova baza (elektronegativni fluor – mala elektronska gustoća na atomu dušika)



NCl₃, NBr₃ i NI₃ eksplozivni
hidrolizom daju amonijak i hipohalogenit



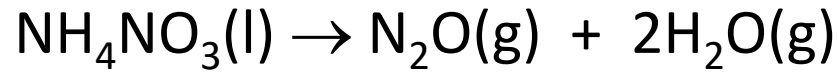
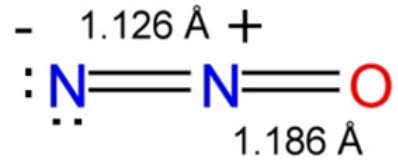
NCl₃, Pierre Louis Dulong, 1811.

Oksidi dušika:

Oksidacijski broj	Formula	Svojstva
+I	N_2O	bezbojan plin, nereaktivna
+II	NO	bezbojan plin, reaktivan
+III	N_2O_3	plava krutina, stabilna samo na niskim temp.
+IV	NO_2	smeđi plin, paramagnetičan
	N_2O_4	bezbojan plin, dijamagnetičan
+V	N_2O_5	bezbojna nestabilna krutina

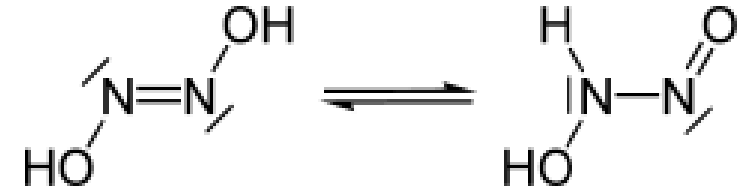
Oksidi i oksokiseline

Dušikov(I) oksid i hipodušikasta kiselina



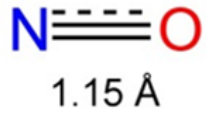
Blagi oksidans (može podržavati gorenje)

Inertan i (skoro) sasvim neotrovan



Hiponitrit se dobija redukcijom natrijevog nitrita ili srebrovog nitrata natrijevim amalgamom. Kiselina se dobija reakcijom srebrova(I) hiponitrita s klorovodikom u dietil-eteru.

Dušikov(II) oksid



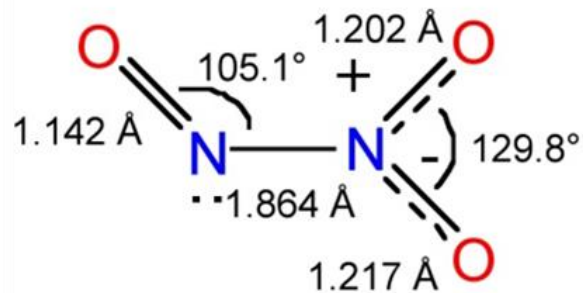
Otapanjem nereducirajućih metala u razrijeđenoj dušičnoj kiselini

Na zraku oksidira u NO_2

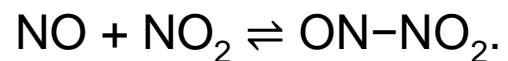
Netopljiv u vodi – u prisutstvu kisika i vlage daje HNO_2

S halogenima daje **nitrozil-halogenide (NOX)**

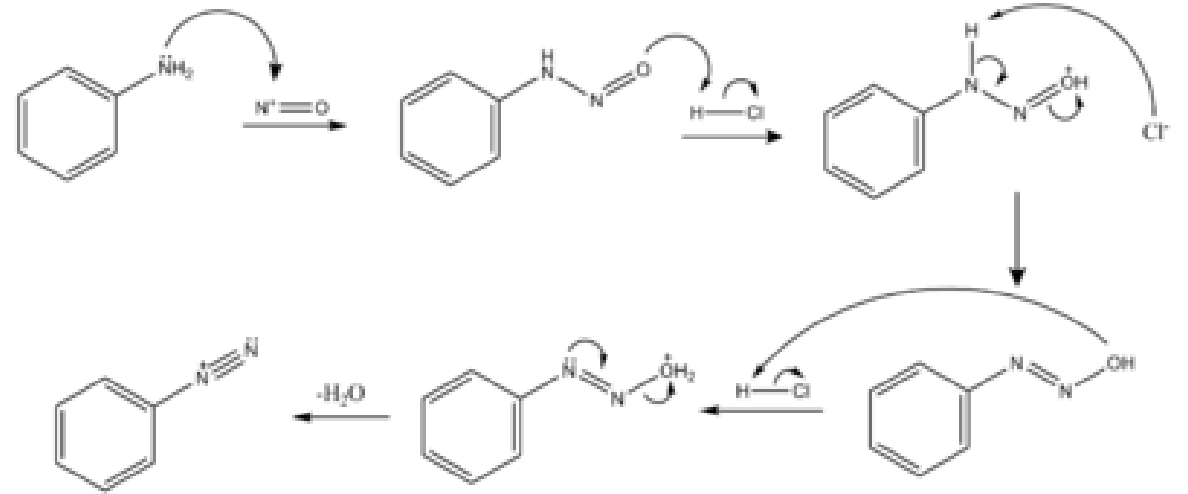
Dušikov(III) oksid i dušikasta kiselina



Intenzivno plav, nastaje pri niskim temperaturama iz NO i NO_2



Molekula reda veze 2,5 (1 nespareni elektron) – oksidira se u **nitrozonijev kation** (i kovalantne **nitrozile**); isti se mogu dobiti i iz dušikaste kiseline te reakcijom dušične i klorovodične (NOCl) – zlatotopka.



Dušikasta kiselina:

Nitriti – grijanjem alkalijevih i zemnoalkalijevih nitratâ iznad tališta

Kiselina – zakiseljavanjem otopine nitrita (čista otapanjem odgovarajućeg/ih oksida u vodi); slaba kiselina i nestabilna, raspada se na NO i dušičnu kiselinu i/li NO_2 .

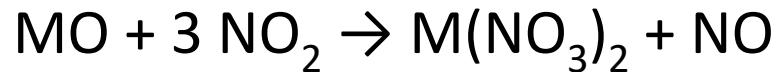
Dušikov(IV) oksid

Otapanjem *nereducirajućih* metala u koncentriranoj dušičnoj kiselini, termičkim raspadom nitrata teških metala (npr. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), raspadom dušične kiseline,...

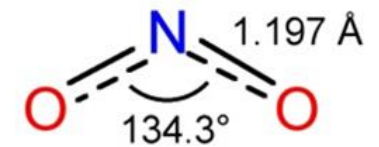
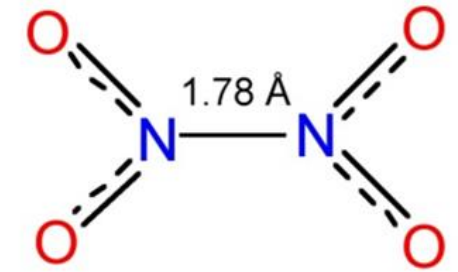
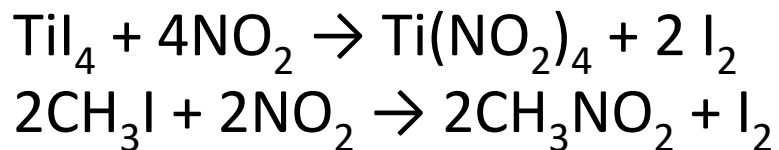
Ravnotežna smjesa dušikovog dioksida i didušikovog tetroksida

Otapanjem u vodi disproporcionira – HNO_3 i HNO_2

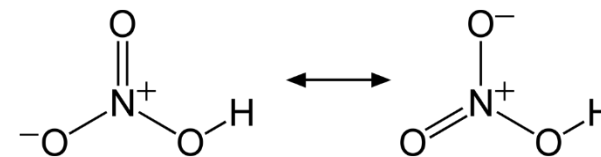
S metalnim oksidima daje nitrata – sinteza bezvodnih nitrata:



S jodidima (metalnim, ali i organskim) daje **nitrite**:



Dušična kiselina i dušikov(V) oksid

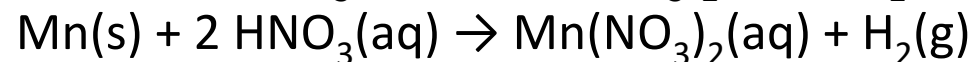
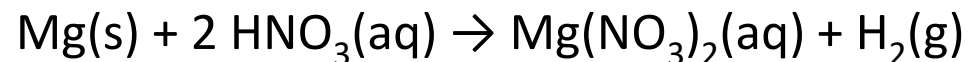


Aqua fortis; klasična jaka kiselina s oksidirajućim djelovanjem; otapa bakar, srebro, olovo, nemetale (npr grafit), ali **ne** zlato, platinske metale, ili aluminijski (ili dijamant).

‘Koncentrirana’ $\rightarrow w(\text{HNO}_3) \approx 68\%$; ‘crvena dimeća’ $\rightarrow 86\% < w(\text{HNO}_3) < 95\%$; ‘bijela dimeća’ $\rightarrow w(\text{HNO}_3) > 95\%$;

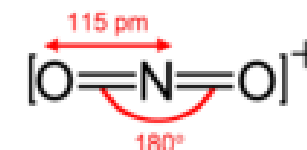
Dva hidrata ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) izolirani u čvrstom stanju

Jaka kiselina – jako razrijeđena se katkad ponaša kao ‘obična’ kiselina



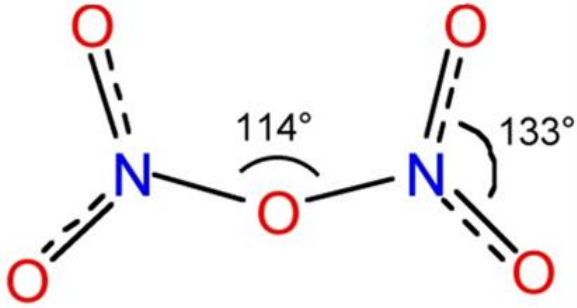
Jaki oksidans – može se reducirati do bilo kojeg nižeg oksidacijskog stanja (-III – +IV), produkt(i) ovise o reducensu i o koncentraciji kiseline (razrijeđenija kiselina u pravilu se jače reducira, npr sa Zn(s) razrijeđena daje NH_4^+ a koncentrirana N_2O)

S jakim kiselinama (sumporna, perklorna) djeluje kao baza, protonira se i gubi molekulu vode \rightarrow
 \rightarrow nitronijev kation (NO_2^+) – reaktivna vrsta kod nitriranja (organskih spojeva)



nitril-klorid (NO_2Cl) i nitril-fluorid (NO_2F) – analogno s NO – kovalentne molekule (kiselinski halogenidi)

Dušična kiselina i **dušikov(V) oksid**



U tekućem i plinovitom stanju kovalentna molekula – didušikov pentoksid, N₂O₅(g,l), u kristalu sol – nitronijev nitrat, [NO₂⁺][NO₃⁻](s).

Rabi se za nitriranje u nepolarnim otapalima – izvor nitronijevih iona (u glavnom zamijenjen nitronijevim tetrafluoroboratom.)

Fosfor (grč. *Φωσφόρος* – svjetlonoša (cf. Lucifer), Zvijezda danica)

1669. Hennig Brand

nemetal

$t_v = 277\text{ }^\circ\text{C}$

$t_t = 44,2\text{ }^\circ\text{C}$

Boja: bijela (žuta), crvena i crna



Dobivanje:

1500 °C



Alotropi fosfora

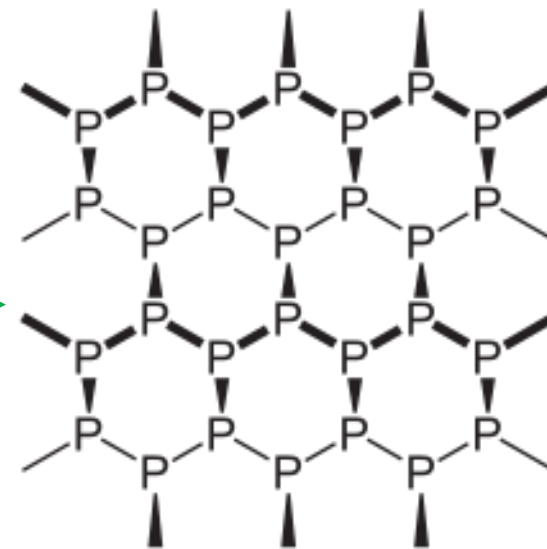
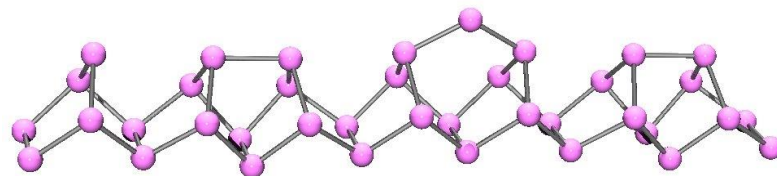
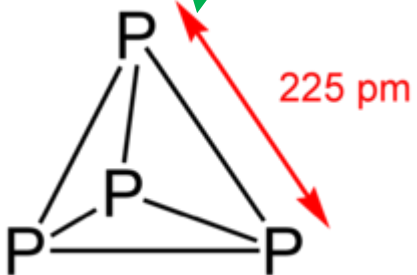


bijeli

crveni

ljubičasti
(Hittorfov)

crni



$$\Delta_f H^\circ(\text{crni}) = -39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

i još
 P_2
 P_{12}
 P_{230}
plavi
fosforen
...?

Bijeli fosfor

reaktivna i iznimno otrovna ($LD_{50} \approx 0,1 \text{ g}$)
žućkasta krutina ($t_t = 44,2 \text{ °C}$)

na zraku se oksidira uz emisiju svjetlosti,

u većim količinama i fino razdijeljen se
spontano zapali (*pirofornost*) – šibice koje se
pale od trenja po bilo kojoj površini

Otopa se u organskim otapalima (CS_2 , CCl_4 ,
zasićene masti...)

U vodi disproportionira na PH_3 i H_3PO_3 (H_3PO_2)

Crveni fosfor

Stabilna ($\Delta_f H^\circ = -17,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) i neotrovna
crvena krutina ($t_t \approx 590 \text{ °C}$)

ne oksidira se na zraku (ispod 240 °C), ne
svijetli

zapaljiv (i eksplozivan) u smjesi s jakim
oksidansima (npr $KClO_3$) – *sigurnosne* šibice
(pale se trenjem uz kutiju: klorat i gorivo u
glavi šibice, fosfor kao sredstvo za paljenje na
kutiji)

Ne otopa se u organskim otapalima

Ne disproportionira u vodi

P₄ vs. N₂

Zašto ne P₂ ili N₄?

$$\Delta_r H(E_4 \rightarrow 2E_2) = 6\Delta_d H(E-E) - 2\Delta_d H(E\equiv E)$$

za E = P; $\Delta_r H(P_4 \rightarrow 2P_2) = 312$ kJ/mol

za E = N; $\Delta_r H(N_4 \rightarrow 2N_2) = -888$ kJ/mol

(uz pretpostavku da su energije veza jednake prosječnima)

Veze	Energije veza { $\Delta_d H /$ (kJ/mol)}
N—N	167
N=N	418
N≡N	945
P—P	215
P=P	351
P≡P	489

Ekvivalentno kod halogenâ:

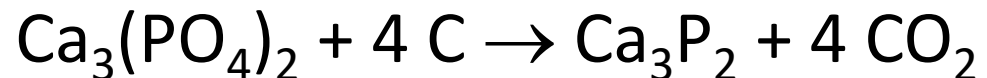
O₂ vs. S₈

Veze	{ $\Delta_d H /$ (kJ/mol)}
O—O	140
O=O	494
S—S	215
S=S	425

Fosfidi

Metal + fosfor → fosfidi

Fosfati + C → fosfidi



- a) Fosfidi 1. i 2. skupine elemenata te lantanoidâ: reaktivni, lako hidroliziraju → fosfin, PH_3
- b) Fosfidi metalnog karaktera → s prijelaznim metalima, ne otapaju se u vodi (modra galica kao antidot kod trovanja bijelim fosforom), ne podliježu hidrolizi, tvrdoća, (ponekad električna i termička vodljivost)

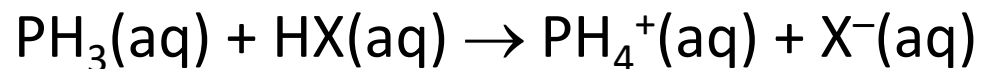
Hidridi fosfora:

fosfini \rightarrow PH_3 i P_2H_4 (difosfin – spontano zapaljenje na zraku)

Dobivanje PH_3 : otapanje bijelog fosfora u lužini, hidroliza AlP ili Ca_3P_2 ili



PH_3 (ekstremno otrovan) \rightarrow u vodi raspad na P_4 , H_2



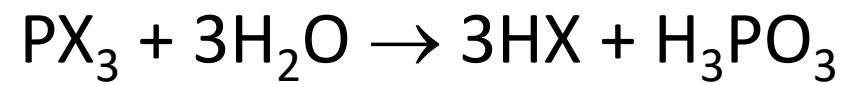
Veza P-H nije polarna: $[\chi_p(\text{P}) = (2,19), \chi_p(\text{H}) = (2,2)]$ – iznimno slaba baza; pri sobnoj temperaturi samo PH_4I postoji kao krutina, ostali halogenidi (Cl, Br) su smjese plinova ($\text{PH}_3(\text{g}) + \text{HX}(\text{g})$)

(Derivati u kojima je H zamijenjen ugljikovodičnim skupinama bitno stabilniji.)

Halogenidi:

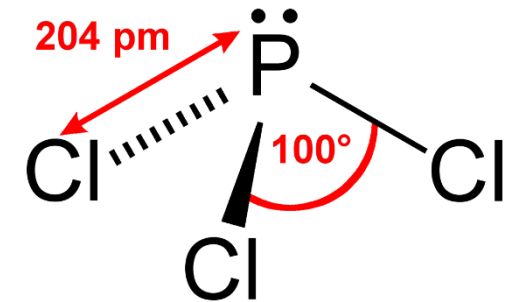
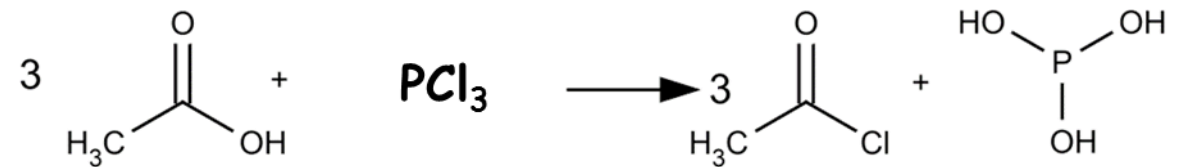
iz elemenata, različiti omjeri P i X (PCl , P_2Cl_4 ,...) – najvažniji tri- i pentahalogenidi

Poznata sva četiri trihalogenida; stabilnost opada od fluorida prema jodidu



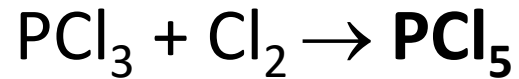
industrijski najvažniji PCl_3

Reagens za kloriranje u organskoj sintezi:



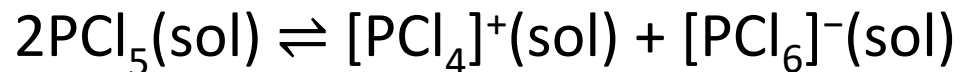
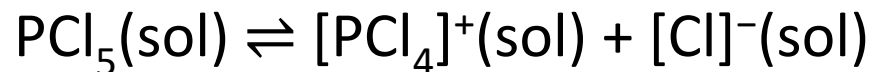
Postoje i mješoviti halogenidi PF_2Cl , PFCl_2 , PF_2Br i PFBr_2 – dobivanje iz elemenata pod kontroliranim uvjetima.

Svi reagiraju s kisikom (fosforil-halogenidi, fosforovi oksohalogenidi) i suviškom halogenâ (pentahalogenidi)

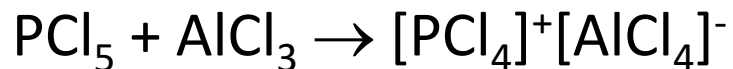


$\text{PCl}_5(\text{g})$ = trigonska bipiramida; $\text{P}_2\text{Cl}_{10}(\text{s}) = [\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$

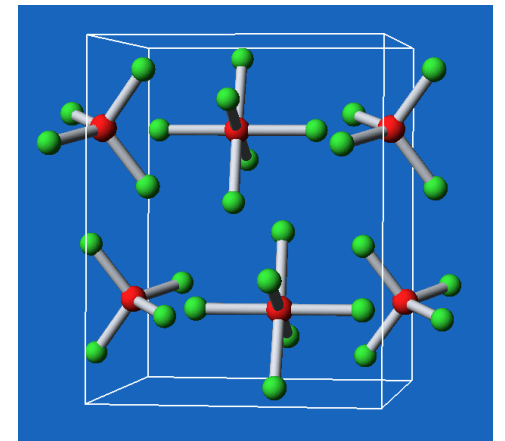
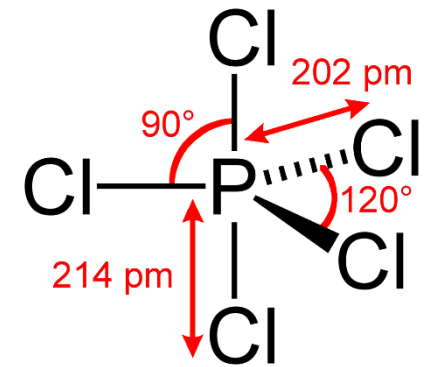
U polarnim (aprotičnim) otapalima



S Lewisovim kiselinama



U protičnim otapalima – solvoliza



Fosforil-halogenidi

Fosforovi oksihalogenidi, POX_3 , postoje ekvivalentni spojevi sa sumporom (tiohalogenidi, PSX_3) i selenijem (selenohalogenidi, PSeX_3)

Oksihalogenidi nastaju djelomičnom oksidacijom trihalogenidâ (kisikom, perkosidom, perkloratom...) ili djelomičnom hidrolizom pentahalogenidâ

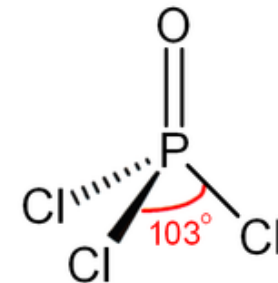
(Tiohalogenidi reakcijom trihalogenida i elementarnog sumpora u inertnim otapalima)

Najvažniji spoj – **fosforov oksiklorid (POCl_3)**

bezbojna tekućina, autoionizira u POCl_2^+ i Cl^-

dehidrationski i klorirajući reagens

ishodni spoj za mnoge organofosforove spojeve



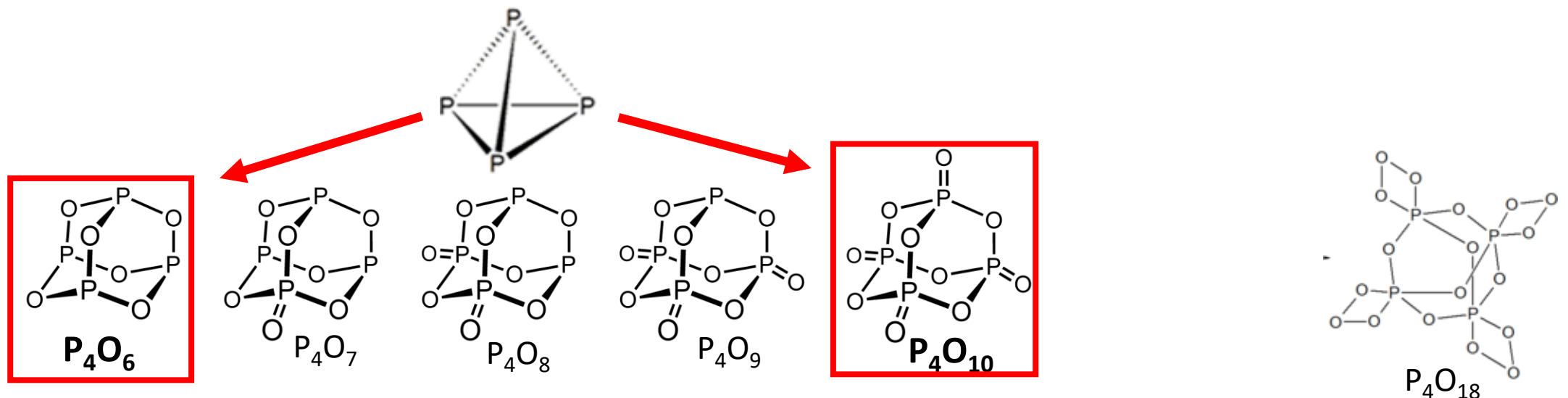
Oksokiseline i oksidi

PO → nađen u parama

P_2O_4 → opreznim zagrijavanjem fosforovog(III) oksida = u čvrstom stanju smjesa oksidâ P_4O_7 , P_4O_8 i P_4O_9

P_4O_6 → '*fosforov trioksid*' nastaje kontroliranom oksidacijom fosfora pri sniženom tlaku: pri sobnoj temperaturi bijela voštana otrovna krutina vonja nalik češnjaku. S vodom daje **fosforastu kiselinu** (ireverzibilno), s halogenima fosforil-halogenide, s ozonom eksplozivni P_4O_{18}

P_4O_{10} → '*fosforov pentoksid*' nastaje oksidacijom fosfora u suvišku kisika: pri sobnoj temperaturi bijela higroskopna krutina. S vodom daje **fosfornu kiselinu** (ireverzibilno), uklanja vodu iz organskih molekula (sinteza nitrilâ iz amidâ) i iz anorganskih kiselina (sinteza N_2O_5 , Cl_2O_7 ...). U čvrstom stanju postoji u više oblika (molekulska i polimerna krutina)



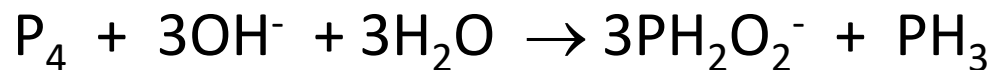
Oksokiseline i oksidi

1. H_2PO_2 : hipofosforasta (fosfinska) kiselina

Dihidridohidroksidooksidofosfor

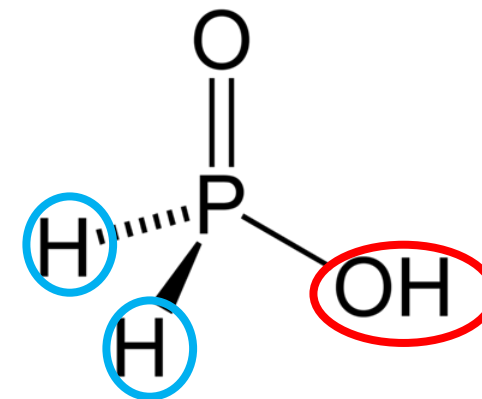
U otopini u ravnoteži s manje zastupljenim tautomerom –
hidridodihidroksidofosforom

Dobivanje:



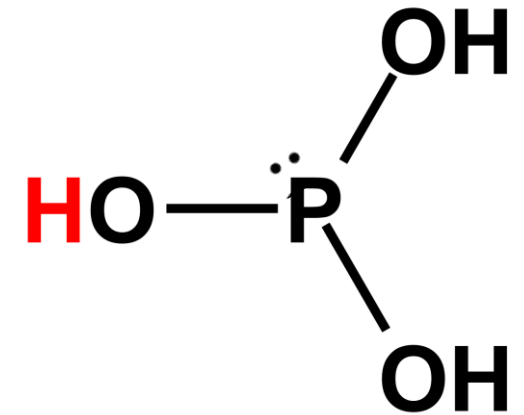
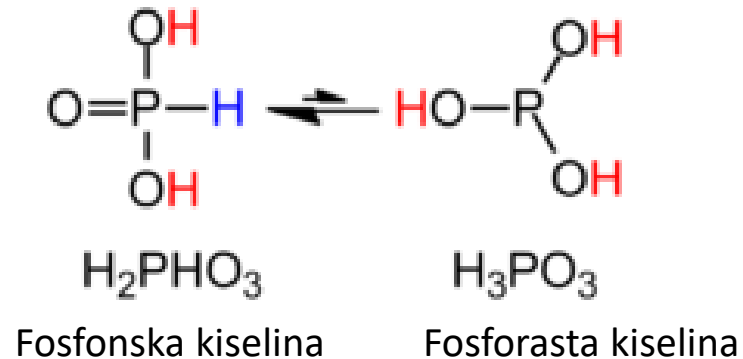
(Kiselina se dobija dodatkom jake neoksidirajuće kiseline)

Slaba kiselina, reducens (oksidira se u fosforu kiselinu) – priprava CrO iz Cr_2O_3 i HI iz I_2



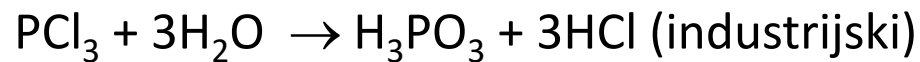
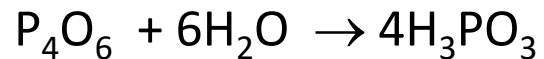
2. H_3PO_3 : „Fosforasta kiselina” =

Hidridodihidroksidooksidofosfor/Trihidroksidofosfor



Deprotonacija dodatno pogoduje fosfonatnom obliku soli: ‘fosfit’ = $[\text{HPO}_3]^{2-}$ (fosfonat), ‘hidrogenfosfit’ = $[\text{H}_2\text{PO}_3]^{2-}$ (hidrogenfosfonat) – $[\text{PO}_3]^{3-}$ ne postoji.

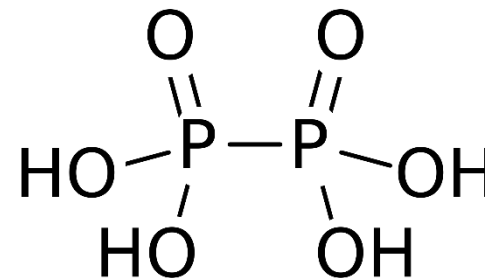
Dobivanje:



Slaba kiselina ($\text{p}K_a = 1,3$), dobar reducens, iznad $200\text{ }^\circ\text{C}$ disproporcionira na fosfornu kiselinu i fosfin

3. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \rightarrow$ hipo(di)fosforna kiselina

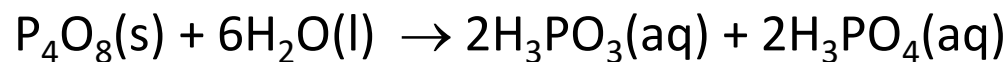
Terahidroksidodioksidodifosfor($P-P$)



„I fosfor(IV)-oksid, P_4O_8 , i hipodifosfatna kiselina, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, koji pripadaju ovom stupnju oksidacije [+IV], prilično su čudni spojevi...”

(Filipović & Lipanović, Opća i anorganska kemija, II dio, ŠK, Zagreb 1985.)

Otapanjem P_4O_8 u vodi nastaje smjesa fosforne i fosforaste kiseline



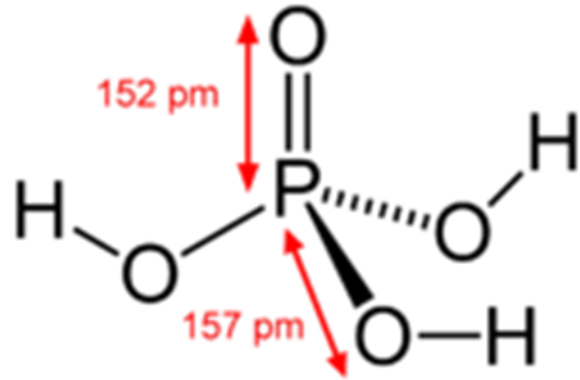
Kiselina se dobije oksidacijom



Dodatkom olovovih(II) ili barijevih soli nastaju slabo topljivi olovov ili barijev dihidrogenhipodifosfati koji sa sumpornom kiselinom daju hipodifosfornu kiselinu ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $t_t = 70^\circ\text{C}$)

Slaba kiselina (u prva dva stupnja $\text{p}K_a = 2-3$, u druga dva 7-10), disproporcioniira na fosfornu i fosforastu kiselinu.

4. $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ fosforna kiselina
(trihidroksidooksidofosfor)



Troprotonska kiselina ($K_{a1} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L; $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ mol/L; $K_{a3} = 1,8 \cdot 10^{-12}$ mol/L)

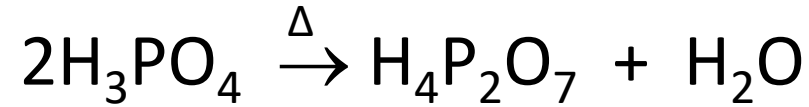
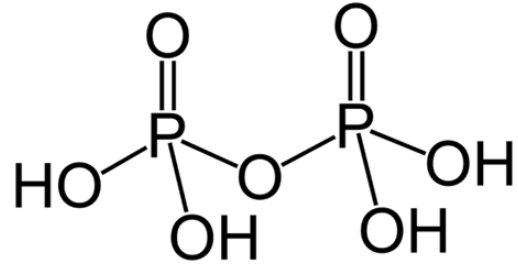
Dihidrogenfosfati – obično dobro topljivi u vodi, neutralne otopine

Hidrogenfosfati – slabije topljivi u vodi, lužnate otopine

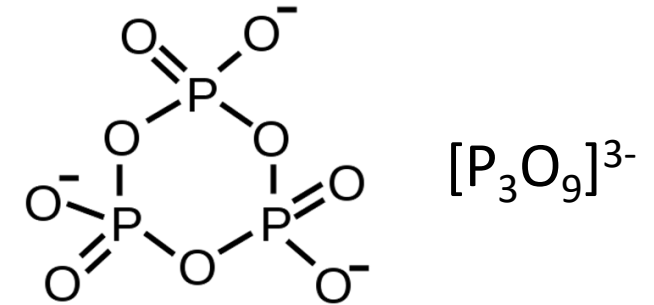
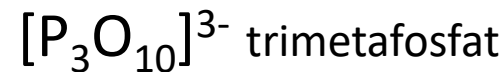
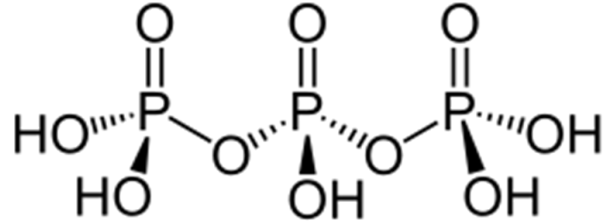
Fosfati – većinom netopljivi u vodi (osim alkalijskih – jako lužnate otopine)



$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow$ difosforna, pirofosforna, μ -oksidobis(dihidroksidooksidofosfor), ...



Nastavak kondenzacije: metafosforne kiseline i metafosfati

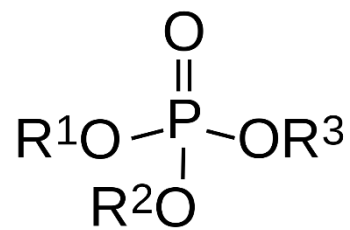


Grahamova sol (*kalgon*) – staklasta masa dobivena naglim hlađenjem taline natrijeva trimetafosfata,* dobro topljiva u vodi, taloži Ag^+ i Pb^{2+} , ali kompleksira Ca^{2+} – **omekšivač vode**

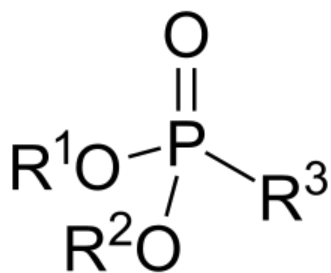
*Zagrijavanjem natrijeva dihidrogenfosfata kroz nekoliko sati na oko 550 °C.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8 \rightarrow$ peroksodifosforna, $\text{H}_3\text{PO}_5 \rightarrow$ peroksofosforna
oksidacijom pirofosfata s vodikovim peroksidom
jaki oksidansi (jači od sumpornih analogona)

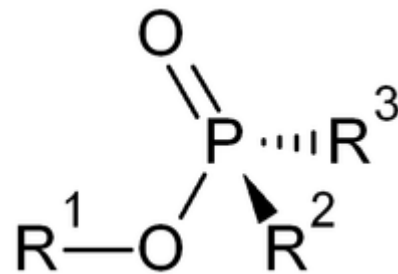
Organski derivati fosforovih oksokiselina



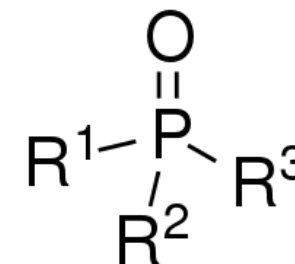
fosfati



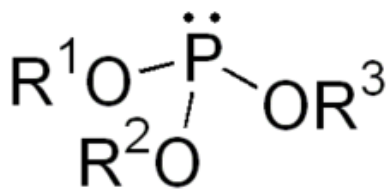
fosfonati



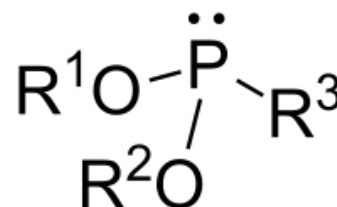
fosfinati



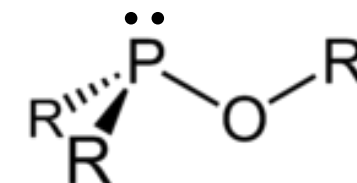
fosfin-oksidi



fosfiti

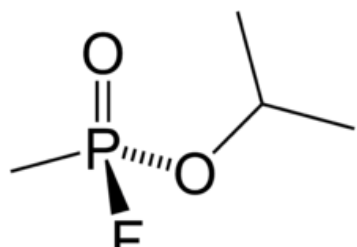


fosfoniti

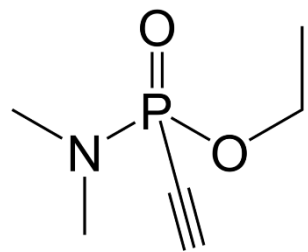


fosfiniti

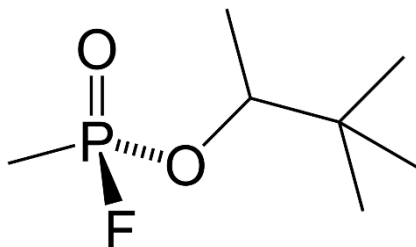
Organski fosforfluoridi (fosfonil-fluoridi, fosfonofluoridati) i srodni spojevi – *nervni plinovi*



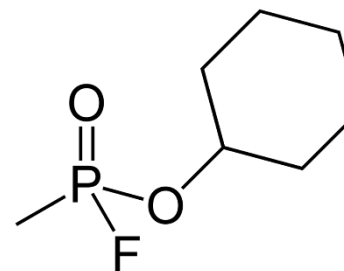
sarin



tabun



soman



ciklosarin

Arsen (perzijski *zarnikh* (žut) → grč. ἀρσενικόν = As_2S_3 (oripiment); tradicionalno od ἀρσενικός – muški, virilan; hrv.: sićan, mišomor)

→ poznat od drevnih vremena (Kinezi, Egipćani i Grci; Albert Veliki 1250.)

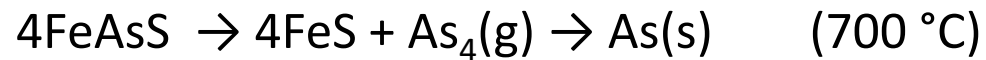
→ metaloid

→ $t_v = 614 \text{ °C}$

→ $t_t = 817 \text{ °C}$

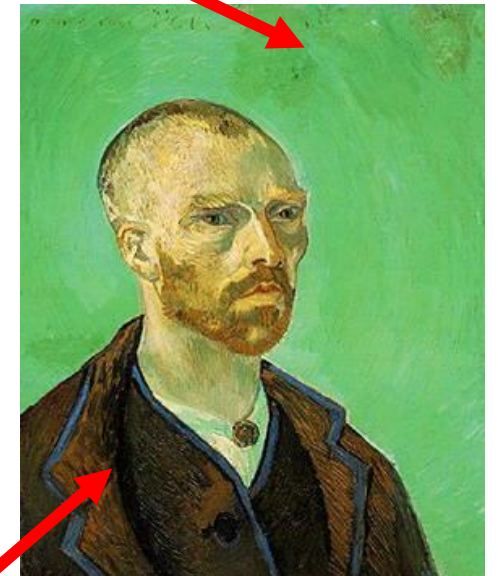
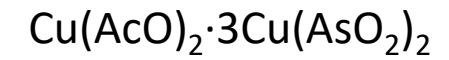


Glavna ruda: **arsenopirit**



(žuti) oripiment (*cf. auri pigmentum*), As_2S_3 i (crveni) realgar: As_4S_4

Scheeleovo (smjesa $CuAs_2O_4$, $CuHAsO_3$, $Cu(AsO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cu_3As_2O_7 \cdot 2H_2O$, $CuAsO_2$, $Cu(AsO_2)_2$ i $Cu_2As_2O_5 \cdot 2H_2O$) i **Schweinfurtsko** (pariško, smaragdno, carsko, ...) **zelenilo** ($Cu(AcO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$): od 1820-ih kao zeleni pigment: boje za tapete, tkaninu, u prehrani; 1930-ih – insekticid...)



Vincent van Gogh

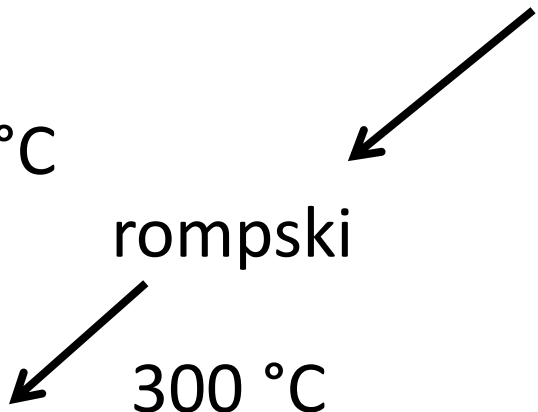
800 °C i 1700 °C

Pare arsena (As_4 ili As_2) ← amorfni arsen



ispod 0 °C

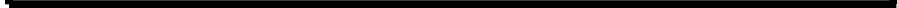
metalni, sivi As



rompski

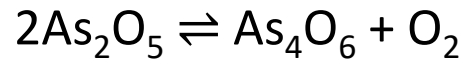
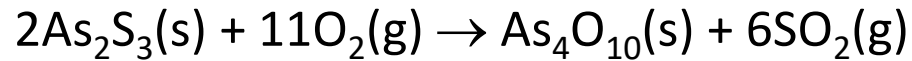
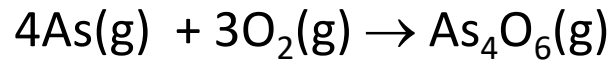
300 °C

Hg, 175 °C

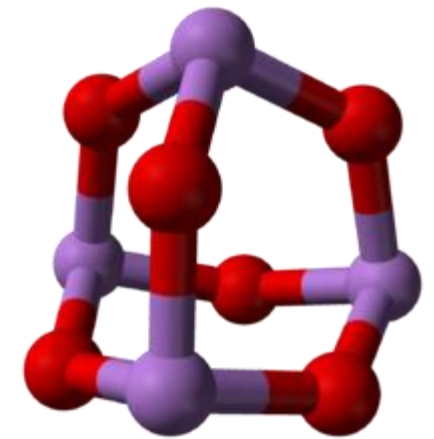


280 °C, 2 dana

Oksidi i kiseline – slični fosforovima



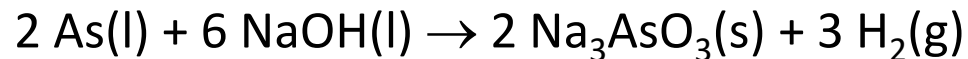
(As_4O_6 stabilniji i komercijalno **značajniji**, postoji u dva oblika – molekulska i polimerna krutina; As_4O_6 As_4O_{10} polimerna krutina)



Arsenasta kiselina

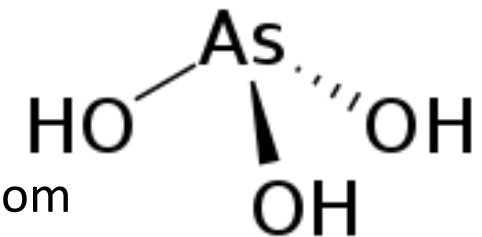
H_3AsO_3 (nije izolirana, u otopini prisutna kao $\text{As}(\text{OH})_3$; soli MH_2AsO_3 – M_3AsO_3)

Nastaje sporom hidrolizom As_4O_6 (dodatkom baze nastaju anioni) i reakcijom arsena s lužinom



Halogenidi:

AsX_3 (X = F – I); AsX_5 (X = samo F ili Cl)



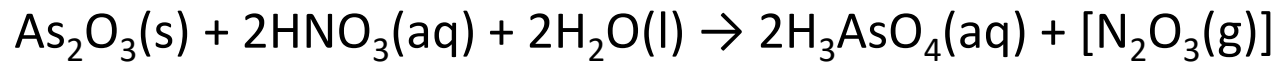
Arsenska kiselina

H₃AsO₄ – bezbojna krutina (hemihidrat)

Troprotonska kiselina – $pK_{a1} = 2,19$; $pK_{a2} = 6,94$; $pK_{a3} = 11,5$)

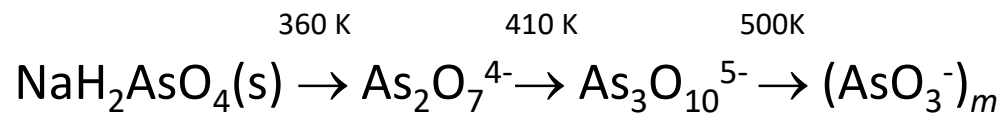
Umjereni oksidans (reducira se u arsenit s $E = 0,56$ V)

Priprava – u principu otapanjem As₂O₅ u vodi (sporo); u praksi najčešće:



AsO₄³⁻ – analogan fosfatu (zamjenjuje fosfat → otrovnost arsena(ta))

Zagrijavanjem dolazi do kondenzacije → piroarsenat, metaarsenat...



Nevažni podatak 1:

Arsenov(III) oksid (*mišomor*) je bio sveprisutan otrov tijekom XVII./XIX. st. (deratizacija, pesticidi, herbicidi, taksidermija...). Budući da ga je bilo vrlo jednostavan za unoženje hranom ili pićem, bez mirisa, sa simptomima trovanja na prvi pogled sličnima (također u ono vrijeme sveprisutnoj) koleri često je bio biran kao idealno sredstvo za homicidalne svrhe, do te mjere da je u nekim krugovima postao poznat kao 'prašak za nasljeđivanje' (*poudre de succession*)...

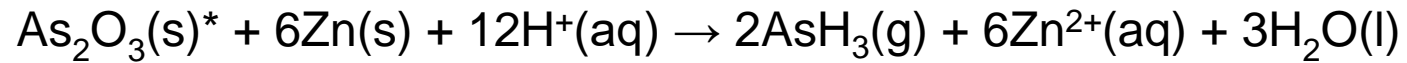
Prvi siguran forenzički dokaz malih količina arsena razvio je James Marsh 1836. (nakon što je 1832. trovač John Bodle oslobođen na suđenju zbog nepouzdanosti starijih testova). Prvi puta je upotrijebljen u istrazi trovanja Charlesa Pouch-Lafargea 1840., što je rezultiralo osudom njegove supruge Marie-Fortunée na doživotnu robiju.



Marie-Fortunée Pouch-Lafarge
(1816.–1852.)

Marshova proba

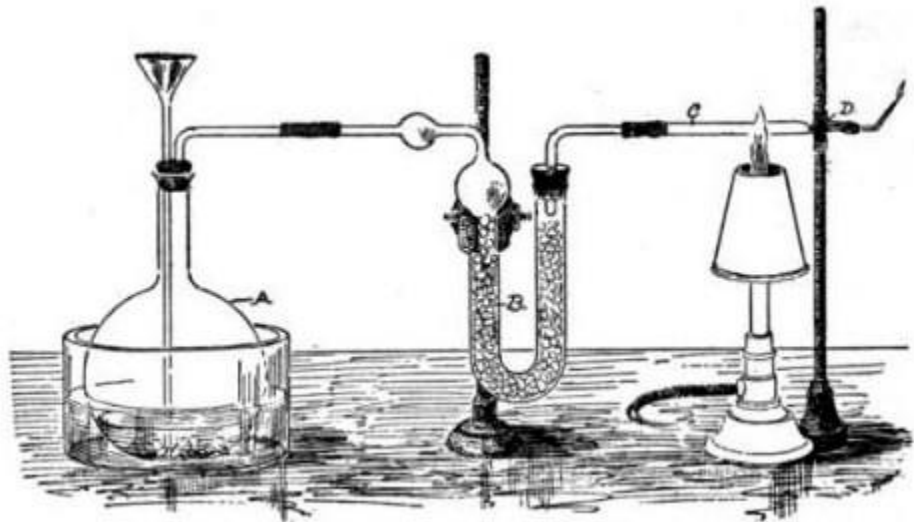
Uzorak se tretira cinkom u razrijeđenoj sumpornoj kiselini



(*do ekvivalentne reakcije, s istim produktima, dolazi i ako je arsen u obliku arsenita ili arsenata..)

Arsin se provodi kroz užarenu cjevčicu – raspada se na elemente i izlučuje sloj elementarniog (metalnog) arsena – *arsensko zrcalo*

(test također dokazuje i prisutstvo antimona, ali u tom slučaju 'zrcalo' nastaju u hladnim dijelovima aparature (prije plamena) – stibin nestabilniji od arsina)



Organoarsenovi spojevi

Organometalni spoj – spoj u kojemu postoji barem jedna veza između atoma ugljika i atoma nekog metala.

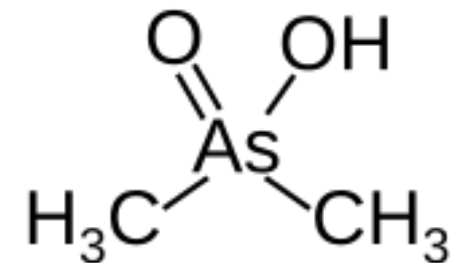
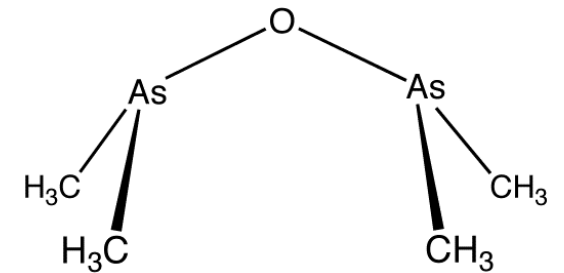
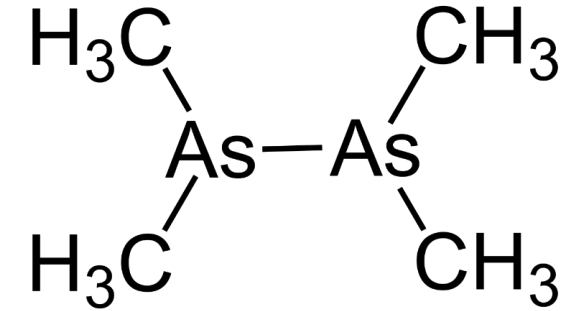
Prvi sintetizirani organometalni spojevi (Louis Claude Cadet de Gassicourt, 1760.): *kakodil* (dikakodil, tetrametildiarsin) i kakodil-oksidi

Kasnije pripremljeni i derivati, kakodil-klorid, -fluorid, -cijanid...

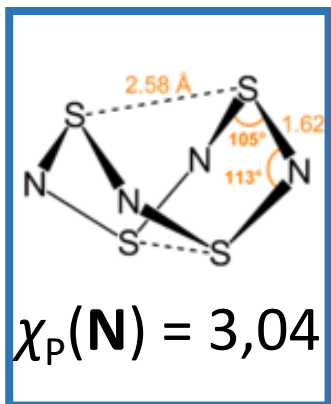
„miris ove tvari [kakodil-cijanida] uzrokuje trnce u šakama i stopalima, čak i vrtoglavicu i nesvjest... Zanimljivo je zamijetiti da kada je netko izložen mirisu ovih tvari, jezik mu se prekriva crnom presvlakom, čak i kada se nikakvi drugi zli efekti ne mogu zamijetiti”

R. Bunsen

Kakodilna (dimetilarsenska) kiselina – za puferiranje i fiksiranje bioloških uzoraka za mikroskopiju



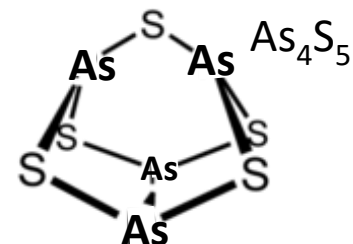
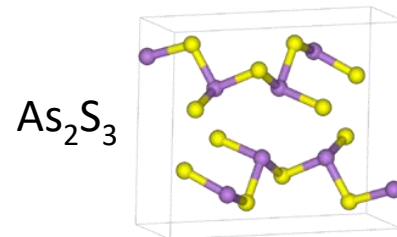
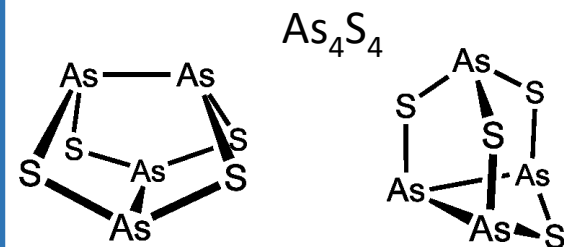
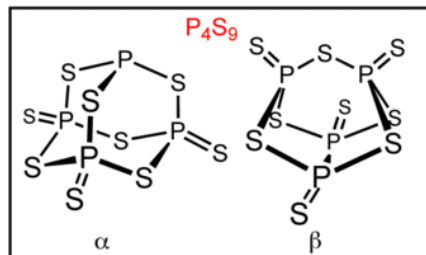
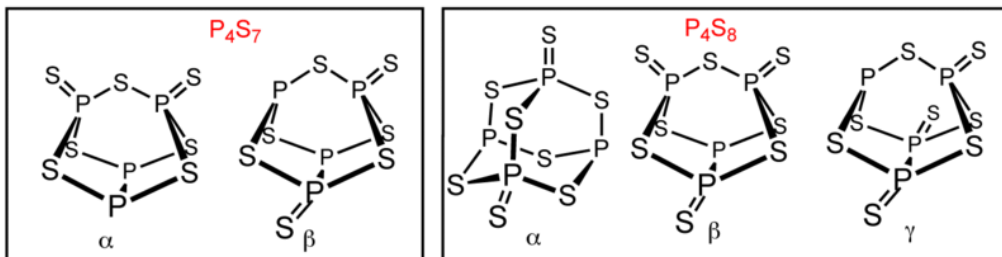
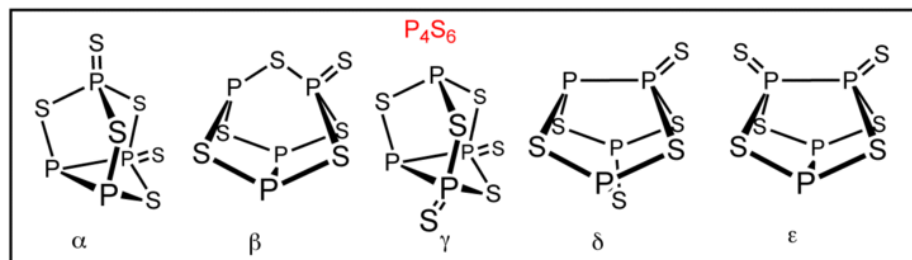
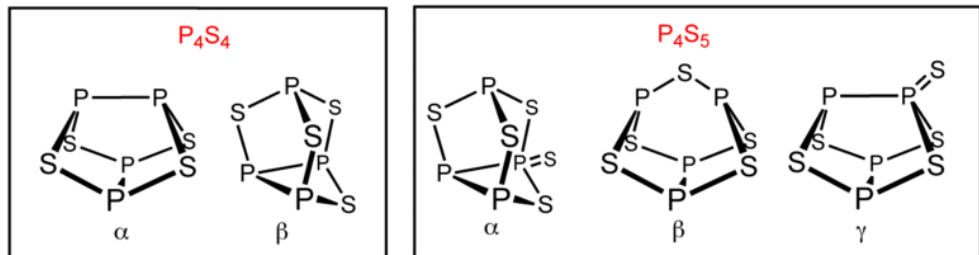
Spojevi pnikogenâ sa sumporom



$$\chi_P(\mathbf{S}) = 2,58$$

Broj različitih binarnih spojeva dvaju elemenata u pravilu veći ako su im elektronegativnosti i atomski radijusi sličniji

$$\chi_P(\mathbf{P}) = 2,19$$



$$\chi_P(\mathbf{As}) = 2,18$$

$$\chi_P(\mathbf{Sb}) = 2,05$$

Stibnit (antimonit), Sb₂S₃: sivi (kristalni) i crveni (amorfni) – šibice

Antimonovo crvenilo – pigment približne formule Sb₂S₅, nepoznate strukture, sadrži Sb(III), ne Sb(V)



Antimon (Sb)

(Etimologija ? grč. ἀντίμοναχος (proturedovnički, opatomor), ili ἀντίμόνος (protiv-sam), ili ανθήμόνιον (cvjetić(?)), ili iz Arapskog, ili...

simbol od lat. *stibium*, od grč. στίβι ili στίμμι, od egiptskog )

→ poznat od drevnih vremena (Kinezi, Egipćani i Grci)

→ metaloid

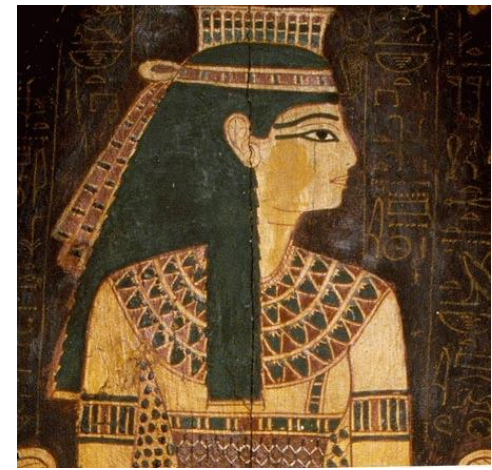
→ $t_v = 1587 \text{ °C}$

→ $t_t = 630,63 \text{ °C}$

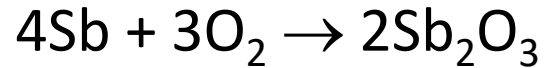
Stibnit: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{FeS}$
(antimonit)

Pare Sb_4 i $\text{Sb}_2 \rightarrow$ žuti antimon (Sb_4) \rightarrow sivi (metalni) Sb

Elektroliza talina $\text{SbX}_3 \rightarrow$ amorfni crni Sb (eksplozivan) \rightarrow sivi (metalni) Sb



Teško zapaljiv, ali gori:



Otapa se u oksidirajućim kiselinama – sa sumpornom daje Sb(III), a s dušičnom H_7SbO_6

Sb₂O₃ – polimerna krutina; tek iznad 1500 °C $\text{Sb}_4\text{O}_6(\text{g})$

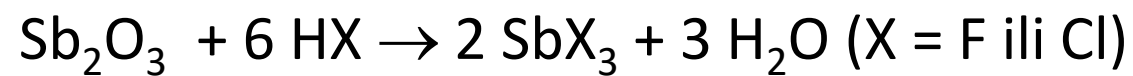
amfoteran, otapanjem u vodi daje kiselu otopinu, antimonasta kiselina nepoznata

Otapanjem u lužinama nastaju **antimoniti** (npr Na_3SbO_3), u kiselinama antimonove(III) soli

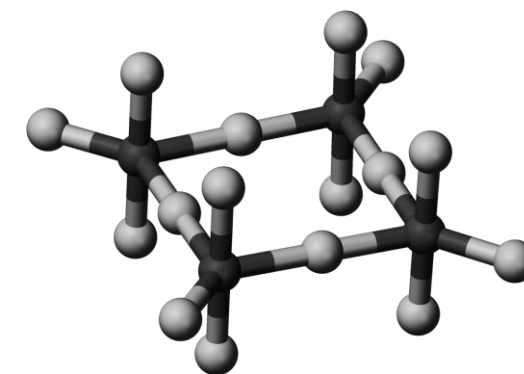
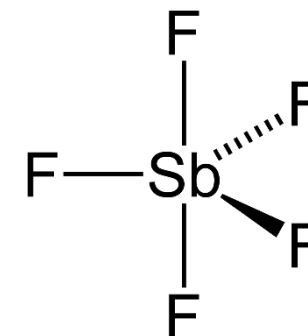
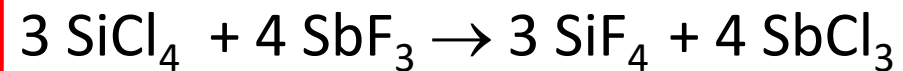
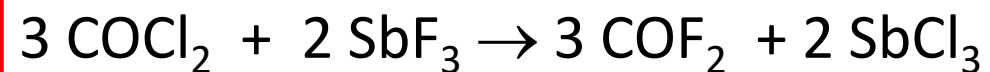
Sb₂O₅ – polimerna krutina, zagrijavanjem gubi kisik – Sb_6O_{13} , $\text{Sb}_2\text{O}_4\cdots$

netopljiv u dušičnoj kiselini (pripravljanje iz Sb(s) ili Sb_2O_3)

otapa se u koncentriranim lužinama dajući $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^- = \text{antimonat}$



SbF₃- fluorirajući agens



Superkiseline

Kiseline jače od čiste (100%-tne) sumporne, tj. koje imaju

$$H_0 = -\log\{ a(\text{H}^+) + \gamma(\text{A}^-)/\gamma(\text{HA}) \} \approx \text{p}K_a + \log([\text{A}^-]/[\text{HA}]) < -12.$$

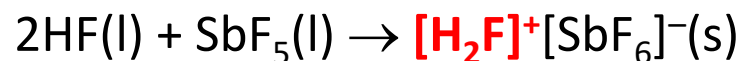
Niz superkiselina temelji se na Lewisovoj kiselosti antimonova pentafluorida i stabilnosti heksafluoridoantimonatnog(V) aniona:

Magična kiselina ($\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$), $H_0 = -19,2$

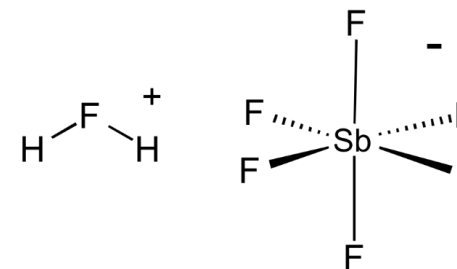
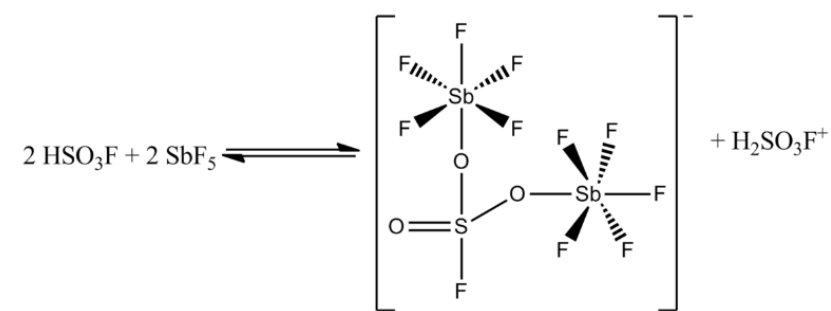


prva suprkiselina (Olah, 1960-ih) protonira alkane (metan), elementarne halogene, H_2 , Xe...

Fluoroantimonska kiselina ($2\text{HF}\cdot\text{SbF}_5$), $H_0 = -23$



Reagira s gotovo svim organskim i anorganskim tvarima – može se sintetizirati i čuvati jedino u teflonskim posudama i rabiti kao krutina ili otopljena u $\text{HF}(\text{l})$



Bizmut (Bi)

(Etimologija ? arapski 'bi ismid' ('nalik antimonu'), njemački *Wissmuth* (AHD *weiße+Masse*))

Zanemarivo radioaktivan – 'stabilni' izotop ^{209}Bi s vremenom poluraspada od $2,01 \cdot 10^{19}$ godina

→ metal

→ $t_v = 1564 \text{ °C}$

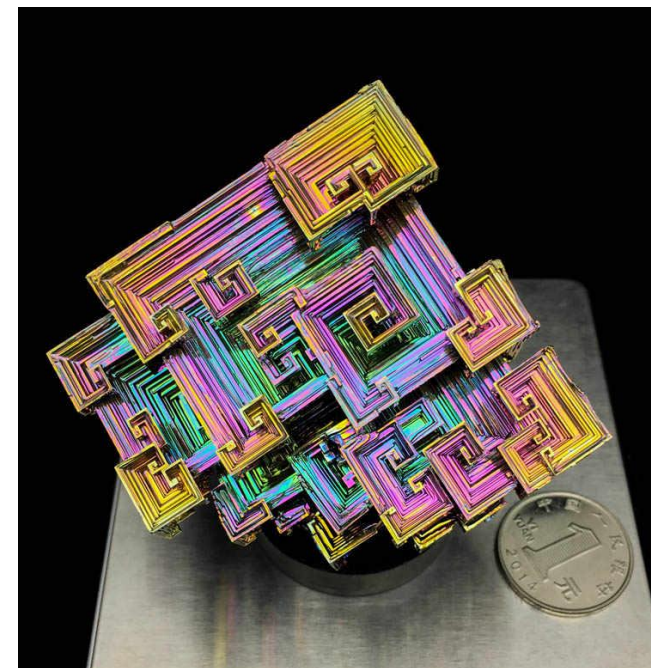
→ $t_t = 271,3 \text{ °C}$

U prirodi: Bi_2O_3 (bizmutov oker) i Bi_2S_3 (bizmutov sjajnik)

Moskovij (Mc)

2003. Pripravljen bombardiranjem ^{383}Am pomoću ^{48}Ca

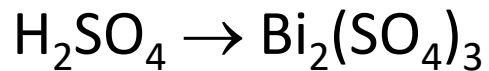
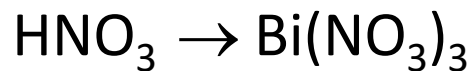
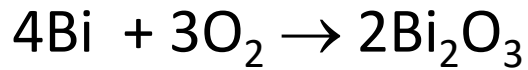
Najstabilniji izotop ^{290}Mc s $t_{1/2} = 650 \text{ ms}$



Spojevi bizmuta

Bizmutan (BiH_3) – nestabilan

Bizmutidi – intermetalni spojevi (Na_3Bi – trodimenzijski topološki Diracov semi-metal)

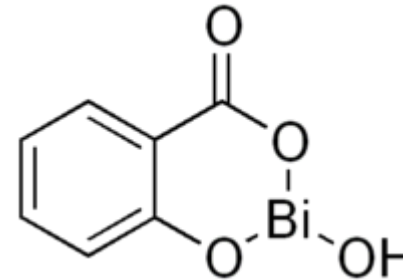


u vodenoj otopini: $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$

u jako kiselom: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$

u lužnatom: $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{3+}$

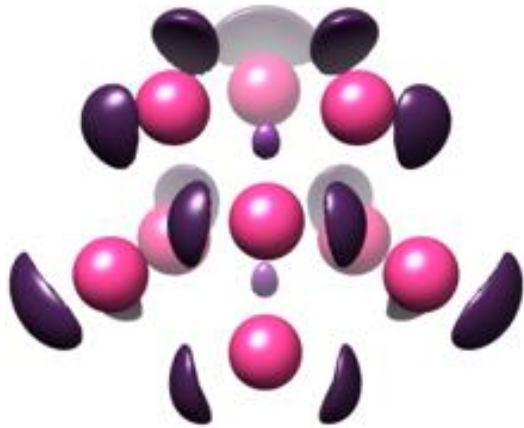
Bizmutov subsalicilat – antacid (*Pepto-Bismol*)



(Stvarna struktura još nepoznata; za srodne spojeve v. T. Friščić *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 7858.)

Bizmutovi polikationi (klusteri)

‘bizmutov monoklorid’ (zapravo Bi_6Cl_7 – kristalizira iz otopine elementarnog bizmuta u rastaljenom ‘*bizmutovom maslacu*’ (BiCl_3)) → **kation Bi_9^{5+}** + anioni BiCl_5^{2-} i $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$



Mnogi elektroni deficitni bizmutovi polikationi – najčešći Bi_5^{3+} (trigonska bipiramida), Bi_6^{2+} , Bi_8^{2+} (kvadratna antiprizma) i Bi_9^{5+} (trigonska prizma s tri dodatna vrha)

Srednji naboj po atomu uvijek manji od 1 (obično ispod 0,5), geometrijski razmještaj atoma u pravilu takav da su udaljenosti među atomima maksimalne (uz minimalni ukupni volumen/površinu iona)

