

1.7 Prehľad chémie fosforu

Frostov diagram pre častice fosforu ukazuje, že v **kyslom prostredí je najstabilnejší najvyšší oxid. stav** vo forme H_3PO_4 . V **zásaditom prostredí** jestvuje ešte **stabilnejší anión** PO_4^{3-} .

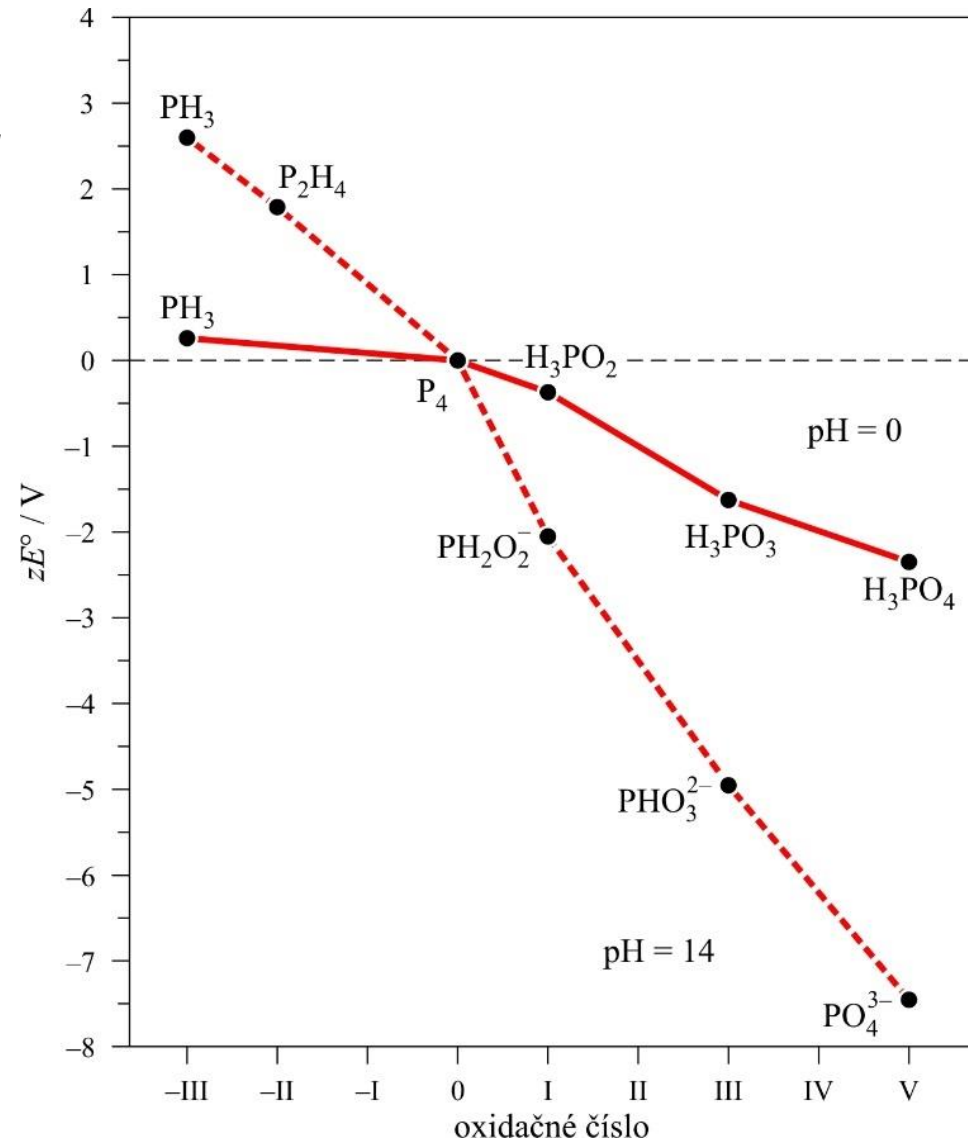
Termodyn. najmenej stabilný v zás. aj v kyslom prostredí je oxid. stav $-III$ v molekule PH_3 .

Molekula P_4 v kyslom (zásaditom) prostredí **disproporcionuje** na fosfán a H_3PO_2 (anión PH_2O_2^-).

H_3PO_2 je vo Frostovom diagrame umiestnená v **konkávnom bode**, a preto je **nestabilná vzhľadom na disproporcionáciu** ako na PH_3 a H_3PO_3 , tak aj na PH_3 a H_3PO_4 .

Naopak, H_3PO_3 je voči disproporcionácii **stabilná**, keďže leží vo Frostovom diagrame v **konvexnom bode**.

Jedinečnou črtou chémie fosforu je výskyt štruktúrnych **tetraédrických jednotiek**, ktoré boli zistené napr. v **bielej alotropickej modifikácii P_4** . Podobne, aj **bežné oxidy fosforu P_4O_6 a P_4O_{10}** majú štruktúru pozostávajúcu z tetraédrických jednotiek

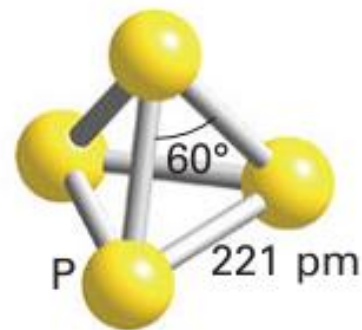


1.7.1 Fosfor

Najbežnejšou alotropickou modifikáciou P je **biely fosfor** (niekedy sa nazýva žltý fosfor), ďalšou bežnou modifikáciou je **červený P**. Z amorfneho červeného fosforu sa vákuovou sublimáciou pripravuje **fialový (Hittorfov) fosfor**. Zaujímavé je, že **termodynamicky najstálejšou modifikáciou P je čierny fosfor**, ktorý je najťažšie pripraviť. Na prípravu čierneho P je potrebné biely P zohrievať pri tlaku okolo 1.2 GPa!

Biely fosfor

Biely fosfor P_4 sa tvorí keď kvapalný fosfor tuhne. Je najmenej stála zo všetkých alotropických modifikácii fosforu. P_4 je veľmi jedovatá, voskovo vyzerajúca látka. Je to molekula v ktorej sú **štyri atómy fosforu umiestnené v rohoch tetraédra**. Ostrým väzbovým uhlom P–P–P rovným 60° . Väzbová vzdialenosť $l(P-P) = 221 \text{ pm}$ je o niečo dlhšia ako odpovedá jednoduchej kovalentnej väzbe ($2r_k = 214 \text{ pm}$).



P_4 je **extrémne reaktívna látka**, pravdepodobne pre veľmi napäté väzby v štruktúre. Dochádza k **relatívne chudobnému prekrytiu p orbitálov atómov P** (uhly medzi prekrývajúcimi orbitálmi sú 90°), súčasne **väzbové uhly P–P–P sú 60°** , ktoré spôsobuje reaktivitu bieleho fosforu.

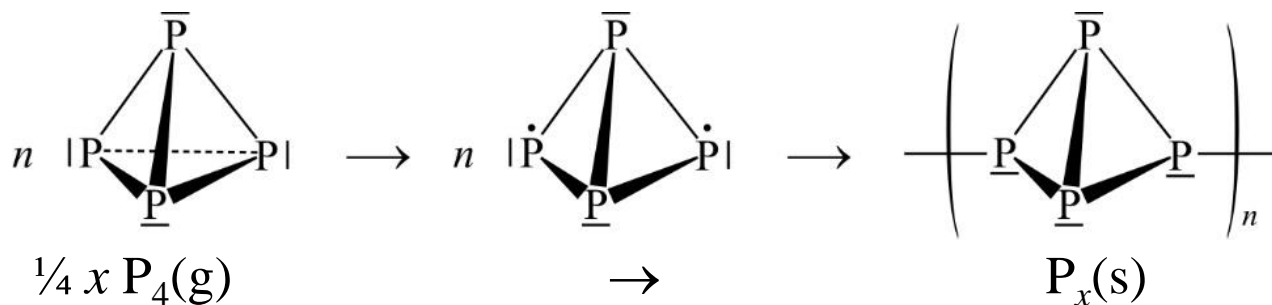
Tetrafosfor na vzduchu intenzívne horí: $P_4(s) + 5 O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$

P_4O_{10} sa tvorí v **elektrónovom excitovanom stave** a keď elektróny prechádzajú do stavu s najnižšou energiou **vyžaruje sa viditeľné svetlo - fosforeskujúceho žiarenia** (vzniká keď je **biely fosfor vystavený pôsobeniu vzduchu v tme**).

Biely fosfor (tep. top. 44 °C) sa uschováva pod vodou. Je nerozpustný v rozpúšťadlách schopných viazať sa vodíkovou väzbou ako je voda. Je však extrémne rozpustný v nepolárnych organických rozpúšťadlách ako je sulfid uhličitý.

Červený fosfor

Zahrievaním P_4 v inertnej atmosfére pri 300 °C po dobu niekoľko dní vzniká menej reakt. červený fosfor. V tetraédrickej štruktúre P_4 sa homolytický pretrhnú niektoré väzby P–P, čo uvoľňuje pnutie v molekule. Súčasne dochádza k postupnému viazaniu vznikajúcich častíc do štruktúry polym. červeného P, tvorenej vzájomne rovnobežnými reťazcami.



Táto vratná modifikačná premena má veľa spoločného s homolytickým štiepením väzieb S–S v molekule S_8 . Teplota topenia červeného fosforu je okolo 600 °C. Pri tejto teplote sa polymérne reťazce trhajú za vzniku tetraédrických jednotiek P_4 . Červený fosfor je teda polymér s väzbami menej napätými, ako sú väzby v bielej alotropickej modifikácii. Červený fosfor je stabilný na vzduchu, reaguje s kyslíkom zo vzduchu až pri teplotách okolo 400 °C. Ako je možné očakávať pre kovalentne viazaný polymér, červený fosfor je nerozpustný vo všetkých rozpúšťadlách.

Fialový fosfor

Táto alotropická modifikácia P je veľmi dobre charakterizovaná. Jeho štruktúra je tvorená **navzájom previazanými reťazcami**, tvorenými **subjednotkami P₈ a P₉**, spojen. skupinami **P₂**.

Čierny fosfor

Na prípravu čierneho P je **potrebné P₄ zahrievať pri tlaku až 1,2 GPa**. Jeho vzhl'ad a elektr. vodivosť **pripomínajú grafit**. Kryšt. štruktúra je tvorená **dvojvrstvou šesťčlenných kruhov**. Vzdialenosť P–P medzi susednými atómami je 220 pm a vzdialenosť medzi vrstvami je 390 pm. **Polymérny čierny P** sa svojou vrstevnatou štruktúrou, podobá na **kovové modifikácie As, Sb a Bi**.

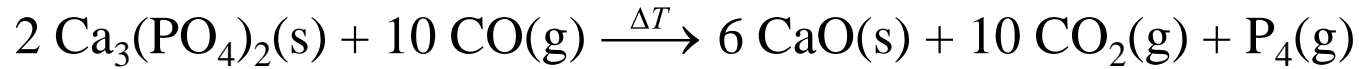
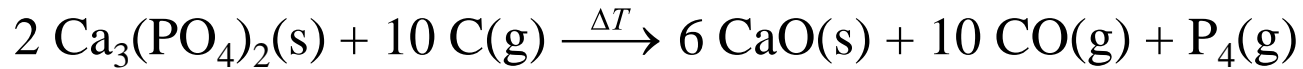
Čierny P je najstabil. alotropickou modifikáciou. Napriek tomu, **bielemu fosforu P₄ bola priradená nulová hodnota $\Delta_f H^\theta$ a $\Delta_f G^\theta$** a pre červený, resp. čierny P sú hodnoty $\Delta_f H^\theta = -17,6$ kJ mol⁻¹, resp. $-39,3$ kJ mol⁻¹.

Priemyselná výroba fosforu

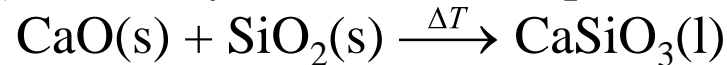
P sa v prírode vyskytuje vo forme **apatitov Ca₅(PO₄)₃X**, konkrétne ako fluoroapatit (X = F), chloroapatit (X = Cl) a hydroxyapatit (X = OH). Surovinou na prípravu P je **fosforečnanová hornina**, ktorej zloženie približne zodpovedá **Ca₃(PO₄)₂**.

P je tak reaktívny prvok, že sa musia použiť extrémne metódy na jeho prípravu zo zlúčenín. **Spracovanie fosforečnanej horniny** je veľmi náročné na elektrickú energiu. Premena horniny na prvok je uskutočnená vo **veľkých elektr. peciach** obsahujúcich 60-tonové uhlíkové elektródy. V tomto elektrotermickom procese je **pec naplnená zmesou rudy, piesku a koksu**.

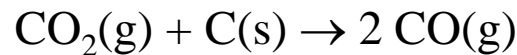
Pri **pracovnej teplote pece okolo 1500 °C** reaguje bis(fosforečnan) trivápenatý (ruda) s koksom C a s CO za vzniku **plynného tetrafosforu**:



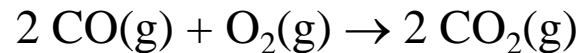
CaO reaguje s SiO₂ (pieskom) za tvorby kremičitanu vápenatého (trosky):



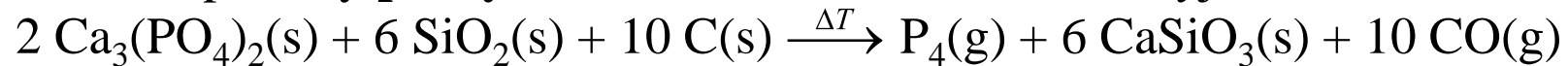
Na kondenzáciu P₄(g) je do veže pumpovaná a rozstrekovaná voda. Skvapalnený P sa zhromažďuje na spodku veže a potom sa plní do pripravených nádrží. **CO₂** ako ďalší produkt uvedenej reakcie **sa redukuje koksom späť na CO**:



Unikajúci CO horí a teplo sa využíva na **sušenie východ. materiálov** (rudy, piesku a koksu):



Uvedené čiastkové procesy **pri výrobe bieleho fosforu** môžeme vyjadriť **sumárnou reakciou**:



Fosforečnanová ruda obsahuje **dve bežné nečistoty**. Prvou sú **stopy $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$** , ktorý reaguje pri vysokých teplotách za vzniku toxického a korozívneho SiF_4 . Táto látka sa odstraňuje z odchádzajúcich plynov ich **spracovaním s roztokom uhličitanu sodného**.



Druhou nečistotou je **Fe_2O_3** , ktorý reaguje so vznikajúcim P_4 za tvorby **fosfidov najmä Fe_2P** . Fosfidy železa môžu byť **pridávané do špeciálnych ocel. produktov**. Ďalší vedľajší produkt z tohto procesu je **CaSiO_3** (troska), ktorý môže byť použitý ako materiál pri stavbe ciest.

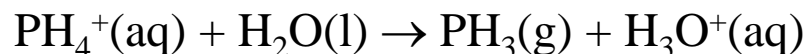
Určenie ceny celého procesu nie je úplne jednoznačné, nielen z pohľadu **spotreby energie**, ale aj z pohľadu **celkového množstva použitého materiálu**.

Východiskové suroviny	Produkty
10000 kg fosforečnanej rudy ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	1000 kg bieleho fosforu
3000 kg piesku (SiO_2)	8000 kg trusky (CaSiO_3)
500 kg koksu (C)	250 kg fosfidov železa
14 MWh elektrickej energie	2500 m ³ unikajúcich plynov

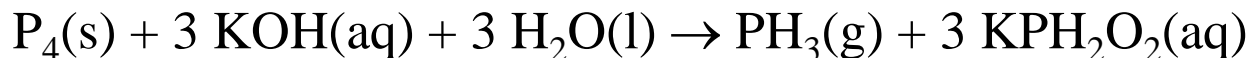
Potreba výroby **čistého bieleho fosforu** a z neho vyrábaných zlúčenín je na úpadku, pretože cena energie na jeho produkciu je veľmi vysoká. **Spotreba fosforečnanových detergentov** (pracích práškov) **klesá aj z ekologických dôvodov**. Napriek tomu, **elementárny fosfor je stále preferovanou východiskovou látkou** pri príprave **vysoko čistých zlúčenín fosforu**, ako sú **insekticídy** založené na báze takýchto materiálov.

1.7.2 Fosfán

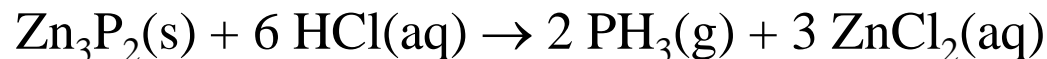
Analóg amoniaku, PH_3 , je bezfarebný, veľmi jedovatý plyn. Od NH_3 sa **podstatne líši**, pretože **väzba P–H je omnoho menej polárna** ako väzba N–H. Preto PH_3 **vôbec netvorí vodíkové väzby** a jeho **vodný roztok je neutrálny**. **Katión PH_4^+** , analóg amónneho katiónu, je veľmi ťažké pripraviť, **z halogenidov PH_4X je za bežných podmienok stály iba jodid**. Vo vodnom roztoku sa **fosfóniový katión kvantitatívne rozkladá**:



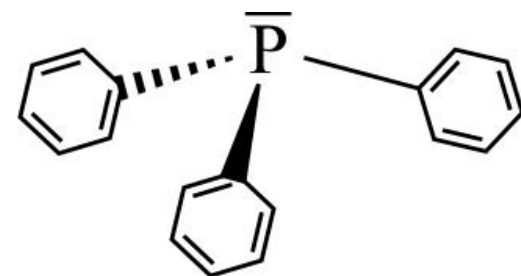
Hydridy 15. skupiny (okrem NH_3) **nie je možné pripraviť priamou syntézou**. Preto sa PH_3 pripravuje za tepla **disproporcionáciou P_4^0** v horúcich roztokoch hydroxidov za vzniku $\text{P}^{\text{III}}\text{H}_3$ a aniónu $\text{P}^{\text{I}}\text{H}_2\text{O}_2^-$:



Okrem tohto postupu **sú možné aj spôsoby prípravy**, ktoré sú **spoločné pre všetky hydridy**. Jedným z postupov je **vytesnenie hydridov z ich solí, buď hydrolýzou, alebo účinkom silnejších (neoxidujúcich) kyselín**, napr.:



Substituované fosfány sú dôležitými činidlami v koordinačnej chémii. **Najbežnejším je trifenylofosfán $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$** označenie (PPh_3).



1.7.3 Oxidy fosforu, arzénu, antimónu a bizmutu

Neochota P, As, Sb a Bi vytvárat' väzby E–E a E–O prostredníctvom π väzieb $p_{\pi}-p_{\pi}$ sa odráža v menšom počte oxidov v porovnaní s dusíkom.

Fosfor	Arzén	Antimón	Bizmut
P_4O_6	As_4O_6	Sb_4O_6	Bi_2O_3
	As_2O_3	Sb_2O_3	
P_4O_{10}	As_4O_{10}		
	As_2O_5	(Sb_2O_5)	

Navyše, ak pripočítame sklon atómov zamieňať väzby E–E (E = P, As, Sb) za mostíkové väzby E–O–E, dá sa očakávať, že štruktúra oxidov P, As, Sb a Bi sa bude líšiť od štruktúry oxidov N. Z uvedených dôvodov sa pre As a Sb štruktúra oxidov v plynnej a tuhej fáze nezhoduje.

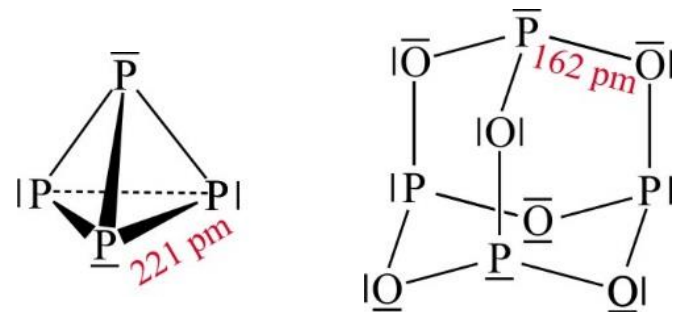
Plynné formy $As_4O_6(g)$ a $Sb_4O_6(g)$ majú jednoznačne molekulovú povahu porovnateľnú so štruktúrou P_4O_6 , zatiaľ čo v tuhom stave môžu existovať (v závislosti od podmienok) aj v polymérnej reťazovej alebo sieťovej štruktúre, ktorú vystihujú vzorce $As_2O_3(s)$ a $Sb_2O_3(s)$.

Navyše, oxidy P, As, Sb a Bi sa líšia aj v acidobázických vlastnostiach, ktoré sa postupne menia od vyslovene kyslého P_4O_6 cez amfotérne As_2O_3 a Sb_2O_3 až po úplne zásaditý Bi_2O_3 s najviac iónovou povahou. Oxidy As_4O_{10} a Sb_2O_5 sú zreteľne kyslé.

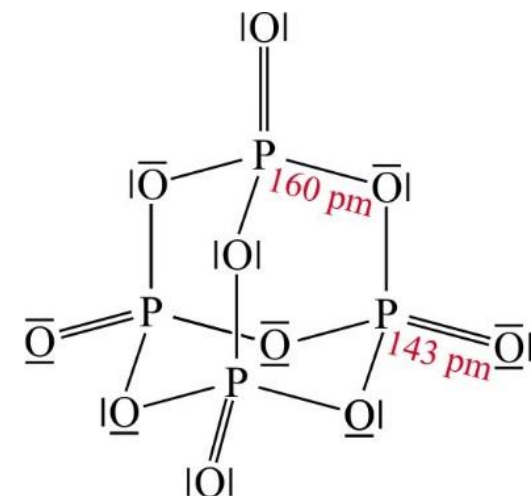
Dva najbežnejšie oxidy P sú P_4O_6 a P_4O_{10} . Oba sú pri izbovej teplote tuhé biele látky.

Štruktúra oboch oxidov je založená na tetraédri bieleho fosforu P_4 , ktorý obsahuje šesť väzieb fosfor–fosfor.

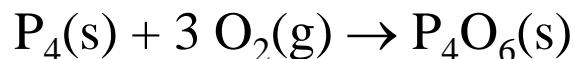
V P_4O_6 je šesť atómov kyslíka umiestnených medzi každou dvojicou fosfor–fosfor.



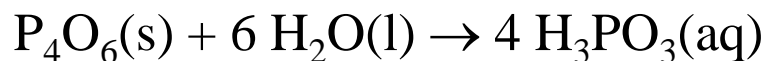
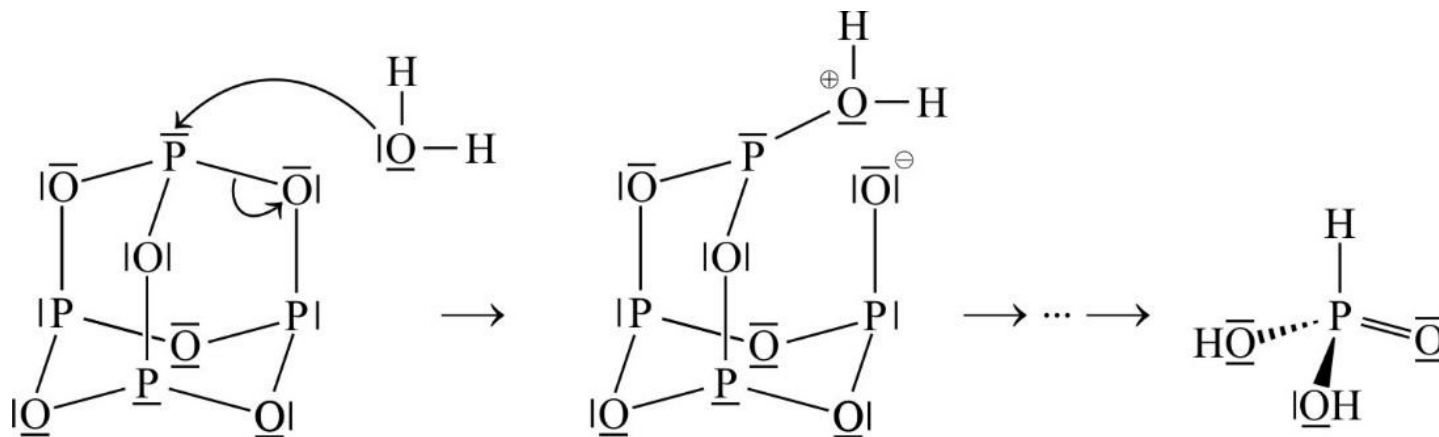
V P_4O_{10} štyri ďalšie atómy kyslíka tvoria kovalentné väzby s atómami P, ktoré smerujú von z vrcholov tetraédra. Tieto väzby sú silnejšie ako jednoduché väzby P–O, takže sa prejavuje ich násobný charakter.



P_4O_6 sa tvorí, keď biely fosfor horí v nedostatku kyslíka:



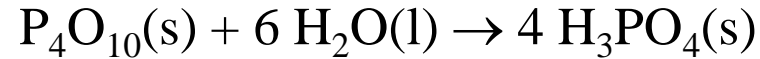
P_4O_6 sa vo vode rozpúšťa za vzniku H_3PO_3 . Rozpúšťanie si môžeme predstaviť ako nukleofilnú adíciu molekúl vody na atómy P:



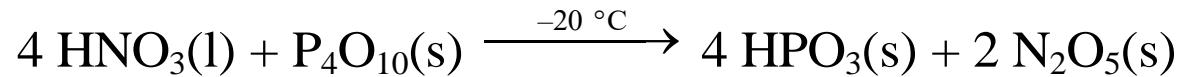
Omnoho bežnejší a dôležitejší **oxid fosforečný vzniká horením bieleho fosforu v prebytku**



P₄O₁₀ sa používa ako **dehydratačné činidlo**, pretože intenzívne reaguje s vodou vo viacerých krokoch (reakcia prebieha podobným spôsobom ako v prípade oxidu fosforitého):



Mnoho zlúčenín sa dehydratuje pôsobením oxidu fosforečného, napr.:



1.7.4 Halogenidy 15. skupiny

Poznáme všetky halogenidy typu EX_3 , avšak len niektoré halogenidy typu EX_5 .

Fluoridy	Chloridy	Bromidy	Jodidy
$\text{NF}_3(\text{g})$	$\text{NCl}_3(\text{l})$	$\text{NBr}_3(\text{s})$	$\text{NI}_3(\text{s})$
$\text{PF}_3(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{l})$	$\text{PBr}_3(\text{l})$	$\text{PI}_3(\text{s})$
$\text{PF}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_5(\text{s})$	$\text{PBr}_5(\text{s})$	–
$\text{AsF}_3(\text{l})$	$\text{AsCl}_3(\text{l})$	$\text{AsBr}_3(\text{s})$	$\text{AsI}_3(\text{s})$
$\text{AsF}_5(\text{g})$	$(\text{AsCl}_5)^*$	–	–
$\text{SbF}_3(\text{s})$	$\text{SbCl}_3(\text{s})$	$\text{SbBr}_3(\text{s})$	$\text{SbI}_3(\text{s})$
$\text{SbF}_5(\text{l})$	$\text{SbCl}_5(\text{l})$	–	–
$\text{BiF}_3(\text{s})$	$\text{BiCl}_3(\text{s})$	$\text{BiBr}_3(\text{s})$	$\text{BI}_3(\text{s})$
$\text{BiF}_5(\text{s})$	–	–	–

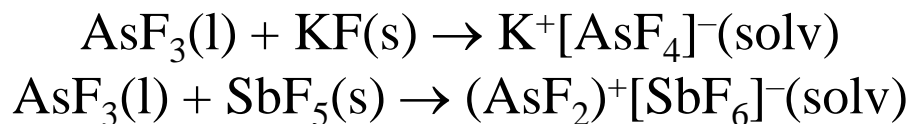
* stabilný len pri teplotách nižších ako $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

Halogenidy EX_3

Halogenidy EX_3 (s výnimkou SbF_3 a BiF_3) sú **monomérmne molekulové zlúčeniny** s nízkou tepl. varu a topenia, ktorých molekuly majú **tvár trigonálnej pyramídy**.

Väčšiu stálosť EX_3 ($E = P, As, Sb$ a Bi) v porovnaní s NX_3 môžeme dokumentovať na základe hodnôt $\Delta_f H^\theta$: $\Delta_f H^\theta(NF_3(g)) = -132,1 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\theta(PF_3(g)) = -958,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\theta(AsF_3(g)) = -785,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\theta(SbF_3(s)) = -915,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Z uvedených údajov vyplýva, že **stálosť fluoridov sa zvyšuje pri väzbe fluóru na menej elektronegatívny atóm**.

Pri použití vhodného činidla sa môže **AsF_3 chovať ako akceptor F^- (LK)** za vzniku $[AsF_4]^-$, prípadne aj ako **donor F^- (LZ)** za vzniku AsF_2^+ :



Všetky molekuly **PX_3 sa správajú ako LK**, ktoré ochotne reagujú s LZ. Ich Lewisova kyslosť $PI_3 < PBr_3 < PCl_3 \ll PF_3$ súvisí s polaritou väzby $P-X$. V súhlase s uvedeným poradím PCl_3 , PBr_3 a PI_3 **reagujú s vodou za vzniku kyseliny fosforitej** (úplna hydrolýza):

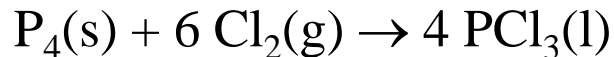


Na rozdiel od toho, **PF_3 vďaka pevným väzbám $P-F$ reaguje s LZ**, napr. voda len **veľmi pomaly** a niekedy je možné **pripraviť produkty čiastočnej hydrolýzy** (kys. fluorofosforitá):

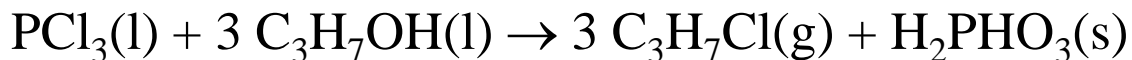


Chlorid fosforitý

Dva najbežnejšie chloridy fosforu sú: PCl_3 (bezfarebná toxická kvapalina) a PCl_5 (tuhá biela látka). PCl_3 sa tvorí reakciou bieleho fosforu s nedostatkom chlóru:



PCl_3 je dôležité **chloračné činidlo v org. chémii**. Reakciou PCl_3 s alkoholmi vznikajú chlorozlúčeniny a napr. z 1-propanolu je možné pripraviť 1-chlórpropán:



Halogenidy EX_5

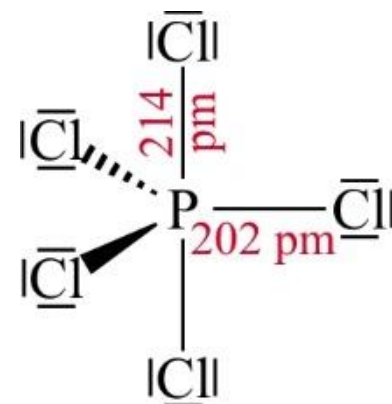
Na rozdiel od EX_3 , **nepoznáme všetky halogenidy EX_5** . Halogenidy EX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ a Br) sú **známe len pre P**. Je to plynný PF_5 a tuhé PCl_5 , a PBr_5 . Pre ostatné prvky skupiny poznáme okrem EF_5 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) **len značne nestále ECl_5** ($\text{E} = \text{As}$ a Sb). Skutočnosť, že **nepoznáme bromidy a jodidy $\text{As}^{\text{V}}, \text{Sb}^{\text{V}}$ a Bi^{V}** si vysvetľujeme **silnými oxidačnými účinkami atómov E^{V} na ťažšie halogény**, čo vedie k ich rozkladu na EX_3 a X_2 ako napr.:



Molekuly PF_5 vo všetkých skupenských stavoch a PCl_5 v plynnom a kvapalnom stave existujú v podobe trigonálne-bipyramidálnych molekúl s istým podielom π väzby (najmä v prípade PF_5).

V štruktúre **plynnej molekuly PCl_5** sa pozoruje **väčšia hodnota väzb. vzdialenosti v axiálnych polohách** $l(\text{P}-\text{Cl}_{\text{ax}}) = 212 \text{ pm}$ v porovnaní s **väzb. vzdialenosťami v ekvatoriálnych polohách** $l(\text{P}-\text{Cl}_{\text{eq}}) = 202 \text{ pm}$.

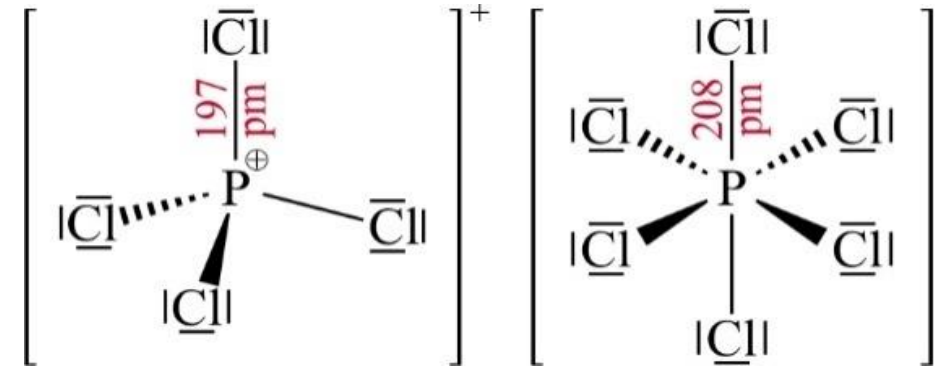
Ľahký priebeh tepelného rozkladu PCl_5 za vzniku PCl_3 a Cl_2 .



Štruktúra molekúl v tuhom stave je výrazne ovplyvňovaná priest. nárokmi atómov halogénov.

PF₅, vzhľadom na malý rozmer atómov F, je trigonálna bipyramída stálym útvarom.

Pre tuhý PCl₅ sú objemnejšie atómy Cl značne stiesnené. Vznik iónovej štruktúry obs. PCl₄⁺ a [PCl₆]⁻. Štruktúra PCl₅ v tuhom stave pri izb. teplote je rozdielna v porovnaní so štruktúrou v plynnom stave pri vysokých teplotách.



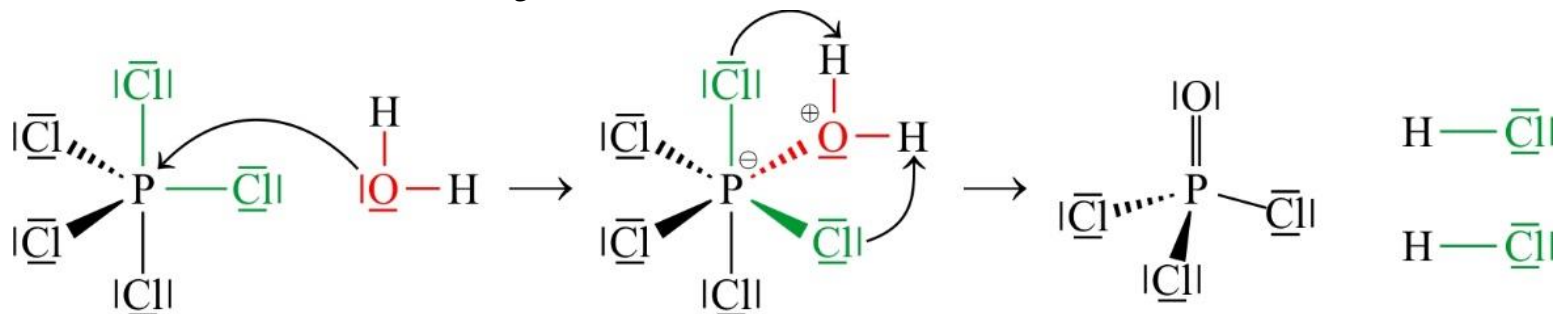
Stérické napätie spôsobené veľkosťou atómov halogénov sa ešte výraznejšie prejavuje v PBr₅. Avšak na rozdiel od PCl₅ kryštalizuje tuhý PBr₅ ako zlúčenina PBr₄⁺Br⁻, pozostávajúca z tetraédrických katiónov a bromidových aniónov.

Silná LK PF₅ v prítomnosti aniónov F⁻ tvorí anión [PF₆]⁻, zatiaľ čo s aniónmi [PCl₆]⁻ sa stretávame len v štruktúre tuhého PCl₅. Ešte väčšou schopnosťou (Lewisovou kyslosťou) viazať fluoridové anióny ako PF₅ sa vyznačuje AsF₅ a SbF₅.

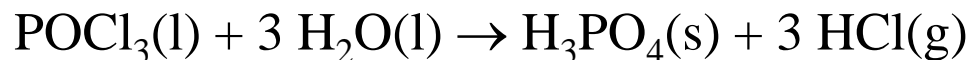
Mimoriadne silné akceptorové vlastnosti SbF₅ sa využívajú na prípravu veľmi kyslých roztokov (superkyselín), napr. kyslosť kvapalného HF sa dá mimoriadne zvýšiť:



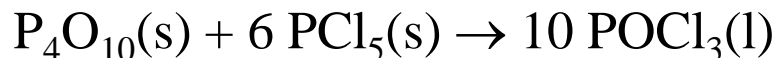
PCl_5 reaguje s vodou v dvoch stupňoch. Prvý stupeň uskutočnený za veľmi miernych podmienok vedie k tvorbe POCl_3 :



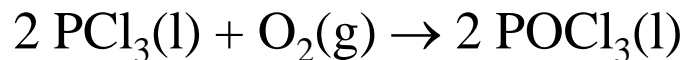
V nadbytku vody dochádza k úplnej hydrolýze POCl_3 :



Podobne ako PCl_3 , aj PCl_5 sa používa ako silné chloračné činidlo:



POCl_3 je jeden z najdôležitejších priem. produktov fosforu. Z POCl_3 sa vyrába široká paleta chemikálií, napr. $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_3\text{PO}$ (tri-*n*-butylfosfát, TBP) - selektívne rozpúšťadlo pri vzájomnej separácii zlúčenín uránu a plutónia. POCl_3 je priem. vyrábaná katalytickou oxidáciou PCl_3 :



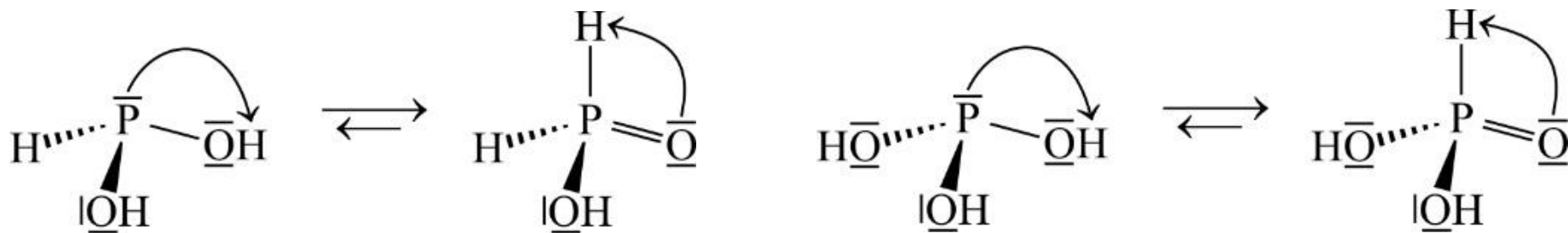
1.7.5 Oxokyseliny fosforu a ich soli

Kyseliny P sa líšia od kyselín N nielen stechiometriou, ale aj štruktúrou. Tomuto odporuje rovnaká stechiometria kyselín HPO_3 a HNO_3 . Musíme si však uvedomiť, že HPO_3 je, na rozdiel od HNO_3 , látka polymérnej povahy, a teda zhoda je len formálna.

Jedinú zhodu nachádzame v podobnosti oxid. stavov, od ktorých kyseliny odvodzame. O kyselinách, resp. ich soliach, okrem N, môžeme hovoriť len v prípade P a As. Bi je kov, a teda kyseliny netvorí.

P a v menšej miere aj As sa vyznačujú schopnosťou tvoriť izopolykyseliny, čím sa podobajú na S, Se a Si. V prevažnej väčšine týchto kyselín sú atómy P alebo As spojené most. atómom kyslíka a v prípade fosforu aj väzbou P–P.

Oxokyseliny P sa navzájom podobajú svojou tetraédrickou štruktúrou, ktorá spĺňa podmienky pre zachovanie oktetu, ale aj umožňuje atómu P viazať sa s O dvojitou väzbou P=O typu $p_\pi-d_\pi$. Aj napriek tomu, musíme v prípade kyseliny fosfornej a fosforitej, počítať s možnosťou vnútorného prešmyku atómu vodíka – tautomériou:



Uvedená tautoméria nám vysvetľuje vzťah medzi sýtnosťou kyselín vo vodnom roztoku a ich štruktúrou – kyselina fosforová je jednosýtna a kyselina fosforitá je dvojsýtna.

Niektoré z mnohých oxokyselín P sú uvedené v tabuľke. Najdôležitejšou oxokyselinou je H_3PO_4 . Pre oxokyseliny P môžeme uviesť nasledujúce štruktúrne pravidlá:

a) Usporiadanie elektr. dvojíc okolo atómu P v kyselinách a ich aniónoch je vždy tetraédrické.

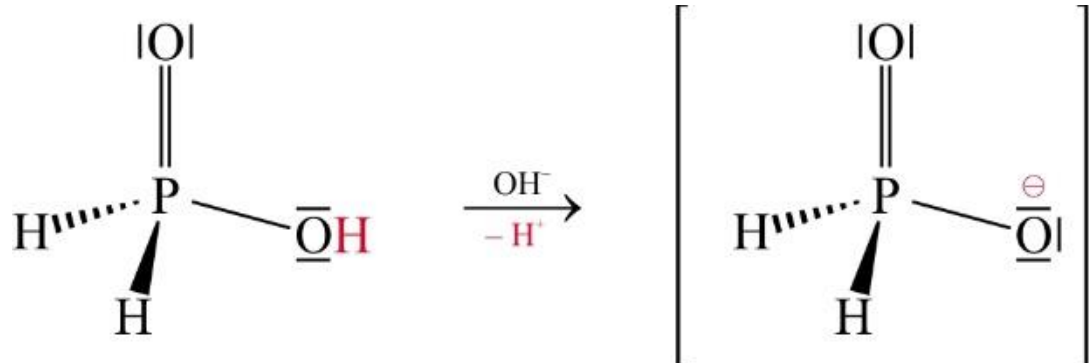
b) Všetky kyseliny P majú aspoň jednu väzbu P–OH. V týchto prípadoch je atóm vodíka schopný ionizácie ako H^+ .

c) Niektoré kyseliny majú aj väzby P–H. Atómy vodíka v tomto prípade nie sú schopné ionizácie ako H^+ .

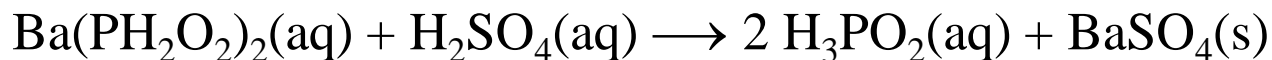
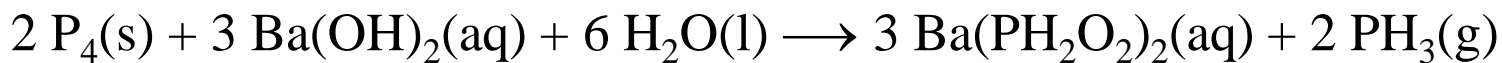
d) Kyseliny P sú schopné polymerizácie za vzniku ako lineárnych, tak aj cyklických častíc. Dva atómy P však nikdy nie sú viazané viac ako jednou mostíkovou skupinou P–O–P.

Vzorec, názov	Štruktúra	$\text{p}K_{\text{ai}}$
H_3PO_4 kyselina trihydrogenfosforečná		2,16 7,21 12,32
H_2PHO_3 kyselina fosforitá		1,3 6,70
HPH_2O_2 kyselina fosforaná		1,10
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ kyselina tetrahydrogendifosforečná		0,91 2,10 6,70 9,32
$\text{cyklo-H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ kyselina cyklo-trihydrogentrifosforečná		–

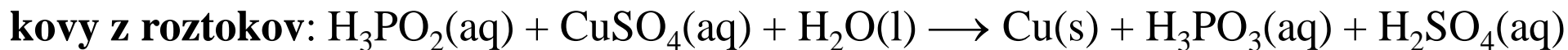
H₃PO₂ je bezfarebná hygroskopická, ľahko sa topiaca látka. Je to slabá jednosýtna kyselina, ktorá tvorí len jeden druh solí – fosfornany, obsahujúce fosfornanový anión PH₂O₂⁻



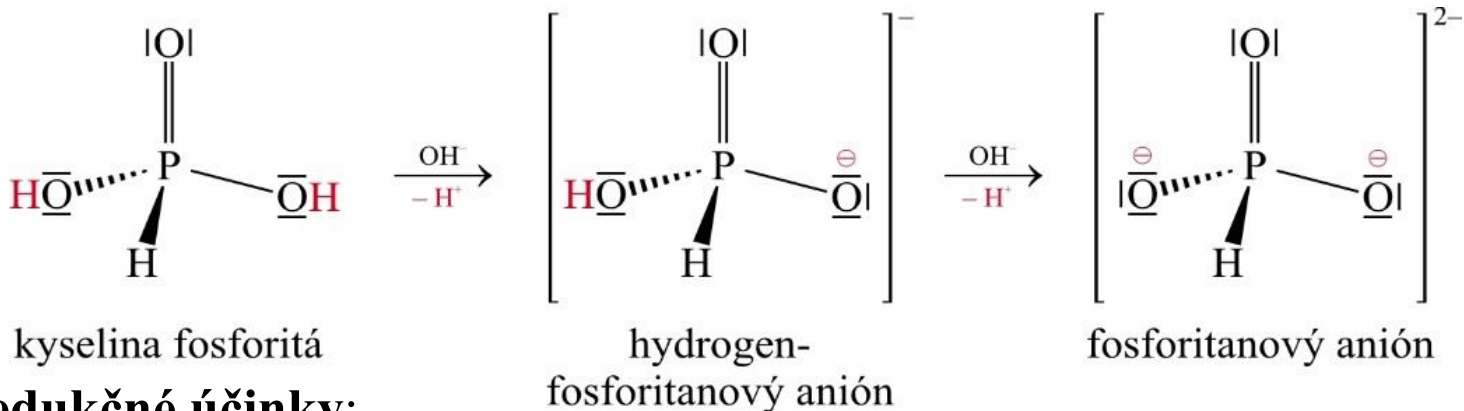
Príprava H₃PO₂ je založená na jej vytesnení z roztoku jej solí vznik. dispropocionáciou P₄:



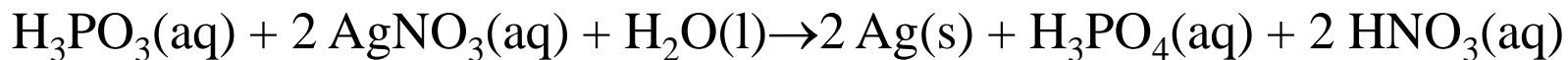
Z vlastností H₃PO₂ sú najvýznamnejšie jej silné red. účinky. Je schopná vyredukovať niektoré kovy z roztokov:



H₃PO₃ je bezfarebná hygrosk. tuhá látka. Poznáme dva druhy solí H₃PO₃.

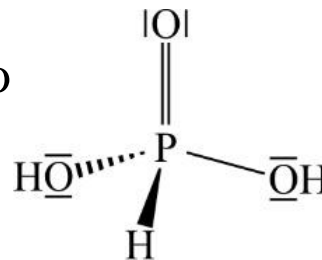


H₃PO₃ má redukčné účinky:



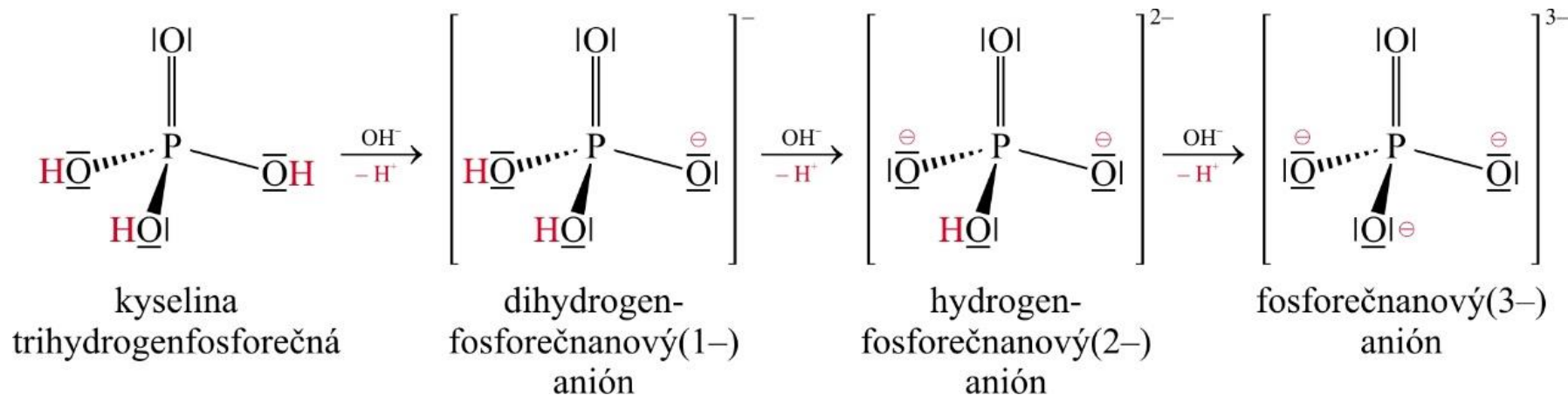
Na prípravu kyseliny fosforitej sa využíva reakcia P₄O₆ s vodou alebo hydrolýza PCl₃.

H₃AsO₃ na rozdiel od H₂PHO₃ je len nepatrne kyslá. To možno vysvetliť nielen rozdielnou veľkosťou atómov P a As, ale aj rozdielnou štruktúrou uvedených kyselín.



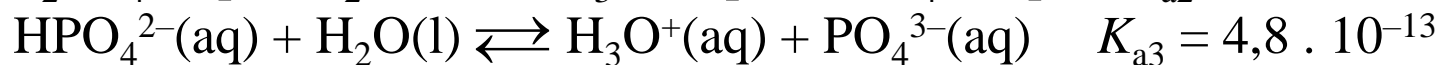
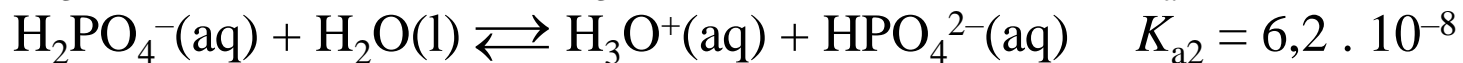
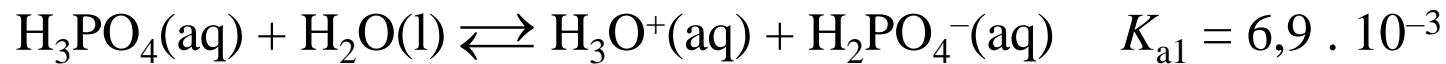
Kyselina trihydrogenfosforečná

H₃PO₄ je slabá trojsýtna kyselina, ktorá tvorí tri typy solí s aniónmi H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ a PO₄³⁻

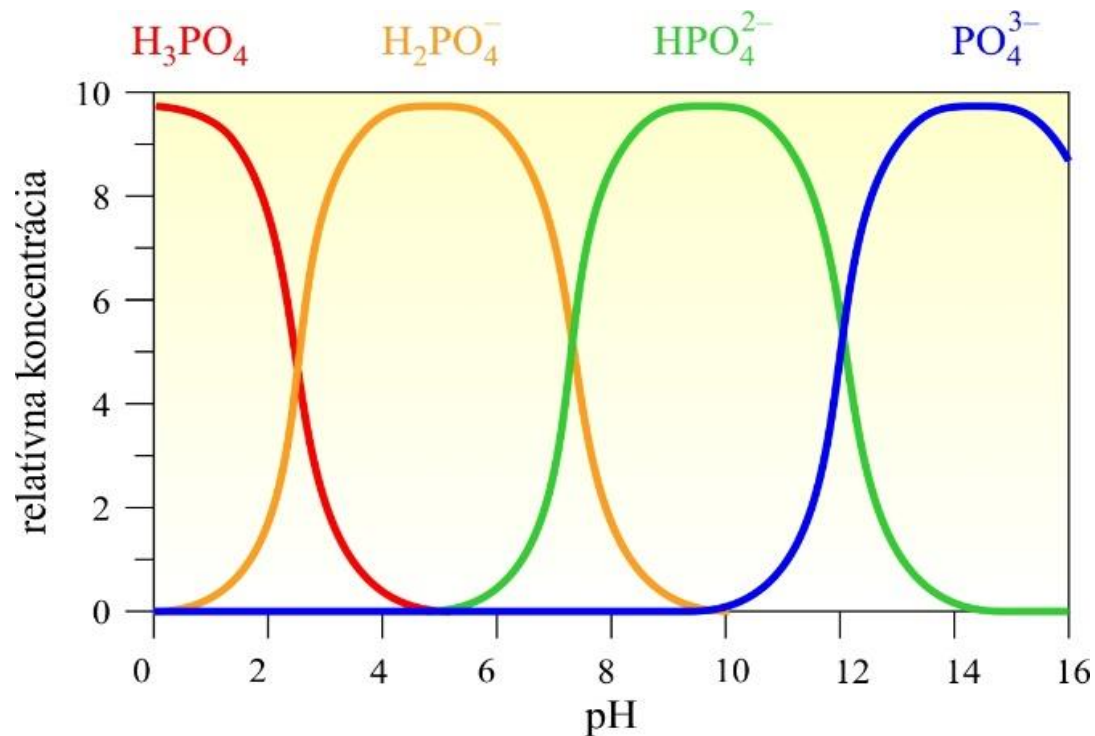


Čistá **H₃PO₄** je **bezfarebná tuhá látka** s teplotou topenia 42 °C. **Koncentrovaný vodný roztok** (85%) sa nazýva **sirupovitá H₃PO₄**, ktorá má značne viskóznny charakter spôsobený vodíkovými väzbami. **H₃PO₄** v podstate **nemá oxidačné vlastnosti**.

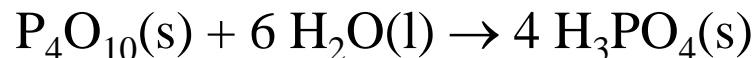
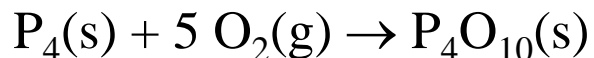
Vo vodnom roztoku H_3PO_4 podlieha ionizácii v troch stupňoch:



**Zastúpenie jednotlivých častíc
v roztoku v závislosti od pH**



Čistá H_3PO_4 sa pripravuje horením P_4 za vzniku P_4O_{10} , ktorý potom reaguje s vodou:



Takto pripravená H_3PO_4 má vysokú čistotu. Vo väčšine prípadov však postačuje menej čistá H_3PO_4 , ktorá sa pripravuje reakciou: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$

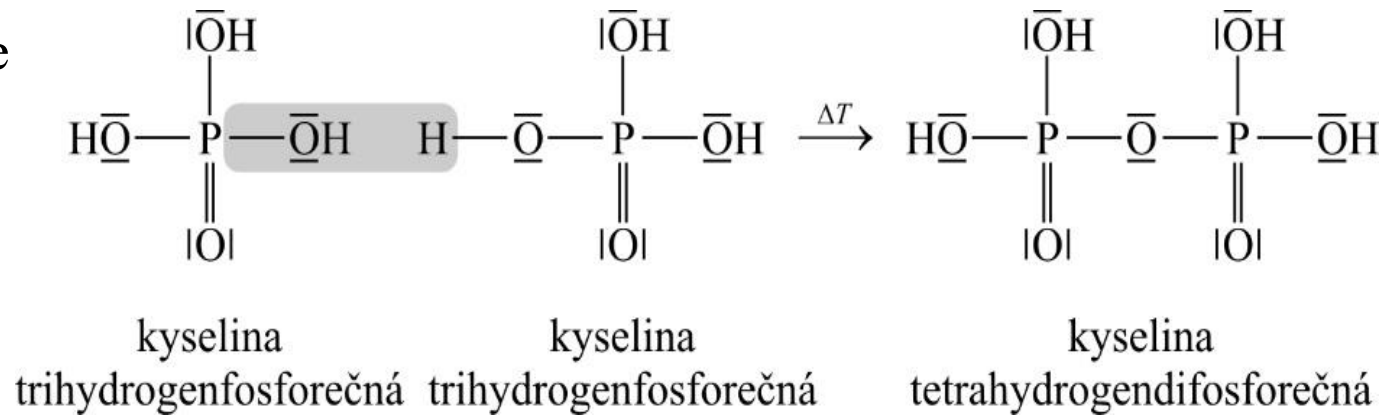
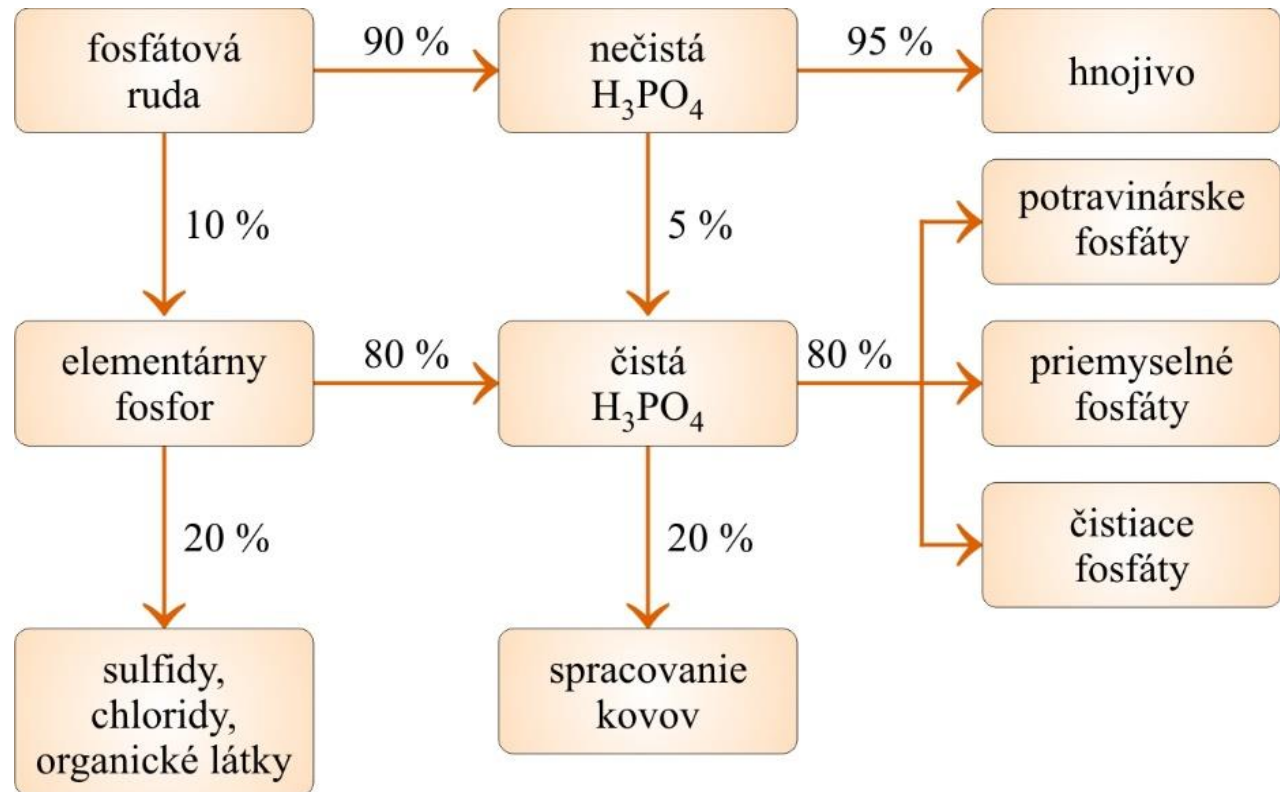
Problémom pri tomto procese výroby H_3PO_4 (známym ako “mokrý proces”) je nájst’ vhodné použitie síranu vápenatého.

Väčšina H_3PO_4 sa používa pri výrobe hnojív. H_3PO_4 je bežným aditívom do nápojov, lebo jej slabá acidita zabraňuje rastu baktérií v nápojoch.

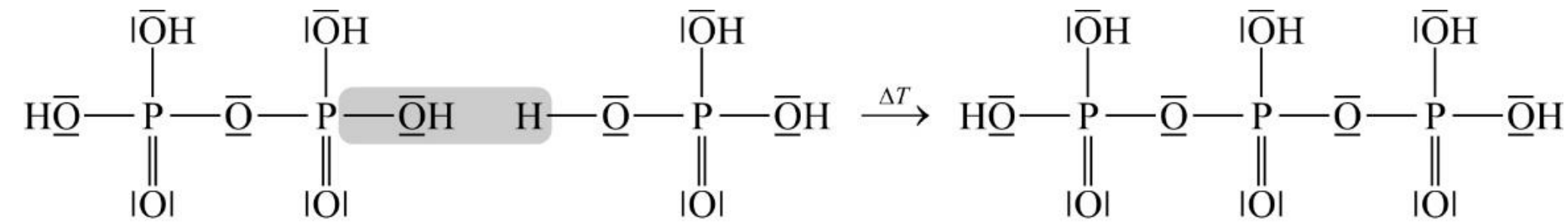
H_3PO_4 má aj časté použitie pri povrch. úprave kovových potravín. kontajnerov. Ióny kovov sa vylúhujú zo stien kontajnerov, ale fosforečnanové ióny s nimi reagujú za tvorby nerozp. fosforečn. zlúčenín

H_3PO_4 sa používa na odstraňov. hrdze z ocel'. povrchov.

Zohrievanie H_3PO_4 spôsobuje postupnú stratu vody, tj. podlieha kondenzácii. Prvým produktom je $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, v ktorej každý atóm P je tetraédricky koordinovaný atómami O.



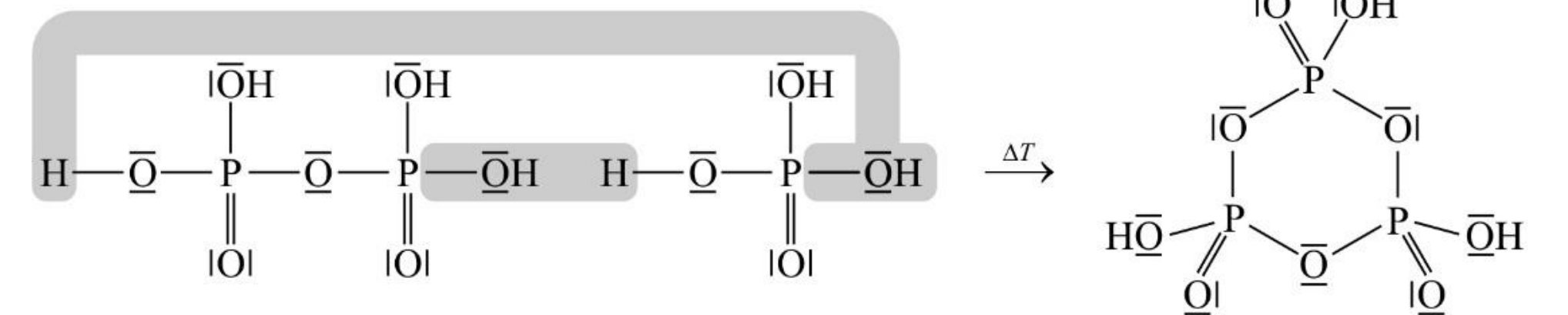
Nasledujúcim produktom je *katena*- $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, alebo *cyklo*- $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$



kyselina
tetrahydrogendifosforečná

kyselina
trihydrogenfosforečná

kyselina
katena-pentahydrogentrifosforečná



kyselina
tetrahydrogendifosforečná

kyselina
trihydrogenfosforečná

kyselina
cyklo-trihydrogentrifosforečná

Nasledujúce kondenzačné reakcie vedú k tvorbe produktov s ešte väčším stupňom polymerizácie. Táto skupina zlúčenín sa nazýva **polyfosforečné kyseliny** a ich soli sú **polyfosforečnany**.

Fosforečnany

Vysoká mriež. energia vyplývajúca z veľkého náboja PO_4^{3-} aniónu spôsobuje, že **väčšina fosforečnanov** je vo vode nerozpustných. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, ako aj fosforečnany alk. kovov M_3PO_4 sú jedinými výnimkami. H_3PO_4 tvorí **tri typy solí** obsahujúcich anióny PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} a H_2PO_4^- .

V roztoku týchto solí je **rovnováha medzi uvedenými aniónmi a samotnou H_3PO_4** . Napr. **fosforečnanový(3-) anión** vo vodnom roztoku **hydrolyzuje v troch stupňoch**:

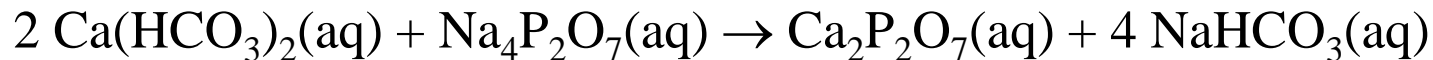
1. $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad K_b(\text{PO}_4^{3-}) = 2,1 \cdot 10^{-2}$
2. $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad K_b(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-7}$
3. $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad K_b(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,4 \cdot 10^{-12}$

Z hodnôt konšt. hydrolyzy vyplýva, že rovn. **konc. H_3PO_4 je v roztoku PO_4^{3-} je zanedbateľná.**

Roztok Na_3PO_4 bude teda **silno zásaditý**, čo je dôsledkom **najmä prvej rovnováhy**. Je to predovšetkým táto zásaditosť, ktorá robí roztok Na_3PO_4 **vhodným čistiacim prostriedkom schopným rozpúšťať tuky**. Roztok $\text{Na}_2(\text{HPO}_4)$ je **menej zásaditý** v dôsledku menšieho rozsahu hydrolyzy HPO_4^- . Naproti tomu, **roztok $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ je už slabo kyslý** v dôsledku nasl. reakcie: $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$

Tuhé $\text{M}^{\text{I}}_2\text{HPO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4$) ako aj $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) sú známe pre väčšinu alk. kationov M^+ a pre niektoré dvojmocné kationy M^{2+} (napr. Ca^{2+}). **Na stabilizáciu veľkého aniónu s nízkym nábojom je potrebný kation s nízkou náb. hustotou** a naopak, **kation s veľkou náb. hustotou ho destabilizuje**. Preto pridanie kationov M^{2+} , ale najmä M^{3+} , do roztokov hydrogen- a dihydrogenfosforečnanov **spôsobí vyzrážanie malého množstva fosforečnanových iónov**, napr. $\text{AlCl}_3(\text{aq}) + \text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{AlPO}_4(\text{s}) + \text{NaCl}(\text{aq}) + 2 \text{HCl}(\text{aq})$

Fosforečnany majú širokú škálu použitia. Na_3PO_4 sa používa ako **dom. čistiaci prostriedok**. Iné sodné polyfosforečnany, napr. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a *katena*- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sa často použ. ako **detergenty** (zmäkčovadlá vody), pretože **reagujú s Ca^{2+} (Mg^{2+})** vo vode za tvorby **rozpusťnejších zlúčenín** (v porovnaní s CaCO_3 a MgCO_3) a tým **zabraňujú ukladaniu vodného kameňa pri praní**.



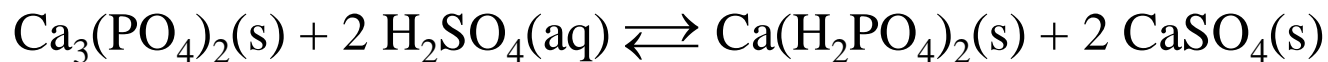
Keď sa však **odpadová voda bohatá na fosforečnany** dostane do vodných zdrojov, **spôsobuje rýchly rast rias a rastlín**. Tento vznik tmavých zelených jazier sa nazýva **eutrofizácia**.

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, sú užitočné hnojivá obsahujúce kombináciu biogénnych prvkov – dusíka a fosforu.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ má praktické využitie napr. ako **“kombinovaný prášok do pečiva”**:

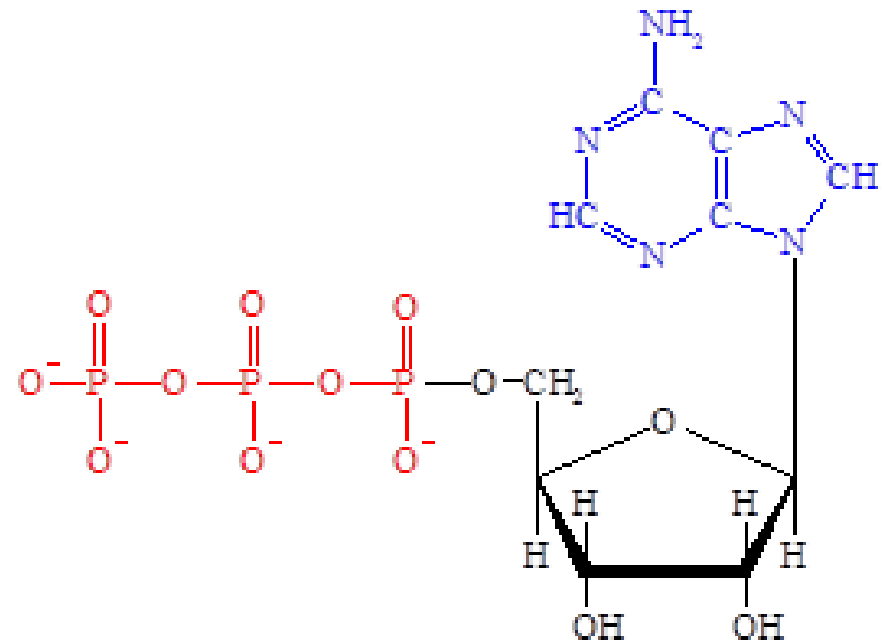
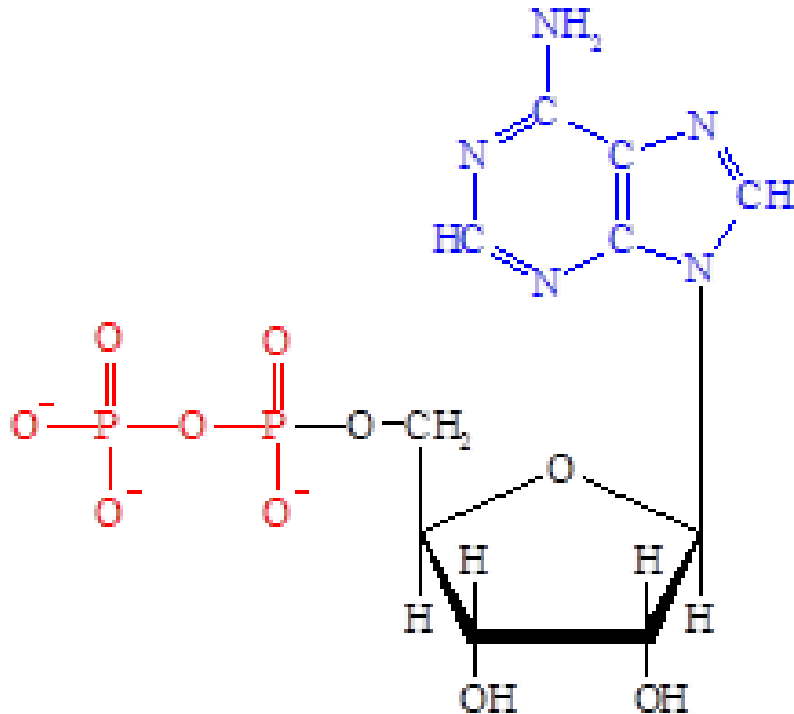


Hornina $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ je **príliš nerozpustná**, preto ju **nemožno využiť ako zdroj fosforečnanov** pre rast rastlín. Preto je potrebné ju spracovať s kyselinou sírovou:



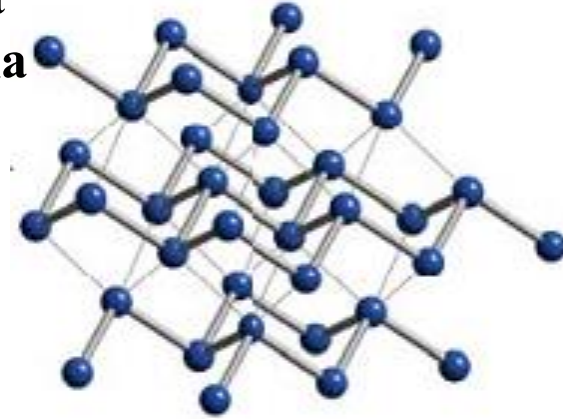
Vznikajúca **zmes $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ a CaSO_4** sa používa ako **hnojivo superfosfát**. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ je síce len málo rozp. vo vode, ale postačuje to na dostat. uvoľnenie fosforečnanových iónov do pôdy

Dva veľmi dôležité **deriváty polyfosforečných kyselín** sú prítomné aj v ľudskom organizme a sú známe ako **adenozíndifosfát ADP^{3-}** a **adenozíntrifosfát ATP^{4-}** . ADP^{3-} a ATP^{4-} patria medzi tzv. **makroergické zlúčeniny** (uchovávajúce veľa využiteľnej energie). Sú zložené z **molekuly dusíkatej org. zásady, adenínu** (modrý vzorec), **päťčlánkového cukru, D-ribózy** (čierny vzorec) a **difosforečnanového, resp. trifosforečnanového aniónu** (červený vzorec). **ATP^{4-} vzniká pri fotosyntéze a je konečným produktom dýchania.** Využíva sa v biosystémoch ako zdroj energie, ktorá sa uvoľňuje pri hydrolytickej reakcii:



1.7.6 Porovnanie chémie bizmutu s chémiou arzénu a antimónu

15. skupina obsahuje jediný kov – **Bi**, ktorý však zo štrukt. hľadiska **nemôžeme považovať za skutočný kov**. Jeho kovová **α -modifikácia má vrst. štruktúru tvorenú šesťuhol. poprehýb. útvarmi s kovalentne viazanými atómami Bi**. Každý atóm Bi vo vrstve je viazaný s **3 susednými atómami** tak, že vytvárajú **pyramidálny útvar**. Atóm Bi vo vrchole pyramídy je viazaný s **3 atómami Bi** susednej vrstvy o niečo slabšou koval. väzbou. **Usporiadaniu s malou súdržnosťou atómov Bi** zodpovedá nízka tepl. topenia.

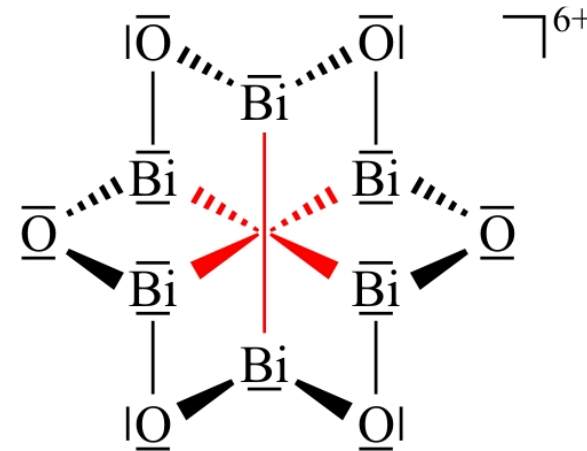


Podobnú štruktúru majú aj stab. kovové α -modifikácie As a Sb, ktoré sa na rozdiel od Bi vyznačujú silnejšími väzbami M–M. **V parách bizmutu jestvujú molekuly Bi_2** , naproti tomu **As a Sb sa v plynnom stave vyskytujú v podobe tetraédrických molekúl M_4** .

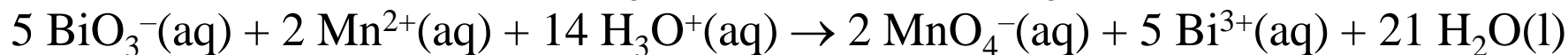
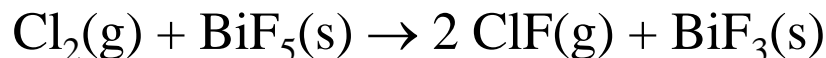
Bi, ako kov, vykazuje len málo spol. znakov, ktorými by dokazoval svoju príslušnosť k **N, P a As**. **Rôzny priebeh reakcií hydrolýzy halogenidov EX_3** , ktorý vyjadruje ako rastúci elektropoz. charakter prvkov v poradí $\text{N} < \text{P} < \text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$, tak aj skutočnosť, že **Bi sa najviac podobá na Sb**. **Hydrolýza SbCl_3 a BiCl_3 je len čiastočná**.

Vznik samost. katiónov Bi je vzhľadom na nízke hodnoty ion. energií, ako aj účinok inertného páru $6s^2$, **obmedzený najmä na Bi^{3+}** . V tejto jednoduchej podobe sa s ním však stretávame **len v BiF_3** , kde **prítomnosť aniónu F^- zabezpečuje dostatočnú iónovosť väzby**. **BiF_3 môžeme teda považovať za typickú ión. zlúčeninu** a ostatné halogenidy BiX_3 **za kovalentné zlúčeniny**.

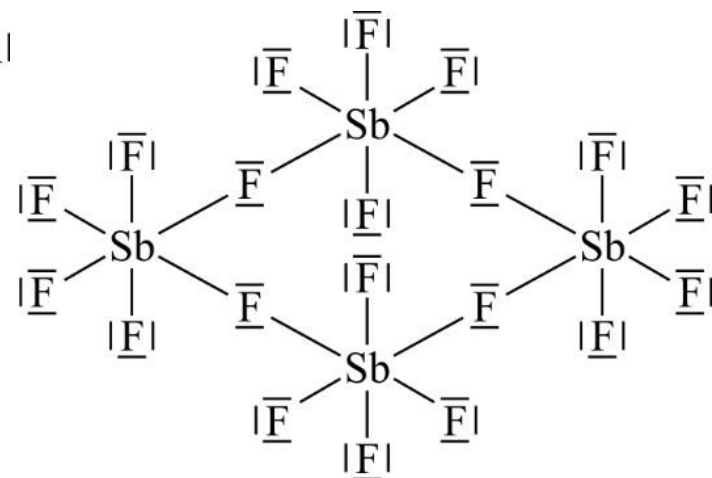
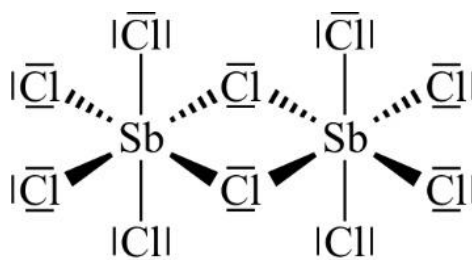
V prípade solí kyslíkatých kyselín je situácia zložitejšia. **Katión Bi^{3+}** je vo vodnom roztoku hydratovaný ako $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$, aj keď tento **podlieha zložitým hydrolytickým zmenám**. Napr. v roztoku $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ je Bi prítomný ako **oktaédrický katión $[\text{Bi}_6\text{O}_6]^{6+}$** , príp. v jeho hydratovanej forme $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ s most. hydroxidovými skupinami umiestnenými nad každou z dvanástich hrán oktaédra.



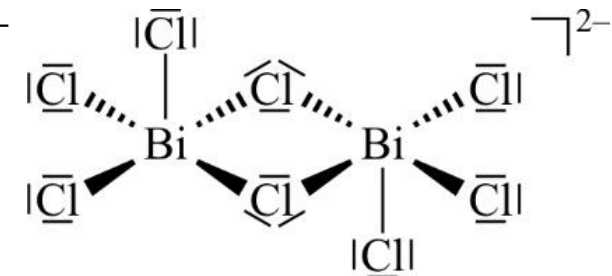
Na rozdiel od As a Sb, **Bi je v oxid. stave V známy len v zlúčeninách s F a O** v podobe BiF_5 , **ktorý je silným fluoračným činidlom** a v **aniónoch BiO_3^-** , ktoré majú neobyčajne silné oxid. vlastnosti:



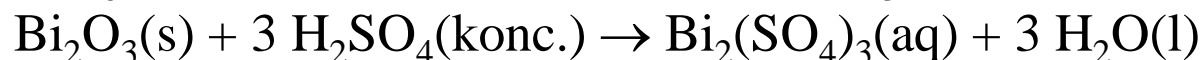
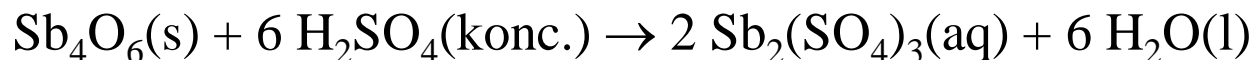
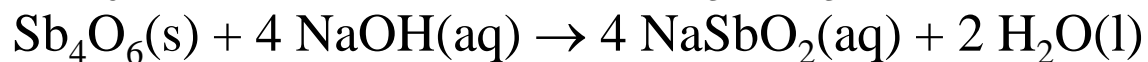
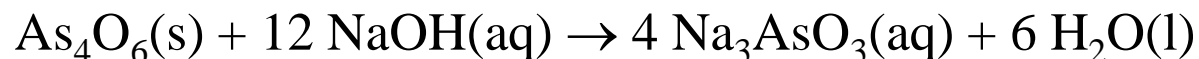
Molek. halogenidy AsX_3 , SbX_3 a BiX_3 (s výnimkou ión. BiF_3) majú **v plynnom a často aj v tuhom stave pyramidálny tvar**. Ak atómy As a Sb použijú na vznik väzieb všetkých 5 val. elektrónov, a teda aj *d* orbitály, **vznikajú zlúčeniny EX_5** ($\text{X} = \text{F}$ a Cl), ktoré majú **tvar trigonálnej bipiramídy, tetragonálnej pyramídy, alebo oktaédra**.



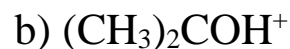
Halogenidy EX_3 (E = As, Sb a Bi) majú vlastnosti LK, preto reagujú s **aniónmi X^-** za vzniku **kompl. aniónov $[MX_4]^-$, $[MX_5]^{2-}$ a $[MX_6]^{3-}$** . Niektoré boli pripravené ako **jednojadrové častice**, napr. $[AsCl_4]^-$ a $[SbF_5]^{2-}$. V prípade, keď dochádza k vzniku **polyjadrových častíc** (atómy halogénov vyst. ako most. atómy), Napr. anión $[BiCl_4]^-$ má dimérnu štruktúru $[Bi_2Cl_8]^{2-}$, **zloženú dvoch štvorcových pyramíd spojených hranou.**



Z pohľadu skup. trendov je zaujímavé **porovnanie vlastností zlúčenín As, Sb a Bi s kyslíkom**. **Vlastnosti oxidov sú v zhode so vzrastom kovového charakteru v skupine**. Štruktúra oxidov As_4O_6 a Sb_4O_6 je **molekulová**. **Zahrievaním týchto oxidov vznikajú polymérne oxidy As_2O_3 a Sb_2O_3** . Štruktúra Bi_2O_3 zodpovedá **iónovým zlúčeninám**. So štruktúrou úzko súvisia aj ich **acidobázické vlastnosti**. As_4O_6 je **kyslý**, Sb_4O_6 je **skôr amfotérny** a Bi_2O_3 je **už zásaditý**. Nereaguje preto s hydroxidmi, **rozpúšťa sa len v kyselinách za vzniku bizmutitých soli**.



1. Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec (0,5 bodu) a názov častíc (0,5 bodu).



2. Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec (0,5 bodu) a názov molekúl (0,5 bodu).



Anióny: NO_2^- , NO_3^- , NCO^- , NCS^- , NCSe^- , N_3^- , CO_3^{2-} , CH_3^- , CN_2^{2-} , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SiO_4^{4-}

Katióny: H_3S^+ , NH_4^+ , NO^+ , NO_2^+ , H_2F^+ , BrF_4^+

Hydridy: H_2O_2 , H_2S , H_2S_2 , SiH_4 , C_2H_6 , PH_3 , P_2H_4

Oxidy: N_2O_5 , N_2O_3 , P_4O_6 , CO , CO_2 , SO_3 , SO_2

3. Napište elektronový štruktúrny vzorec (0,5 bodu) názov molekúl (0,5 bodu) a oxidačný stav stredového atómu (atómov) (1 bod).



4. Napište elektronový štruktúrny vzorec (0,5 bodu) názov molekúl (0,5 bodu) a oxidačný stav skupiny rovnakých vzájomne viazaných atómov (1 bod).



5. Napište elektronový štruktúrny vzorec (0,5 bodu) a tvar (0,5 bodu) častíc.

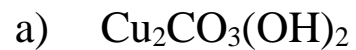
a) disíranový(2-) anión

b) kyánamidový anión

Peroxokyseliny: HNO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$, H_3PO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Izopolykyseliny: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

6. Pomenujte látky (1,5 bodu).



7. Napíšte vzorce látok (1,5 bodu).

a) diuránan disodný

b) dihydroxid-bis(uhličitan) olovnatý

c) hexahydrát chloridu neodýmitého