

V.A skupina – p³ prvky - N , P , As , Sb , Bi

Charakteristika

Z	Značka prvku	A _r	Elektrónová konfigurácia	Teplota		Elektronegativita	Ox. číslo
				topenia °C	varu °C		
7	N	14,006	2s ² 2p ³	-210	-195,8	3,00	-III, O, I, II, III, IV, V
15	P	30,973	3s ² 3p ³	44,1	280	2,15	-III, O, I, III, IV, V
33	As	74,921	4s ² 4p ³	817	633	2,00	-III, O, III, V
51	Sb	121,75	5s ² 5p ³	630	1635	2,10	-III, O, III, V
83	Bi	208,98	6s ² 6p ³	271	1560	1,80	-III, O, III, V

- el. konfigurácia ns² np³ - **5 valenčných elektrónov** - **3 nespárené elektróny**
- *dusík plyn, ostatné pevné látky* (pri bežnej teplote)
- **s rastúcim Z**: stúpa kovový charakter: N, P – **nekovy** , As – **polokov** , Sb, Bi – **kovy**
- všetky p³ prvky môžu dosiahnuť stabilnú el. konfiguráciu najbližšieho vzácneho plynu:
 - prijatím 3e⁻ : M + 3e⁻ → M^{-III} (N^{-III} = nitrid, P^{-III} = fosfid)
 - spoločným zdieľaním troch elektrónových párov:
 - vytvorením: 3 jednoduchých kovalentných väzieb
 - 1 trojitej kovalentnej väzby
 - odštiepením 5 elektrónov - ox. číslo +V
- N je maximálne štvorväzbový (má len s a p orbitály); ostatné prvky v dôsledku voľných nd orbitálov môžu byť až šesťväzbové

DUSÍK

Charakteristika

${}_7\text{N}$: [He] 2s² 2p³

- má 4 valenčné orbitály → max 4-väzbový , ľahko tvorí násobné väzby: N ≡ N , C ≡ N , N = O
- tretí najelektronegatívnejší prvok (po F, O)
- vo všetkých zlúčeninách s vodíkom tvorí H-mostíky (amoniak, bielkoviny,...)

Výskyt

a) **voľný**: 78% vo vzduchu

b) **viazaný**: - v *dusičnanoch*, napr.: NaNO₃ – čilský liadok, KNO₃ – draselný liadok
biogénny prvok → v *bielkovinách, nukleových kyselinách*

Vlastnosti

- za normálnych podmienok **bezfarebný plyn bez chuti a zápachu, ľahší ako vzduch**, vo vode menej rozpustný ako kyslík
- tvorí **dvojátomové molekuly** = molekulový dusík – N₂ N ≡ N - trojitá väzba → stabilná molekula, ktorá sa štiepi až pri vysokých teplotách (okolo 4000 °C), preto je **molekulový dusík veľmi málo reaktívny**:



- N₂ s väčšinou látok reaguje až pri vysokých teplotách: N₂ + 3H₂ → 2NH₃ N₂ + O₂ → 2NO

Laboratórna príprava: - tepelným rozkladom dusitanu amónneho : NH₄NO₂ → 2H₂O + N₂

Priemyselná výroba: - *frakčnou destiláciou skvapalneného vzduchu*

Použitie: - prepravuje sa stlačený v oceľových nádobách označených **zeleným pruhom**

- na výrobu NH₃ , HNO₃ , **priemyselných hnojív**
- zmes argónu a dusíku = náplň žiaroviek
- **vytváranie inertnej atmosféry** (napr. pri výrobe výbušnín, v žiarovkách)

Zlúčeniny

Bezkyšľikáté

NH_3 – amoniak, čpavok

- v bežných podmienkach bezfarebný, štipľavo páchnuci plyn, leptá sliznicu
- prítomný v nepatrnom množstve vo vzduchu a sopečných plynch
- vzniká rozkladom dusíkatých organických látok

Priemyselná výroba: $N_2 + 3H_2 \xrightarrow{Fe(p,t)} 2NH_3$ Haber-Boschova metóda

- je **dobře rozpustný vo vode**: $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$ ($NH_4^+ + OH^-$)

- má **amfotérny charakter**:

zásaditý charakter (na dusíku je voľný elektrón. pár) a preto reaguje s kyselinami – vznikajú



kyslý charakter (môže odštiepiť H^+)

- má redukčné schopnosti: $NH_3 + \underline{CuO} \rightarrow N_2 + \underline{Cu} + H_2O$

- VYUŽITIE: chladiče, výroba dusíkatých hnojív, kys. dusičnej

- môže byť viazaný ako ligand v koordinačných zlúčeninách $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = \text{ammin}$

Amónne soli - obsahujú kation NH_4^+ , sú to väčšinou biele, kryštalické látky, rozpustné vo vode

NH_4Cl - chlorid amónny (salmiak): $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$, - používa sa pri spájkovaní, v suchých článkoch

$(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 – priemyselné hnojivá (liadok amónno-vápenatý = zmes NH_4NO_3 s $CaCO_3$)

$(NH_4)_2CO_3$ – súčasť kypriacich práškov

Kyslíkaté

OXIDY – N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 – súčasť výfukových plynov a priemyselných exhalátov

N_2O - "rajský plyn", oxid dusný

- plynná narkotická látka = niekedy bol používaný na narkózy

NO - oxid dusnatý

- vzniká reakciou s kyslíkom pri vysokých teplotách: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ a dochádza k odfarbeniu

- bezfarebný plyn, súčasť výfukových plynov, ľahko sa oxiduje na NO_2

NO_2 - oxid dusičitý

- hnedočervený jedovatý plyn s charakteristickým zápachom (jeho hodnoty v ovzduší sú sledované)

- ľahko dimerizuje: $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$

N_2O_5 – bezfarebný, kryštalický

KYSELINY

HNO_2 – kys. dusitá $H-O-N=O$

- slabá jednosýtna kyselina, stála len v zriedených roztokoch, zohrievaním sa rozkladá
- jej soli = **dusitany** (NO_2^-) sú rozpustné vo vode, niektoré sú hygroskopické (KNO_2) (pokus: zahrievanie $KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O_2$)

HNO_3 – kys. dusičná

- silná jednosýtna kyselina, koncentrovaná je 68%
- uchováva sa v **tmavých fľašiach** - pôsobením svetla sa rozkladá:
$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$
- je **silným oxidačným činidlom** - podľa podmienok (koncentrácia, druh oxidovanej látky, teplota) môžu prebiehať napr. tieto deje (neuvoľňuje vodík !!!):
 - koncentrovaná HNO_3 : $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
 - zriedená HNO_3 : $4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

- **oxiduje všetky kovy s výnimkou Au, Pt a niektorých platinových kovov** (rozpúšťajú sa v **lúčavke kráľovskej** = HNO_3 a HCl v pomere 1:3)
- **Fe, Cr, Al** - s koncentrovanou HNO_3 nereagujú (**pasivácia kovu**), reagujú len so zriedenou HNO_3
- HNO_3 **oxiduje aj niektoré organické látky**, pôsobením nitračnej zmesi ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) dochádza k nitrácii
- **bielkoviny pôsobením HNO_3 žltnú** (xantoproteínová reakcia)

POUŽITIE: výroba dusíkatých hnojív, výbušnín a farbív, pyrotechnika

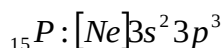
Výroba: - katalytické spaľovanie amoniaku, ktorý sa vedie v zmesi so vzduchom cez rozpálenú Pt:

1. fáza: výroba amoniaku - $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
2. fáza: oxidácia amoniaku = výroba NO : $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
3. fáza: oxidácia NO = výroba NO_2 : $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
4. fáza: rozpustenie NO_2 vo vode: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

- tvorí jeden rad solí – **dusičnany** (NO_3)⁻¹ - dobre rozpustné vo vode, majú oxidačné účinky, zahriatím sa rozkladajú: $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$

- **praktický význam: liadky** = dusičnany, ktoré sa používajú ako priemyselné hnojivá (NaNO_3 – čilský liadok, KNO_3 – draselný liadok, NH_4NO_3)

FOSFOR



- v zlúčeninách trojväzbový (štvorväzbový v PH_4^+ , päťväzbový P: $3s^1 3p^3 3d^1$)

Fosfor v r. 1669 objavil alchymista H. Brandt v Hamburgu zahrievaním moču s pieskom. Fosfor ohromil svojím svetielkovaním celý svet. Pretože svetlo je grécky „fós“ a nesiem „fero“ nazvali tento prvok Phosphorus, t.j. svetlonos. Dlhú dobu celosvetovou atrakciou. Drážďanský chemik J.D. Kraft jazdil s tajomne svetielkujúcim fosforom po kniežacích dvoroch a ukazoval ho za peniaze.

Výskyt - len viazaný vo forme vápenatých fosforečnanov:

- vo forme minerálov: **fluorapatit** $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ **chlorapatit** $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$
fosforit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$

biogénny prvok - stavba kostí, zubov, bielkovín, DNA, RNA, ATP, ADP, fosfolipidy, ...

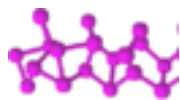
Vlastnosti - má viacero **alotropických modifikácií**:

biely fosfor - **molekuly P_4** , mäkký, voskovitý (dá sa krájať nožom)



- nerozpustný vo vode, rozpustný nepolárnych rozpúšťadlách (CS_2 , benzén, ...)
- **veľmi reaktívny**, na vzduchu nestály - **samozápalný** (uchováva sa pod vodou), na vzduchu **svetielkuje** (tzv. **fosforescencia**) (oxidácia pár fosforu, ktorý nepatrne sublimuje)
- **prudko jedovatý** (chytáme ho vždy kliešťami, lebo sa rozpúšťa aj v tukoch a horiaci spôsobuje na pokožke ťažko hojitelné rany)

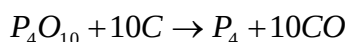
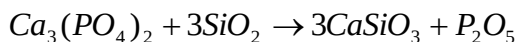
červený fosfor - vzniká zahriatím bieleho fosforu (nad 250°C), (zosieťovanie molekúl P_4)



- tvrdý, málo reaktívny, **nie je jedovatý**, nesvietelkuje,
- nerozpustný v polárnych aj nepolárnych rozpúšťadlách
- zahrievaním sublimuje a následnou kondenzáciou vzniká biely fosfor
- **čierny fosfor** - kovový lesk, najmenej reaktívny (veľmi stály), nie je jedovatý (polymérna štruktúra)
- tepelne aj elektricky **vodivý**
- nerozpustný vo vode a v organických rozpúšťadlách
- prudko reaguje s ox. činidlami : $4\text{P} + 20\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 20\text{NO}_2$



Výroba - redukcia fosforečnanov pieskom a koksom v elektrickej peci:



Použitie:

Fosfor a jeho zlúčeniny majú široké využitie v rôznych odvetviach priemyslu od zložiek zubných pást po pesticídy.

biely fosfor (samozápalný, jedovatý)

- samozápalné náplne bômb a delostreleckých granátov (v minulosti) = horiaci fosfor spôsobuje mimoriadne ťažké popáleniny a zároveň je veľmi ťažké ho uhasiť (jediný spoľahlivý spôsob je ponorenie do vody) –

v súčasnosti sú

- tieto beštiálne zbrane prísne zakázané
- ničenie hlodavcov (pre jeho toxické vlastnosti)
- výrobe farmaceutických preparátov

Škrtnutie zápalkových škatuliek sa natierať zmesou červeného fosforu, sulfidu antimonitého, skleného prášku a gleja. Hlavičky zápalky sa zhotovujú takto: drievka sa namáčajú jedným koncom do parafínu, potom do vlhkej zmesi sulfidu fosforu, chlorečnanu draselného alebo iného okysličovadla, sulfidu antimonitého a gleja. Pri škrtnutí zápalky sa uvoľní teplo, ktoré stačí, aby sa červený fosfor premenil na biely.

červený fosfor

- výroba zápalky (napriek tomu, že nie je samozápalný, je červený fosfor schopný vznietiť sa pri silnejšom lokálnom

zohriatí, vyvolanom napr. mechanickým trením zápalky o škrtdlo)

- výroba rôznych pyrotechnických potrieb – napr. rozbušky.

čierny fosfor (kovové vlastnosti)

- využíva sa v elektrotechnike pri výrobe polovodičov typu N, ktoré majú tzv. elektrónovú vodivosť

Fosfor sa v menšom množstve pridáva do zliatin kovov pre úpravu ich fyzikálnych vlastností. Jeho prítomnosť v zliatinách značne zvyšuje tvrdosť výsledného produktu. Významné je legovanie fosforu do strieborných pájok a bronzu, ale i niektorých špeciálnych ocelí.

Zlúčeniny

Bezokyslíkaté

PH₃ - **fosfán** (obdoba amoniaku)

- bezfarebný jedovatý plyn s nepríjemným zápachom (po cesnaku)
- nepatrne sa rozpúšťa vo vode, kde sa správa ako veľmi *slabá zásada*
- má silne **redukčné vlastnosti**

Fosfidy **P^{-III}**

- sú dvojprvkové (binárne) zlúčeniny fosforu s menej elektronegatívnymi prvkami

Kyslíkaté

Oxidy

P₄O₆ - *dimér* - **oxid fosforitý**

- biela jedovatá kryštalická látka, **vzniká nedokonalým spaľovaním fosforu**
- vo vode sa rozpúšťa za vzniku kys. fosforitej (v horúcej vode však vzniká PH₃, H₃PO₄ a červený fosfor)

(PO₂)_x - **oxid fosforičitý**

- priehľadná kryštalická látka, ktorá sa na vzduchu rozplýva a je dobre rozpustná vo vode

P₄O₁₀ - *dimér* - **oxid fosforečný**

- biela látka podobná snehu, **vzniká pri úplnom spaľovaní fosforu na vzduchu**
- **silne hygroskopický** (odoberá vodu aj kys. sírovej a dusičnej) = má dehydratačné vlastnosti (t.j. používa sa na vysušovanie plynov a odstraňovanie vlhkosti z látok)
- s vodou reaguje a vzniká kyselina fosforečná

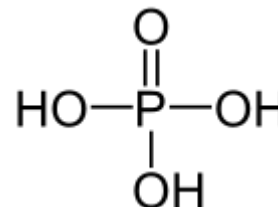
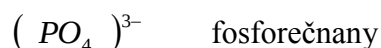
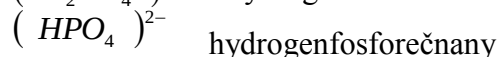
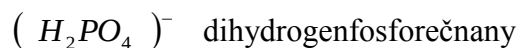
Kyseliny

HPO₃ – kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná)

- polymérna – (HPO₃)_n, napr. trimér (HPO₃)₃
- konečný produkt dehydratácie kyseliny trihydrogenfosforečnej
- tvrdá sklovitá látka, vo vode dobre rozpustná

H₃PO₄ – kyselina trihydrogenfosforečná

- stredne silná trojsýtna kyselina – odvodzujeme 3 druhy solí (podľa počtu atómov vodíka nahradených kovom, príp. amónnym kationom):



- **veľmi stála a nemá oxidačné vlastnosti**
- bezfarebná kryštalická látka, vo vode veľmi dobre rozpustná
- používa sa v zubnom lekárstve (zmes s oxidom cínatým na zubný cement), v potravinárstve (pri príprave osviežujúcich nápojov namiesto drahšej kys. citrónovej), na výrobu liekov, ako odhrdzovač, ...

VÝROBA

rozklad prírodného fosforečnanu zriedenou H₂SO₄ : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$

Fosforečnany

- sú dôležité rastlinné **hnojivá** - z nerozpustného fosforečnanu vápenatého (Ca₃(PO₄)₂) sa vyrába hydrogenfosforečnan vápenatý (CaHPO₄), ktorý je málo rozpustný vo vode a do pôdy vsakuje postupne, a dihydrogenfosforečnan vápenatý (Ca(H₂PO₄)₂) známy ako **superfosfát**, ktorý je vo vode dobre rozpustný a do pôdy vsakujú disociované ióny (v poľnohospodárstve sa ale nepoužívajú čisté fosforečnanové hnojivá, ale tzv. kombinované hnojivá, ktoré sú zmesou dusíkatých, draselných, sodných hnojív, ktoré rastliny potrebujú k rastu)
- vápenaté a sodné fosforečnany sa pridávajú do **zubných pást** (slúžia tiež ako súčasť odhrdzovacích roztokov pre odstraňovanie korózných produktov z povrchu železných konštrukcií, pretože veľmi ľahko reagujú s oxidom železitým)
- sodné soli kyseliny fosforečnej sa uplatňujú ako súčasť práškov na pranie alebo prostriedkov na umývanie riadu v automatických umývačkách **na zmäkčenie vody** (Na₃PO₄), ďalej v potravinárstve pri výrobe syrov (ich prítomnosť vo vode má taktiež antikorozívne účinky a pridávajú sa do cirkulačných vôd pre vykurovanie (ústredné vykurovanie, priemyselné vyhrievacie okruhy))
- amónne fosforečnany (NH₄)₂HPO₄ a NH₄H₂PO₄ slúžia v poľnohospodárstve ako veľmi účinné hnojivá + pridávajú sa ako samohasiaca prísada do celulózy s cieľom zmenšiť horľavosť výsledných výrobkov (napr. divadelné kulisy)

NEVÝHODY FOSFOREČNANOV

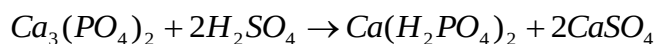
- fosforečnany z pracích práškov a hnojív sa dostávajú spolu s inými zlúčeninami do vody a tak zapríčiňujú prudký rast rastlín, najmä rias - nadmerný rast niektorých druhov rastlín porušuje prirodzenú biologickú rovnováhu vo vode, lebo rastliny si vzájomne zaberajú životný priestor, hynú a klesajú na dno - počas rozkladu odumretých rastlín sa spotrebuje kyslík rozpustený vo vode a bez kyslíka začne hnilobný proces - vznikajú jedovaté látky, napr.: sulfán a amoniak, ryby a ostatné vodné živočíchy hynú = hovoríme, že voda „je mŕtva“ - tento proces sa nazýva **eutrofizácia vody**

HNOJIVÁ

prírodné: *kostná múčka, svinská mrva, močovka, rozomletý fosforit, liadky, troska*

umelé:

- a) **dusíkaté:** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , dusíkaté vápno, kvapalný amoniak, močovina,
kombinované kvapalné hnojivá
- b) **fosforečné:** výroba - chemický rozklad vo vode *nerozpustných* prírodných *fosforečnanov*
a ich prevedenie na *hydrogénfosforečnany*, ktoré sú *rozpustné* vo vode :



Spôsob rozkladu	Výsledný produkt	Názov hnojiva
H_2SO_4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$	superfosfát
H_3PO_4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	dvojitý superfosfát
HCl	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$	citrofosfát

ARSEN, ANTIMON, BISMUT

- v zemskej kôre vzácne, najčastejšie sa vyskytujú s chalkogénmi
- arzén + H → arsenité zrkadlo , insekticíd

arzén, antimón

- polokovy – kujné, ťažné
- vedú elektrický prúd

bizmut

- rádioaktívny
- rádiofarmaka, výroba energie
- poľnohospodárstvo – ochrana zemiakov proti škodcom
- zisťovanie veku kostí