

# N, P

1 I A	2 II A
----------	-----------

Vodík 1 <b>H</b> 1,00794(7)	
--------------------------------------	--

Lithium 3 <b>Li</b> 6,941(2)	Beryllium 4 <b>Be</b> 9,012182(3)
---------------------------------------	--

Sodík 11 <b>Na</b> 22,989770(2)	Hořčík 12 <b>Mg</b> 24,3050(6)
--	---

3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 I B	12 II B
------------	-----------	----------	-----------	------------	-----------	-----------	------------	-----------	------------

Draslík 19 <b>K</b> 39,0983(1)	Vápník 20 <b>Ca</b> 40,078(4)
---	--

Rubidium 37 <b>Rb</b> 85,4678(3)	Stroncium 38 <b>Sr</b> 87,62(1)
---	--

Cesium 55 <b>Cs</b> 132,90545(2)	Baryum 56 <b>Ba</b> 137,327(7)
---	---

Francium 87 <b>Fr</b> (223,0197)	Radium 88 <b>Ra</b> (226,0254)
---	---

Skandium 21 <b>Sc</b> 44,955910(8)	Titan 22 <b>Ti</b> 47,867(1)	Vaned 23 <b>V</b> 50,9415(1)	Chrom 24 <b>Cr</b> 51,9961(6)	Mangan 25 <b>Mn</b> 54,938049(9)	Železo 26 <b>Fe</b> 55,845(2)	Kobalt 27 <b>Co</b> 58,933200(9)	Nikl 28 <b>Ni</b> 58,6934(2)	Měď 29 <b>Cu</b> 63,546(3)	Zinek 30 <b>Zn</b> 65,39(2)
---	---------------------------------------	---------------------------------------	--	---	--	---	---------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------

Yttrium 39 <b>Y</b> 88,90585(2)	Zirkonium 40 <b>Zr</b> 91,224(2)	Niob 41 <b>Nb</b> 92,90638(2)	Molybden 42 <b>Mo</b> 95,94(1)	Technecium 43 <b>Tc</b> (98,9063)	Ruthenium 44 <b>Ru</b> 101,07(2)	Rhodium 45 <b>Rh</b> 102,90550(2)	Palladium 46 <b>Pd</b> 106,42(1)	Stříbro 47 <b>Ag</b> 107,8682(2)	Kadmium 48 <b>Cd</b> 112,411(8)
--	---	--	---	--	---	--	---	---	--

57-70 Lantha- noidy	Hafnium 72 <b>Hf</b> 178,49(2)	Tantal 73 <b>Ta</b> 180,9479(1)	Wolfram 74 <b>W</b> 183,84(1)	Rhenium 75 <b>Re</b> 186,207(1)	Osmium 76 <b>Os</b> 190,23(3)	Iridium 77 <b>Ir</b> 192,217(3)	Platina 78 <b>Pt</b> 195,078(2)	Zlato 79 <b>Au</b> 196,96655(2)	Rtuť 80 <b>Hg</b> 200,59(2)
---------------------------	---	--	--	--	--	--	--	--	--------------------------------------

89-102 Akti- noidy	Rutherfordium 104 <b>Rf</b> (261,110)	Dubnium 105 <b>Db</b> (262,1144)	Seaborgium 106 <b>Sg</b> (263,1186)	Bohrium 107 <b>Bh</b> (264,12)	Hassium 108 <b>Hs</b> (265,1306)	Melitnerium 109 <b>Mt</b> (268)	Ununnilium 110 <b>Uun</b> (269)	Ununium 111 <b>Uuu</b> (272)	Ununbium 112 <b>Uub</b> (277)
--------------------------	--	---	--	---	---	--	--	---------------------------------------	--

13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 0
-------------	------------	-----------	------------	-------------	---------

					Helium 2 <b>He</b> 4,002602(2)
--	--	--	--	--	---

Bor 5 <b>B</b> 10,811(7)	Uhlík 6 <b>C</b> 12,0107(8)	Dusík 7 <b>N</b> 14,00674(7)	Kyslík 8 <b>O</b> 15,9994(3)	Fluor 9 <b>F</b> 18,9984032(5)	Neon 10 <b>Ne</b> 20,1797(6)
-----------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---	---------------------------------------

Hliník 13 <b>Al</b> 26,981538(2)	Křemík 14 <b>Si</b> 28,0855(3)	Fosfor 15 <b>P</b> 0,973761(2)	Síra 16 <b>S</b> 32,066(6)	Chlor 17 <b>Cl</b> 35,4527(9)	Argon 18 <b>Ar</b> 39,948(1)
---	---	---	-------------------------------------	--	---------------------------------------

Gallium 31 <b>Ga</b> 69,723(1)	Germanium 32 <b>Ge</b> 72,61(2)	Arsen 33 <b>As</b> 74,92160(2)	Selen 34 <b>Se</b> 78,96(3)	Brom 35 <b>Br</b> 79,904(1)	Krypton 36 <b>Kr</b> 83,80(1)
---	--	---	--------------------------------------	--------------------------------------	--

Indium 49 <b>In</b> 114,818(3)	Cín 50 <b>Sn</b> 118,710(7)	Antimon 51 <b>Sb</b> 121,760(1)	Tellur 52 <b>Te</b> 127,60(3)	Jod 53 <b>I</b> 126,90447(3)	Xenon 54 <b>Xe</b> 131,29(2)
---	--------------------------------------	--	--	---------------------------------------	---------------------------------------

Thallium 81 <b>Tl</b> 204,3833(2)	Olovo 82 <b>Pb</b> 207,2(1)	Bismut 83 <b>Bi</b> 208,98038(2)	Polonium 84 <b>Po</b> (208,9824)	Astat 85 <b>At</b> (209,9871)	Radon 86 <b>Rn</b> (222,0176)
--	--------------------------------------	---	---	--	--

15. skupina – 5 valenčních elektronů

konfigurace  $ns^2 np^3$

Prvek	$X$	$I^1$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$b. t.$ [°C]	$b. v.$ [°C]	$r$ [pm]
<b>N</b>	3,1	1402	0,00125	-210	-196	71
<b>P</b>	2,1	1012	1,82w	44w	280w	111

Oxidační číslo

N: -3, +1, +2, +3, +4, +5

P: -3, +1, +3, +5

# Obecné informace

- 99,6 %  $^{14}\text{N}$  a 0,4 %  $^{15}\text{N}$ ;  $^{31}\text{P}$  100 % (přírodní), významné jsou i  $^{32}\text{P}$  a  $^{33}\text{P}$
- obsah  $\text{N}_2$  v ovzduší 78 % - ve všech skupenstvích **molekuly  $\text{N}_2$**

**Přírodní zdroje N:** atmosféra,  $\text{NaNO}_3$  – chilský ledek,  $\text{KNO}_3$  – ledek,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bílkoviny

**Přírodní zdroje P:** apatity -  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$

**Krystalové modifikace P:** bílý, červený, fialový a černý fosfor

bílý



červený

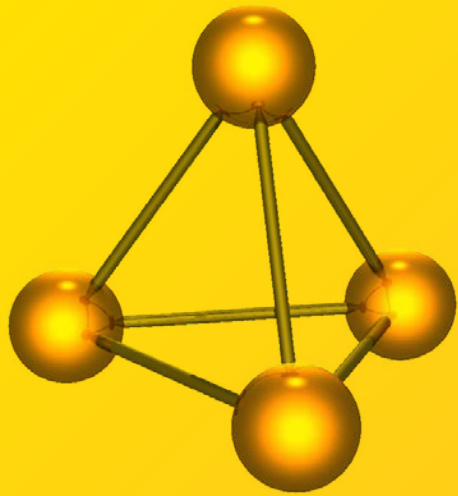


fialový



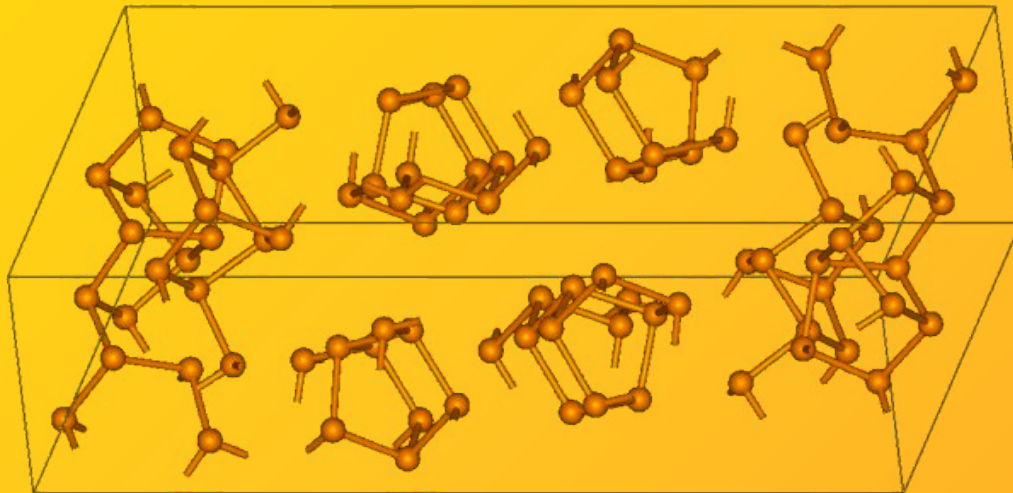
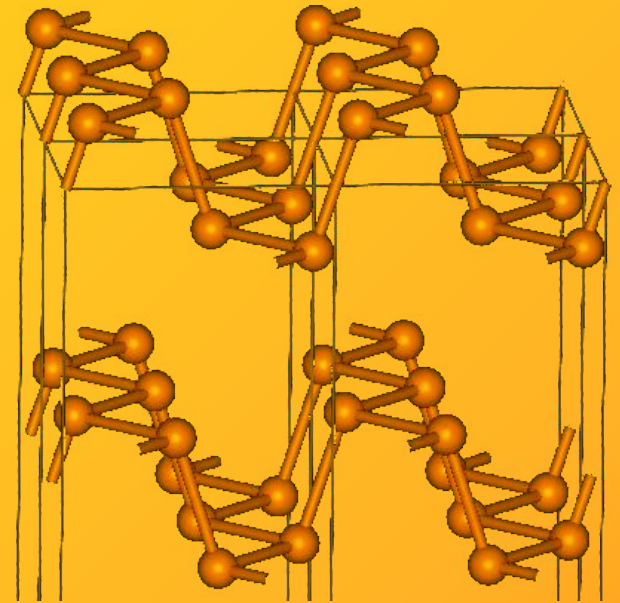
černý





## Bílý

- **reaktivní**, TDM nestabilní – přesto nejčastější produkt kondenzace z (g) a (l)
- na vzduchu samozápalný (uchování pod vodou)
- **toxický**
- rozpustný v  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$



## Černý

- stabilní, polokovový
- polovodivý
- vzniká za vysokého tlaku
- struktura podobná grafitu
- **nejméně reaktivní**

## Červený

- stabilní, méně reaktivní, **nejedovatý**, nerozpustný, vyrábí se z bílého fosforu (UV,  $\text{I}_2$  nebo sírou), spojené „tetraedry“  $\text{P}_4$  – otevření jedné vazby

## N

- **nereaktivní** – vysoká energie vazby  $N\equiv N$  (6x silnější než jednoduchá)
- **třetí neelektronegativnější** prvek (po fluoru a kyslíku) – přesto převaha **kovalentní** interakce, ale **tvoří vodíkové můstky**
- ve vodě se **rozpouští** méně než kyslík (**riziko** - kesonová/dekompresní nemoc)
- sloučeniny se všemi prvky (kromě vzácných plynů), ale až za žáru
- za nízké teploty pouze s Li, Mg a Ca
- tvoří maximálně **4  $\sigma$ -vazby** (nedostupnost d-orbitalů) –  $NH_4^+/NR_4^+$

## P

- tvoří sloučeniny se všemi prvky
- **malá elektronegativita** – netvoří vodíkové můstky, kovalentní interakce
- v kapalině tetraedry  $P_4$ , v plynné fázi tvoří i molekuly  $P_2$
- může tvořit více než 4  $\sigma$ -vazby (využití d-orbitalů)
- podobně reaktivní jako dusík - tvoří sloučeniny téměř se všemi prvky (mimo Sb, Bi a vzácných plynů), reaguje za vyšší teploty
- **oxokyseliny a oxoaniony** – rozsáhlý soubor, u dusíku neznám ekvivalent (kromě Si ani u jiného prvku)

Nejčastější oxidační stavy (N i P): **-III, III a V**

## Výroba a použití

- **dusík** se vyrábí frakční destilací kapalného vzduchu (b. v.  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- laboratorně pak rozkladem vhodných sloučenin



- používá se jako účinné **chladio** (supravodiče, syntézy), **ochranná atm.**, **sloučeniny** – amoniak, kys. dusičná, dusičnany, hydrazin, močovina
- **fosfor** redukcí uhlíkem v pecích



- vyrábí se z něj oxid fosforečný, **kyselina fosforečná**, **fosforečnany** – detergenty, insekticidy, herbicidy, halogenofosforečnany - účinné neurotoxiny

# Sloučeniny dusíku

Nitridy – níže

Sloučeniny dusíku s vodíkem

$\text{NH}_3$  – amoniak (azan)

$\text{N}_2\text{H}_4$  – hydrazin (diazan)

$\text{HN}_3$  – azoimid (azidovodík)

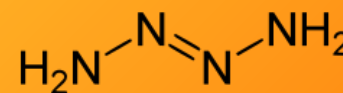
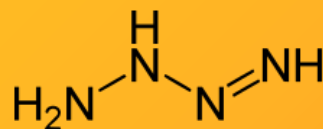
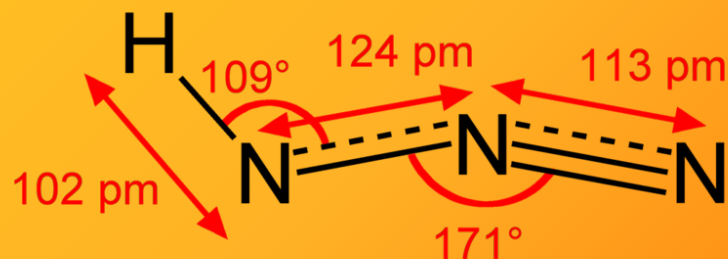
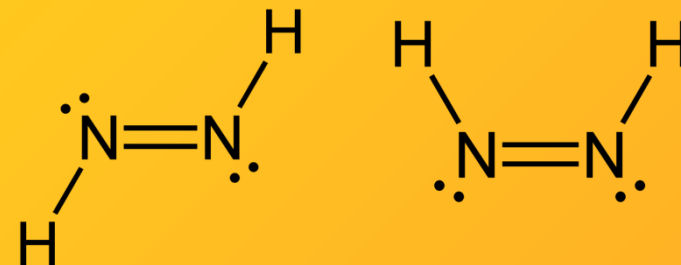
$\text{NH}_4\text{N}_3$  – azid amonný ( $\text{N}_4\text{H}_4$ )

$\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$  – azid hydrazinia(1+) ( $\text{N}_5\text{H}_5$ )

$\text{N}_2\text{H}_2$  – diazen (diimid)

$\text{N}_4\text{H}_4$  – tetrazen

$\text{NH}_2\text{OH}$  - hydroxylamin



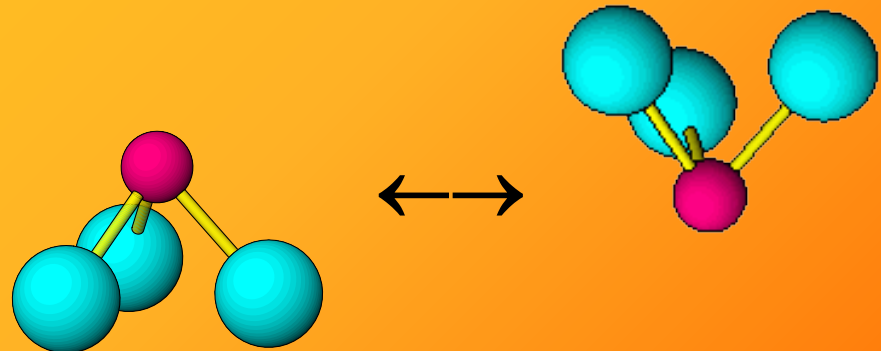
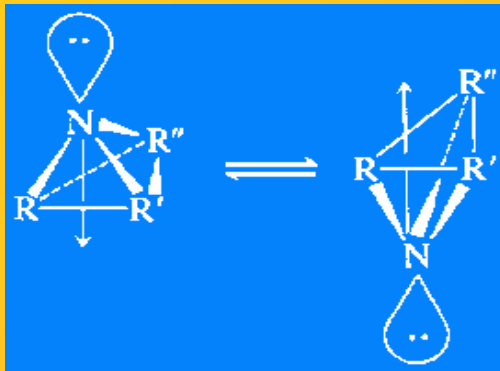
$\text{N}_4\text{H}_4$



(Haber-Boschova výroba: 500°C/Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20-100 MPa)

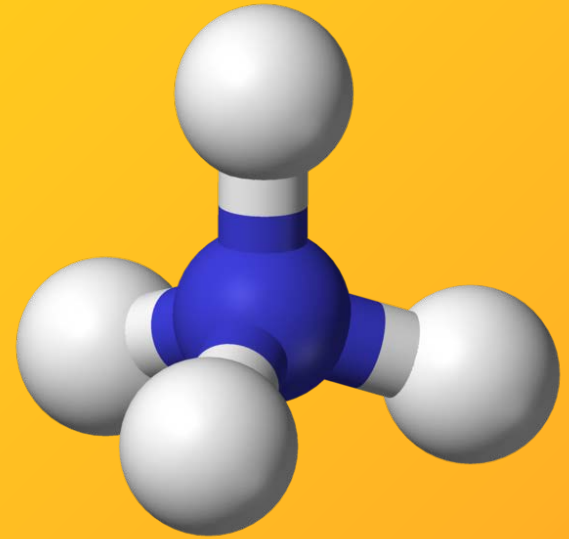


$$K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$$





## Amoniak - redukční vlastnosti



## Amonný kation $\text{NH}_4^+$

- vzniká reakcí kyselin s roztokem  $\text{NH}_3$
- soli jsou dobře **rozpuštěné ve vodě**, krystalické, podobné **solím alkalických kovů**



$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – hnojivo

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – cukrářské kvasnice



# Deriváty amoniaku

## Amidy

- vznikají např. reakcí alkalických kovů s kapalným amoniakem
- $\text{NH}_2^-$  je velmi silná báze (silnější než  $\text{OH}^-$ )



## Imidy

- známé jen u Li, Ca, Ge, Sn a Pb
- vznikají tepelným rozkladem amidů, nebo:



# Nitridy

- vznikají reakcí s  $N_2$ , rozkladem amidů či imidů a reakcí s amoniakem

## Dělení:

- **iontové:**  $Li_3N$ ,  $Mg_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$  (bezbarvé vodou se rozkládající)



*(příprava deuterioamoniaku pro NMR)*

- **intersticiální:**  $XN$ ,  $X_2N$  (tvrdé, odolné a vodivé)
- **kovalentní:**  $AlN$ ,  $BN$ ,  $S_4N_4$

## Halogenderiváty $\text{NX}_3$ ( $\text{NHX}_2$ a $\text{NH}_2\text{X}$ )

### $\text{NF}_3$

- vzniká elektrolýzou  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , bezbarvý inertní plyn

### $\text{NCl}_3$ , $\text{NHCl}_2$ a $\text{NH}_2\text{Cl}$

- vznikají reakcí  $\text{Cl}_2$  s  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{pH} > 8,5$   $\text{NH}_2\text{Cl}$ ;  $\text{pH} = 5$   $\text{NHCl}_2$ ;  $\text{pH} < 4,5$   $\text{NCl}_3$
- chloramin i dichloramin existují jen ve zředěném roztoku
- $\text{NCl}_3$  „chlorid dusitý“ - nestálá kapalina, explozivní

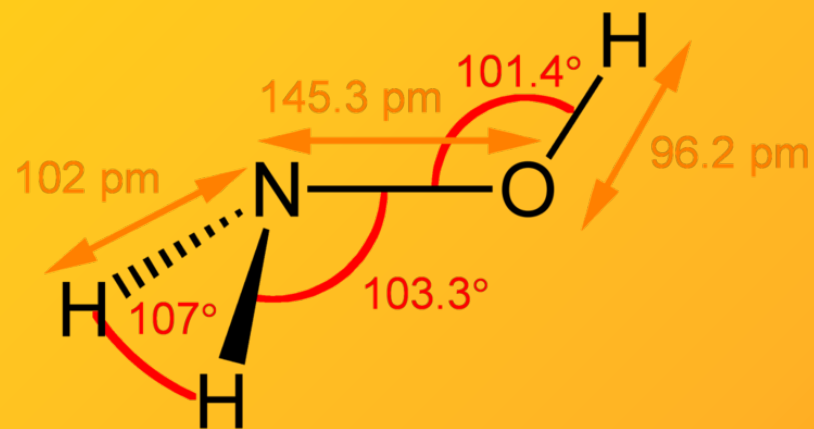


### $\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ , $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$

- vznikají reakcí  $\text{Br}_2$  s kapalným amoniakem či  $\text{I}_2$  s roztokem amoniaku
- **třaskavé** („jododusík“ -  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ )

## NH<sub>2</sub>OH - hydroxylamin

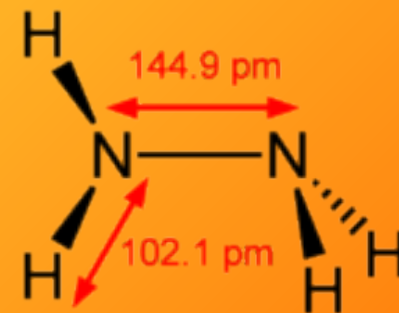
- bezbarvá, reaktivní, rozpustná látka
- slabá zásada
- působí oxidačně i redukčně
- využívá se v organické syntéze



## N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - hydrazin

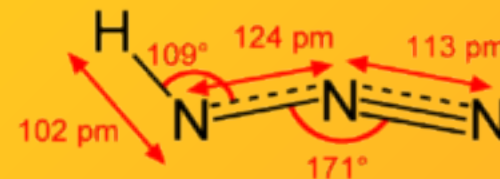


- bezbarvá kapalina
- tvoří kationty  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  a  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$
- výborně hoří (na dusík a vodu)
- organické syntézy, **raketové palivo** (rozklad na katalyzátorech na N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>)



# HN<sub>3</sub> - azoimid (azidovodík)

- bezbarvá, vysoce toxická kapalina
- má redukční i oxidační vlastnosti



- soli (slabá – jako kys. octová) - **azidy**, iontové jsou stálé (**NaN<sub>3</sub>**), kovalentní třaskavé (**Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**, **Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) – rozbušky

## Oxidy dusíku



**N<sub>2</sub>O** – rajský plyn, laughing gas (i [film](#) s Chaplinem, 1914)

- netoxický, dobře rozpustný v tucích – ovlivňuje nervovou soustavu
- podporuje hoření (rozkladem vzniká kyslík) – oxidovadlo do raket i do aut
- plnění bombiček se šlehačkou

- anestetikum
- vyrábí se z něj i **azid sodný**



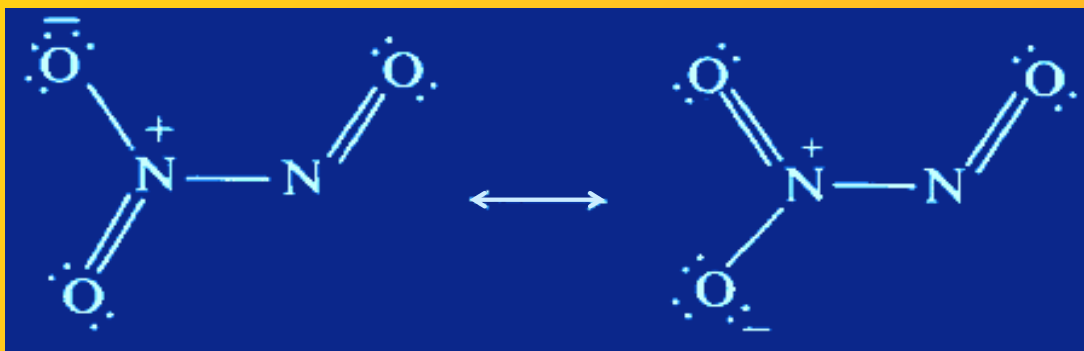
## **NO**

- bezbarvý plyn, **paramagnetický** – ale příliš nedimeruje (srov.  $\text{NO}_2$ )
- **ligand** (nitrosyl)
- typicky vzniká u reakcí  $\text{HNO}_3$  - vzdušným kyslíkem se rychle oxiduje na hnědý  $\text{NO}_2$



## $\text{N}_2\text{O}_3$

- anhydrid kyseliny dusité (reakcí s vodou vzniká  $\text{HNO}_2$ )
- pevný světle modrý, kapalný tmavě modrý
- snadno disproportionuje



## $\text{NO}_2$

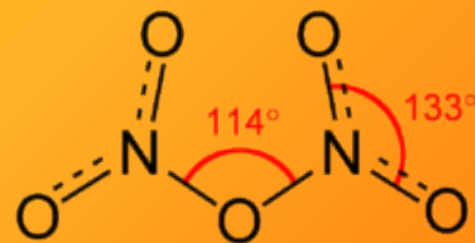
- v pevném stavu **bezbarvý dimer**  $\text{N}_2\text{O}_4$  (b. t.  $-11\text{ }^\circ\text{C}$ , b. v.  $21\text{ }^\circ\text{C}$ )
- za vyšší teploty **hnědý monomer**, či směs monomer-dimer
- s vodou disproportionuje na  $\text{HNO}_3$  a  $\text{NO}$



- vzniká buď oxidací NO nebo laboratorně rozkladem dusičnanů těžkých kovů



- bezbarvá krystalická látka, v pevném stavu  $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$
- snadno se rozkládá na  $\text{NO}_2$  a  $\text{O}_2$
- anhydrid kyseliny dusičné
- připravuje se výhradně její dehydratací



# Kyslíkaté kyseliny

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>	<i>Poznámky</i>
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	kyselina didusná	Slabá kyselina $\text{HON}=\text{NOH}$ , izomerní s nitramidem $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$ , soli jsou známy
{HNO}	nitroxyl	Reaktivní intermediát, soli jsou známy
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	kyselina dihydrogen- didusnatá	Známá v roztoku a jako soli, např. Angeliho sůl $\text{Na}_2(\text{ON}=\text{NO}_2)$
$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	kyselina nitroxylová	Explozivní; známá sodná sůl $\text{Na}_4(\text{O}_2\text{NNO}_2)$

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>	<i>Poznámky</i>
$\text{HNO}_2$	kyselina dusitá	Nestálá, slabá kyselina, známé jsou stálé soli – dusitany
$\text{HOONO}$	kyselina peroxodusitá	Nestálá, izomerní s kyselinou dusičnou; některé soli jsou stabilnější
$\text{HNO}_3$	kyselina dusičná	Stálá, silná kyselina $\text{HONO}_2$ , známo mnoho solí – dusičnanů
$\text{HNO}_4$	kyselina peroxodusičná	Nestálé, explozivní krystaly $\text{HOONO}_2$

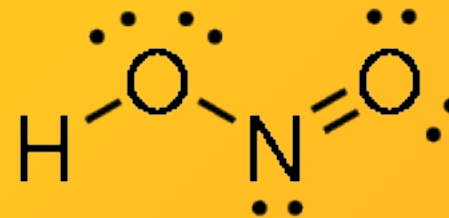
## Kyselina dusitá - $\text{HNO}_2$



- středně silná kyselina, připravuje se reakcí dusitanů s neoxidujícími kyselinami
- dusitany pak redukcí či termickým rozkladem dusičnanů či:



- jsou dobře rozpustné ve vodě
- alkalické lze tavit, ostatní se rozkládají
- **toxický** – konzervace masa
- využívá se i v organických syntézách

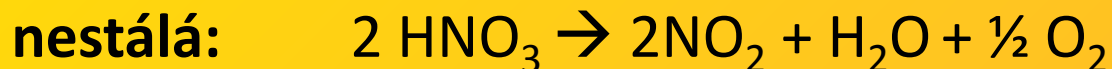
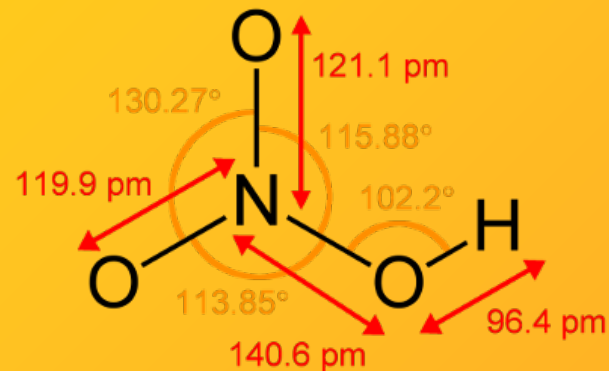
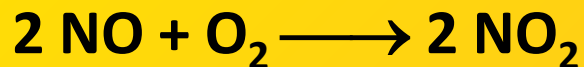


## NOX – halogenidy nitrosylu

- reaktivní, nestabilní, ve vodě hydrolyzují na kys. dusitou a halogenovodík
- připravují se z halogenu a NO

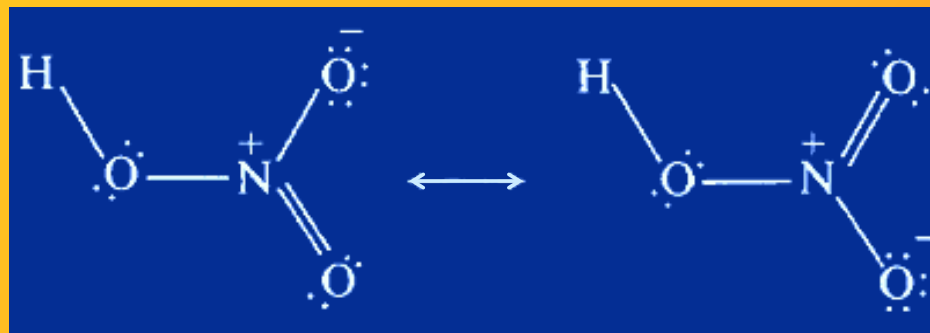
## Kyselina dusičná - HNO<sub>3</sub>

- bezbarvá kapalina, **silné oxidační činidlo, silná kyselina**
- rozpouští tedy i ušlechtilé kovy
- dá se připravit působením kyseliny sírové na dusičnany
- průmyslově z amoniaku – patří mezi **tři hlavní** průmyslové kyseliny



### využití:

- hnojiva
  - org. syntézy
  - výbušniny
  - léčiva
  - základní anorg. kyselina
- 
- **dusičnany:** vznikají reakcí s hydroxidy i s kovy (některé se pasivují)
    - jsou rozpustné
    - termicky se rozkládají na dusitany až oxidy, mají oxidační schopnosti



## **NO<sub>2</sub>X – halogenidy nitrylu**

- bezbarvé plyny
- s vodou hydrolyzují na kys. dusičnou a halogenovodík

## **Sloučeniny fosforu**

### **Fosfidy**

- přímou reakcí prvků s červeným fosforem, příp. elektrolýzou
- podobné boridům, karbidům, nitridům
- M<sub>4</sub>P až MP<sub>15</sub>
- monofosfidy
- fosfidy bohaté na kov jsou tvrdé, křehké, nereaktivní, termicky stabilní
- fosfidy bohaté na P jsou reaktivní, polovodivé, hydrolyzují, termicky nestálé

## Hydridy - PH<sub>3</sub> a P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

- několik homologických řad (řetězovité i cyklické, klusterové)
- nejstabilnější PH<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a P<sub>3</sub>H<sub>5</sub>

### PH<sub>3</sub>

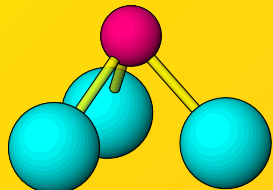
- bezbarvý, toxický, páchne po česneku
- vyrábí se rozkladem fosfidů vodou či kyselinami (ne z prvků)
- snadno se oxiduje (silné redukční činidlo), velmi slabá báze – PH<sub>4</sub><sup>+</sup>



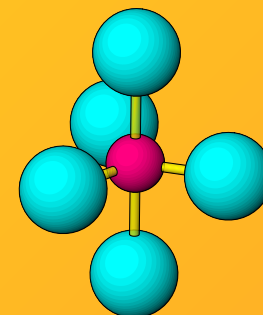
### P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

- reaktivní bezbarvá kapalina
- vyrábí se z PH<sub>3</sub> elektrickým výbojem

# Halogenidy



$\text{PF}_3$ (g)	$\text{PF}_5$ (g)	
$\text{PCl}_3$ (l)	$\text{PCl}_5$ (s)	$\text{P}_2\text{Cl}_4$ (l)
$\text{PBr}_3$ (l)	$\text{PBr}_5$ (s)	
$\text{PI}_3$ (s)		$\text{P}_2\text{I}_4$ (s)



## $\text{PX}_3$

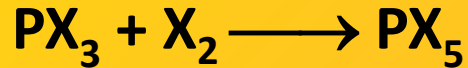
- přímou syntézou s prvků mimo  $\text{PF}_3$  (fluorace  $\text{PCl}_3$  pomocí  $\text{AsF}_3$ )
- $\text{PCl}_3$  se využívá v rozličných syntézách



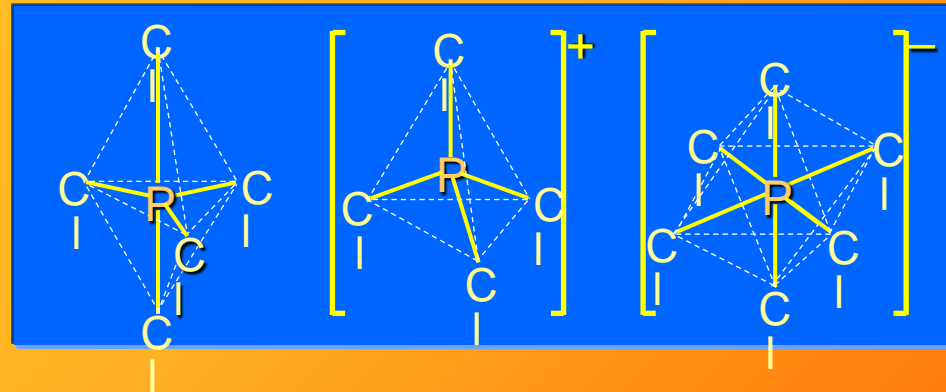


## PX<sub>5</sub> (mimo I)

- termická stabilita klesá od fluoridů k bromidům, reagují s vodou
- obecná příprava z PX<sub>3</sub> a X<sub>2</sub>
- PF<sub>5</sub> se připravuje fluorací PCl<sub>5</sub> s AsF<sub>3</sub>



- molekuly v plynné fázi
- v kondenzovaných fázích a roztocích dle prostředí (koncentrace):

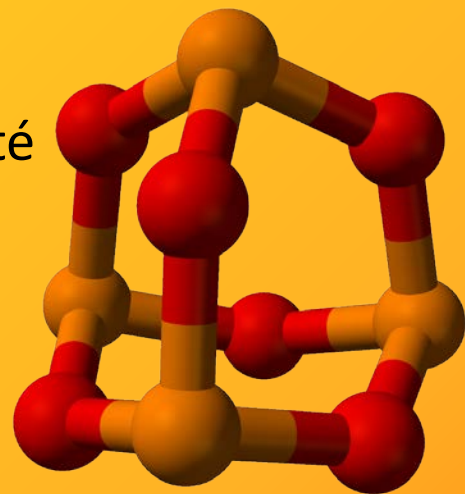


POF<sub>3</sub> a POI<sub>3</sub> se vyrábí halogenací POCl<sub>3</sub> - dýmavá kapalina

**Oxidy** – struktura odvozena od tetraedru P<sub>4</sub>

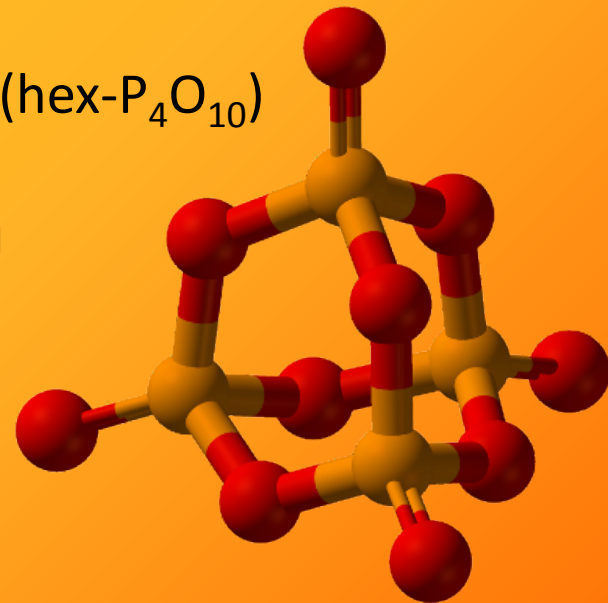
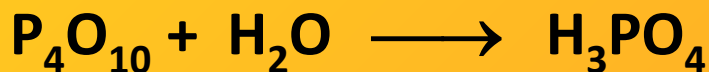
## P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

- molekuly P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ve všech skupenstvích
- nízkotající (24 °C) pevná látka, anhydrid kyseliny fosforité
- vzniká při spalování P při nedostatku kyslíku



## P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

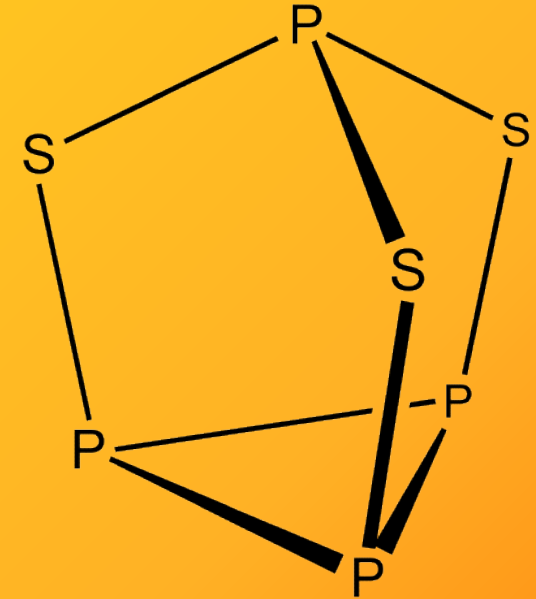
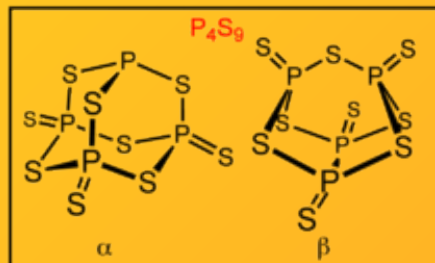
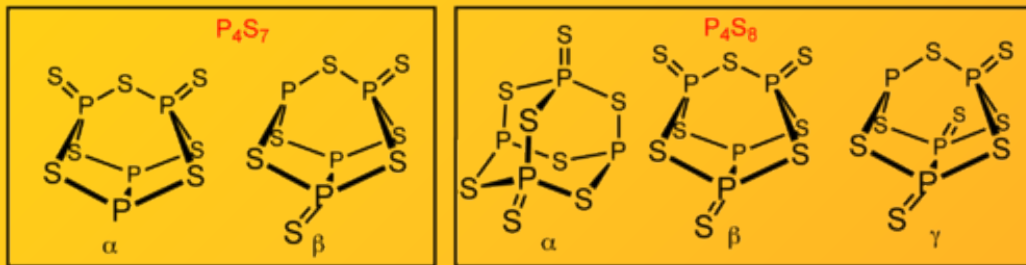
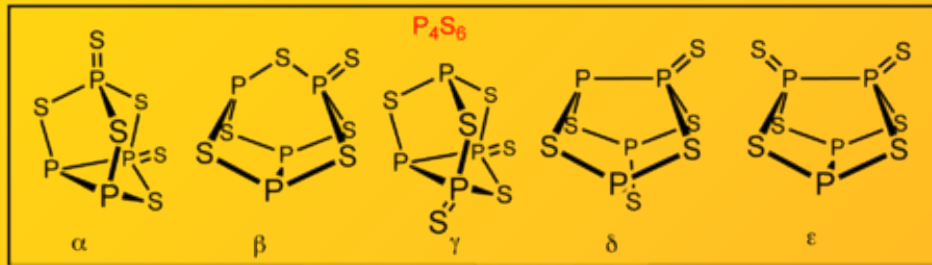
- vzniká hořením P na vzduchu, několik modifikací (hex-P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)
- s vodou prudce reaguje (vynikající **sušidlo**)
- odnímá vodu i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HNO<sub>3</sub> za vzniku anhydridů



- dále P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>8</sub> a P<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (případně PO a P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)

# Sulfidy

- přímou reakcí z prvků, nejstabilnější je  $P_4S_3$  (dříve pro výrobu zápalek)



## Oxokyseliny, soli

- mono- i polykyseliny - struktury lineární i cyklické
- strukturní rozmanitostí analogie pouze s křemičitany

- **Strukturní principy:**

1) Všechny atomy fosforu mají **koordinální číslo 4**

2) Obsahují **nejméně jednu jednotku P=O**

3) Všechny atomy fosforu mají **alespoň jednu skupinu P-OH**  
(ionizovatelné vodíky)

4) Mohou obsahovat skupinu P-H (neionizovatelné vodíky)

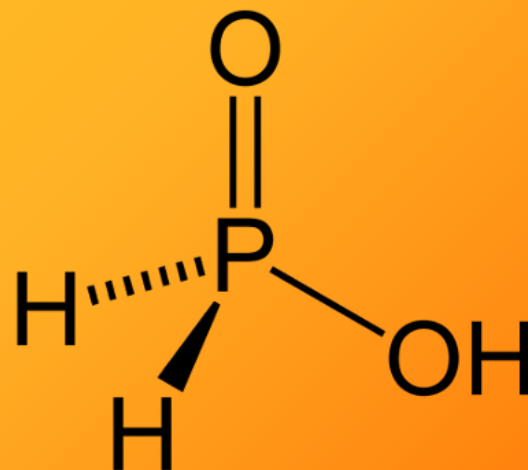
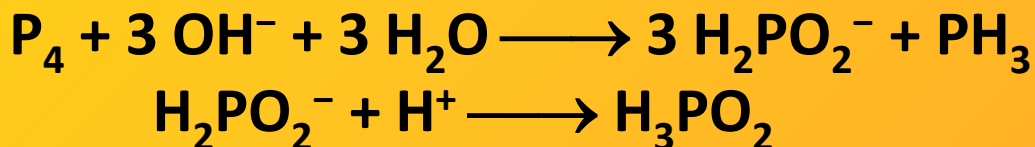
5) Řetězení se děje můstky **P-O-P**, případně P-P (např.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  – kyselina tetrahydrogendifosforičitá – stálá kyselina,  $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  )

## Kyseliny, soli

$\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$  – kys. fosforná (dihydrido-dioxofosforečná, fosfinová)

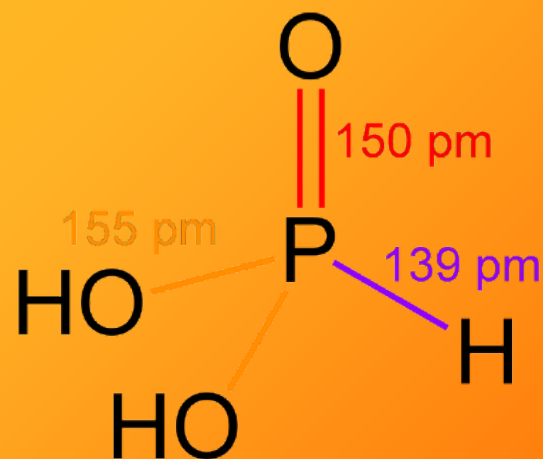


- silná ( $\text{pK}_a = 1,1$ ), jednosytná kyselina
- soli jsou dobře rozpustné, jsou silná redukovadla
- $\text{Na}[\text{PH}_2\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  se průmyslově využívá pro bezproudé niklování
- farmaceutický průmysl
- konverze  $\text{ArN}_2^+$  to  $\text{Ar-H}$
- průmyslová výroba:



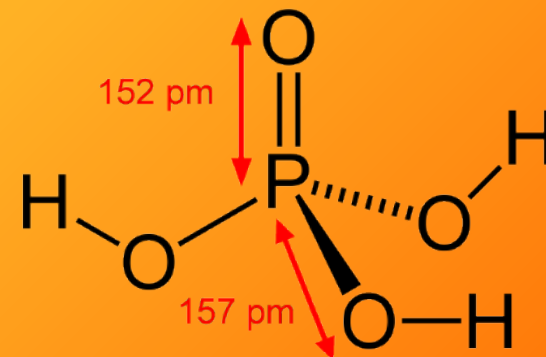
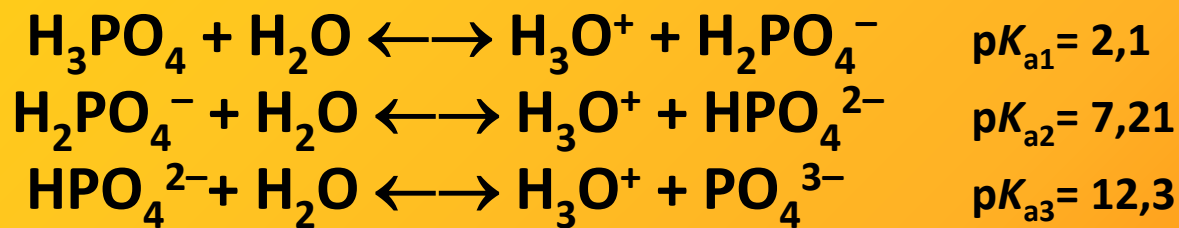
## $\text{H}_3\text{PO}_3$ , $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$ – kys. fosforitá (hydrido-trioxofosforečná, fosfonová)

- **silná** ( $\text{p}K_{\text{A}1} = 1,3$ ;  $\text{p}K_{\text{A}2} = 6,7$ ), **dvojsytná** kyselina
- slabší redukovač než kys. fosforová
- fosforitany kovů alkalických zemin a těžkých kovů jsou málo rozpustné
- fosforitan draselný se používá jako antibakteriální látka
- laboratorně se vyrábí hydrolýzou  $\text{PCl}_3$  v  $\text{CCl}_4$
- organické deriváty:  $\text{OPR}(\text{OR})_2$  i  $\text{P}(\text{OR})_3$  (**fosfity**) (izomerní formy)
- výroby:



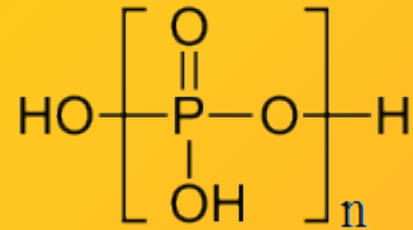
## H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - kys. trihydrogenfosforečná (*ortho*-fosforečná)

- bezbarvá krystalická látka vrstevnaté struktury (vodíkové můstky)
- vyrábí se reakcí oxidu fosforečného s vodou nebo rozkladem fosforečnanů kys. sírovou
- je to **silná trojsytná** kyselina, snadno **polymeruje** (častý je dimer)
- všechny dihydrogenfosforečnany jsou rozpustné ve vodě, hydrogenfosforečnany a fosforečnany jen s kationty alkalických kovů
- fosforečnany a hydrogenfosforečnany podléhají hydrolýze, mají snahu přecházet na ve vodě stabilní **dihydrogenfosforečnan**
- **Použití:** povrchová úprava kovů (fosfátování, odrezování), potravinářství (Coca-Cola), výroba hnojiv, výroba detergentů



## $(\text{HPO}_3)_x$ - kyselina monohydrogenfosforečná (meta-fosforečná)

- připravuje se dehydratací  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- je to sklovitá polymerní látka
- soli se připravují termickou dehydratací dihydrogenfosforečnanů či dihydrogendifosforečnanů alkalických kovů



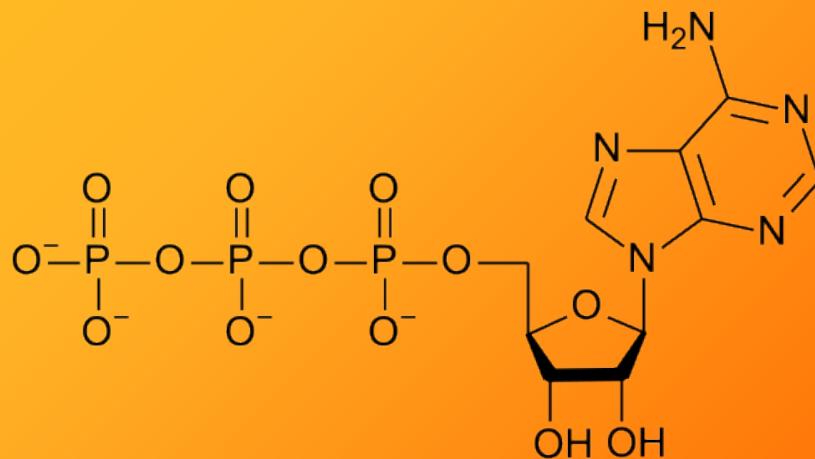


# $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - kyselina tetrahydrogendifosforečná

- vyrábí se termickou kondenzací kys. fosforečné
- je to **silná čtyřsytná** kyselina ( $\text{pK}_{\text{A}1} = 1,0$ ;  $\text{pK}_{\text{A}2} = 2,0$  a  $\text{pK}_{\text{A}3} = 6,6$ ;  $\text{pK}_{\text{A}4} = 9,6$ )
- tvoří jen difosforečnany a dihydrogendifosforečnany (viz hodnoty  $\text{pK}_{\text{A}}$ )
- tyto soli vznikají termickou **kondenzací** (dehydratací) hydrogenfosforečanů, či dihydrogenfosforečanů
- dihydrogenfosforečnany jsou většinou rozpustné, difosforečnany jen soli alkalických kovů
- používají se v potravinářství (tavené sýry),

## Oligofosforečnany

- trifosforečnany jako detergenty
- estery oligofosforečných kyselin jsou **biologicky významné** (ATP, ADP atd.)



# Fosfazeny (fosfazany)

- sloučeniny s vazbou  $\text{P}=\text{N}$  (P-N), početná skupina sloučenin
- organicky substituované sloučeniny (Kirsanovova reakce):

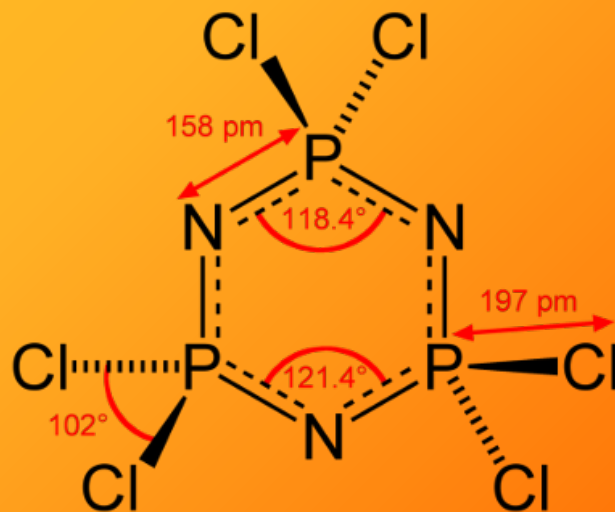


## Difosfazeny



- reakce probíhá v chlorovaných uhlovodících jako  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  apod.

## Nejrozsáhlejší jsou cyklické fosfazeny



- vzniká takto směs fosfazenů, cyklické ( $n = 3 - 8$ ), lineární ( $n = \infty$ ),  $(\text{PNCI}_2)_3$  – hexachloro-cyklo-trifosfazen

## Hydrolýza chloro-cyklo-fosfazenů



## Fluoro-cyklo-fosfazený



- zahříváním směsi chloro-cyklo-fosfazenů vzniká polymer  $(\text{PNCI}_2)_n$   
„anorganický kaučuk“

## Organofosforečné sloučeniny

- např.  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  – trifenylfosfan,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  – pentafenylfosforan a podobné sloučeniny jako např.  $\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$  - trifenylfosfit

## Toxicita

### $N_2$

- netoxický, ale nedýchatelný
- za tlaku se rozpouští v krvi, při snížení tlaku se z krve vylučuje – kesonová nemoc

### Oxidy dusíku

- dráždí dýchací cesty, vedoucí až k edému plic
- jsou součástí městského oxidačního smogu

### Kyselina dusičná, dusičnany

- kyselina je silně leptavá, dusičnany jsou téměř netoxické
- biotransformují se ale na dusitany

## Dusitany

- $LD_{50} = 4 \text{ g}$ , způsobují oxidaci hemoglobinu na methemoglobin (používají se jako protijed ke kyanidové otravě)
- způsobují roztažení cév
- podezřelé z karcinogenity, neboť mohou být biotransformovány na N-nitrososloučeniny, které poté přecházejí na diazosloučeniny
- ty jsou silně elektrofilní a mohou tak velice snadno **alkylovat DNA**, čímž dochází ke vzniku mutací

## Estery kyseliny dusičné a dusité

- ethylenglykoldinitrát a glyceroltrinitrát (nitroglycerin)
- léčba anginy pectoris, vysoce jedovaté látky
- vyvolávají oxidaci hemoglobinu na methemoglobin, vznik chudokrevnosti, poškození srdečního svalu, ledvin, jater a sleziny
- estery kyseliny dusité jsou kardiotoxické a neurotoxické

## Amoniak

- leptá sliznice, včetně očí, nad  $3,5 \text{ g/m}^3$  nastává smrt
- amonné soli jsou málo toxické

## Hydrazin

- dráždivé a leptavé účinky, toxický pro játra, ledviny i srdce
- poškozují embryo
- velmi snadno reaguje s kteroukoliv ketoskupinou za vzniku hydrazonu, čímž inhibuje mnohé enzymy (reaguje např. s koenzymem pyridoxalfosfátem), může tak ale též reagovat s bázemi DNA

## Azidy

- napodobují chloridové ionty, čímž ovlivňují otevírání a zavírání nervových kanálů, poškozují zejména nervy,  $\text{HN}_3$  jed. jako HCN

# P

## Bílý fosfor P<sub>4</sub>

- samozápalný, působí destrukce tkání a těžce se hojící popáleniny
- narušuje metabolismus cukrů, tuků i bílkovin
- brání též ukládání glykogenu v játrech
- poškozuje játra, ledviny a nervovou soustavu
- při chronické otravě dochází k poškozování kostí
- LD<sub>50</sub> = 70 mg

## (oxo)Halogenidy fosforečné(ité)

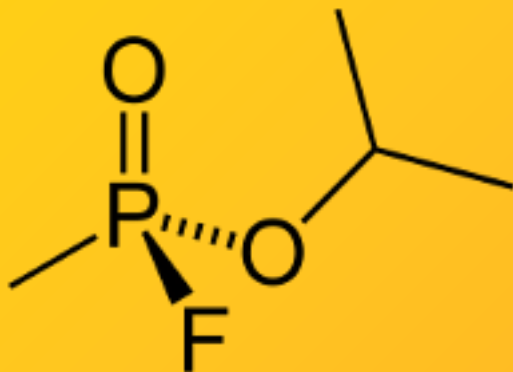
- silně dráždivé látky, po expozici může vznikat edém plic

# Organofosfáty – organické estery kyseliny fosforečné

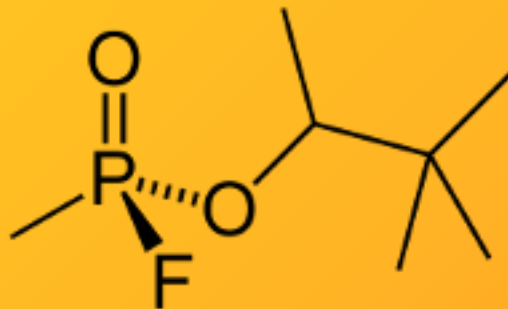
- vysoce toxické, bývají využívány jako insekticidy nebo ve válkách jako nervové plyny
- extrémně toxické jsou pak fluorofosfáty
- nevratným způsobem inhibují enzym acetylcholinesterasu, který na nervových zakončeních katalyzuje rozklad nervového přenašeče acetylcholinu na cholin a kyselinu octovou
- inhibice tohoto rozkladu vede ke zvýšeným koncentracím acetylcholinu na nervových zakončeních
- otrava se projevuje jednak příznaky trávicí soustavy (křeče, zvracení, průjemy), dále slzením, pocením, snížením krevního tlaku, svalovou slabostí až paralýzou
- otrávený je neklidný, nemůže se soustředit, objevují se též poruchy paměti a spánku, dýchání je oslabeno
- bývá pozorováno poškození slinivky břišní, ledvin, krvácení do jater a do dalších orgánů



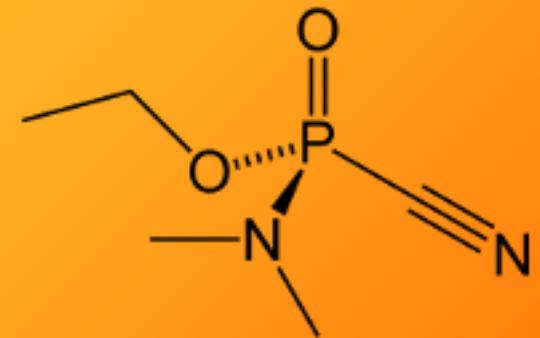
- v těžších případech nastává smrt následkem křečí průdušek, případně v důsledku paralýzy příčně pruhovaného svalstva (zejména bránice)
- vědomí bývá obvykle dlouho zachované
- při chronické expozici vypadávají vlasy a zuby, silné zažívací potíže vedou k hubnutí
- při otravě podáme jednak atropin, který kompetitivně blokuje účinky acetylcholinu, tím se eliminuje zejména účinek jedu na průdušky, zatímco kosterní svalstvo zůstává paralyzováno
- kromě atropinu se podávají též reaktivátory acetylcholinesterasy, neboť pro velmi pevnou vazbu fosfátu na acetylcholinesterasu takto může účinek přetrvávat dny, týdny a někdy i měsíce



sarin

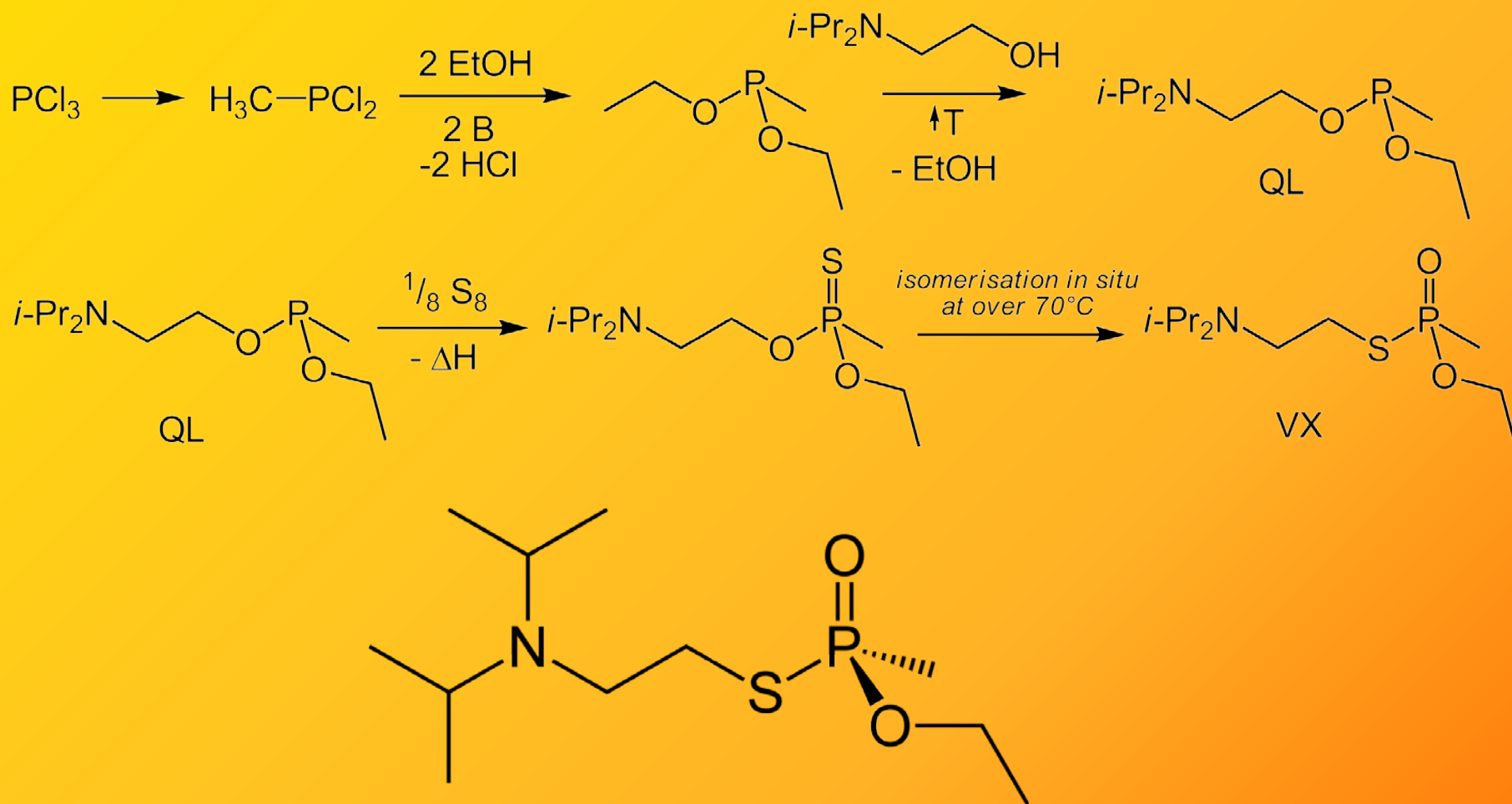


soman



tabun

- **VX** - extrémně toxická olejovitá substance, vhodná pouze pro válečné účely, klasifikován jako ZHN a v roce 1993 zakázán
- $LD_{50} = 0,7$  mg (pokožkou)



**VX** - O-ethyl S-[2-(diisopropylamino)ethyl] methylphosphonothioate