

15. GRUPA PERIODNOG SISTEMA

1	2																	18
1																		He
3	4												5	6	7	8	9	10
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
11	12												13	14	15	16	17	18
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
LANTANOIDI			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
AKTINOIDI			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

15. GRUPA PERIODNOG SISTEMA

- Azot → najrasprostranjeniji element u atmosferi:
 - 78 vol.% atmosfere
 - mala zastupljenost u litosferi (KNO_3 – šalitra, NaNO_3 – čilska šalitra)
- Fosfor → u litosferi u obliku fosfornih minerala:
 - najvažniji iz grupe apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, gde je X = F, Cl, OH
- Arsen, antimon i bizmut → veoma malo zastupljeni, u obliku sulfidnih minerala

SVOJSTVA

- Fizička i hemijska svojstva su veoma različita.
- Granica između metala i nemetala prolazi između As i Sb:
 - N i P → nemetali, izolatori
 - As i Sb → semimetali, poluprovodnici
 - Bi → metal, provodnik

1	2																	18
1																		He
3	4												5	6	7	8	9	10
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
11	12												13	14	15	16	17	18
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
LANTANOIDI			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
AKTINOIDI			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

15. GRUPA PERIODNOG SISTEMA

SVOJSTVA

Elektronska konfiguracija ns^2np^3

- Za postizanje stabilne elektronske konfiguracije narednog plemenitog gasa potrebna su $3 e^-$, a imaju pet valentnih elektrona:
 - očekuju se jedinjenja u kojima element ima oksidacione brojeve od $-III$ do V (ipak, samo ih gradi azot)
- Azot $\rightarrow$ nešto manja elektronegativnost ($\chi = 3,0$), odmah iza kiseonika:
 - mogući su i pozitivni oksidacioni brojevi

JEDINJENJA

Oksidacioni brojevi: **N** $\rightarrow$ svi u intervalu od $-III$ do V ; **P, As, Sb, Bi** $\rightarrow III, V$

- Bez obzira na oksidacioni broj, većina jedinjenja je kovalentnog tipa.

AZOT

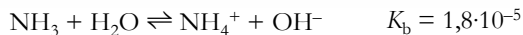
AZOT, N_2

- Dvoatomski gas, bez boje i mirisa.
- Trostruka, veoma jaka veza u molekulu (945 kJ mol^{-1}):
 - veoma stabilan
 - inertan (hemijski nereaktivan)
- Laboratorijski se dobija razlaganjem amonijum-nitrita:
$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$$
 - *in situ*, mešanjem soli koje sadrže jone NH_4^+ i NO_2^-
- Industrijski se dobija frakcionom destilacijom tečnog vazduha.
- Koristi se:
 - za dobijanje amonijaka
 - za održavanje inertne atmosfere u laboratoriji i industriji
 - kao sredstvo za hlađenje (tečni azot)

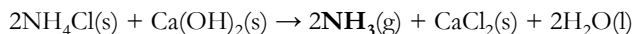
AZOT

AMONIJAK, NH₃

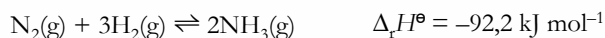
- Gas bez boje, karakterističnog mirisa, otrovan.
- Oksidacioni broj: -III.
- Dobro rastvoran u vodi → NH₃(aq):
 - rastvor ima bazna svojstva (slaba baza)



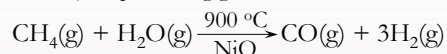
- Laboratorijski se dobija iz amonijum-soli (istiskivanjem pomoću jakih baza):



- Industrijski se dobija **Haber-Bošovim postupkom**:



- Azot se dobija frakcionom destilacijom tečnog vazduha.
- Vodonik se dobija iz prirodnog gasa:



AZOT

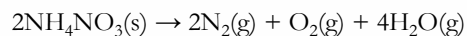
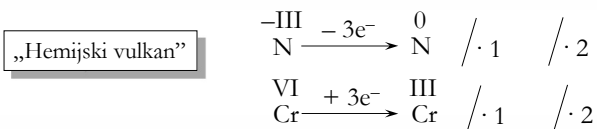
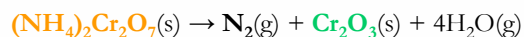
AMONIJAK, NH₃

- Uslovi pri kojima se povećava prinos amonijaka:
 - uklanjanje amonijaka iz reakcione smeše favorizuje direktnu reakciju. **Amonijak se kontinualno odvodi** selektivnom kondenzacijom.
 - povećanje ukupnog pritiska favorizuje direktnu reakciju. Reakcija se izvodi na **visokom pritisku** (~20 MPa).
 - hlađenjem se favorizuje direktna reakcija, ali je brzina reakcije veoma mala. Povećanje *t* će ubrzati reakciju, ali vrednost *K* opada i favorizuje se suprotna reakcija. Kompromis: reakcija se izvodi na **povišenoj temperaturi** (~450 °C) uz korišćenje **katalizatora** (Fe, Al₂O₃, K₂O).
- Na 2. mestu svetske proizvodnje (iza H₂SO₄).
- Koristi se za proizvodnju:
 - veštačkih đubriva (> 80%, amonijum-fosfat, amonijum-sulfat...)
 - azotne kiseline
 - polimernih vlakana
 - eksploziva

AZOT

AMONIJUM-SOLI

- Termičko razlaganje amonijum-soli:
 - kada anjon IMA oksidaciona svojstva



- Osnova laboratorijskog dobijanja azota iz NH_4NO_2 .
- Koriste se kao eksplozivi zbog oslobađanja velike količine gasova pri zagrevanju i velike egzoternosti ovih reakcija.

© TMF

7

AZOT

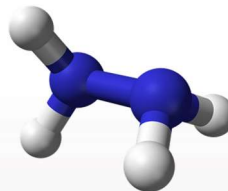
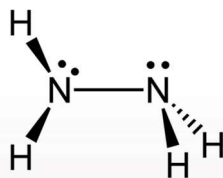
AMONIJUM-SOLI

- Termičko razlaganje amonijum-soli:
 - kada anjon NEMA oksidaciona svojstva



HIDRAZIN, N_2H_4

- Oksidacioni broj: -II.



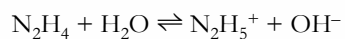
© TMF

8

AZOT

HIDRAZIN, N_2H_4

- Slaba baza $\rightarrow K_b = 8,5 \cdot 10^{-7}$:



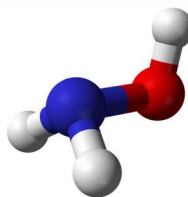
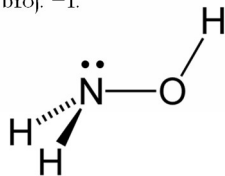
- Jako redukciono sredstvo:

- u kiselj sredini $\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ \quad E^\circ = -0,23 \text{ V}$
- u baznoj sredini $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \quad E^\circ = -1,16 \text{ V}$

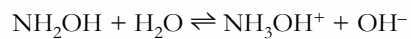
AZOT

HIDROKSILAMIN, NH_2OH

- Oksidacioni broj: -I.



- Slaba baza $\rightarrow K_b = 6,6 \cdot 10^{-9}$:

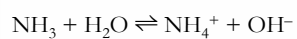
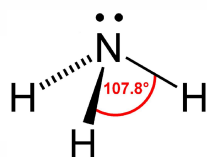


- Jako redukciono sredstvo:

- u kiselj sredini $\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{OH}^+ \quad E^\circ = -1,87 \text{ V}$
- u baznoj sredini $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^- \quad E^\circ = -3,04 \text{ V}$
- ✦ Najjače poznato redukciono sredstvo (u baznoj sredini).

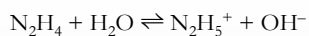
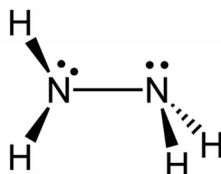
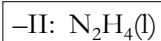
AZOT

REZIME: NEGATIVNI OKSIDACIONI BROJEVI



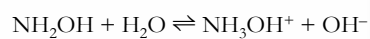
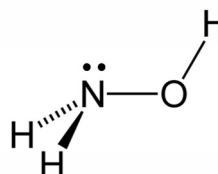
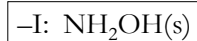
$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

amonijum-jon, NH_4^+



$$K_b = 8,5 \cdot 10^{-7}$$

hidrazonijum-jon, N_2H_5^+



$$K_b = 6,6 \cdot 10^{-9}$$

hidroksilamonijum-jon, NH_3OH^+

AZOT

OKSIDI

Oksidacioni broj N	Formula oksida	Naziv oksida	Struktura
I	N_2O	Azot(I)-oksid Azot-suboksid	 $\text{:N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}\text{:}$
II	NO	Azot(II)-oksid Azot-monoksid	 $\ddot{\text{O}}\text{:}-\ddot{\text{N}}\text{:}$ $\text{:}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$
III	N_2O_3	Azot(III)-oksid Diazot-trioksid	 $\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{N}(\ddot{\text{O}})=\text{N}(\ddot{\text{O}})-\ddot{\text{O}}\text{:}$ $\ddot{\text{O}}\text{:}-\ddot{\text{N}}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}\text{:}$
IV	NO_2	Azot(IV)-oksid Azot-dioksid	 $\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{N}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}\text{:}$ $\ddot{\text{O}}\text{:}-\ddot{\text{N}}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}\text{:}$
IV	N_2O_4	Diazot-tetraoksid	 $\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{N}(\ddot{\text{O}})=\text{N}(\ddot{\text{O}})-\ddot{\text{O}}\text{:}$ $\ddot{\text{O}}\text{:}-\ddot{\text{N}}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}\text{:}$
V	N_2O_5	Azot(V)-oksid Diazot-pentaoksid	 $\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{N}(\ddot{\text{O}})=\text{N}(\ddot{\text{O}})-\ddot{\text{O}}\text{:}$ $\ddot{\text{O}}\text{:}-\ddot{\text{N}}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}\text{:}$

AZOT

AZOT-SUBOKSID, N₂O

- Oksidacioni broj: I.

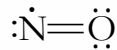


- Gas bez boje i mirisa.
- Neutralni oksid (ne reaguje sa vodom, niti sa kiselinama i bazama).
- Izaziva veselo raspoloženje („gas smejavac”):
 - koristi se u većoj koncentraciji u smeši sa O₂ kao anestetik.

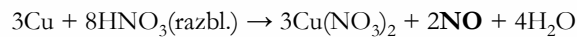
AZOT

AZOT-MONOKSID, NO

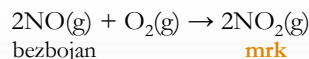
- Oksidacioni broj: II.



- Jedinjenje sa neparnim (11) brojem elektrona:
 - slobodni radikal
 - veoma nestabilan, reaktivan, lako gubi elektron → NO⁺ (nitrozil-jon)
- Gas bez boje, veoma otrovan.
- Nastaje u reakcijama elemenata sa **razblaženom** HNO₃:



- U kontaktu sa vazduhom brzo prelazi u NO₂:

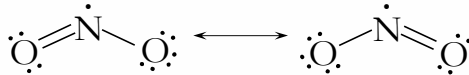


- NO i NO₂ → zajednička oznaka NO_x:
 - najvažnije zagađujuće supstance u vazduhu (zajedno sa SO₂)

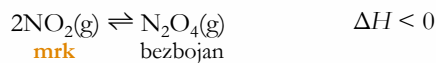
AZOT

AZOT-DIOKSID, NO₂

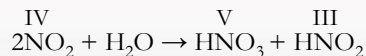
- Oksidacioni broj: IV.



- Jedinjenje sa neparnim (17) brojem elektrona:
 - slobodni radikal
 - veoma nestabilan, reaktivan, lako gubi elektron $\rightarrow \text{NO}_2^+$ (nitril-jon)
 - pokazuje veliku težnju ka dimerizaciji



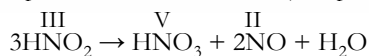
- Gas mrke boje, veoma otrovan i korozivan.
- Nastaje u reakcijama elemenata sa **koncentrovanom** HNO₃.
- Kiseli oksid, mešoviti anhidrid:



AZOT

AZOTASTA KISELINA, HNO₂

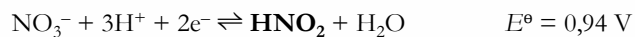
- Oksidacioni broj: III.
- Soli $\rightarrow$ nitriti.
- Slaba kiselina $\rightarrow K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.
- Nestabilna supstanca $\rightarrow$ spontano se razlaže na sobnoj temperaturi:



- Oksidaciono sredstvo:



- U reakciji sa jačim oksidacionim sredstvom ponaša se kao redukciono sredstvo:



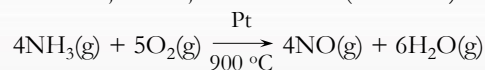
AZOT

AZOTNA KISELINA, HNO_3

- Oksidacioni broj: V.
- Soli $\rightarrow$ nitrati:
 - sve su rastvorne u vodi.
- Jaka kiselina $\rightarrow K_a \approx 20$.
- Sporo se razlaže na sobnoj temperaturi:
$$4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 - čuva se u tamnim bocama jer svetlost potpomaže reakciju.
- Na 3. mestu svetske proizvodnje kiselina (posle H_2SO_4 i H_3PO_4).
- U industriji se dobija Ostvaldovim postupkom.

Ostvaldov postupak

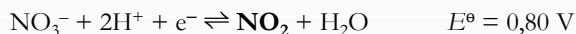
- I faza $\rightarrow$ katalitička oksidacija amonijaka kiseonikom (iz vazduha):



AZOT

AZOTNA KISELINA, HNO_3

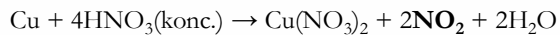
- II faza $\rightarrow$ oksidacija NO kiseonikom:
$$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H < 0$$
 - na povišenom pritisku, uz hlađenje ($40\text{ }^\circ\text{C}$).
- III faza $\rightarrow$ rastvaranje NO_2 u vodi:
$$2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_2(\text{aq})$$
 - nastala HNO_2 se reoksiduje kiseonikom.
- Komercijalni proizvod je 68% HNO_3 .
- Azotna kiselina je **jako oksidaciono sredstvo**:
 - oksiduje većinu metala i nemetala do maksimalnog oksidacionog broja
 - redukuje se do NO_2 (koncentrovana) ili NO (razblažena)



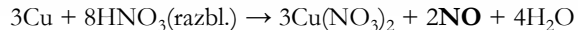
AZOT

AZOTNA KISELINA, HNO_3

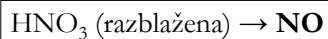
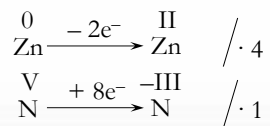
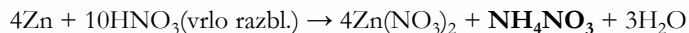
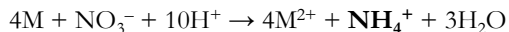
- Reakcija metala sa **koncentrovanom** HNO_3 :



- Reakcija metala sa **razblaženom** HNO_3 :



- Reakcija metala (sa $E^\circ < 0$, poput Zn, Fe...) sa **vrlo razblaženom** HNO_3 :



AZOT

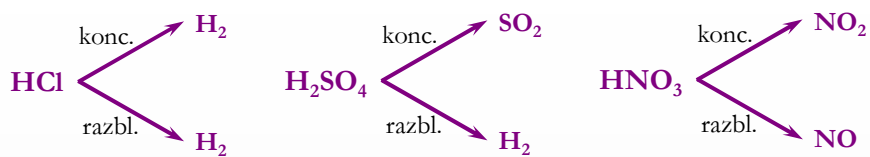
AZOTNA KISELINA, HNO_3

- Koristi se za:
 - proizvodnju veštačkih đubriva (poput NH_4NO_3)
 - proizvodnju eksploziva ($\text{INT} \rightarrow$ trinitrotoluen, nitroglicerina, dinamit $\rightarrow$ smeša nitroglicerina i adsorpcionog materijala, barut $\rightarrow$ smeša nitrata i ugljenika)
 - konzerviranje mesa i mesnih prerađevina (nitrati se redukuju do NO koji sa hemoglobinom daje nitro jedinjenja jarko crvene boje)

AZOT

REZIME: REAKCIJE METALA SA KISELINAMA

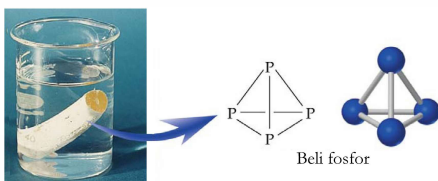
- Kada anjon **nema** oksidaciona svojstva (HCl, razbl. H_2SO_4 , većina ostalih) $\rightarrow \text{H}_2$
- Kada anjon **ima** oksidaciona svojstva:
 - konc. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2$
 - konc. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2$
 - razbl. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}$



FOSFOR

FOSFOR, P_4

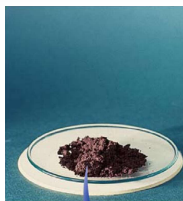
- Postoji u više alotropskih modifikacija, najznačajnije:
 - beli fosfor
 - crveni fosfor



- Beli fosfor:
 - nestabilan i vrlo reaktivan $\rightarrow$ na vazduhu se spontano pali na 30°C (čuva se ispod vode jer sa njom ne reaguje)
 - rastvoran u organskim rastvaračima
 - svetli u mraku $\rightarrow$ hemijska luminescencija (zbog lagane oksidacije)

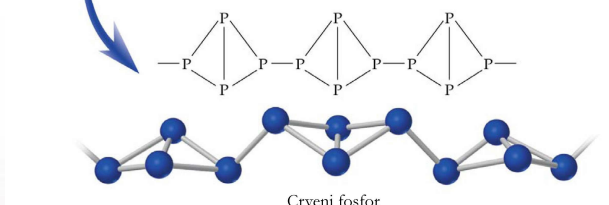
FOSFOR

FOSFOR, P₄



■ Crveni fosfor:

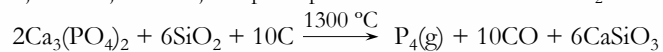
- stabilniji i manje reaktivan od belog fosfora
- polimeran, amorfni, nerastvoran
- beli fosfor vremenom prelazi u crveni (spora reakcija)



FOSFOR

FOSFOR, P₄

- U industriji se dobija redukcijom apatita pomoću koksa uz dodatak SiO₂:



- gasoviti beli fosfor se kondenzuje ispod vode
- Koristi se za proizvodnju:
 - oksida P₄O₁₀ i fosforne kiseline
 - PCl₃, PCl₅, H₂PHO₃...
 - šibica



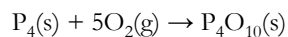
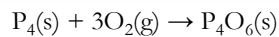
Glava šibice → KClO₃
(oksidaciono sredstvo)

Traka na kutiji → crveni fosfor i Sb₂S₃

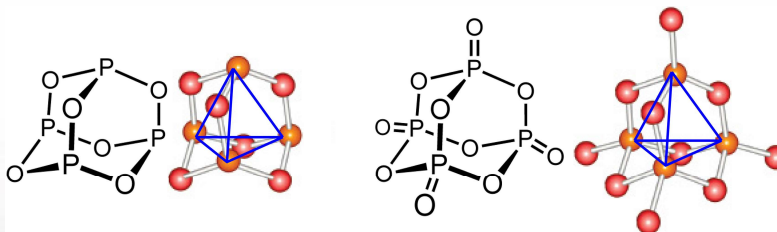
FOSFOR

OKSIDI FOSFORA

- Fosfor gradi dva oksida:
 - fosfor(III)-oksid, P_4O_6
 - fosfor(V)-oksid, P_4O_{10}
- Dobijaju se oksidacijom fosfora uz kontrolisanu količinu kiseonika:



- Struktura → atomi fosfora se nalaze na rogljevima tetraedra.



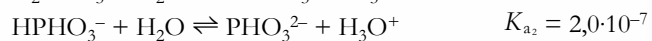
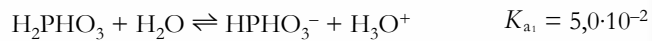
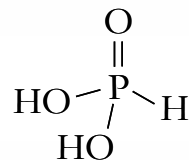
© TMF

25

FOSFOR

FOSFORASTA KISELINA, H_2PHO_3

- Oksidacioni broj: III.
- Soli → fosfiti.
- Dvobazna** kiselina → jedan atom H je direktno vezan za P:



- Redukcionno sredstvo (kao i fosfiti):
 - u baznoj sredini $PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow PHO_3^- + 3OH^- \quad E^\theta = -1,12 \text{ V}$

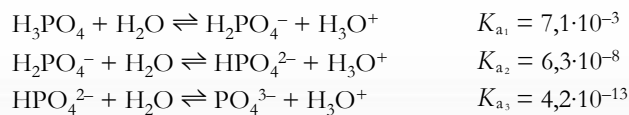
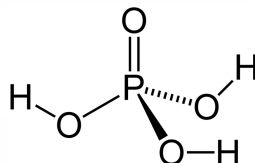
© TMF

26

FOSFOR

FOSFORNA KISELINA, H_3PO_4

- Ortofosforna kiselina.
- Oksidacioni broj: V.
- Čvrsta supstanca $\rightarrow t_m = 42\text{ }^\circ\text{C}$.
- Slaba trobazna (troprotonska) kiselina:



- Soli $\rightarrow$ dihidrogenfosfati, hidrogenfosfati, fosfati.
- Nema oksidaciona svojstva.

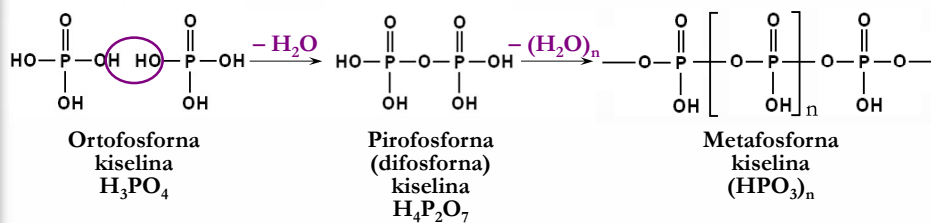
© TMF

27

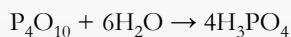
FOSFOR

FOSFORNA KISELINA, H_3PO_4

- Sklonost ka polimerizaciji:
 - na povišenoj temperaturi
 - povezivanje (kondenzacija) molekula kiseline u složenije oblike uz izdavanje vode
 - nastaju polifosforne kiseline



- Industrijski se dobija:
 - rastvaranjem P_4O_{10} u vodi



© TMF

28

FOSFOR

FOSFORNA KISELINA, H_3PO_4

- ❖ Reakcija rastvaranja je burna (P_4O_{10} ima izuzetno veliki afinitet prema vodi, zbog čega se koristi kao veoma efikasno sredstvo za sušenje).
 - ❖ Dobija se kiselina visoke čistoće (npr. za prehrambenu industriju).
 - reakcijom fluoroapatita sa jakim kiselinom
- $$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF$$
- ❖ Dobija se tehnička kiselina (npr. za proizvodnju veštačkog đubriva).
 - Koristi se za:
 - proizvodnju polifosfata kao sastojaka deterdženata (za omekšavanje vode)
 - proizvodnju veštačkih đubriva, npr. $Ca(H_2PO_4)_2$
 - proizvodnju različitih fosfata (sastojci praška za pecivo, aditivi u prehrambenoj industriji, sastojci paste za zube)
 - „fosfatiranje” metala (priprema za dalju obradu) → čišćenje površine metala od proizvoda korozije i prevlačenje slojem fosfata