

Oksokiseline fosfora i primjena u industriji

Rukavina, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:112874>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Luka Rukavina

student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Oksokiseline fosfora i primjena u industriji

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Jana Pisk

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

10. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

30. rujna 2020.

Mentor rada: doc. dr. sc. Jana Pisk

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
1.1. O sâmom fosforu.....	1
§ 2. OKSIDI FOSFORA.....	2
2.1. Fosforov(III) oksid, P_4O_6	2
2.2. Fosforov(V) oksid, P_4O_{10}	3
§ 3. OKSOKISELINE FOSFORA	4
3.1. Fosfinska ili hipofosforasta kiselina, H_3PO_2	4
3.2. Fosforasta kiselina, H_3PO_3	5
3.3. Hipofosforna kiselina, $H_4P_2O_6$	6
3.4. Fosforna ili ortofosforna kiselina, H_3PO_4	7
3.5. Pirofosforna ili difosforna kiselina, $H_4P_2O_7$	8
§ 4. ULOGA FOSFATA U ŽIVIM ORGANIZMIMA.....	9
§ 5. OSTALE METODE SINTEZE OKSOKISELINA FOSFORA.....	10
§ 6. PRIMJENA OKSOKISELINA FOSFORA U INDUSTRIJI	15
6.1. Fosfinska ili hipofosforasta kiselina, H_3PO_2	15
6.2. Fosforasta kiselina, H_3PO_3	15
6.3. Fosforna ili ortofosforna kiselina, H_3PO_4	16
6.4. Pirofosforna ili difosforna kiselina, $H_4P_2O_7$	16
§ 7. ZAKLJUČAK	17
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	18

§ SAŽETAK

Fosfor je jedan od biogenih elemenata. Kao takav, nalazi se ne samo u živim bićima, nego i u mnogim tvarima koje nas okružuju. Poznat je već preko 350 godina i kao takav spada u one kemijske elemente koji su otkriveni prije nego li je kemija uopće priznata kao znanost.¹

Poznat je čitav niz spojeva fosfora, od kojih će se ovaj rad intenzivnije posvetiti oksidima fosfora i oksokiselinama fosfora. Spomenute dvije klase spojeva nalaze svoju primjenu u velikom broju ljudskih djelatnosti: od kozmetičke industrije do prehrambene industrije.

U kemijskoj industriji nalaze primjenu kao katalizatori, ishodne supstancije u sintezi, itd.

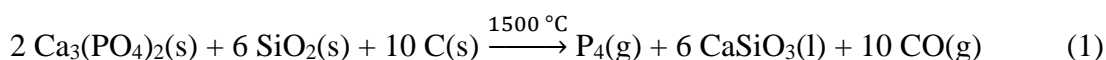
Različita konektivnost atoma u oksokiselinama fosfora omogućuje razlikovanje kiselina po jakosti, pK_a vrijednosti.

§ 1. UVOD

1.1. O sâmom fosforu

Fosfor je nemetal *p*-bloka periodnog sustava elemenata. Otkrio ga je njemački alkemičar Hennig Brand 1669., koji je htio dobiti zlato zagrijavajući urin i pijesak.¹ Jedini je element 15. skupine elemenata koji ne postoji u prirodi u slobodnom stanju. Može postojati u obliku više alotropskih modifikacija: bijelog, crvenog, ljubičastog i crnog fosfora. Zbog svjetljenja u mraku nazvan je *φωσφόρος* (*fosforos* – svjetlonoša). Talište mu je pri 44,2 °C, a vrelište pri 277 °C.² U prirodi je u obliku minerala, npr. fosforita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), fluoroapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) i piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$).³

Elementarni fosfor se dobiva zagrijavanjem minerala fosforita s koksom i pijeskom⁴:



Fosfor tvori dva oksida: fosforov(III) oksid (P_4O_6) i fosforov(V) oksid (P_4O_{10}). To su ujedno i anhidridi dviju najpoznatijih oksokiselina fosfora: fosforaste (H_3PO_3) i fosforne (H_3PO_4).

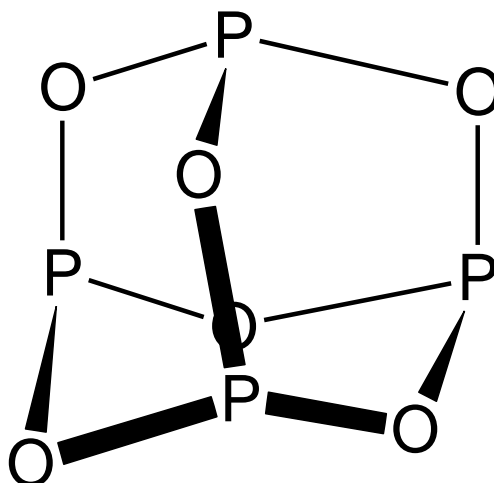
Oksokiseline fosfora su važna klasa spojeva. Kiseline (i lužine) odlikuju se po svojem svojstvu pH, mjeri kiselosti. pH se izražava kao negativni logaritam koncentracije H_3O^+ iona. Općenito, svaki vodikov atom kovalentno vezan na atom kisika je kiseli. To znači da hidroksidna skupina može otpustiti proton, ostavljajući ostatak negativno nabijen i tako kiselina postaje oksoanion. Vodikovi atomi kovalentno vezani direktno na atom fosfora nisu kiseli i oni ne disociraju. Stoga i broj vodikovih atoma u molekulskoj formuli spoja ne odgovara nužno broju kiselih protona.

§ 2. OKSIDI FOSFORA

Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku bijeli je fosfor krutina. Struktura mu je tetraedarska: četiri fosforova atoma povezana u tetraedar. Duljina P–P veze iznosi 221 pm.⁵ Bijeli se fosfor uzima kao standardno stanje fosfora u termodinamičkim izrazima. Ako je izložen svjetlu, požuti te je stoga nazivan i žutim fosforom. Crveni fosfor nastaje kad se bijeli fosfor zagrije do 300 °C u odsutnosti zraka.

Fosfor tvori dva oksida: fosforov(III) oksid (P₄O₆) i fosforov(V) oksid (P₄O₁₀).

2.1. Fosforov(III) oksid, P₄O₆



Slika 1. Struktura fosforova(III) oksida

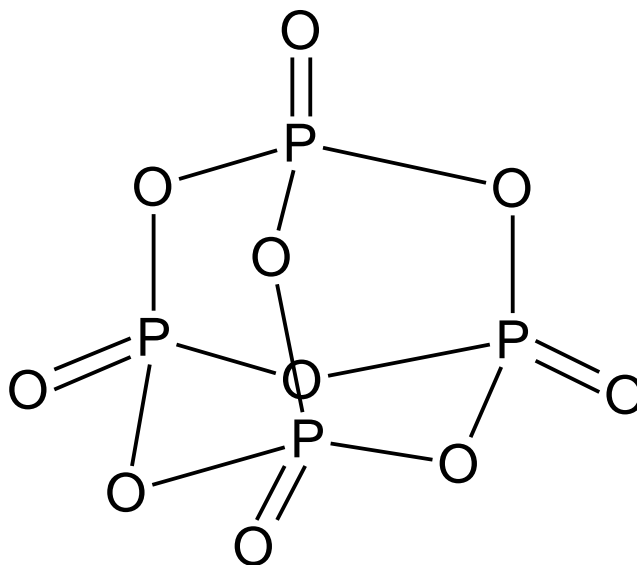
Duljine P–O veze iznose 165 pm. Kutevi ∠POP i ∠OPO iznose redom 128° i 99°. Svaki atom fosfora u fosforovom(III) oksidu ima nepodijeljeni elektronski par, pa se P₄O₆ može ponašati kao Lewisova baza.⁶

Dobivanje fosforova(III) oksida⁶:

izgaranje bijelog fosfora pri ograničenom dotoku kisika, niskom tlaku i temperaturi:



2.2. Fosforov(V) oksid, P₄O₁₀

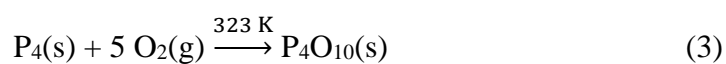


Slika 2. Struktura fosforova(V) oksida

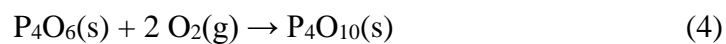
Duljina P–O premošćujuće veze iznosi 160 pm, a duljina P–O terminalne veze iznosi 140 pm.⁶ Fosforov(V) oksid nalazi svoju primjenu kao sredstvo za sušenje.⁷

Načini dobivanja fosforova(V) oksida:

a) izgaranje bijelog fosfora u suvišku kisika:⁸



b) daljnja oksidacija fosforova(III) oksida:⁶



§ 3. OKSOKISELINE FOSFORA

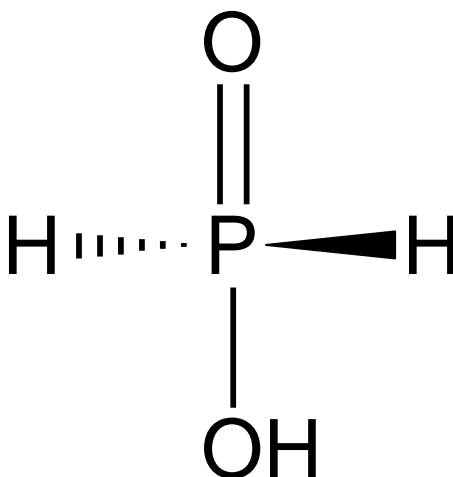
3.1. Fosfinska ili hipofosforasta kiselina, H_3PO_2

Fosfor je u fosfinskoj kiselini prisutan u oksidacijskom stanju +1.

Sustavno ime ove kiseline prema IUPAC-u, tj. koordinacijskoj nomenklaturi glasi: vodikov dihidridodiodksofosfat(1-).

Fosfinska kiselina je monoprotonska jer ima samo jedan „kiseli“ proton, tj. samo jedan vodikov atom vezan na kisikov atom, koji može disocirati.

Spada u slabe kiseline, s $\text{p}K_a$ vrijednošću od 1,24.⁹

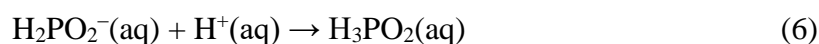


Slika 3. Struktura fosfinske kiseline

Načini dobivanja fosfinske kiseline:¹⁰



dotatak jake neoksidirajuće kiseline, npr. HCl :¹¹



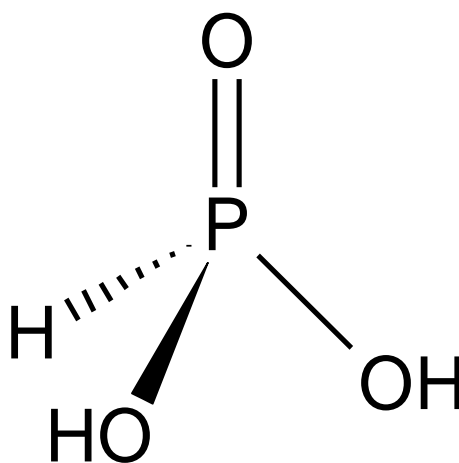
3.2. Fosforasta kiselina, H_3PO_3

Fosfor je u fosforastoj kiselini prisutan u oksidacijskom stanju +3.

Sustavno ime ove kiseline prema IUPAC-u, tj. koordinacijskoj nomenklaturi glasi: divodikov hidridotrioksofosfat(2-).

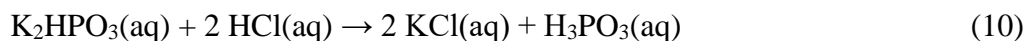
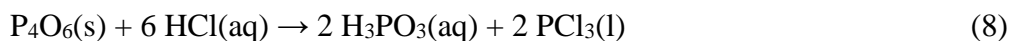
Fosforasta kiselina je diprotonska jer ima dva „kisela“ protona koja može otpustiti.

Također, spada u slabe kiseline, s pK_a vrijednostima od 2,00 (pK_{a1}) i 6,59 (pK_{a2}).⁹



Slika 4. Struktura fosforaste kiseline

Načini dobivanja fosforaste kiseline:^{11,12}



3.3. Hipofosforna kiselina, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$

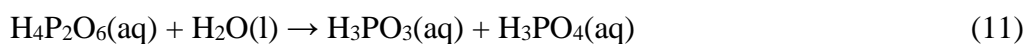
Fosfor je u hipofosfornoj kiselini prisutan u oksidacijskom stanju +4.

Sustavno ime ove kiseline prema IUPAC-u, tj. koordinacijskoj nomenklaturi glasi:

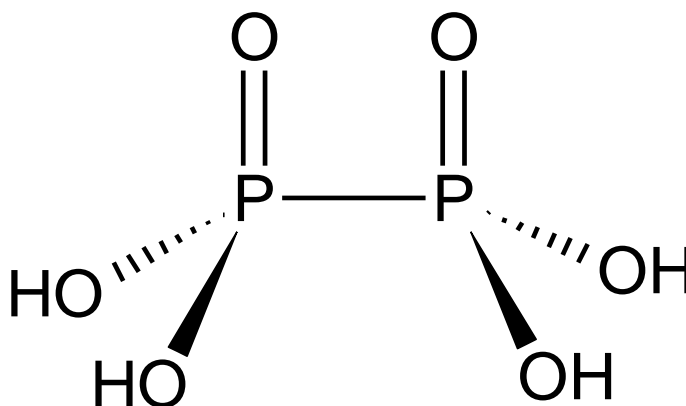
tetravodikov heksaoksodifosfat($P-P$)(4-).

Hipofosforna kiselina je tetraprotonska jer ima četiri „kisela“ protona koja može otpustiti.

Nestabila je i disproportionira na fosforu kiselinu i fosforastu kiselinu.¹³

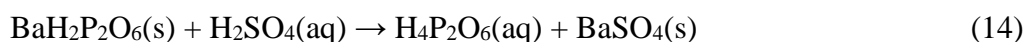
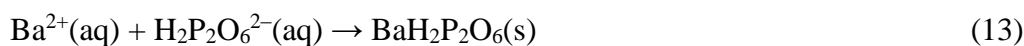
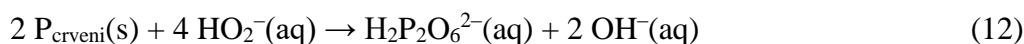


Također, spada u slabe kiseline, s pK_a vrijednostima od 2,2 (pK_{a1}), 2,8 (pK_{a2}), 7,3 (pK_{a3}) i 10,0 (pK_{a4}).⁹



Slika 5. Struktura hipofosforne kiseline

Načini dobivanja hipofosforne kiseline:¹⁴



3.4. Fosforna ili ortofosforna kiselina, H_3PO_4

Fosfor je u fosfornoj kiselini prisutan u oksidacijskom stanju +5.

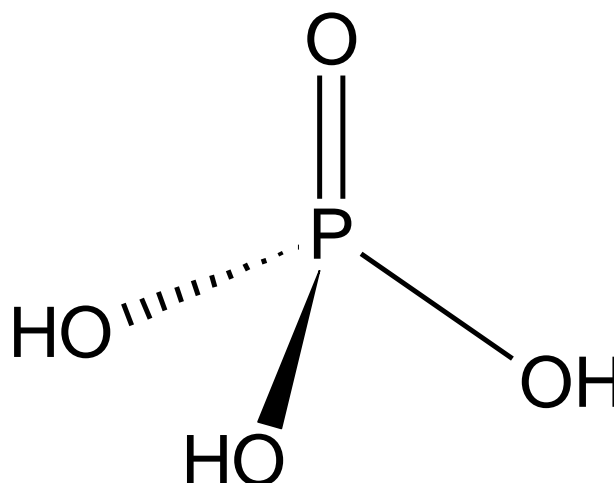
Sustavno ime ove kiseline prema IUPAC-u, tj. koordinacijskoj nomenklaturi glasi: trivodikov tetraoksofosfat(3-).

Stabilna je kiselina; nema oksidacijskog djelovanja, osim pri visokim temperaturama.

U laboratoriju se najčešće koristi 85 %-tna vodena otopina fosforne kiseline.¹³

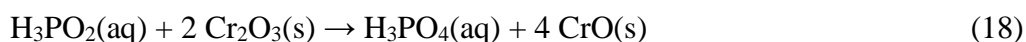
Fosforna kiselina je triprotonska jer ima tri „kisela“ protona koja može otpustiti.

Fosforna kiselina je srednje jaka kiselina, s pK_a vrijednostima od 2,21 (pK_{a1}), 7,21 (pK_{a2}) i 12,67 (pK_{a3}).⁹



Slika 6. Struktura fosforne kiseline

Načini dobivanja fosforne kiseline:^{7,13}



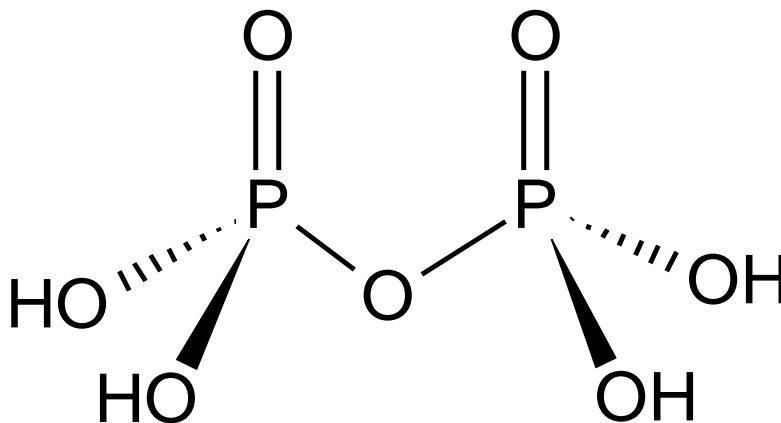
3.5. Pirofosforna ili difosforna kiselina, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Fosfor je u pirofosfornoj kiselini prisutan u oksidacijskom stanju +5.

Sustavno ime ove kiseline prema IUPAC-u, tj. koordinacijskoj nomenklaturi glasi: tetravodikov μ -oksoheksaoksodifosfat(4-).

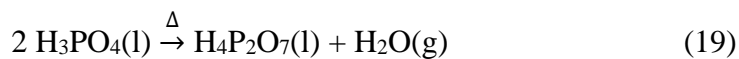
Pirofosforna kiselina je tetraprotonska jer ima četiri „kisela“ protona koja može otpustiti.

Pirofosforna kiselina spada u srednje jake kiseline, među ostalim jače od fosforne kiseline, s pK_a vrijednostima od 0,85 (pK_{a1}), 1,49 (pK_{a2}), 5,77 (pK_{a3}) i 8,22 (pK_{a4}).⁹



Slika 7. Struktura pirofosforne kiseline

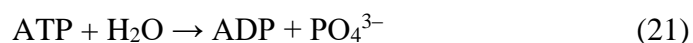
Načini dobivanja pirofosforne kiseline:¹⁰



§ 4. ULOGA FOSFATA U ŽIVIM ORGANIZMIMA

Uloga fosfata u stanicama živih bića je od vitalne važnosti. Fosfati tvore okosnicu RNA i DNA – molekula odgovornih za prijenos genetičke informacije i razmnožavanje svih živih organizama na Zemlji. Također, važan su dio stanice, točnije stanične membrane i njezinog fosfolipidnog dvosloja, tj. njegove glave koja je hidrofilna („privlači vodu“).

U aktivnom prijenosu preko stanične membrane sudjeluju adenzin-trifosfat (ATP) i adenzin-difosfat (ADP). Hidroliza adenzin-trifosfata je primjer reakcije dobivanja energije u stanici:



Dobivena energija služi za prijenos tvari usprkos gradijentu (potencijalu). Primjer za takav prijenos tvari je natrij-kalij pumpa.

Molekule ADP i ATP imaju u svojoj strukturi pirofosfatnu ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) i trifosfatnu ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) skupinu kovalentno vezanu na ugljikov atom šećera riboze.

§ 5. OSTALE METODE SINTEZE OKSOKISELINA FOSFORA

Istraživanja su pokazala da su u stvorenim uvjetima ranog života (praživota) na Zemlji biomolekule, u čijem je sastavu fosfor, mogle nastati miješanjem vode, amonijaka, metana, metanola, ugljikovog monoksida i ugljikovog dioksida na česticama leda u čijem je sastavu i fosfin (PH_3) u molekulskim oblacima međuzvjezdane materije pri temperaturi od 5 K.

Istraživanje čestica leda iz prebiotičkih uvjeta nam ukazuje da se identifikacijom triju kiselina: fosforaste, fosforne i pirofosforne, može zaključiti da su te oksokiseline ugrađene u Sunčev sustav preko međuzvjezdane materije. Potencijalan uzrok tome može biti meteorit ili komet, koji je poslužio kao izvor fosfora za tvorbu biomolekula.¹⁵

Promatrajući IR spektre ozračenog leda s fosfinom, funkcionalne skupine oksokiselina fosfora su identificirane na temperaturi od 5 K u ostacima koji su zaostali nakon žarenja leda izloženog temperaturi do 300 K. Vrpce sadrže modove istezanja P–O jednostruke i dvostruke veze ($\nu(\text{P–O})(800\text{--}950\text{ cm}^{-1})$, $\nu(\text{P=O})(1140\text{--}1300\text{ cm}^{-1})$), deformacijski mod OPOH funkcionalne skupine ($\nu(\text{O=P–OH})(1550\text{--}1710\text{ cm}^{-1})$) i P–OH ($\nu(\text{OH})(2170\text{--}2700\text{ cm}^{-1})$). Navedeni modovi upućuju da su funkcionalne skupine vezane na oksokiseline fosfora posljedica izlaganja leda niskim temperaturama (5 K). Mjerenja s ^{18}O označenim konstituentima leda (H_2^{18}O i C^{18}O_2) slažu se s izotopnim pomacima određenim za $\nu(\text{P–O})$ i $\nu(\text{P=O})$ modove za 30 cm^{-1} . Zbog toga, IR analiza otkriva postojanje funkcionalnih skupina (P–O, P=O i O=P–OH) prisutnih u oksokiselinama fosfora. Ipak, obzirom da se apsorpcije oksokiselina fosfora (poput fosforaste i fosforne) nalaze u istom rasponu, IR spektroskopija ne dozvoljava prepoznavanje pojedinih oksokiselina niti njihovih izomera. Stoga su potrebne druge analitičke tehnike.¹⁵

Kako bi se testirale određene molekulske vrste, koristi se fotoionizacijska masena spektrometrija (PI-ReTOF-MS) tijekom žarenja ozračenog leda. Metoda se temelji na fotoionizaciji molekula u plinskoj fazi pri različitim ionizacijskim energijama. Sublimirani produkti su fotoionizirani s 9,93 eV i 10,86 eV fotonima u odvojenim eksperimentima. Gledajući ionizacijske energije oksokiselina fosfora, energija od 10,86 eV je viša od svih ionizacijskih energija oksokiselina. Dakle, može se zaključiti da se sve oksokiseline mogu

ionizirati fotonom energije 10,86 eV, ako su prisutne i ako sublimiraju. Upotreba PI-ReTOF-MS iziskuje izotopno označene reagense (H_2^{18}O i C^{18}O_2) za razlikovanje nastalih produkata, koji imaju istu relativnu molekulsku masu. Fosfinska i hipofosforasta kiselina, zajedno s difosfinom (P_2H_4) imaju relativnu molekulsku masu 66. Ali, ^{18}O izotopno obilježene kiseline fosfora imaju M_r uvećanu za 4, dakle 70. To ih razlikuje od difosfina. Metoda predlaže kako su fosfinska/hipofosforasta kiselina nastale od ^{18}O obilježenog fosfin oksida ($\text{H}_3\text{P}^{18}\text{O}$) vjerojatno kroz reakciju s atomskim ili nascentnim kisikom, ali nije mogla detektirati fosforastu ($\text{H}_3\text{P}^{18}\text{O}_3$) i fosforu ($\text{H}_3\text{P}^{18}\text{O}_4$) kiselinu zbog njihove niske hlapljivosti, koja ograničava njihovu sublimaciju.¹⁵

Gledajući signale detektirane na $m/z = 52$ ($\text{H}_3\text{P}^{18}\text{O}^+$) i $m/z = 70$ ($\text{H}_3\text{P}^{18}\text{O}_2^+$) u pokusu sa fotonom energije 10,86 eV, traži se pojašnjenje prirode formiranih strukturnih izomera. Ionizacijske se energije izomernih parova ($\text{H}_3\text{P}^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{P}^{18}\text{OH}$ i $\text{H}_2\text{P}^{(18}\text{O})(^{18}\text{OH})-\text{HP}^{(18}\text{OH})_2$) razlikuju za više od 1,5 eV: za prvi par iznosi 10,71 eV, a za drugi 8,94 eV. Zbog toga je drugi niz mjerenja proveden pri fotoionizirajućoj energiji od 9,93 eV, manjoj od ionizirajuće energije fosfin oksida i izomera fosfinske kiseline, ali višoj od energije hidroksifosfina i izomera hipofosforaste kiseline. Uvid u TPD profil za $m/z = 52$ ukazuje da su profili skoro identični pri 9,93 eV i 10,86 eV, što upućuje na stvaranje termodinamički manje stabilnog izomera hidroksifosfina ($\text{H}_2\text{P}^{18}\text{OH}$), ali pošto nema presjeka fotoionizacije, ne može se dokazati prisutnost fosfin oksida. Naposljetku, uvid u TPD profil za $m/z = 70$ pri fotonima energije 9,93 i 10,86 eV pokazuje da signal pri $m/z = 70$ nestaje pri snižavanju energije na 9,93 eV. Stoga se da zaključiti da nastaje samo preferirani izomer fosfinske kiseline ($\text{H}_2\text{P}^{(18}\text{O})^{18}\text{OH}$), a ne hipofosforasta kiselina ($\text{HP}^{(18}\text{OH})_2$). Viša molekulska masa fosfinske kiseline nego ona hidroksifosfina je povezana s povišenjem temperature sublimacije u rasponu od 260 do 300 K.¹⁵

Oksokiseline veće molekulske mase su tražene u ostacima žarenih uzoraka koristeći sekundarnu ion masenu spektrometriju (TOF-SIMS). Ona olakšava prskanje krutih ostataka, koje može fragmentirati oksokiseline fosfora, i stoga obrasci fragmentiranja moraju biti određeni, što pomaže u prepoznavanju dobro definiranih omjera mase i naboja (m/z) jedinstvenih svakoj oksokiselini.¹⁵

Naposlijetku, oksokiseline fosfora u ostacima su uzete i prevedene kao trimetilsilil (TMS) esteri ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) te analizirane pomoću dvodimenzionalne plinske kromatografije (GC) i masene spektrometrije. Masena spektrometrija je korištena za snimanje vremenâ

zadržavanja uz masene spektre. Taj je postupak doveo do detekcije tri oksokiseline: fosforne ($\text{H}_3\text{P}^{18}\text{O}_4$), fosforaste ($\text{HP}^{18}\text{O}({}^{18}\text{OH})_2$) i fosfinske ($\text{H}_2\text{P}^{18}\text{O}({}^{18}\text{OH})$). Fosforna kiselina je bila identificirana preko molekulskog iona od tris(trimetilsili)estera (${}^{18}\text{OP}({}^{18}\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$) pri omjeru mase i naboja $m/z(\text{M}^+) = 322$ i njegovog dijela koji potječe od gubitka metilne skupine pri omjeru $m/z(\text{M}^+-15) = 307$. Fosforasta kiselina je bila detektirana preko molekulskog iona od tautomera fosforaste kiseline u formi tris(trimetilsilil)estera ($\text{P}({}^{18}\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$) pri $m/z(\text{M}^+) = 304$ i njegovog fragmenta nakon gubitka metilne skupine pri omjeru $m/z(\text{M}^+-15) = 289$. Konačno, fosfinska kiselina je bila identificirana preko tautomera hipofosforaste kiseline kao bis(trimetilsilil)ester ($\text{HP}({}^{18}\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$) pri $m/z(\text{M}^+) = 214$ i njegovog fragmenta poslije gubitka metilne skupine pri omjeru $m/z(\text{M}^+-15) = 199$.¹⁵

Forma trimetilsililnih estera pomiče ravnotežu tautomera fosfonska-fosforasta kiselina i fosfinska-hipofosforasta kiselina prema esterima fosforaste i hipofosforaste kiseline. Mjerenje je pokazalo da TMS derivat pirofosforne kiseline, prisutan u malim količinama, je termički nestabilan i da se raspada na GC stupcu. Zaključno, GC-TOF-MS analiza vrlo dobro korelira sa SIMS podacima uz koje su detektirane ključne oksokiseline fosfora u ostacima ozračenog međuzvezdanog analoga leda koji sadrži fosfin.¹⁵

Gledajući identificirane oksokiseline (hidroksifosfin ($\text{H}_3\text{PO} : \text{PH}_2\text{OH}$), fosfinska kiselina ($\text{H}_3\text{PO}_2 : \text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$), fosforasta kiselina ($\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$) i fosforna kiselina (H_3PO_4)) i PI-ReTOF-MS podatke snimljene pri jakosti struje od 100, 1000 i 5000 nA, može se zaključiti da su oksokiseline fosfora formirane stupnjevito, u reakcijama između nascentnog (ili atomskog) kisika počevši s fosfinom. Jakim endotermnim reakcijama radiolize vode i ugljikovog dioksida mogu nastati električno pobuđeni kisikovi atomi; voda se može raspasti kroz stvaranje atomskog vodika i hidroksilnog radikala:¹⁵



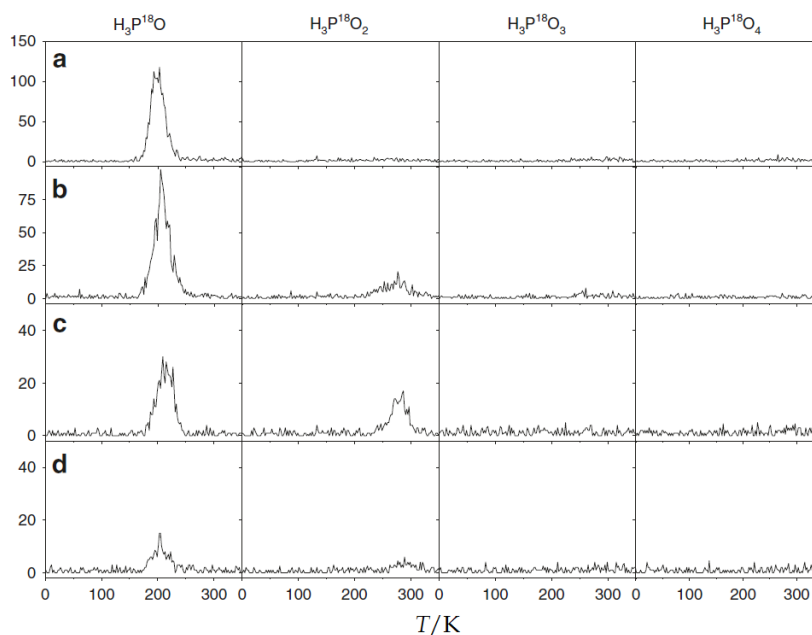
Istovremeno, elektroni nabijeni energijom mogu dovesti do pucanja P–H veze u fosfinu i nastanka atomskog vodika i fosfino (PH_2) radikala:¹⁵



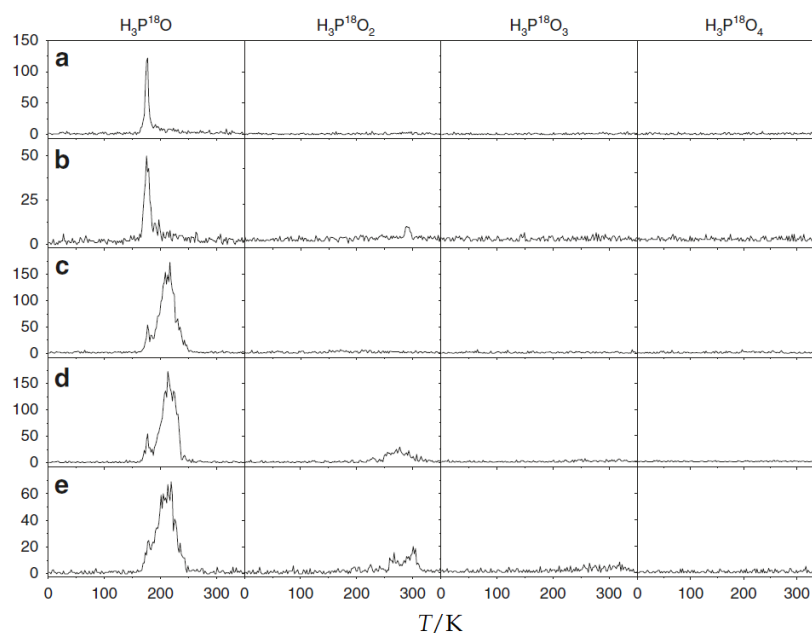
Nastajanje hidroksifosfina (PH_2OH) se događa reakcijom dvaju radikala – fosfino i hidroksilnog:¹⁵



Sukcesivno ugrađivanje električki pobuđenih kisikovih atoma u P–H veze vodi od HP(O)(OH)_2 do H_3PO_4 . U tim reakcijama je potrebno pobuditi četiri kisikova atoma da bi se iz fosfina dobila fosforna kiselina kroz postepenu oksidaciju. Nastanak četiri kisikova atoma zahtijeva energiju jednaku 27,0 eV i onu jednaku 30,4 eV da se generira iz vode i ugljikovog dioksida. Zbog navedenih razloga, termičke reakcije ne mogu dovesti do stvaranja oksokiselina fosfora pri temperaturi od 5 K, već je potreban doprinos kozmičkih zraka kao „okidača“ reakcija da bi se opskrbili kisikovi atomi i hidroksilni radikali za oksidacijski proces.¹⁵



Slika 8. PI-ReTOF-MS spektri za različite oksokiseline fosfora; sustav led s fosfinom i C^{18}O_2 pri: a) 100 nA; 9,93 eV PI, b) 100 nA; 10,86 eV PI, c) 1000 nA; 10,86 eV PI, d) 5000 nA; 10,86 eV PI (preuzeto iz A.M.Turner et al., *Nature communications* **9** (2018))



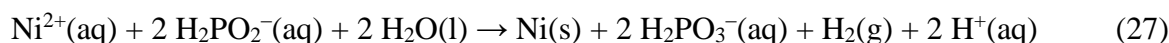
Slika 9. PI-ReTOF-MS spektri za različite oksokiseline fosfora; sustav led s fosfinom i H_2^{18}O pri: a) 100 nA; 9,93 eV PI, b) 100 nA; 10,86 eV PI, c) 1000 nA; 9,93 eV PI, d) 1000 nA; 10,86 eV PI; e) 5000 nA; 10,86 eV PI (preuzeto iz A.M.Turner et al., *Nature communications* **9** (2018))

§ 6. PRIMJENA OKSOKISELINA FOSFORA U INDUSTRIJI

6.1. Fosfinska ili hipofosforasta kiselina, H_3PO_2

Fosfinska kiselina i njezine soli nalaze svoju primjenu kao redukcijska sredstva. Fosfinska kiselina se koristi kao reducens u pripravi kromovog(II) oksida (CrO) iz kromovog(III) oksida (Cr_2O_3). (izraz 17.)

Natrijev hipofosfit hidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se industrijski koristi u neelektrokemijskom redukcijskom procesu prevođenja Ni^{2+} u elementarni Ni:¹⁰



Također, koristi se kod presvlačenja nikla na čelik.

6.2. Fosforasta kiselina, H_3PO_3

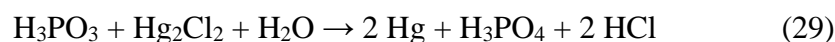
Fosforasta kiselina i njezine soli također nalaze svoju primjenu kao redukcijska sredstva.

U redoks reakcijama se oksidiraju do fosforne kiseline i njezinih soli.

Fosforasta kiselina se koristi za redukciju živinog(II) klorida i dobivanje živinog(I) klorida:



koji se daljnjom redukcijom prevodi u elementarnu živu:



Najvažniju primjenu ova kiselina nalazi u proizvodnji bazičnog olovovog fosfita, koji je stabilizator polivinil klorida (PVC).¹²

6.3. Fosforna ili ortofosforna kiselina, H_3PO_4

Fosforna kiselina ima široku primjenu u mnogim poljima industrije. Koristi se za proizvodnju gnojiva, proizvodnju sapuna i detergenata, pasta za zube, zubnih plombi.

Primjenu nalazi kao pH podešivač u kozmetici i proizvodima za njegu kože.¹⁶

U kemijskoj sintezi se koristi kao dehidratacijsko sredstvo. Primjer je prevođenje sekundarnog alkohola u alken:



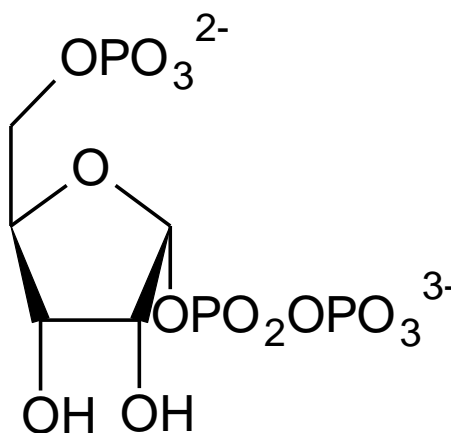
Natrijev hidrogenfosfat (Na_2HPO_4) i natrijev dihidrogenfosfat (NaH_2PO_4) se uvelike koriste kao fosfatni pufer za puferiranje vodenih otopina.

Tri-*n*-butilfosfat je otapalo koje se koristi za ekstrakciju metalnih iona iz vodene otopine.

6.4. Pirofosforna ili difosforna kiselina, $H_4P_2O_7$

Sol pirofosforne kiseline natrijev pirofosfat ($Na_4P_2O_7$) se koristi kao omekšivač vode.

Anion $P_2O_7^{2-}$ je sastavni dio 5-fosforibozil-1-pirofosfata (PRPP). To je spoj koji je ishodna tvar u sintezi purinskih nukleotida – spojeva građenih od šećera pentoze, dušične baze i fosfatne skupine.



Slika 10. Struktura 5-fosforibozil-1-pirofosfata

§ 7. ZAKLJUČAK

Fosfor i njegovi spojevi nalaze svoju primjenu u mnogim poljima života. Neizostavni su i kao gradivni elementi i kao ishodni spojevi u mnogim sintezama. Znana su dva oksida fosfora: fosforov(III) oksid i fosforov(V) oksid. Njihova struktura je odgovorna i za njihovu reaktivnost. Reagirajući s vodom daju odgovarajuće oksokiseline: fosforastu i fosfornu. Oksokiseline fosfora se mogu grupirati po stupnju disocijacije i jakosti, koja ovisi o koncentraciji i načinu vezanja vodika u njima. One spadaju u srednje jake i slabe kiseline. Koriste se u brojnim reakcijama dobivanja različitih anorganskih i organskih spojeva. Još uvijek nije stopostotno razjašnjeno pitanje, otkuda fosfor u biomolekulama u uvjetima praživota na Zemlji. Pretpostavke su da su kao izvor poslužili kometi ili meteoriti. Oksokiseline fosfora se, osim navedenim uobičajenim laboratorijskim postupcima, mogu sintetizirati na način na koji su se stvarale u prebiotičkim uvjetima: kozmičkim reakcijama koje bi iz fosfina (PH_3), kojim je bio opskrbljen led, i nascentnog kisika, koji bi nastao disocijacijom veza u vodi i ugljikovom dioksidu, stupnjevito dovele do stvaranja kiselina.

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. P.W.Atkins, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, W.H.Freeman and Company, 2010, str. 378.
2. C.E.Housecroft & A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 2012, str. 490.
3. Phosphate mineral, 1. lipnja 2020., Wikipedia
https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphate_mineral (datum pristupa 2. rujna 2020.)
4. P.W.Atkins, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, W.H.Freeman and Company, 2010, str. 379.
5. C.E.Housecroft & A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 2012, str. 494.
6. C.E.Housecroft & A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 2012, str. 526.
7. C.E.Housecroft & A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 2012, str. 527.
8. C.E.Housecroft & A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 2012, str. 495.
9. C.E.Housecroft & A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 2012, str. 528.
10. P.W.Atkins, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, W.H.Freeman and Company, 2010, str. 391.
11. A.R.Barron, *Oxoacids of phosphorus* (2010)
12. Phosphorous acid, 25. lipnja 2020., Wikipedia
https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorous_acid (datum pristupa 2. rujna 2020.)
13. C.E.Housecroft & A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 2012, str. 530.
14. Hypophosphoric acid, 30. srpnja 2020., Wikipedia
https://en.wikipedia.org/wiki/Hypophosphoric_acid (datum pristupa 3. rujna 2020.)
15. A.M.Turner, A.Bergantini, M.J.Abplanalp, C.Zhu, S.Góbi, B.-J.Sun, K.-H.Chao, A.H.H.Chang, C.Meinert, R.I.Kaiser, *Nature communications* **9** (2018)

16. Phosphoric acid, 23. srpnja 2020., Wikipedia

https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid (datum pristupa 4. rujna 2020.)