

Arsen

Antimon

Bismut

	Z	elektro-negativita	teplota tání °C	teplota varu °C	tvrdost (Mohsova stupnice)
Arsen	33	2,18	817	613(subl)	3,5
Antimon	51	2,05	630,7	1587	3,0
Bismut	83	2,02	271,4	1564	2,25

Obecná charakteristika:

- 15. skupina PSP
- známé již ve starověku
- Elektronová konfigurace ns^2np^3 (5 valenčních elektronů)
- (pod valenční vrstvou zaplněn orbital (n-1)d → uplatňuje se efekt inertního elektronového páru)
- s rostoucím protonovým číslem roste kovový charakter prvků →
- **As**, **Sb** jsou polokovy, **Bi** je typický kov
- **As** a **Sb** jsou amfotery
- v oxidačním stupni **V** mají oxidační vlastnosti
- se vzrůstajícím protonovým číslem roste stabilita sloučenin s oxidačním číslem **III** a klesá stabilita sloučenin s oxidačním číslem **V**
- stabilní elektronovou konfiguraci nejčastěji získávají tvorbou tří kovalentních vazeb a pak mají v těchto sloučeninách oxidační číslo **-III**
- pokud jsou As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} středovými atomy koordinačních částic, mají nejčastěji koordinační číslo 4 (např. anion tetrajodobismutitanový $[BiI_4]^-$)
- vyšších koordinačních čísel středových atomů dosahují, jsou-li ligandy např. fluoridové anionty ($[SbF_6]^{3-}$)
- schopnost vytvářet vazby kov – kov, kov – uhlík (existuje řada organokovových sloučenin)
- s nekovy tvoří binární sloučeniny
- pro svou poměrnou ušlechtilost jsou odolné k působení vodných roztoků kyselin, zásad i k vodě samotné.
- V oxidujících kyselinách, např. v kyselině dusičné nebo koncentrované kyselině sírové se však za horka rozpouštějí – produkty jsou však rozdílné
 - Arsen, ačkoliv je amfoterní, tvoří převážně kyselé oxidy, které se ve vodě rozpouštějí za vzniku volných kyselin (rovnice viz **Reakce As**)
 - Antimon, jeho oxidy jsou méně kyselé, než oxidy arsenu, proto je jejich rozpustnost ve vodě omezená (rovnice viz **Reakce Sb**)
 - Bismut, Bi_2O_3 je bazický oxid postrádající amfoterní charakter, s kyselinami poskytuje bismutité soli (rovnice viz **Reakce Bi**)
- Halogenidy – mnohé těkavé, halogenidy MeY_3 jsou redoxně stálé a známé od všech tří prvků, halogenidy MeY_5 jsou termicky nestálé ($MeY_5 \rightarrow MeY_3 + Y_2$) a působí oxidačně + bromidy a jodidy nejsou známy, z fluoridů a chloridů jsou známy: AsF_5 , SbF_5 , $SbCl_5$

Arsen:

Znám v několika alotropických modifikacích,

1. polokovový šedý α -As (nejrozšířenější, lesklá, křehká krystalická látka, krystalizující v trigonální soustavě)
2. amorfni černý nebo hnědý β -As
3. krystalický (orthorombický) žlutý měkký γ -As

V plynném stavu tvoří čtyřatomové molekuly As_4 , nad $1700\text{ }^\circ\text{C}$ As_2

Při zahřívání na vzduchu shoří modrým plamenem za vzniku bílého dýmu oxidu arsenitého As_4O_6 , který se vyznačuje typickým zápachem po česneku

Celkem je mineralogicky popsáno přes 550 nerostů s obsahem arsenu – např. arsenopyrit FeAsS , lollingit FeAs_2 , lautit CuAsS , alarsit AlAsO_4 , stibarsen SbAs ,... Nejvyšší obsah arsenu (90,33 % As) má duranusit As_4S .

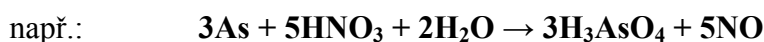
Z mineralogického hlediska je unikátní lokalita Jáchymov v Krušných horách, kde byla objevena a popsána řada nových minerálů arsenu.

Průměrný obsah arsenu v zemské kůře se pohybuje pod 0,001 % hmot, v množství až 1290 mg na 1 kg se arsen vyskytuje v některých druzích severočeského hnědého uhlí.

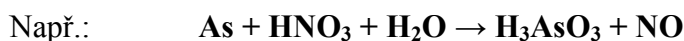
Přírodní arsen tvoří stabilní izotop ^{75}As . Uměle bylo připraveno dalších 21 radioaktivních izotopů arsenu s nukleonovými čísly 65 až 87.

Reakce

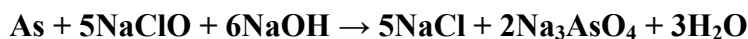
- Arsen se dobře rozpouští v lučavce královské a koncentrované kyselině dusičné za vzniku kyseliny trihydrogenarseničné H_3AsO_4 .



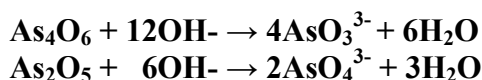
- Ve zředěné kyselině dusičné a v koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vzniku kyseliny trihydrogenarsenité H_3AsO_3



- V roztocích alkalických hydroxidů se As, Sb, Bi **nerozpouštějí**, pokud nejsou přítomna vhodná oxidovadla (při styku kovového arsenu s horkým KOH postačí k pozvolné reakci přítomnost vzdušného kyslíku)
- Za přítomnosti chlornanu má reakce spontánní charakter a elementární As je oxidován až na arseničnan

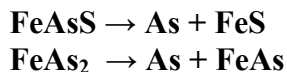


- Oxidy As_2O_5 a As_4O_6 jsou amfoterní látky výrazněji kyselé povahy = rozpouštějí se dobře v roztocích hydroxidů alkalických kovů za vzniku arsenitanů a arseničnanů



Výroba

Výroba arsenu se provádí tepelným rozkladem arsenopyritu nebo lollingitu (pražením arsenových rud) při teplotě 700-800°C bez přístupu vzduchu. Arsen sublimuje a posléze kondenzuje:



Praktické využití

Volný arsen – nejčastěji jako součást speciálních **slitin** (s olovem, cínem) a pro výrobu **polovodičů**

Sloučeniny arsenu – v **lékařství** a při výrobě **organických barviv**.

- Nerozpustný sulfid arsenitý As_2S_3 je znám jako **pigment** královská žlutá a využívá se v koželužství jako odchlupovací činidlo.
- Oxid arsenitý As_2O_3 nachází využití ve **sklářství**,
- oxid arseničný As_2O_5 se používá jako silné oxidační činidlo.
- Arsenitan sodný Na_3AsO_3 a thioarsenitan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{AsS}_3)_2$ se používají jako **fungicidní prostředky** k moření dřeva,
- arseničnan olovnatý $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ a arseničnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ slouží jako **insekticidy**.
- Hydrogenarsenitan měďnatý CuHAsO_3 je znám jako **pigment Scheeleova zeleň**.
- Fluorid arseničný AsF_5 se používá jako fluorační činidlo

Toxické účinky arsenu a jeho sloučenin

Elementární arsen není příliš toxický, ale v organismu je metabolizován na toxické látky, zejména na oxid arsenitý As_2O_3 , který je pod názvem arsenik znám jako účinný jed. **Smrtelná dávka** arseniku pro člověka je **0,2 g**.

Všechny rozpustné sloučeniny arsenu jsou prudce jedovaté, některé se používají k hubení škůdců. Mezi nejjedovatější sloučeniny arsenu patří chlorid arsenitý AsCl_3 , který je díky své značné toxicitě zařazen na seznam bojových chemických látek. Mezi velice silné jedy patří také arsan AsH_3 (arsin).

Organické sloučeniny arsenu patří také mezi silné jedy, některé jsou používány jako chemoterapeutika. Řada organických sloučenin arsenu se používají jako bojové chemické látky. Alkarsin $(\text{CH}_3)_2\text{AsOAs}(\text{CH}_3)_2$ je součástí samozápalných bojových látek.

Na přítomnost arsenu a jeho sloučenin jsou velice citlivé včely, které mohou sloužit jako citlivý bioindikátor arsenu v přírodním prostředí.

Jako protijed při otravách arsenem se obvykle podávají rozpustné soli cesia.

Antimon

Stříbřitě bílý, lesklý, velmi křehký kov s charakteristickým, hrubě krystalickým lomem. Jako jeden z mála prvků krystaluje v trigonální krystalografické soustavě.

V tuhém stavu je antimon znám v několika modifikacích:

1. šedý (kovový) antimon
2. polymerní žlutý
3. černý amorfni explozivní

V plynném stavu se antimon vyskytuje v čtyřatomových molekulách Sb_4 .

Kyselina hexafluoroantimoničná HSbF_6 je **nejsilnější** známá kyselina ($\text{pK}_\text{A}=-25$)

Většinou se vyskytuje jako doprovodný kov v rudách olova, mědi a stříbra.

Občas se nalézá také ryzí ve formě zrnitých nebo celistvých agregátů hydrotermálního původu. Krystalický ryzí antimon se vyskytuje v přírodě vzácně.

Přírodní antimon je směsí **dvou stabilních izotopů**, 57,3 % ^{121}Sb a 42,7 % izotopu ^{123}Sb .

Uměle bylo připraveno dalších 60 nestabilních izotopů antimonu.

Obsah antimonu v zemské kůře je pouhých 0,2 ppm.

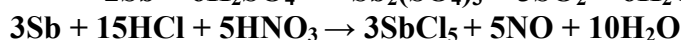
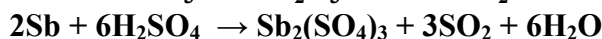
Nejdůležitější užitkové minerály antimonu jsou antimonit (stibnit) Sb_2S_3 , tetraedrit $\text{Cu}_3(\text{SbS}_3)_2$, jamesonit $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, stibikonit $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$, kermesit $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$.

Nejvyšší obsah antimonu ze všech nerostů (91,92 % Sb) má paradokrasit $\text{Sb}_2(\text{Sb,As})_2$, senarmontil Sb_2O_3 obsahuje 88,4% antimonu a kieftit CoSb_3 obsahuje 86,1% antimonu.

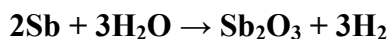
Celkem bylo popsáno více než 260 nerostů s obsahem antimonu.

Reakce

- **prudce** reaguje s halogeny, sírou, fosforem, arsenem i některými kovy.
- s chlorečnany a dusičnany alkalických kovů se slučuje **prudce explozivně** za vzniku alkalických solí kyseliny antimoničné.
- dobře se rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné, v horké koncentrované kyselině sírové a lučavce královské:



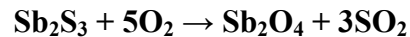
- s kyselinou chlorovodíkovou a zředěnou kyselinou sírovou antimon **nereaguje**
- při teplotě 600°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu antimonitého a vývoje vodíku:



- oxidy Sb_2O_3 a Sb_2O_5 jsou amfoterní, méně kyselé než u oxidů arsenu, Sb_2O_5 je kyselejší než Sb_2O_3 , oba jsou **ve vodě nerozpustné**
- Naprostá většina sloučenin antimonu je bezbarvá, mezi výjimky patří oranžový sulfid antimonitý Sb_2S_3 . Vznik oranžové sraženiny sulfidu antimonitého slouží jako důkaz přítomnosti antimonitých iontů v roztoku

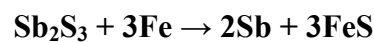
Výroba:

Průmyslová výroba antimonu ze sulfidických rud se provádí oxidačním pražením sulfidů s následnou redukcí vzniklých oxidů antimonu antracitem nebo dřevěným uhlím. Pokud se pražení antimonových rud provádí při teplotách do 350°C je produktem netěkavý oxid antimoničitý Sb_2O_4 :



Při oxidačním pražení sulfidů za vyšších teplot vznikají těkavý oxid antimonitý a netěkavý oxid antimoničný, následuje redukce oxidů uhlíkem v bubnové nebo nístějové peci při teplotě 900°C.

Velmi čisté rudy s obsahem sulfidu antimonitého se mohou redukovat na antimon přímo působením železa:



Praktické využití

Největší množství, okolo 60 % produkce primárního Sb ve formě oxidu antimonitého Sb_2O_3 a antimoničnanu sodného Na_3SbO_4 – výroba **zpomalovačů hoření** některých druhů **plastů**. Významné množství Sb – **legování olova** pro výrobu **akumulátorů, ochranných krytů kabelů a munice**.

Menší využití – součást **slitin** (tiskařský kov, ložiskové kompozice, pájky)

Sloučeniny antimonu nalézají uplatnění např. jako **pigmenty** a ve **farmacii**, dále k flourování organických látek (fluorid antimoničný SbF_5), sulfid antimoničný Sb_2S_5 jako **katalyzátor** vulkanizace červené gumy (kaučuku), sulfid antimonitý Sb_2S_3 ve **sklářství** (rubínové sklo)

Bismut

Růžový, lesklý, velmi křehký kov, který se dá snadno rozetřít na prášek.

Krystalizuje v trigonální krystalografické soustavě.

Zahřátím na vzduchu na teplotu nad 500°C hoří modrým plamenem za vývoje žlutého dýmu oxidu Bi_2O_3 .

Ze všech známých kovů má bismut, společně s manganem nejnižší hodnotu tepelné vodivosti.

Bismut je **radioaktivní** prvek, který tvoří celkem 14 izotopů s velmi dlouhým poločasem rozpadu, nejstálejší izotop bismutu ^{209}Bi má $T_{1/2} = 2 \cdot 10^{19}$ let.

Průměrný obsah bismutu v zemské kůře činí 0,2 ppm.

V přírodě se bismut vyskytuje ryzí a v řadě sirných a kyslíkatých minerálů, jako příměs v rudách niklu, kobaltu, stříbra a cínu.

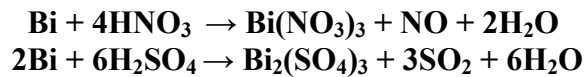
Mezi minerály s obsahem bismutu patří např. aikinit PbCuBiS_3 , aleksit $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$, baksanit $\text{Bi}_6(\text{Te}_2\text{S}_3)$, dreyerit BiVO_4 , emplektit CuBiS_2 , mayingit IrBiTe , zavarickit BiOF , changchengit IrBiS , gananit BiF_3 , froodit PdBi_2 , bismoklit BiOCl , maldonit Au_2Bi a přibližně 200 dalších nerostů.

Nejdůležitějším užitkovým nerostem bismutu je bismutin Bi_2S_3 .

Nejvyšší obsah bismutu (92.89% Bi) ze všech nerostů má bismit Bi_2O_3 .

Reakce

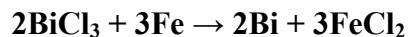
- za normální teploty je bismut stálý, za vyšších teplot ochotně reaguje s chlorem, bromem, jodem, sírou, selenem a tellurem.
- s fluorem se přímo slučuje na fluorid bismutičný BiF_5 až při teplotě nad 600°C .
- již při teplotě 70°C reaguje s oxidem dusičitým za vzniku dusičnanu bismutitého.
- dobře rozpustný v HCl , s kyselinou dusičnou a sírovou reaguje **bez** vývoje vodíku:



- oxid bismutitý Bi_2O_3 již **nemá** kyselé vlastnosti a **není** amfoterní, dobře se rozpouští v kyselinách za vzniku bismutitých solí
- bismutičnany BiO_3^- jsou v ox. stupni V jediné poměrně stálé sloučeniny bismutu, mají velkou snahu redukovat se na soli bismutité, proto jsou velmi **silným oxidačním prostředkem**

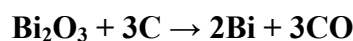
Výroba

Hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu bismutu jsou zejména odpadní produkty po rafinaci olova a zinku. Odpadní produkty se louhují pomocí kyseliny chlorovodíkové, bismut jako chlorid bismutitý přejde do roztoku, ze kterého se vyredukuje cementací železem:



Sraženina se po promytí taví s přidavkem sody a uhlí v redukčním prostředí za vzniku surového bismutu.

Pokud se k výrobě bismutu používají sulfidické rudy, nejprve se oxidačně praží, výpražky se poté s přidavkem uhlí, kazivce a sody redukčně taví v plamenné peci nebo kelímcích. Oxidické rudy se taví bez předchozího pražení. Produktem je surový bismut, nečistoty zůstávají ve strusce na povrchu taveniny:



Na čistotu 99% se surový bismut žárově rafinuje přetavováním za nízkých teplot, na čistotu 99,99% se bismut rafinuje elektrolýzou v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Výroba velmi čistého kovového bismutu se také provádí tavnou elektrolýzou jeho solí.

Praktické využití

Kovový Bi se používá jako částečná náhrada jedovatého olova **ve střelivu**, k přípravě řady **slitin** s nízkým bodem tání ($60 - 95^\circ\text{C}$) a k výrobě **ložiskových kompozic**. Mezi nejpoužívanější slitiny patří **Woodův kov** (Bi, Pb, Sn, Cd), **Roseův kov** (Bi, Pb, Sn) a **Lipowitzova slitina** (Bi, Pb, Sn, Cd). Ve slitině s indiem se používá k přípravě **zubních plomb**. Slitina s olovem se používá k **chlazení** jaderných reaktorů, slitina bismanol (Bi + Mn) se využívá k výrobě silných **permanentních magnetů**. Sloučeniny bismutu se používají ve **sklářství**, k výrobě **pigmentů** a **glazur**, ve **farmacii** a v **kosmetice**.