

Arsen, Antimon, Bismut

Arsen, Antimon a Bismut patří mezi p^3 prvky a také mezi nejdéle známé prvky (například jedovatost sloučenin arsenu byla známa již od 5. století). V přírodě jsou málo rozšířeny a ryzí se vyskytují jen výjimečně. Jsou chalkofilní a v malých množstvích se nacházejí jako sulfidy nebo oxidy (případně jako arsenidy a antimonidy kovů). Arsen a Antimon patří mezi polokovy s velkým měrným elektrickým odporem, Bismut je kov podobný cínu a olovu.

The image shows a 3D periodic table with elements represented as colored blocks. The colors indicate groups: pink for s-block (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), red for Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; blue for transition metals (Sc to Zn, Y to Cd, La to Hg); yellow for p-block (B to Br, Al to At); purple for noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn); and green for f-block (Ce to Lu, Th to Lw). The elements As, Sb, and Bi are highlighted in yellow within the p-block.

V předposlední vrstvě mají všechny tři prvky po 18 elektronech, struktura valenční vrstvy je analogická jako u dusíku a fosforu. Maximální kladné oxidační číslo +V uplatňují pouze vůči kyslíku, fluoru a chloru. Tvorba aniontů M^{3-} je energeticky nevýhodná, poměrně vysoké ionizační energie (8,0 až 9,8 eV) neumožňují vznik jednoduchých kationtů. Vazby ve sloučeninách arsenu, antimonu a bismutu mají proto převážně kovalentní charakter a obecně nejsou příliš polární s výjimkou vazeb s fluorem a kyslíkem. Koordinační čísla se pohybují v intervalu nula až šest (známa jsou i 10 a 12). S růstem atomové hmotnosti klesá tendence prvků k tvorbě π -vazeb a vzhledem k jejich nízké elektronegativitě nemá žádný z nich schopnost podílet se na tvorbě vodíkových můstků.

Arsen, antimon i bismut mají amfoterní vlastnosti a jejich chemické chování je na rozhraní mezi kovy a nekovy. Stabilita jejich hydridů klesá od arsenu k bismutu. Arsen se dikyslíkem pomalu oxiduje už za laboratorní teploty, antimon a bismut jsou za těchto podmínek stálé. Spalováním na vzduchu poskytují všechny tři prvky oxidy $M^{III}_2O_3$, v případě arsenu a antimonu je reakční produkt znečištěn i vyššími oxidy (As_2O_5 resp. Sb_2O_4 a Sb_2O_5). Všechny tři prvky mají pozitivnější standardní oxidačně-redukční potenciály než vodík a ve vodě ani zředěných kyselinách se proto nerozpouštějí (rozpustit je lze v oxidujících kyselinách). Přímě se slučují s halogeny, chalkogeny a s některými elektro pozitivnějšími kovy.

Arsen

Má značku As a jeho latinský název je Arsenicum. Arsen může nabývat oxidačních čísel: -III, +III a +V. Je toxický a bývá součástí slitin (například slitina s olovem se používá k výrobě broků a střeliva) a polovodičů, je základem všech tranzistorů a počítačových procesorů. Sulfid arsenitý se používá jako pigment (královská žluť).



Existuje v několika alotropních modifikacích. Nejstálější z nich je ocelově šedá, křehká, romboedrická α -forma s vrstevnatou strukturou. Další modifikace jsou žlutý, hnědý a černý arsen. Za normálního tlaku sublimuje při $615\text{ }^\circ\text{C}$, ale taví se jen pod tlakem ($615\text{ }^\circ\text{C}$ při $3,91\text{ MPa}$). Žluté páry arsenu jsou tvořeny molekulami As_4 , které nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ přecházejí na biatomické částice As_2 stálé až do $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Rychlým ochlazením par vzniká metastabilní žlutá (kubická) modifikace tvořená molekulami As_4 , která se zahřátím nebo ozářením přeměňuje na α -formu. Antimon je znám v šesti alotropických modifikacích. Jeho α -forma (bod tání: $631\text{ }^\circ\text{C}$, bod varu: $1587\text{ }^\circ\text{C}$) je strukturně analogická šedému arsenu, žlutý metastabilní alotrop je ještě méně stálý (do $-90\text{ }^\circ\text{C}$) než analogická modifikace arsenu.

V zemské kůře poměrně vzácný. Nejvýznamnější ruda arsenu je arzenopyrit (FeAsS). Občas se vyskytuje jako příměs niklu, kobaltu, antimonu, stříbra, zlata a železa a bývá obsažen v ložiscích uhlí.

Arsen se vyrábí pražením arzenopyritu bez přístupu vzduchu: $FeAsS \rightarrow FeS + As$. Oxidační pražení arzenopyritu a zachycování oxidu arsenitého. Čistý arsen pro polovodiče se připravuje metodou zonálního tavení. Čištěný materiál se uspořádá do tvaru tyče, která se v pícce přetavuje tak, aby se tavená zóna posunovala od jednoho konce k druhému. Nečistoty z materiálu se koncentrují v tavené zóně a postupně se dostávají ke konci tyče, který se nakonec odstraní odříznutím. Několikanásobným opakováním tohoto postupu vznikne poměrně vysoce čistý materiál.

Antimon

Má značku Sb, latinsky Stibum. Nabývá oxidačních čísel: -III, +III, +IV, +V. Je součástí slitin, nahrazujících toxické olovo-pájky, v keramice nahrazuje olovo v glazurách.

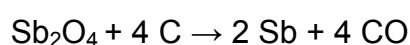


Antimon je znám v šesti alotropických modifikacích. Jeho α -forma (bod tání: 631 °C, bod varu: 1587 °C) je strukturně analogická šedému arsenu, žlutý metastabilní alotrop je ještě méně stálý (do -90 °C) než analogická modifikace arsenu. Další modifikace je i černá a žlutá nekovová forma antimonu.

V zemské kůře poměrně vzácný prvek. Rudou antimonu je antimonit (Sb_2S_3). Taky se vyskytuje jako příměs v rudách stříbra, mědi a olova.

Antimon se získává tavením antimonitu se železem: $Sb_2S_3 + 3 Fe \rightarrow 3 FeS + 2 Sb$.

Pražně - redukční pochod: $Sb_2S_3 + 5 O_2 \rightarrow Sb_2O_4 + 3 SO_2$



Případně se používá elektrolýza

Bismut

Má značku Bi a jeho latinský název je Bismuthum. Patří mezi těžké kovy a je netoxický. V zemské kůře je vzácný. Je radioaktivní.

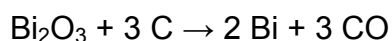
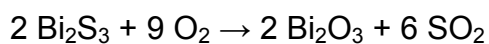
Bismut je křehký kov s nádechem do červena, jeho α -forma (bod tání: 271 °C, bod varu: 1564 °C) je rovněž strukturálním analogem



šedého arsenu. Při tání bismutu anomálně vzrůstá (dvojnásobně) elektrická vodivost, zřejmě v souvislosti se změnou charakteru vazebné interakce z kovalentní na kovovou. Molekuly Bi_2 jsou stálé až do 2000 °C.

Používá se, stejně jako antimon, jako součást slitin, které v dnešní době nahrazují toxické olovo-pájky, v keramice nahrazují toxické olovo v glazurách. Některé slitiny mají velmi nízký bod tání, čehož se využívá při konstrukci automatických hasicích systémů (sprinklerů), které jsou montovány do výškových budov a automaticky začnou rozprašovat vodu při náhlém nárůstu teploty v okolí.

Bismut se ze svých rud získává pražně - redukčním pochodem:



Případně elektrolýzou tavenin pro získání velmi čistého bismutu.