Arsen, Antimon, Bizmut (15. skupina)

- všechny tři známé dříve než dusík a fosfor
- elektronová konfigurace: $ns^2\ np^3$, $(n-1)d^{10}$ – efekt inertního elektronového páru, (Bi pak $4f^{14}$)

Tabulka 24-5. Elektronové konfigurace atomů As, Sb a Bi v oxidačních stavech III a V

Prvek	Oxidační stav III	Oxidační stav V
As	$[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2 \equiv [Zn]$ stabilní	$[Ar]\ 3d^{10} \equiv [Ni]$ stabilní
Sb	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2 \equiv [Cd]$ stabilní	$[Kr]\ 4d^{10} \equiv [Pd]$ stabilní
Bi	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2 \equiv [Hg]$ velmi stabilní	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10} \equiv [Pt]$ velmi nestabilní

- **As** a **Sb** na hranici kovy/nekovy – **polokovy** - menší el. vodivost, málo bazické oxidy
- **Bi** již **typický kov** (podobný Sn a Pb)
- všechny prvky jsou **amfoterní**, chemické chování na rozhraní kovy/nekovy
- tvorba aniontů M^{3-} i jednoduchých kationtů M^{3+} je nevýhodná
- vazby ve sloučeninách **málo polární** (vyjma F a O) a **kovalentního charakteru**
- oxidační číslo +V pouze u sloučenin s F, O a Cl
- **nerozpouští se** ve **vodě,** ani (neoxidujících) zředěných **kyselinách** a **hydroxidech**

- As a Bi (jeden stabilní izotop), ^{209}Bi (**nejtěžší stabilní** nuklid), Sb (^{121}Sb a ^{123}Sb)
- **výskyt:** řídce, chalkofilní – nejčastěji tvoří sulfidy nebo oxidy
  - arsenopyrit FeAsS, auripigment As_2S_3, realgar As_4S_4, arsenolit As_2O_3, nikelin NiAs, antimonit Sb_2S_3, pyrargyrit Ag_3SbS_3, bismutin Bi_2S_3, bismutový okr Bi_2O_3

- všechny tři prvky mají **několik alotropických modifikací** (ne však tolik jako P)
- **Arsen** – tři krystalické modifikace – **šedý α-As** (**kovový,** romboedrický) - nejstabilnější fáze (stejná fáze i u Sb a Bi) + ε-As (arsenolamprit)
  - křehký, není kujný, velký měrný odpor
  - v plynné fázi – tetraedry As_4 (ekvivalent P_4) $\rightarrow$ As_2
  - ze všech tří prvků na (vlhkém) **vzduchu nejméně stabilní** - pozvolná oxidace
  - nevelká ochota k oxidaci na As^V (podobně jako Ge, Se, Br; odlišné od P a Sb) – soli As^V oxidační činidla (stabilita As^V podobná Sb^V)
  - **výroba:** pražením arsenopyritu bez přístupu vzduchu

$$FeAsS \rightarrow FeS + As(g) \rightarrow As(s) \quad (\text{možné též s } FeAs_2)$$

  - **využití:** polovodiče (GaAs, InAs), LED diody, slitiny (hlavně Pb, Cu), herbicidy, insekticidy
  - **toxicita** sloučenin arsenu (As_4O_6 – arsenik)

- **Antimon** – šest alotropických modifikací - **α-Sb** (analog α-As) – nejstabilnější
  - křehký, modrobílé vločkovité krystaly, velký měrný odpor
  - na vzduchu stálý
  - **výroba:** tavením antimonitu s železem nebo jeho pražením na vzduchu

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe \rightarrow 3\,FeS + 2\,Sb$$

$$Sb_2S_3 + 5O_2 \rightarrow 3\,SO_2 + Sb_2O_4$$

$$Sb_2O_4 + 4\,C \rightarrow 2\,Sb + 4\,CO$$

  - **využití:** slitiny (Sn, Pb), polovodiče, diody, zařízení pro IR spektroskopii

- **Bizmut** – více špatně popsaných alotropických modifikací – vyjma **α-Bi** (analog α-As a α-Sb) – nejstabilnější
  - křehký, bílý s nádechem do červena, nejvyšší měrný odpor
  - nejdiamagnetičtější kov, (l)→(s) – **nárůst objemu** (z prvků stejně jen Ga a Ge)
  - při **tání** anomálně **vzrůstá vodivost** (2 x) – zřejmě změna vazby na kovovou
  - **výroba:** analogicky jako u Sb z Bi_2S_3
  - **využití:** (lehkotavitelné) slitiny, optické materiály (jako Bi_2O_3), farmacie

Sloučeniny

- odolné k vodě a zředěným kyselinám a zásadám
- v oxidujících kyselinách probíhají reakce:

$$3\,As + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 3\,H_3AsO_4 + 5\,NO$$
$$2\,As + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_3AsO_3 + 3\,SO_2$$
$$3x\,Sb + 4x\,HNO_3 \rightarrow 3\,(SbO_2)_x + 4x\,NO + 2x\,H_2O$$
$$2\,Sb + 6\,H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3\,SO_2 + 6\,H_2O$$
$$Bi + 4\,HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + 2\,H_2O$$
$$2\,Bi + 6\,H_2SO_4 \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + 3\,SO_2 + 6\,H_2O$$

- oxidy As jsou spíše kyselé – tvorba volných kyselin
- oxidy Sb méně kyselené (menší rozpustnost), oxidy Bi zásadité – tvorba Bi^{III} solí

Hydridy

- **AsH_3**, As_2H_4, (příp. polymerní $(As_2H)_n$)- jedovaté plyny podobné fosfanům, tepelně nestálé

$$Na_3As + 3\,H_2O \rightarrow AsH_3 + 3\,NaOH$$
$$As_2O_3 + 6\,Zn + 12\,H_3O^+ \rightarrow 2\,AsH_3 + 6\,Zn^{2+} + 15\,H_2O$$
$$2\,H_2AsO_3^{2-} + BH_4^- + 3\,H^+ \rightarrow As_2H_4 + H_3BO_3 + H_2O + H_2 \quad \text{(vzniká i } AsH_3\text{)}$$

- AsH_3 – silně redukční účinky, velmi slabá kyselina, arsenidy zcela hydrolyzují
- dále jen SbH_3, Sb_2H_4 a BiH_3

Marshova/Gutzeitova zkouška na arsen

- kvalitativní zkouška přítomnosti arsenu (Sb), použití ve forenzním lékařství (až do 20 stol.)
- nejprve převod sloučeniny As na AsH_3 nascentním vodíkem (např. Zn a HCl) a následná detekce AsH_3 tepelným rozkladem (Marsh) nebo reakcí s $AgNO_3$ (Gutzeit):

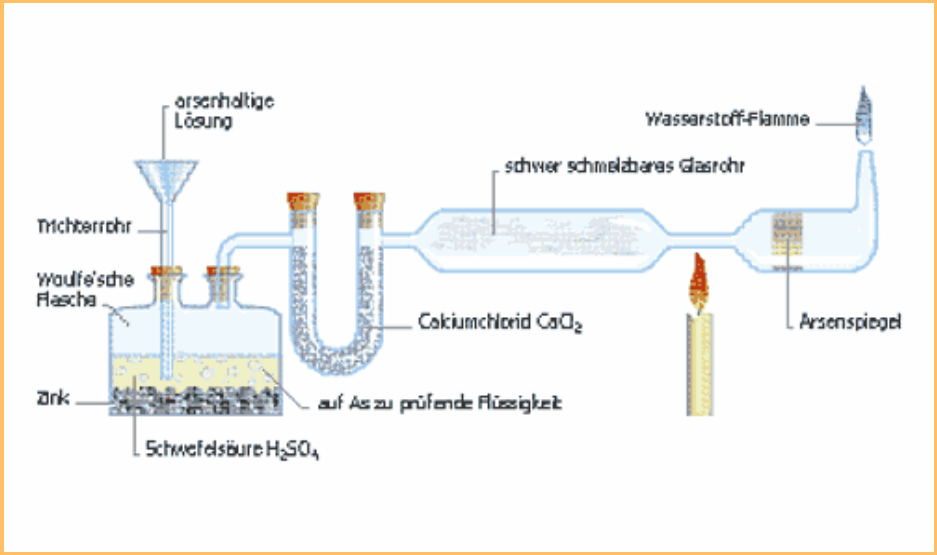
$$As_2O_3 + 6\,Zn + 12\,H_3O^+ \rightarrow 2\,AsH_3 + 6\,Zn^{2+} + 15\,H_2O$$

Marsh: $2\,AsH_3 \rightarrow 2\,As + 3\,H_2$ (vznik hnědočerného arsenového zrcátka)

Gutzeit: $AsH_3 + 6\,AgNO_3 \rightarrow Ag_3As.3AgNO_3 + 3\,HNO_3$

$Ag_3As.3AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow 6Ag + As(OH)_3 + 3HNO_3$

(k ústí baňky se dá ovlhčený filtrační papír s krystalkem $AgNO_3$, $AsAg_3.3AgNO_3$ se vodou hydrolyzuje a vytváří se hnědá skvrna)



- současná přítomnosti As a Sb – vzniklé zrcátko z Marshovy zkoušky - reakce s NaOCl:

$5\,NaOCl + 2\,As + 3\,H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4 + 5\,NaCl$

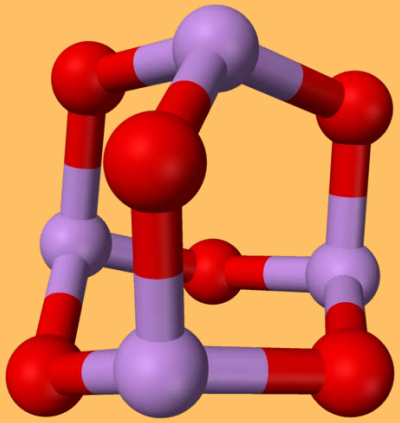
$5\,NaOCl + 2\,Sb + 3\,H_2O \rightarrow$ nereaguje

Sloučeniny

Oxidy

- **As_4O_6** a **Sb_4O_6** – vznik hořením prvků na vzduchu, hydrolýzou chloridů
- struktura analogická P_4O_6, za vyšších teplot disociace na monomer

  (As vyšší teplota nebo v parách nad 800 °C, Sb již před dosažením t.t.)



$$4\ FeAsS + 10\ O_2 \rightarrow As_4O_6 + 2\ Fe_2O_3 + 4\ SO_2$$

$$Sb_4O_5Cl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Sb_4O_6 + 2\ NaCl + CO_2$$

- oba **amfoterní**, málo rozpustné ve vodě, reagují se silnými kyselinami i hydroxidy:

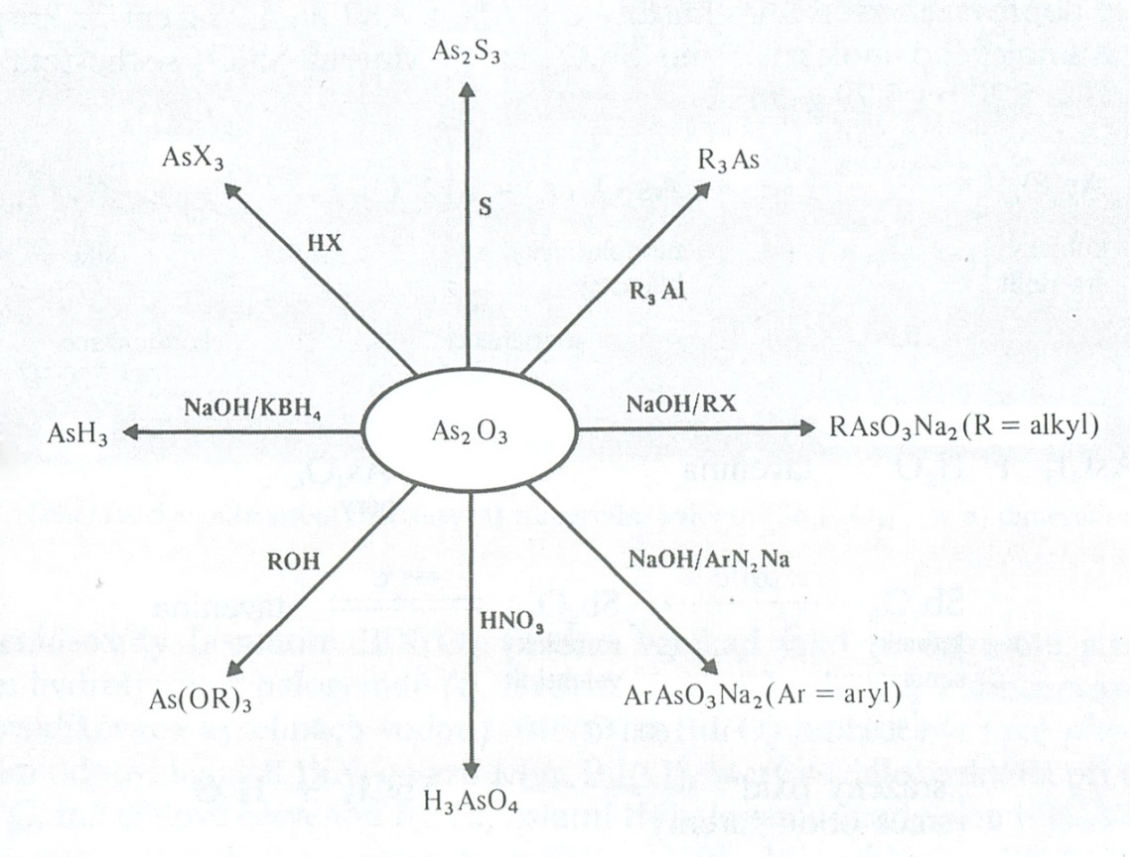
$$Sb_4O_6 + 6\ H_2SO_4\ (konc.) \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O$$

$$As_4O_6 + 4\ NaOH \rightarrow 4\ NaAsO_2 + 2\ H_2O$$

- As_4O_6 – nejvýznamnější sloučenina As, výchozí látka pro další reakce

- **Bi_2O_3** – bazický oxid – rozpustný v kyselinách (vznik solí), alk. hydroxidy Bi^{3+}- soli sráží na $Bi(OH)_3$
- **As_2O_5** – rozpouští se ve vodě na H_3AsO_4, příprava termickou dehydratací H_3AsO_4
- **Sb_2O_5** – ve vodě málo rozpustný, **Sb_2O_4** (cervantit) – oxid antimonito-antimoničný (Sb^{III} a Sb^{IV})
- **Bi_2O_5** – špatně charakterizovaný, velmi silné oxidační činidlo (v H^+)

Sloučeniny



Sulfidy a thiokyseliny

- **As_2S_3** (auripigment) – žlutý krystalický, v (g) strukturní analog P_4O_6
- **Sb_2S_3** – šedo-černý krystalický nebo oranžová amorfní – polymerní struktura
- **Bi_2S_3** – hnědý - využití k důkazu i kvantitativnímu stanovení Bi, **nerozpustný** v roztocích sulfidů alkalických kovů (viz dále)

Sloučeniny

- **As_4S_3**, **As_4S_4** (realgar, dva izomery), **As_4S_5** a **As_2S_5**
- **příprava –** syntéza (všech) sulfidů z prvků nebo srážení okyselených roztoků solí sulfanem

$$2\ AsO_2^- + 3\ H_2S \rightarrow As_2S_3 + 2\ H_2O + 2\ OH^-$$

- v nadbytku sulfidů alkal. kovů se Y_2S_3 rozpouští na **thiosoli $M_3^IYS_3$** (Y = As, Sb)
- v případě **Bi_2S_3** (nerozp. v roztocích alk. sulfidů) – společné tavení sulfidů - vznik **$MBiS_2$**

- **As_2S_3** - možná i tvorba **M^IAsS_2** (ekvimol. reakce) nebo **$M_3^IAsS_4$** (reakce s polysulfidy)

- **As_2O_5/Sb_2S_5** – zaváděním H_2S do studeného roztoku arseničnanu/antimoničnanu alk. kovu

Halogenidy a halogenokomplexy

Trihalogenidy MX_3 - trigonálně-pyramidální struktura (např. AsF_3 a $AsCl_3$ ve všech fázích)

- všech 12 sloučenin je známo
- různé typy vazeb a interakcí, rozdílné struktury – nepravidelné změny vlastností

Sloučeniny

$As_4O_6 + 12\ HCl \rightarrow 4\ AsCl_3 + 6\ H_2O$ (nadbytek HCl zamezuje vratné hydrolýze $AsCl_3$)

$As_4O_6 + 6\ H_2SO_4 + 6\ CaF_2 \rightarrow 4\ AsF_3 + 6\ CaSO_4 + 6\ H_2O$

$Sb_2S_3 + 6\ HCl \rightarrow 2\ SbCl_3 + 3\ H_2S$

- trihalogenidy As a Sb **snadno hydrolyzují** (BiX_3 pomaleji, příprava ve vodných roztocích):

$AsCl_3 + 3\ H_2O \leftrightarrow H_3AsO_3 + 3\ HCl$ (viz výše, reverzibilní na rozdíl od PCl_3)

$SbCl_3 + H_2O \rightarrow SbOCl + 2\ HCl$

$4\ SbOCl + H_2O \rightarrow Sb_4O_5Cl_2 + 2\ HCl$

$BiCl_3 + H_2O \rightarrow BiOCl + 2\ HCl$ (BiX_3 **hydrolyzují pomaleji**, BiF_3 nehydrolyzuje)

- dobře reagují s alkoholy a alkoxidy (vznik esterů), sek. aminy
- AsF_3 a SbF_3 – fluorační činidla (organická syntéza), Lewisovy amfolyty (AsF_2^+ vs AsF_4^-)
- $AsCl_3$ a $SbCl_3$ – bezvodá rozpouštědla, Lewisovy amfolyty (silnější akceptory – např. $SbCl_6^{3-}$)

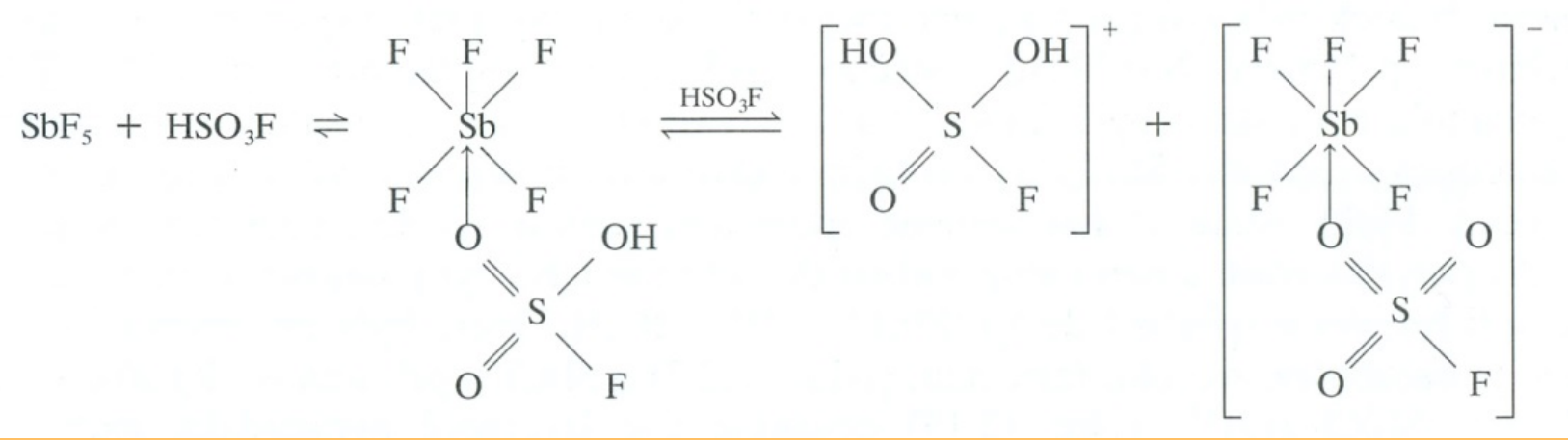
- **Pentahalogenidy MX_5**
  - trigonálně-bipyramidální struktura (analog PF_5)
  - **příprava** - přímou reakci (nadbytku) fluoru a kovu nebo oxidu M^{III}
  - AsF_5, SbF_5, BiF_5(nejreaktivnější), $SbCl_5$ a $AsCl_5$ (nad – 50 °C rozklad)
  - silná **oxidovadla, snadno hydrolyzují,** fluoridy jsou **silná fluorační činidla**

Sloučeniny

Halogenokomplexy

- s prvky v oxidačním stavu **M^{III}** ($[MX_4]^-$, $[MX_5]^{2-}$ a $[MX_6]^{3-}$) i **M^{V}**, častá i další oligomerace částic (především fluoridy Sb)
- $SbCl_5$ a SbF_5 **velmi silné** akceptory Cl^-, resp. F^-
- u komplexů s M^{III} častá inaktivita volného. el páru (vliv velikosti kovu, ligandu…)

- **SbF_5** – velmi silný akceptor el. páru (fluoridového aniontu) – s fluorokyselinami (HF, HSO_3F), příp. s přídavkem SO_3, vznik **superacidních prostředí** – vznik silných donorů H^+:



Sloučeniny

Oxokyseliny

- pouze **As^{III}** a **As^{V}**, **Sb^{III}**, stabilnější jsou soli oxokyselin a komplexní anionty (např. $[Sb(OH)_6]^-$)

H_3AsO_3/$As(OH)_3$ – hydroxid arsenitý/kyselina trihydrogenarsenitá???

$$K_a = \frac{[AsO(OH)_2^-][H^+]}{[H_3AsO_3]} = 6.10^{-10}$$

$$pK_a = 9{,}2$$

$$K_b = \frac{[As(OH)_2^+][OH^-]}{[As(OH)_3]} = 10^{-14}$$

- velmi slabá kyselina (jako H_3BO_3), existence jen ve vodných roztocích
- tři řady solí ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ a AsO_3^{3-}) , některé soli formálně metaarsenitany (např. $NaAsO_2$)
- ve vodě rozpustné jen arsenitany alkalických kovů, **Ag_3AsO_3** – důkaz arsenitanů, **zelené pigmenty**: svinibrodská zeleň $Cu_2(AsO_3)(CH_3COO)$, Scheeleho zeleň $CuHAsO_3$ ($Cu_2As_2O_5$)

- **Sb^{III}** – volná kyselina není známa, pouze soli – metaantimonitany ($NaSbO_2$), příp. polyantimonitany
- **Bi^{III}** – oxokyseliny netvoří, pouze Bi^{III} – soli nebo oxid-soli (BiOCl)

H_3AsO_4 – kyselina trihydrogenarseničná

- trojsytná kyselina podobné síly jako H_3PO_4, ale má **oxidační** schopnosti
- tři řady solí podobné fosforečnanům (časti izomorfní)

Sloučeniny

- **příprava:** rozpuštěním anhydridu (As_2O_5) ve vodě nebo oxidací As_2O_3 pomocí HNO_3

$$3\ As + 5\ HNO_3 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ H_3AsO_4 + 5\ NO$$

- **netvoří** polykyseliny, ani polysoli jako H_3PO_4, menší oligomery **hydrolyzují** zpět na AsO_4^{3-}

Sb^V – oxokyseliny, ani soli **nejsou známy**, pouze komplexní soli, např. **$Na[Sb(OH)_6]$** – důkaz Na^+ iontů jako bílá nerozpustná látka, ostatní spíše podvojné oxidy než antimoničnany

Bi^V – pouze soli **M^IBiO_3** – v kyselém prostředí **extrémně silná oxidační činidla** ($Mn^{II} \rightarrow MnO_4^-$ **!!!**)

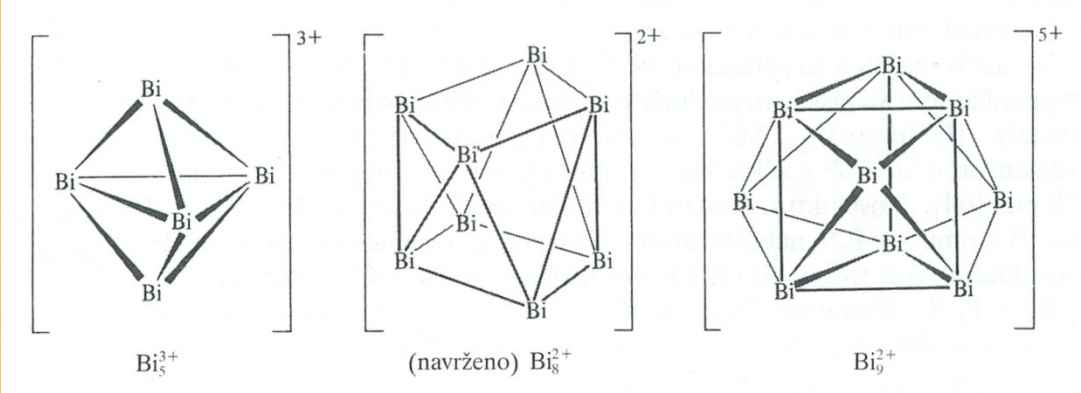
- **příprava** – tavením Bi_2O_5 s oxidy alkalických kovů v přítomnosti O_2 nebo Na_2O_2

Hetero- a homonuklearní klastry/intermetalické sloučeniny a slitiny

- As, Sb a Bi tvoří **řadu slitin** s dalšími kovy (podobně jako boridy, karbidy, silicidy, nitridy…) – často užitné vlastnosti a zajímavé strukturní vlastnosti
- většinou komplikované vazebné interakce, více stechiometrií….
- **NiAs** – strukturní typ
- **vazba kov-kov** – často u organokovových sloučenin (dikakodyl As_2Me_4), polyarsany $(As_2H)_x$ a cyklopolyarsany $(RAs)_n$ nebo komplexní sloučeniny…

Sloučeniny

- **Zintlovy ionty:** $[Pb_2Sn_2]^{2-}$, $[GaBi_3]^{2-}$, $[InBi_3]^{2-}$
- **homonuklearní anionty a kationty**
  - **As, Sb** – **anionty M_7^{3-}** (obdobné fosforu, regulérní vazby 2/2), **As_{11}^{3-}**
  - **Bi** – elektrondeficitní **polykationty:** Bi^+, Bi_3^+, Bi_5^{3+}, Bi_8^{2+}, Bi_9^{5+}



Organokovové sloučeniny (doplnění)

- celá řada typu **MR_3** – i jako ligandy v komplexech
  - **příprava:** z MCl_3 a R_2Zn
  - většinou jedovaté, zapáchající kapaliny ($As_2(CH_3)_4$ - dikakodyl, kakodia = smrad)
  - s alkylhalogenidy tvoří alkylarsoniové a alkylstiboniové soli (R_4M^+)

- řada **$R_{5-n}AsX_n$** – známa úplná řada
- **$Sb(C_6H_5)_5$** – porušuje pravidlo VSEPR – tvar tetragonální pyramidy