

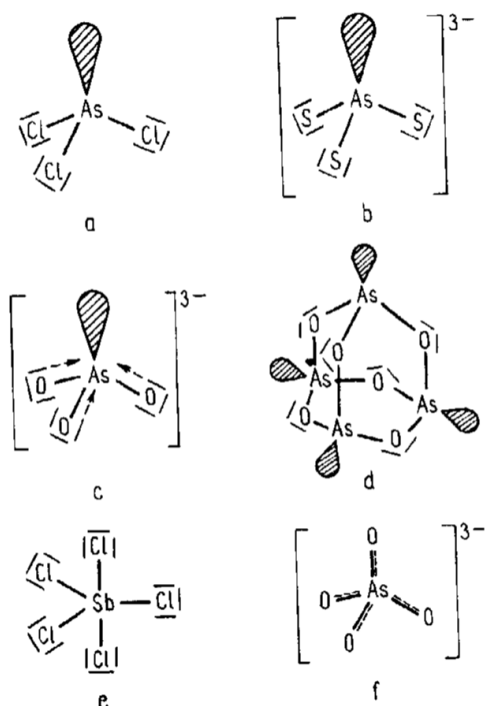
## 15. skupina As, Sb, Bi, Mc

Konfigurace  $ns^2 np^3$ ,  $(n-1)d^{10}$  – efekt inertního elektronového páru, (Bi pak  $4f^{14}$ ), As a Sb na hranici kovů a nekovů – menší el. vodivost, malá iontovost vazeb, málo bazické oxidy. S vodou ani kyselinami (neoxidujícími) nereagují.

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

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

**Oxidační stav III:** trigonální

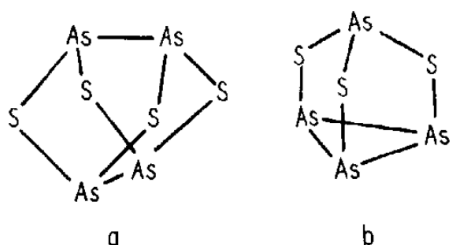


Obr. 24-6. Uspořádání vazeb v některých sloučeninách arsenu a antimonu.

a)  $\text{AsCl}_3$ ; b)  $\text{AsS}_3^{3-}$ ; c)  $\text{AsO}_3^{3-}$ ; d)  $\text{As}_4\text{O}_6$ ; e)  $\text{SbCl}_5$ ; f)  $\text{AsO}_4^{3-}$

## Oxidační stav V: trigonálně bipyramidální

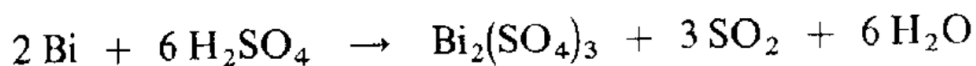
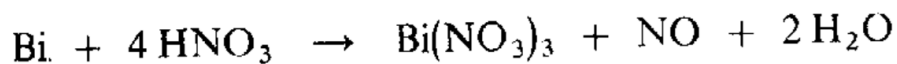
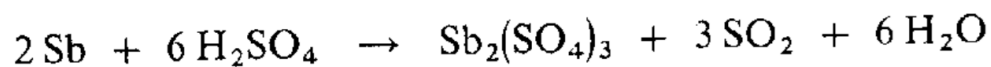
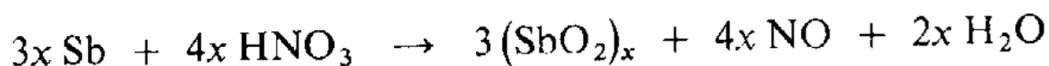
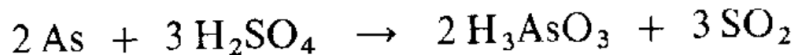
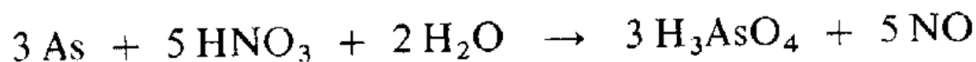
Častá tvorba vazeb kov – kov např. u halogenidů As ( $\text{As}_2\text{X}_4$ )



Obr. 24-7. Uspořádání vazeb v molekulách:

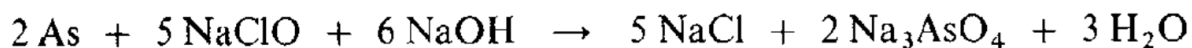
a)  $\text{As}_4\text{S}_4$ , b)  $\text{As}_4\text{S}_3$

Oxidy As jsou kyselinotvorné, oxidy Sb kyselinotvorné i bazické, oxidy Bi už silně bazické:



S hydroxidy v neoxidujícím prostředí nereagují.

**V oxidujícím prostředí reaguje As následovně:**



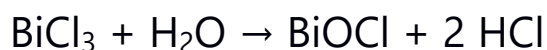
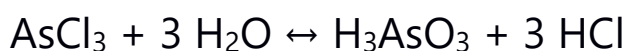
As se kyslíkem **samovolně** oxiduje.

**Halogenidy příprava:**

Trihalogenidy: Působením halogenovodíku na oxid, sulfid apod. Případně přímou syntézou z prvků.

Pentahalogenidy: Přímou syntézou z prvků.

**Trichloridy reagují s vodou následovně:**



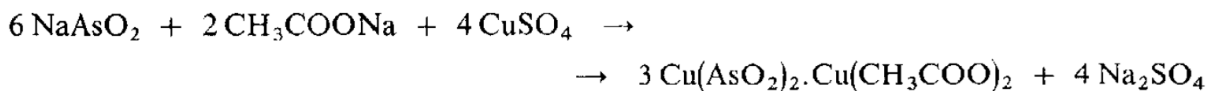
Stabilita organosloučenin klesá v řadě As, Sb, Bi. Organokovové sloučeniny typu  $\text{MR}_3$ , R = methyl, ethyl – nepříjemně páchnoucí jedovaté sloučeniny;  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$  – kakodyl (derivát hypotetického diarsanu) - extrémně jedovatý;  $\text{R}_{5-n}\text{As}^{\text{V}}\text{X}_n$ ;  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ ,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  nestálý.

**As:** na vzduchu stálý, sublimuje ( $615^\circ\text{C}$ ,  $\text{As}_4$ ) a oxiduje se na jedovatý  $\text{As}_4\text{O}_6$  – česnekového zápachu), nad  $300^\circ\text{C}$  fluorescence (jako u  $\text{P}_4$ ), v  $\text{O}_2$  hoří na  $\text{As}_4\text{O}_6$  a  $\text{As}_4\text{O}_{10}$ , v  $\text{F}_2$  na  $\text{AsF}_5$

**Výroba:**  $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$  (pražení arzenopyritu)

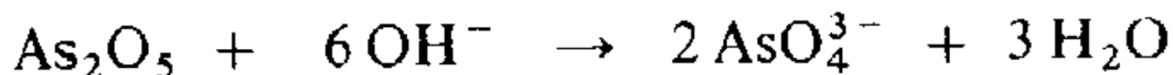
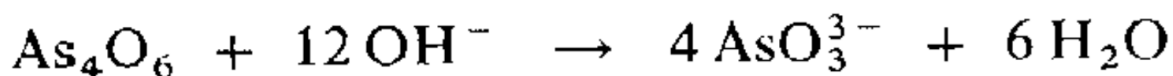
**Použití:** slitiny s Pb a Sn, ve sloučeninách s kovy 13. skupiny jako polovodiče, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve sklářství, insekticidy a fungicidy:

*Svinibrodská zeleň (kdysi pigment, v souč. ins. a fung.):*



*Další insekticidy:* Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

**Reakce oxidů arsenu s hydroxidy:**

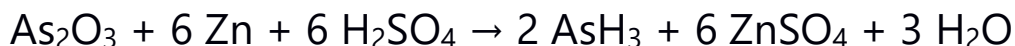


Sloučeniny arseničné jsou k. prostředí silné oxidovadla.

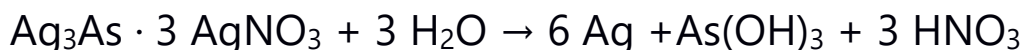
Sloučeniny arsenité a antimonité jsou v alk. prostředí dobrými redukovadly.

**Sloučeniny:** AsX<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub>, AsCl<sub>5</sub> – AsCl<sub>3</sub> v kapalném chloru při -105 °C působením UV vzniká AsCl<sub>5</sub>, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> – snadno sublimuje, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, AsH<sub>3</sub> – vzniká redukcí sloučenin As vodíkem ve stavu zrodu, bezbarvý, tepelně nestálý, extrémně jedovatý plyn – rozklad na As – Marshova zkouška, soli arsenidy ve vodě nestálé a hydrolyzují, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> – existuje jen v roztocích, slabá kyselina (jako H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), v alk. přechází až na AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> – podobné chování i struktura jako H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Marsch-Liebigova zkouška



## Gutzeitova zkouška

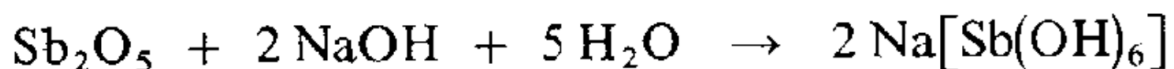


**Sb:** na vzduchu za normální teploty stálý

**Výroba:**  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \rightarrow 3 \text{FeS} + 2 \text{Sb}$  (tavení s Fe)

**Použití:** slitiny s Pb a Sn, ve sloučeninách s kovy 13. skupiny jako polovodiče,  $\text{SbF}_5$  – fluorační činidlo,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  – rubínové sklo, výroba zápalek,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  – vulkanizace kaučuku

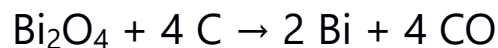
## Reakce oxidů antimonu:



**Sloučeniny:**  $\text{SbX}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  či  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\text{Sb}^{\text{III}}$  a  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SbH}_3$  – bezbarvý, tepelně nestálý, extrémně jedovatý plyn – stopové množství

**Bi:** při změně kapalného skupenství na pevné zvětšuje objem (dále už jen Ge a Ga), je málo toxický, radioaktivní?, ušlechtilý (+0,2 V).

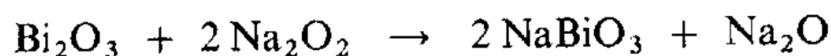
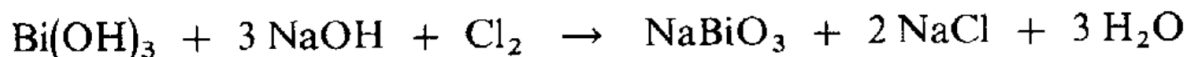
**Výroba:**  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (bismutin) + 5  $\text{O}_2 \rightarrow 3 \text{SO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_4$  (oxid bismutito-bismutičný)



**Použití:** slitiny s Pb a Sn,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – optická skla s velkým indexem lomu

Oxid bismutitý – s kyselinami soli bismutité

**Příprava bismutičnanů:**



**Sloučeniny:**  $\text{BiX}_3$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BiH}_3$  – bezbarvý, tepelně nestálý, extrémně jedovatý plyn

**Mc:** *Moscovium*, objeveno v roce 2004,  $\text{Mc}^+$  a  $\text{Mc}^{3+}$  ionty,

$T_{1/2}({}^{290}\text{Mc}) = 0,8 \text{ s.}$