

# C2062 – Anorganická chemie II

## (Dusík, fosfor,) arsen, antimon, bismut a moscovium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key: atomic number, Symbol, name, standard atomic weight, relative atomic weight

1 H hydrogen 1.008 (1.007, 1.009)																	18 He helium 4.002			
3 Li lithium 6.941 (6.938, 6.944)	4 Be beryllium 9.012																	10 Ne neon 20.180		
11 Na sodium 22.990 (22.989, 22.991)	12 Mg magnesium 24.305 (24.304, 24.306)																	16 S sulfur 32.06 (32.05, 32.07)	17 Cl chlorine 35.45 (35.44, 35.46)	18 Ar argon 39.948
19 K potassium 39.098 (39.096, 39.099)	20 Ca calcium 40.078 (40.078, 40.078)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996 (51.996, 51.997)	25 Mn manganese 54.938 (54.938, 54.939)	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933 (58.933, 58.934)	28 Ni nickel 58.693 (58.693, 58.694)	29 Cu copper 63.546 (63.546, 63.547)	30 Zn zinc 65.38 (65.38, 65.39)	31 Ga gallium 69.723 (69.723, 69.724)	32 Ge germanium 72.630 (72.630, 72.631)	33 As arsenic 74.922 (74.922, 74.923)	34 Se selenium 78.96 (78.96, 78.97)	35 Br bromine 79.904 (79.904, 79.905)	36 Kr krypton 83.798 (83.798, 83.799)			
37 Rb rubidium 85.468 (85.468, 85.469)	38 Sr strontium 87.62 (87.62, 87.63)	39 Y yttrium 88.906 (88.906, 88.907)	40 Zr zirconium 91.224 (91.224, 91.225)	41 Nb niobium 92.906 (92.906, 92.907)	42 Mo molybdenum 95.94 (95.94, 95.95)	43 Tc technetium 98.906 (98.906, 98.907)	44 Ru ruthenium 101.07 (101.07, 101.08)	45 Rh rhodium 102.91 (102.91, 102.92)	46 Pd palladium 106.42 (106.42, 106.43)	47 Ag silver 107.87 (107.87, 107.88)	48 Cd cadmium 112.41 (112.41, 112.42)	49 In indium 114.82 (114.82, 114.83)	50 Sn tin 118.71 (118.71, 118.72)	51 Sb antimony 121.76 (121.76, 121.77)	52 Te tellurium 127.60 (127.60, 127.61)	53 I iodine 126.90 (126.90, 126.91)	54 Xe xenon 131.29 (131.29, 131.30)			
55 Cs cesium 132.91 (132.91, 132.92)	56 Ba barium 137.33 (137.33, 137.34)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49 (178.49, 178.50)	73 Ta tantalum 180.95 (180.95, 180.96)	74 W tungsten 183.84 (183.84, 183.85)	75 Re rhenium 186.21 (186.21, 186.22)	76 Os osmium 190.23 (190.23, 190.24)	77 Ir iridium 192.22 (192.22, 192.23)	78 Pt platinum 195.08 (195.08, 195.09)	79 Au gold 196.97 (196.97, 196.98)	80 Hg mercury 200.59 (200.59, 200.60)	81 Tl thallium 204.38 (204.38, 204.39)	82 Pb lead 207.2 (207.2, 207.2)	83 Bi bismuth 208.98 (208.98, 208.99)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]			
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [263]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [265]	109 Mt meitnerium [266]	110 Ds darmstadtium [267]	111 Rg roentgenium [268]	112 Cn copernicium [269]	113 Nh nihonium [270]	114 Fl flerovium [271]	115 Mc moscovium [272]	116 Lv livermorium [273]	117 Ts tennessine [274]	118 Og oganeson [276]			



57 La lanthanum 138.91 (138.91, 138.92)	58 Ce cerium 140.12 (140.12, 140.13)	59 Pr praseodymium 140.91 (140.91, 140.92)	60 Nd neodymium 144.24 (144.24, 144.25)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36 (150.36, 150.37)	63 Eu europium 151.96 (151.96, 151.97)	64 Gd gadolinium 157.25 (157.25, 157.26)	65 Tb terbium 158.93 (158.93, 158.94)	66 Dy dysprosium 162.50 (162.50, 162.51)	67 Ho holmium 164.93 (164.93, 164.94)	68 Er erbium 167.26 (167.26, 167.27)	69 Tm thulium 168.93 (168.93, 168.94)	70 Yb ytterbium 173.05 (173.05, 173.06)	71 Lu lutetium 174.97 (174.97, 174.98)
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.04 (232.04, 232.05)	91 Pa protactinium [231]	92 U uranium 238.03 (238.03, 238.04)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Dy californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [260]

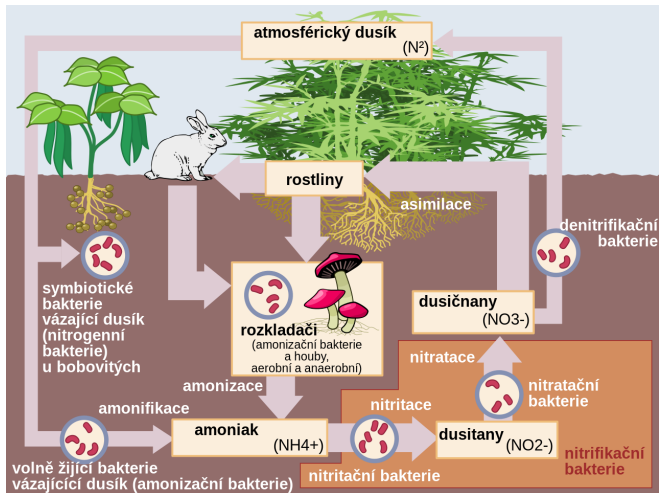
- ▶ Značka N, protonové číslo 7.
- ▶ Za laboratorní teploty je plynný, kapalný dusík se běžně využívá jako ochranná atmosféra a jako chladivo.
- ▶ Molekula  $N_2$  obsahuje trojnou vazbu  $N \equiv N$ , která ji dává vysokou stabilitu a inertnost.
- ▶ Tvoří největší podíl v Zemské atmosféře.
- ▶ Koloběh dusíku na Zemi popisuje fixaci atmosférického dusíku a jeho opětovné uvolňování biologickými systémy.
- ▶ Jednou z nejdůležitějších sloučenin dusíku je amoniak,  $NH_3$ .



Kapalný dusík.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Zdroj: Cory Doctorow/Commons



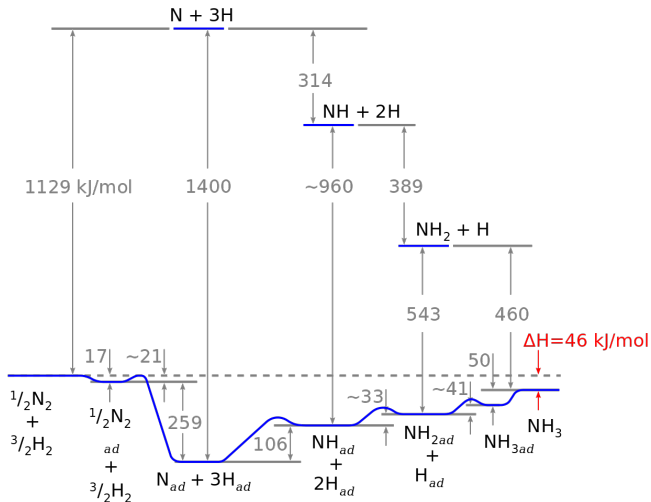
Koloběh dusíku.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Zdroj: Nojhan/Commons

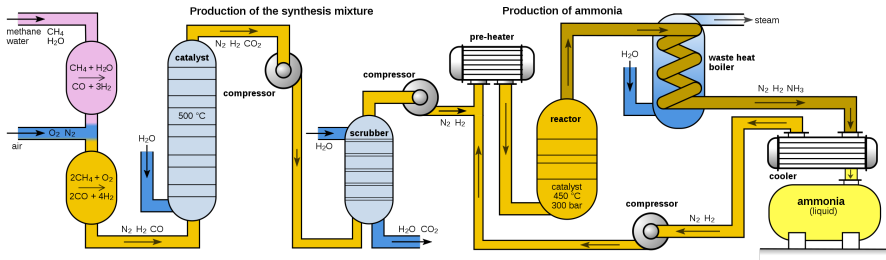
- ▶ **Amoniak**,  $\text{NH}_3$ , bezbarvý, toxický plyn.
- ▶ Díky vysoké polaritě se dobře rozpouští ve vodě (31 % při 25 °C).
- ▶ Podobně jako voda má schopnost autoionizace:
- ▶  $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
- ▶ Stupnice pH v kapalném amoniaku má rozsah 0–30 ( $K = 10^{-30}$ ).
- ▶ Roztoky alkalických kovů v kapalném amoniaku poskytují tzv. solvovaný elektron.<sup>3</sup>
- ▶ Světová produkce amoniaku se blíží množství 200 miliónů tun.
- ▶ Využívá se při výrobě hnojiv a dalších sloučenin dusíku, jako rozpouštědlo, dříve se využíval i v ledničkách.
- ▶ Přímá syntéza z prvků je v průmyslovém měřítku neproveditelná.
- ▶ V roce 1913 byla vyvinuta Haberova–Boschova metoda výroby amoniaku s využitím heterogenních katalyzátorů na bázi oxidů železa.

---

<sup>3</sup>Solvated electron



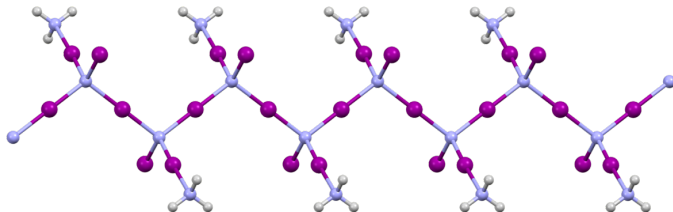
Energetický profil syntézy amoniaku.<sup>4</sup>



Haberova-Boschova syntéza amoniaku.<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Zdroj: Francis E Williams/Commons

- ▶ **Jododusík**,  $\text{NI}_3$ , je černozeleňá pevná látka.
- ▶ V suchém stavu ho lze velmi snadno přivést k explozi.
- ▶ Připravuje se reakcí roztoku amoniaku s jodem kdy vzniká adukt  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ .
- ▶ V roce 1990 byl připraven čistý  $\text{NI}_3$  reakcí BN s  $\text{IF}_6$ :<sup>6</sup>
- ▶  $\text{BN} + 3 \text{IF} \xrightarrow[-30^\circ\text{C}]{\text{CFCl}_3} \text{NI}_3 + \text{BF}_3$



Struktura aduktu  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ .<sup>7</sup>

<sup>6</sup>Nitrogen Triiodide

<sup>7</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

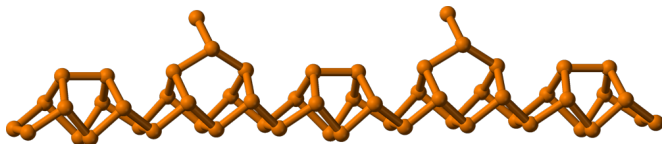
- ▶ Značka P, protonové číslo 15.
- ▶ Pevná látka, vytváří řadu allotropních modifikací.
- ▶ Důležitý biogenní prvek, vyskytuje se např. v kostech, zubech, ATP (ADP, AMP).
- ▶ Fosforečnany jsou součástí hnojiv.



Bílý, červený a fialový fosfor.<sup>8</sup>



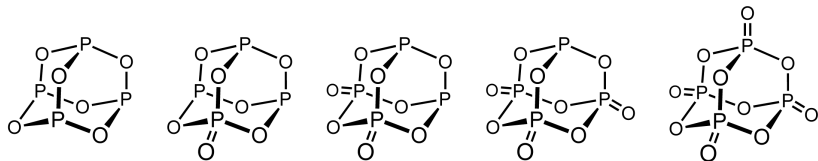
- ▶ *Bílý fosfor* – skládá se z jednotek  $P_4$ , je velmi reaktivní, na vzduchu je samozápalný.
- ▶ *Červený fosfor* – amorfnní modifikace, má polymerní strukturu. Připravuje se zahříváním bílého fosforu v anaerobních podmínkách. Je výrazně méně reaktivní než bílý fosfor.
- ▶ *Černý fosfor* – má kovový lesk, vlastnostmi se blíží kovům. Vzniká zahříváním červeného fosforu pod tlakem.
- ▶ *Fialový (Hittorfův) fosfor* – je tvořen řetězci fosforu propojenými do polymerní sítě. Poprvé byl připraven krystalizací fosforu z taveniny olova.



Krystalová struktura fialového fosforu.<sup>9</sup>

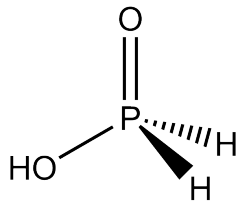
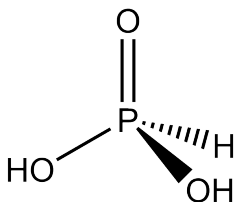
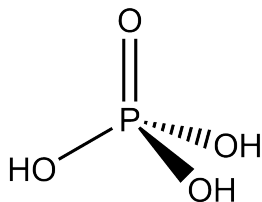
<sup>9</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

- ▶ *Oxid fosforečný* – bílý, hygroskopický prášek. Využívá se jako sušidlo i důležitá výchozí látka pro další sloučeniny fosforu.
- ▶  $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4$
- ▶ Získává se oxidací bílého fosforu na vzduchu.
- ▶  $\text{P}_4 + 5 \text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$
- ▶ Má strukturu adamantanu, šest kyslíků je endocyklických a čtyři exocyklické.
- ▶ Známe pět oxidů v rozmezí  $\text{P}_4\text{O}_6$  až  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , které se liší počtem exocyklických kyslíků.

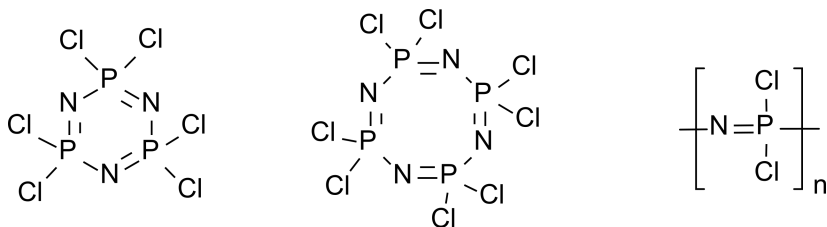


Oxidy fosforu v oxidačním stavu V.



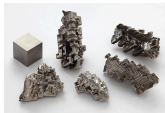
- ▶ *Oxokyseliny fosforu:*
- ▶ Vždy obsahují skupinu P=O.
- ▶ Vždy obsahují alespoň jednu skupinu P–OH, která je ionizovatelná.
- ▶ Vazby P–H nejsou ionizovatelné.
- ▶ Řetězení probíhá přes vazby P–O–P nebo P–P.
- ▶ Pro přípravu sloučenin fosforu jsou důležité jak kyseliny, tak jejich estery.



- Fosfazeny – nenasycené sloučeniny fosforu a dusíku.
- Obsahují zpravidla  $P^V$  a vazbu  $P=N$ .
- Monofosfazeny připravil A. V. Kirsanovov v roce 1962:
- $Ph_3PCl_2 + PhNH_2 \longrightarrow Ph_3P=NPh + 2 HCl$
- Polyfosfazeny můžeme připravit reakcí  $PCl_5$  s amoniakem:
- $n PCl_5 + n NH_4Cl \xrightarrow{120-150^\circ C} (NPCl_2)_n + 4 n HCl$



# Úvod – arsen, antimon, bismut a moscovium

	<i>Arsen</i>	<i>Antimon</i>	<i>Bismut</i>
El. konfigurace	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Teplota tání [°C]	614	631	272
Teplota varu [°C]	817	1635	1564
Objeven	cca 300 př.n.l.	v 9. stol. př.n.l.	v 1. tis. př.n.l.
Vzhled	kovově šedý <sup>10</sup> 	stříbrnošedý <sup>11</sup> 	stříbrnohnědý <sup>12</sup> 

<sup>10</sup>Zdroj: Stas1995/Commons

<sup>11</sup>Zdroj: Commons

<sup>12</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

## Moscovium

- ▶ Umělý prvek, protonové číslo 115, Mc.<sup>13</sup>
- ▶ Dřívější název tohoto prvku byl *ununpentium*.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2004.<sup>14</sup>
- ▶  ${}_{95}^{243}\text{Am} + {}_{20}^{48}\text{Ca} \longrightarrow {}_{115}^{288}\text{Mc} + 3 {}_0^1\text{n}$
- ▶  ${}_{95}^{243}\text{Am} + {}_{20}^{48}\text{Ca} \longrightarrow {}_{115}^{287}\text{Mc} + 4 {}_0^1\text{n}$
- ▶ Předpokládaná elektronová konfigurace:  $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^3$ .

Izotop	Poločas rozpadu	Typ přeměny
${}^{286}\text{Mc}$	20 ms	$\alpha$
${}^{287}\text{Mc}$	38 ms	$\alpha$
${}^{288}\text{Mc}$	193 ms	$\alpha$
${}^{289}\text{Mc}$	250 ms	$\alpha$
${}^{290}\text{Mc}$	650 ms	$\alpha$

<sup>13</sup>IUPAC announces the names of the elements 113, 115, 117, and 118

<sup>14</sup>Experiments on the synthesis of element 115

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Prvky 15. skupiny patří mezi nejstarší lidstvu známé prvky.
- ▶ Arsen a bismut jsou monoizotopické, díky čemuž jsou jejich atomové hmotnosti známy s vysokou přesností.
- ▶ Antimon má dva stabilní izotopy:  $^{121}\text{Sb}$  (57,25 %) a  $^{123}\text{Sb}$  (42,75 %).
- ▶ Všechny tři prvky vytvářejí několik *allotropních modifikací*.
- ▶ Elektronová konfigurace valenční slupky všech prvků je  $ns^2 np^3$ .
- ▶ Běžné oxidační stavy pro arsen a antimon jsou +III a +V.
- ▶ Oxidační stav V není u bismutu příliš běžný, je to dáno vlivem inertního elektronového páru  $6s^2$ . Vytváří sloučeniny převážně v oxidačním stavu III.
- ▶ U moscovia se očekává, že jako inertní bude vystupovat i orbital  $7p$  takže nejstabilnějším oxidačním stavem bude I.<sup>15</sup>
- ▶ Nejběžnější *koordinační čísla* ve sloučeninách těchto prvků jsou 3, 4, 5 a 6.

---

<sup>15</sup>Predicted Properties of the Superheavy Elements. III. Element 115, Eka-Bismuth

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Bismut nemá žádný stabilní izotop.
- ▶ Dlouho byl za stabilní (a zároveň nejtěžší stabilní jádro) považován izotop  $^{209}\text{Bi}$ , ale v roce 2003 bylo prokázáno, že se rozpadá za uvolnění částice  $\alpha$ .<sup>16</sup>
- ▶  $^{209}_{83}\text{Bi} \longrightarrow ^{205}_{81}\text{Tl} + 4\alpha$
- ▶ Poločas rozpadu je  $2,01 \cdot 10^{19}$  let.
- ▶ Za nejtěžší stabilní jádro je nyní považováno jádro  $^{208}_{82}\text{Pb}$ .

Izotop	Poločas rozpadu	Typ rozpadu
$^{207}\text{Bi}$	31,55 let	$\beta^+$
$^{208}\text{Bi}$	$3,7 \cdot 10^5$ let	$\beta^+$
$^{209}\text{Bi}$	$2,01 \cdot 10^{19}$ let	$\alpha$
$^{210}\text{Bi}$	5,012 dne	$\beta^- / \alpha$
$^{210m}\text{Bi}$	$3,04 \cdot 10^6$ let	$\alpha$

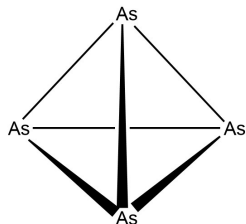
<sup>16</sup>Experimental detection of alpha-particles from the radioactive decay of natural bismuth



# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Allotropní modifikace

- ▶ Arsen tvoří tři běžné krystalické modifikace. V plynné fázi je ve formě čtyřatomových molekul  $As_4$ .
  - ▶ Nejběžnější je kovový, šedý arsen ( $\alpha$  modifikace). Tato modifikace je nestálější. Je tvořena vrstvami kovalentně vázaného arsenu a má polovodivé vlastnosti.
    - ▶ V rámci vrstvy sousedí každý arsen se třemi dalšími ve vzdálenosti 251,7 pm a s třemi atomy v sousední vrstvě ve vzdálenosti 312 pm.
  - ▶ Žlutý arsen vzniká prudkým ochlazením par arsenu, na světle přechází na šedou modifikaci. Je měkký a voskovitý.<sup>17</sup>
  - ▶ Černý arsen vzniká ochlazením par arsenu na teplotu 100 °C a následnou krystalizací amorfního arsenu v přítomnosti par rtuti.<sup>18</sup>



Struktura žlutého arsenu.

<sup>17</sup>The Chemistry of Yellow Arsenic

<sup>18</sup>Black arsenic: a new synthetic method by catalytic crystallization of arsenic glass

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Allotropní modifikace

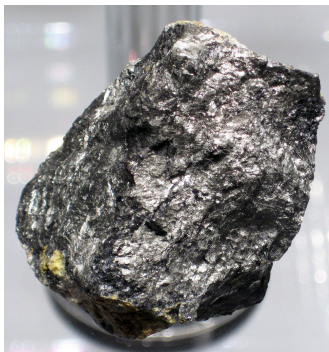
- ▶ Antimon tvoří šest allotropních modifikací.
  - ▶ *Kovový antimon* ( $\alpha$ -Sb) je stabilní modifikace, izostrukturní s  $\alpha$ -As. Má modro-bílou barvu.
  - ▶ *Černý antimon* lze připravit ochlazením par antimonu, je amorfní.
  - ▶ *Žlutý antimon* je stabilní pouze při teplotách pod  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za vyšší teploty se na světle transformuje na stabilnější černý antimon.<sup>19</sup>
  - ▶ Elektrolyticky lze připravit tzv. *explosivní antimon*, který je velmi citlivý na náraz a zahřátí. Připravuje se elektrolýzou roztoku chloridu antimonitého ( $\text{SbCl}_3$ ) v kyselině chlorovodíkové. Poprvé byl popsán už roku 1855.<sup>20</sup>
  - ▶ Další dvě modifikace existují pouze za vysokého tlaku. První se připravuje působením tlaku 5 GPa na  $\alpha$ -Sb, dochází ke změně polohy atomů, každý antimon je obklopen šesti stejně vzdálenými atomy. Další zvýšení tlaku (9 GPa) vede ke vzniku modifikace II, která má nejtěsnější hexagonální uspořádání.

<sup>19</sup>The Lonely Element Antimony

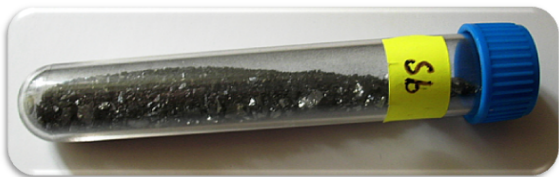
<sup>20</sup>On the explosive semiconductor-semimetal transition of antimony

# Chemické a fyzikální vlastnosti

Allotropní modifikace



Kovový antimon z Mexika.<sup>21</sup>



Antimonový prášek.<sup>22</sup>

<sup>21</sup>Zdroj: James St. John/Commons

<sup>22</sup>Zdroj: Ondřej Mangl/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Allotropní modifikace

- ▶ Bismut vytváří několik krystalických modifikací.
- ▶ Za standardních podmínek je izostrukturální s  $\alpha$ -As a  $\alpha$ -Sb (Bi-I).
- ▶ Při zvýšení tlaku na 2,5 GPa vzniká monoklinická modifikace (Bi-II).
- ▶ Další zvýšení tlaku na 2,7 GPa vede ke vzniku tetragonálního Bi-III.
- ▶ Pokud modifikaci Bi-III zahřejeme nad teplotu 170 °C získáme orthorombickou modifikaci Bi-IV.<sup>23</sup>
- ▶ Zvýšením tlaku na 7,7 GPa získáme kubickou, tělesně centrovanou mřížku Bi-V.<sup>24</sup>



Krystal bismutu.<sup>25</sup>

<sup>23</sup>High-pressure, high-temperature single-crystal study of Bi-IV

<sup>24</sup>High-pressure phase transition of bismuth

<sup>25</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Arsen

- ▶ Koncentrace arsenu v zemské kůře je 1,5–2 ppm.<sup>26</sup>
- ▶ Je součástí více než 500 minerálů. Nejběžnějším minerálem je arsenopyrit.<sup>27</sup>
- ▶ Jako zdroj arsenu je nejdůležitější arsenopyrit a další sulfidické minerály.

Minerál	Složení
Realgar	$\text{As}_4\text{S}_4$
Auripigment	$\text{As}_2\text{S}_3$
Arsenolit	$\text{As}_2\text{O}_3$
Loellingit	$\text{FeAs}_2$
Arsenopyrit	$\text{FeAsS}$
Kobaltin	$\text{CoAsS}$
Glaukodot	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$



Arsen.<sup>28</sup>

<sup>26</sup>Distribution of Arsenic in the Environment

<sup>27</sup>The mineralogy of Arsenic

<sup>28</sup>Zdroj: Tomihahndorf/Commons

## Arsenopyrit

- ▶ Arsenopyrit,  $\text{FeAsS}$ , je monoklinický minerál.<sup>29</sup>
- ▶ Často se vyskytuje v přítomnosti zlata, proto se využívá jako indikátor zlatých žil.<sup>30</sup>
- ▶ Obsahuje 46 % arsenu, díky tomu je jeho nejdůležitější rudou.



Arsenopyrit, Kutná Hora.<sup>31</sup>



Arsenopyrit, Mexiko.<sup>32</sup>

<sup>29</sup>Arsenopyrite Mineral Data

<sup>30</sup>Atlas minerálů

<sup>31</sup>Zdroj: Jan Helebrant/ Commons

<sup>32</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/ Commons

## Auripigment

- ▶ Auripigment,  $As_2S_3$ , je jednoklonný minerál.<sup>33,34</sup>
- ▶ Vzniká přeměnou realgaru ( $As_4S_4$ ) nebo hydrotermálně.
- ▶ Byl využíván už v Římské říši, po staletí byl používán jako pigment.



Auripigment a baryt, Rusko.<sup>35</sup>



Auripigment, Rusko.<sup>36</sup>

<sup>33</sup>Orpiment Mineral Data

<sup>34</sup>Atlas minerálů

<sup>35</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>36</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

Arsen

## Realgar

- ▶ Realgar,  $\text{As}_4\text{S}_4$ , je jednoklonný minerál.<sup>37</sup>
- ▶ Vzniká rozkladem jiných sulfidů, hlavně arsenopyritu.
- ▶ Na světle se pomalu rozkládá na směs auripigmentu ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) a oxidu arsenitého.<sup>38</sup>
- ▶ Je částečně rozpustný v kyselinách a hydroxidu draselném.



Realgar na kalcitu.<sup>39</sup>

<sup>37</sup>Realgar Mineral Data

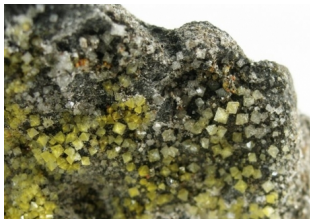
<sup>38</sup>Atlas minerálů

<sup>39</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons



### Arsenolit

- ▶ Arsenolit,  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $\text{As}_4\text{O}_6$ ), je kubický, vysoce toxický minerál.<sup>40</sup>
- ▶ Vzniká oxidací (zvětráváním) sulfidických minerálů arsenu.
- ▶ Je rozpustný ve vodě.<sup>41</sup>



Arsenolit, USA.<sup>42</sup>



Arsenolit, Německo.<sup>43</sup>

---

<sup>40</sup>Arsenolite

<sup>41</sup>Atlas minerálů

<sup>42</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>43</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

## Dobšináit

- ▶ Dobšináit,  $\text{Ca}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , je minerál objevený roku 2021 na Slovensku.<sup>44</sup>
- ▶ Jedná se 23. původní minerál popsany na slovenském území.
- ▶ Název je odvozen od města Dobšiná, v jehož blízkosti byl minerál objeven.<sup>45</sup>
- ▶ Na objevu se podíleli i geologové z MU.<sup>46</sup>
- ▶ Má bílou barvu, díky příměsím kobaltu bývá zbarven do světle růžové barvy.<sup>47</sup>

---

<sup>44</sup>Dobšináit, nově definovaný minerál z území Slovenska

<sup>45</sup>Slovensko dalo svetu nový minerál – dobšináit

<sup>46</sup>Brněnští vědci se podíleli na objevu nového minerálu

<sup>47</sup>Brněnští vědci popsali nový minerál. Dobšináit našli na východním Slovensku

# Výskyt a získávání prvků

## Arsen

- ▶ Kovový arsen lze připravit žháním  $\text{FeAs}_2$  nebo  $\text{FeAsS}$  bez přístupu vzduchu, arsen sublimuje a lze ho tedy snadno izolovat sublimací ve vakuu nebo ve vodíkové atmosféře.
- ▶  $\text{FeAsS} \xrightarrow{700\text{ }^\circ\text{C}} \text{FeS} + \text{As(g)}$
- ▶ Pražením na vzduchu vzniká přímo arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), který také sublimuje.
- ▶  $\text{FeAsS} + 5\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
- ▶ Ten lze získat i jako vedlejší produkt při tavení koncentrátů mědi, zlata a olova.<sup>48</sup>
- ▶ Hlavním světovým producentem arseniku je Čína.<sup>49</sup>
- ▶ Tepelným rozkladem arseniku v nepřítomnosti vzduchu lze získat přímo arsen.

<sup>48</sup>Arsenic Statistics and Information

<sup>49</sup>Arsenic Data Sheet - Mineral Commodity Summaries 2020

# Výskyt a získávání prvků

## Antimon

- ▶ V zemské kůře je jeho koncentrace jen 0,2–0,5 ppm, v mořské vodě  $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ .<sup>50</sup>
- ▶ Je součástí více než 280 minerálů.<sup>51</sup>
- ▶ Nejdůležitější rudou je antimonit.

Minerál	Složení
Stibnit/Antimonit	$\text{Sb}_2\text{S}_3$
Livingstonit	$\text{HgSb}_4\text{S}_8$
Ullmanit	$\text{NiSbS}$
Jamesonit	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$
Tetraedit	$\text{Cu}_3\text{SbS}_3$
Wolfsbergit	$\text{CuSbS}_2$
Valentinit	$\text{Sb}_2\text{O}_3$

<sup>50</sup>Antimony Statistics and Information

<sup>51</sup>The mineralogy of Antimony

### Antimonit (stibnit)

- ▶ Antimonit,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , je kosočtverečný minerál.<sup>52</sup> Dříve byl označován jako *leštělec antimonový*.
- ▶ Vzniká na nízkoteplotních hydrotermálních žilách.<sup>53</sup>
- ▶ Je rozpustný v  $\text{HNO}_3$  a horké  $\text{HCl}$ , v  $\text{KOH}$  černá.



Antimonit.<sup>54</sup>



Antimonit, Rumunsko.<sup>55</sup>

---

<sup>52</sup>Stibnite

<sup>53</sup>Atlas minerálů

<sup>54</sup>Zdroj: Pepperedjane/Commons

<sup>55</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Antimon

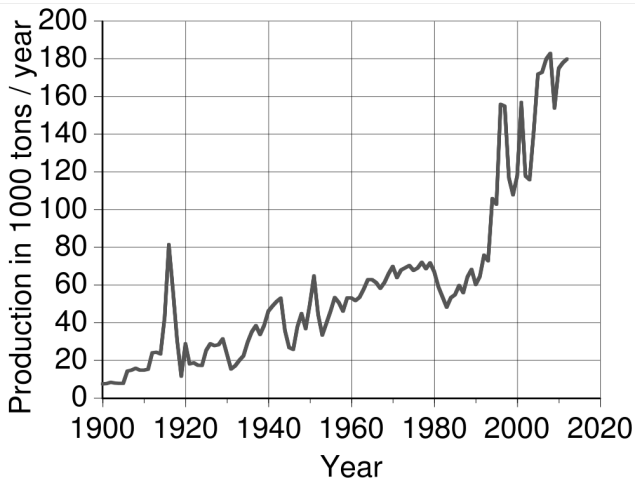
- ▶ Čína vyrábí více než 60 % světové produkce antimonu.<sup>56</sup>
- ▶ V roce 2020 bylo vytěženo 111 000 tun rud antimonu.
- ▶ Sulfidické rudy jsou pražením na vzduchu převedeny na oxid:<sup>57</sup>
- ▶ 
$$2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 9 \text{O}_2 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6 \text{SO}_2$$
- ▶ Oxid se poté redukuje uhlím:
- ▶ 
$$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \longrightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{CO}_2$$
- ▶ 
$$3 \text{CO}_2 + 3 \text{C} \longrightarrow 6 \text{CO}$$
- ▶ Sulfid je možno redukovat i přímo pomocí železa:
- ▶ 
$$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \longrightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{FeS}$$
- ▶ Vysoce čistý antimon pro polovodičové aplikace se připravuje chemickou redukcí sloučenin s vysokou čistotou, např.  $\text{SbCl}_3$ .
- ▶ 
$$2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-6\text{HCl}} \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{H}_2\text{O}$$

<sup>56</sup>Antimony Statistics and Information

<sup>57</sup>Antimony Production and Commodities

# Výskyt a získávání prvků

## Antimon



Světová produkce antimonu v letech 1900–2010.<sup>58</sup>

<sup>58</sup>Zdroj: Leyo/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Bismut

- ▶ V zemské kůře je jeho koncentrace jen 0,2 ppm, v mořské vodě  $0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$ .<sup>59</sup>
- ▶ Je součástí zhruba 200 minerálů.
- ▶ Nejdůležitějšími rudami jsou bismut ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) a bismutin ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ).
- ▶ Kovový bismut nacházíme v Německu, Austrálii, Japonsku i v Česku (Jáchymov).<sup>60</sup>

Minerál	Složení
Bismut	Bi
Bismut	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
Bismutin	$\text{Bi}_2\text{S}_3$
Bismutit	$\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$
Galenobismutit	$\text{PbBi}_2\text{S}_4$
Bismutocolumbit	$\text{Bi}(\text{Nb, Ta})\text{O}_4$
Francisit	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

<sup>59</sup>Bismuth Statistics and Information

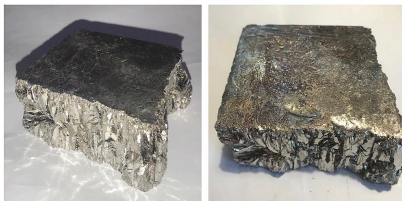
<sup>60</sup>Bismuth



# Výskyt a získávání prvků

## Bismut

- ▶ Hlavním zdrojem bismutu jsou vedlejší produkty výroby olova, zinku a mědi.
- ▶ Ryzí bismut se vyskytuje v Austrálii, Bolívii a Číně.
- ▶ Sulfidické rudy se nejprve praží na vzduchu a poté se redukuje železem nebo uhlíkem (dřevěným uhlím).
- ▶ Důležitým zdrojem je i *recyklace*.
- ▶ V 70. letech 20. století cena bismutu prudce vzrostla, šlo o reakci na zvýšenou poptávku po bismutu jako aditiva do hliníku a ocelí.



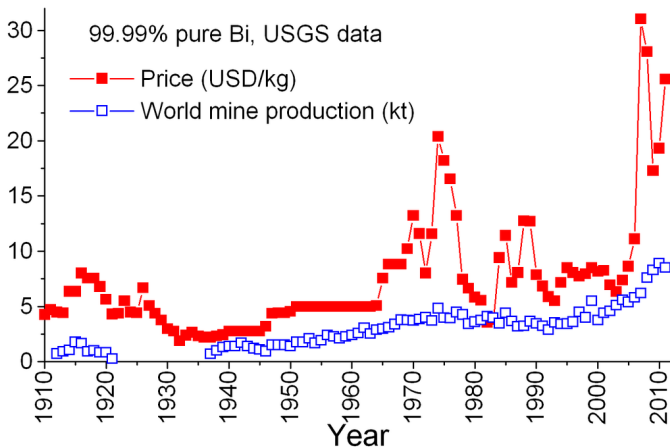
Ingot bismutu.<sup>61</sup>

---

<sup>61</sup>Zdroj: Unconventional2/Commons

# Výskyt a získávání prvků

Bismut



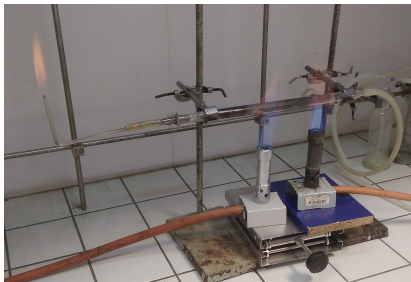
Světová produkce a cena bismutu.<sup>62</sup>

<sup>62</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Bismut

- ▶ Rudy bismutu se těží v Bolívii<sup>63</sup> a Číně.<sup>64</sup>
- ▶ Hlavním producentem bismutu je Čína, kde se získává jako vedlejší produkt při výrobě wolframu.



Redukce oxidu bismutitého vodíkem.

---

<sup>63</sup>Tazna Mine

<sup>64</sup>Fankou Mine

# Výskyt a získávání prvků

## Bismut

### Bismit

- ▶ Bismit,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , je jednoklonný, žlutozelený minerál.<sup>65</sup>
- ▶ Vzniká jako oxidační produkt minerálů bismutu.<sup>66</sup>
- ▶ Poprvé byl popsán v roce 1868 v Nevadě.



Bismit, Německo.<sup>67</sup>

---

<sup>65</sup>Bismite

<sup>66</sup>Bismite Mineral Data

<sup>67</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Bismut

### Bismutin

- ▶ Bismutinit (bismutin, leštěnec bismutový),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , je kosočtverečný minerál.<sup>68,69</sup>
- ▶ Vzniká v hydrotermálních žilách.<sup>70</sup>
- ▶ Poprvé byl popsán v roce 1832 v bolívijských dolech.



Bismutin, Bolívie.<sup>71</sup>

---

<sup>68</sup>Bismuthinite

<sup>69</sup>Bismutin

<sup>70</sup>Bismuthinite

<sup>71</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

### Heyrovskýit

- ▶ Heyrovskýit,  $Pb_6Bi_2S_9$ , je cínově bílý, až šedý kosočtverečný minerál.<sup>72</sup>
- ▶ Vzniká v hydrotermálních žilách.
- ▶ Poprvé byl popsán v západních Čechách.
- ▶ Jedná se o vzácný minerál, proto nemá komerční využití.



Heyrovskýit na křemeni, Rakovník.<sup>73</sup>

---

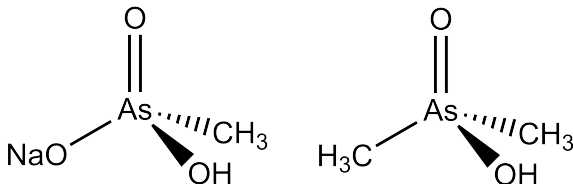
<sup>72</sup>Heyrovskýite

<sup>73</sup>Zdroj: Marc Gravel/Commons

# Využití prvků

## Arsen

- ▶ Hlavní využití arsenu je v slitinách s olovem a mědí.
- ▶ Malý podíl arsenu v slitině Pb/Sb zlepšuje vlastnosti mřížek používaných v akumulátorech.
- ▶ Arsen (0,5–2,0 %) také zlepšuje kulatost olověných broků.
- ▶ Sloučeniny arsenu se využívají v zemědělství jako herbicidy.
- ▶ Oxid arsenitý se používá k odbarvování lahvového skla.
- ▶ Z arsenitanu sodného se připravovaly lázně na odhmyzování ovcí a hovězího dobytka.



Methylarseničnan monosodný a kyselina dimethylarseničná se využívají jako herbicidy.

- ▶ **GaAs** je polovodič III/V používaný pro konstrukci PN přechodů v různých typech tranzistorů, díky vlastnostem GaAs mohou tyto tranzistory pracovat až do frekvence 250 GHz.
- ▶ Využívá se také při konstrukci fotovoltaických článků s vysokou účinností, např. pro vesmírné sondy.
- ▶ Má strukturu sfaleritu. Vyrábí se několika metodami:
- ▶ VGF (Vertical Gradient Freeze) procesem – tavenina je ve válcovém kelímku postupně ochlazována.<sup>74</sup>
- ▶ Pomocí Czochralskiho metody.<sup>75</sup>
- ▶ MOCVD:<sup>76</sup>
  - ▶  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{AsH}_3 \longrightarrow \text{GaAs} + 3 \text{CH}_4$

---

<sup>74</sup>Control of the Vertical Gradient Freeze crystal growth process via backstepping

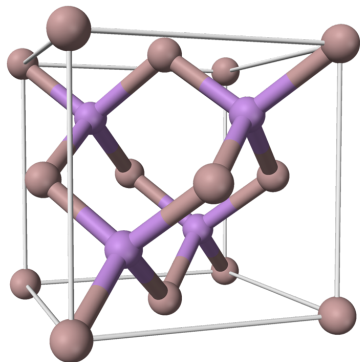
<sup>75</sup>Liquid-seal Czochralski growth of gallium arsenide

<sup>76</sup>Mechanism of gallium arsenide MOCVD

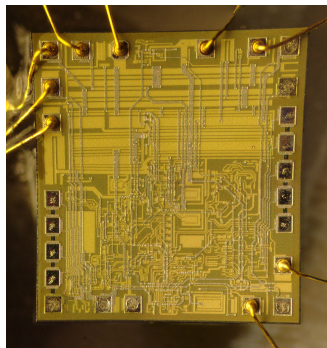


# Využití prvků

Arsen



Krystalová struktura GaAs.<sup>77</sup>



Zesilovač z GaAs.<sup>78</sup>

<sup>77</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

<sup>78</sup>Zdroj: Epop/Commons

- ▶ Antimon se využívá nejvíce jako zpomalovač hoření, dále jako součást slitin pro baterie, ložiska a pájky.
  - ▶ Příklad: Přídavek antimonu do elektrod olověných akumulátorů zlepšuje jejich pevnost a nabíjecí charakteristiky.
  - ▶ Některé bezolovnaté pájky obsahují antimon.
- ▶ Oxid antimonitý má ve spojení s halogenovanými sloučeninami výrazné zhasčecí účinky.
- ▶ Velice čistý antimon se využívá v polovodičovém průmyslu.
  - ▶ ZnSb vykazuje termoelektrické vlastnosti.
  - ▶ GaSb a InSb se využívají pro konstrukci detektorů a emitorů infračerveného záření, např. pro IR LED, tranzistory a LASERY.



- ▶ Bismut má pouze několik komerčních aplikací:
- ▶ Díky podobné hustotě a nízké toxicitě ho lze využít jako náhradu olova ve střelivu, rybářských olůvcích a podobných aplikacích.
- ▶ Chlorid-oxid bismutitý ( $\text{BiOCl}$ ) se využívá jako žlutý pigment v kosmetice.<sup>82</sup>
- ▶ Oxid bismutitý se využívá ve sklářském a keramickém průmyslu a také při výrobě katalyzátorů a magnetů.<sup>83</sup>
- ▶ Tellurid bismutitý,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , má termoelektrické vlastnosti, využívá se při konstrukci Peltierových článků pro mobilní ledničky, chladiče CPU a také jako detektor NIR záření.

---

<sup>82</sup>Bismuth Oxychloride-A Multifunctional Color Additive

<sup>83</sup>Review of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based glasses for electronics and related applications ▶ ◀ ≡ ▶ ≡

### Nízkotající slitiny

<b>Slitina</b>	<b>Obchodní název</b>	<b>Teplota tání [°C]</b>
Bi45Pb23Sn8In19Cd5	Slitina 47	47
Bi49Pb18Sn12In21	Slitina 58	58
Bi50Pb27Sn13Cd	Woodův kov 1	68-72
Bi50Pb25Sn12Cd	Woodův kov 2	60-64
Bi50Sn25Pb	Roseův kov	92-96
Bi55Pb32Sn	Molotův kov	96-98
Bi74Pb7Sn	Biola 1	104-463
Bi50Pb43Cd	Biola 3	80-84
Bi8Sn57Pb	Stabia 1	139-178
Pb45Bi10Sn	Stabia 4	97-169
Pb25Bi25Sn	Stabia 6	97-161
Pb73Bi23Sn3Zn	Plumbia 3	183-224
Pb57Bi8Sn	Plumbia 5	174-214

### Hydridy prvků 15. skupiny

Vzorec	Název	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]	Vzd. E–H [pm]	Úhel H–E–H
NH <sub>3</sub>	Amoniak	–78	–33	101,2	106,7
PH <sub>3</sub>	Fosfan	–133	–88	142,0	93,3
AsH <sub>3</sub>	Arsan	–116	–63	151,1	92,1
SbH <sub>3</sub>	Stiban	–88	–17	170,4	91,6
BiH <sub>3</sub>	Bismutan	-	17	-	90

- ▶ Všechny tři hydridy jsou nestabilní, jedovaté, bezbarvé plyny.
- ▶ Na rozdíl od amoniaku a fosfanu nejeví hydridy tendenci ke tvorbě oniových iontů  $MH_4^+$ .
- ▶ Arsan a stiban jsou podobné fosfanu, ale ochotněji se rozkládají na prvky.
- ▶ Oba jsou extrémně toxické plyny.
- ▶ *Arsan*,  $AsH_3$ , vzniká redukcí sloučenin arsenu nascentním vodíkem, viz  $As_2O_3$ . Nebo redukcí chloridu arsenitého hydridy.<sup>84</sup>
- ▶  $AsCl_3 + 3 LiAlH_4 \xrightarrow{Et_2O} AsH_3 + 3 LiCl + 3 AlH_3$
- ▶ Využívá se k výrobě GaAs.
- ▶ Lze jej přímo oxidovat kyslíkem na oxid arsenitý:
- ▶  $2 AsH_3 + 3 O_2 \longrightarrow As_2O_3 + 3 H_2O$

---

<sup>84</sup>Synthesis of the hydrides of germanium, phosphorus, arsenic, and antimony by the solid-phase reaction of the corresponding oxide with lithium aluminum hydride

- ▶ *Stiban*,  $\text{SbH}_3$ , zapáchá po zkažených vejcích.
- ▶ Připravuje se podobně jako arsan:
- ▶  $4 \text{SbCl}_3 + 3 \text{NaBH}_4 \longrightarrow 4 \text{SbH}_3 + 3 \text{NaCl} + 3 \text{BCl}_3$
- ▶  $\text{SbO}_3^{3-} + 3 \text{Zn} + 9 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{SbH}_3 + 3 \text{Zn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Za pokojové teploty se autokatalyticky rozkládá (až explozivně):
- ▶  $2 \text{SbH}_3 \longrightarrow 3 \text{H}_2 + 2 \text{Sb}$
- ▶ Využívá se v polovodičovém průmyslu k dopování křemíku antimonem.
- ▶ *Bismutan*,  $\text{BiH}_3$ , je nestabilní, rozkládá se již pod teplotou  $0^\circ\text{C}$ .<sup>85</sup>
- ▶ Můžeme jej připravit disproportionací  $\text{MeBiH}_2$  nebo  $\text{Me}_2\text{BiH}$ :
- ▶  $3 \text{MeBiH}_2 \xrightarrow{-45^\circ\text{C}} 2 \text{BiH}_3 + \text{BiMe}_3$
- ▶ Redukce pomocí tetrahydridoboritanu není v tomto případě použitelná.

<sup>85</sup>Infrared Spectra of Antimony and Bismuth Hydrides in Solid Matrixes ▶ ◀ ≡ ▶ ≡



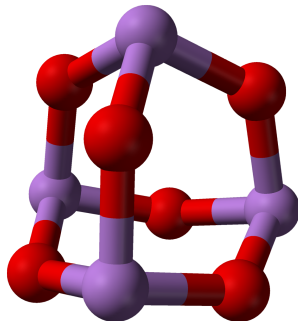
- ▶ *Oxid arsenitý*,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , dříve označovaný jako *arsenik* je bílý, toxický prášek. Je to nejdůležitější sloučenina arsenu.
- ▶ Získává se převážně třemi postupy:
  - ▶ Spalováním arsenu na vzduchu:
    - ▶  $4\text{As} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3$
  - ▶ Hydrolýzou chloridu:
    - ▶  $2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$
  - ▶ Pražením sulfidických rud:
    - ▶  $2\text{As}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$
- ▶ V plynném stavu je tvořen molekulami  $\text{As}_4\text{O}_6$ .
- ▶ Stejná struktura je přítomna i v krystalickém oxidu v kubické formě.
- ▶ Kromě toho známe i monoklinickou formu tvořenou polymerními jednotkami  $\{\text{As}_2\text{O}_3\}$ .

# Sloučeniny

## Oxidy a kyseliny



Oxid arsenitý.<sup>86</sup>



Molekula  $\text{As}_2\text{O}_3$ .<sup>87</sup>

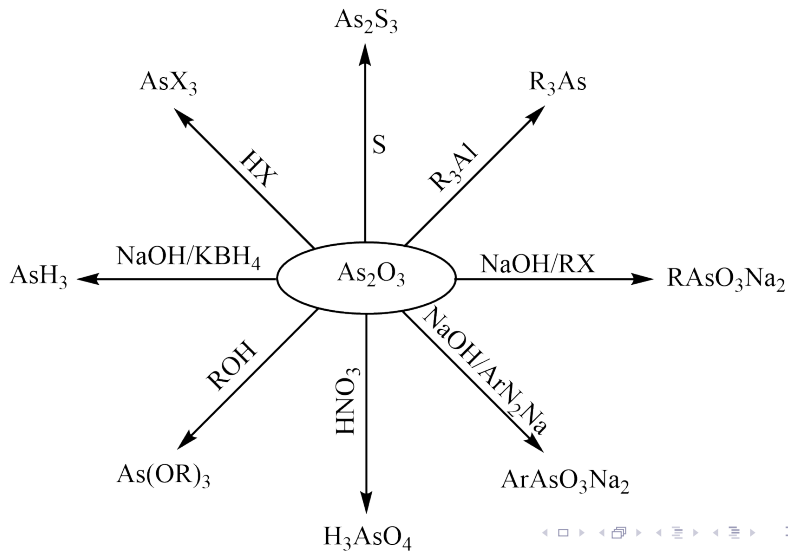
<sup>86</sup>Zdroj: Walkerma/Commons

<sup>87</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

# Sloučeniny

## Oxidy a kyseliny

Oxid arsenitý je výchozí sloučeninou pro mnoho dalších sloučenin arsenu.



# Sloučeniny

## Oxidy a kyseliny

- ▶ Otrava arsenikem se dokazovala pomocí **Marshovy zkoušky**.<sup>88</sup>
- ▶ Autorem testu je britský chemik James Marsh, který tuto metodu publikoval v roce 1836.<sup>89</sup>
- ▶ Ke vzorku se přidá kyselina sírová a zinek (beze stop arsenu).
- ▶ Reakcí zinku s kyselinou vzniká tzv. *nascentní vodík*, který zredukuje oxid arseničný na arsan.
- ▶  $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{AsH}_3 + 6\text{ZnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Vzniklý arsan je, po vyčištění a vysušení, veden skleněnou trubicí zahřívanou kahanem, kde se rozkládá za vzniku arsenového zrcátka.



James Marsh, 1794-1846.<sup>90</sup>

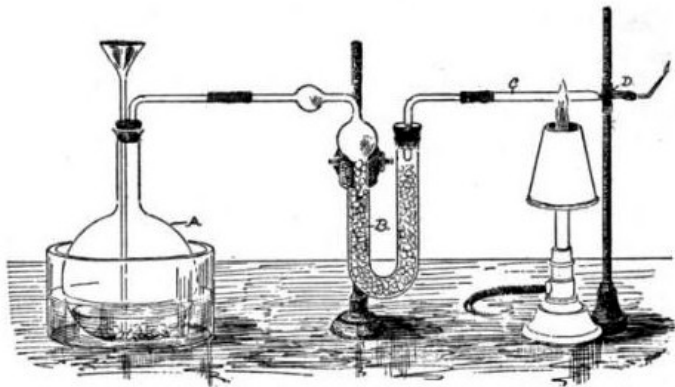
<sup>88</sup>Detecting Arsenic - The Marsh-Test

<sup>89</sup>Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed

<sup>90</sup>Zdroj: W. T. Vincent/Commons

# Sloučeniny

Oxidy a kyseliny



Aparatura na Marshovu zkoušku.<sup>91</sup>

<sup>91</sup>Zdroj: Hugh McMuigan/Commons

# Sloučeniny

## Oxidy a kyseliny

- ▶ Tento důkaz byl použit v roce 1840 při soudním řízení s Marií Lafarge, podezřelou z otrávení manžela arsenikem.<sup>92</sup>
- ▶ Marshův test provedl španělský toxikolog Mathieu Joseph Bonaventure Orfila.<sup>93</sup>
- ▶ Událost byla zachycena v jednom z dílů seriálu *Dobrodružství kriminalistiky*.<sup>94</sup>



Marie Lafarge.<sup>95</sup>

---

<sup>92</sup>Marie Lafarge

<sup>93</sup>Mathieu Joseph Bonaventure Orfila

<sup>94</sup>Dobrodružství kriminalistiky

<sup>95</sup>Zdroj: Commons

- ▶ Arsen je možno dokázat i *Gutzeitovým testem*.<sup>96</sup>
- ▶ Jeho autorem je německý chemik Max Adolf Gutzeit (1847–1915).
- ▶ Arsenovodík připravíme podobně jako u Marshova testu:
- ▶  $6 \text{Zn} + 12 \text{HCl} + \text{As}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{AsH}_3 + 6 \text{ZnCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Ten je veden na filtrační papír navlhčený koncentrovaným roztokem  $\text{AgNO}_3$ :
- ▶  $\text{AsH}_3 + 6 \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_3\text{As} \cdot 3 \text{AgNO}_3 + 3 \text{HNO}_3$
- ▶ Vzniklý arsenid následně hydrolyzuje na kovové stříbro:
- ▶  $\text{Ag}_3\text{As} \cdot \text{AgNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{HNO}_3$

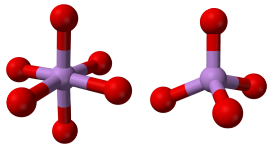
---

<sup>96</sup>The Gutzeit test for arsenic

# Sloučeniny

## Oxidy a kyseliny

- ▶ *Oxid arseničný*,  $\text{As}_4\text{O}_{10}$ , je bílá, hygroskopická a silně toxická látka.
- ▶ Na vzduchu se rozplývá a je velmi dobře rozpustný ve vodě (230 g ve 100 g vody při 20 °C).
- ▶ Při 300 °C dochází k rozkladu za uvolnění kyslíku.
- ▶ Struktura je tvořena tetraedrickými a oktaedrickými jednotkami, které jsou propojeny přes vrcholy.
- ▶ Lze jej připravit zahříváním oxidu arsenitého na vzduchu nebo oxidací sulfidových rud.
- ▶  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_5$
- ▶  $2\text{As}_2\text{S}_3 + 11\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{SO}_2$
- ▶ Je anhydridem kyseliny trihydrogenarseničné.

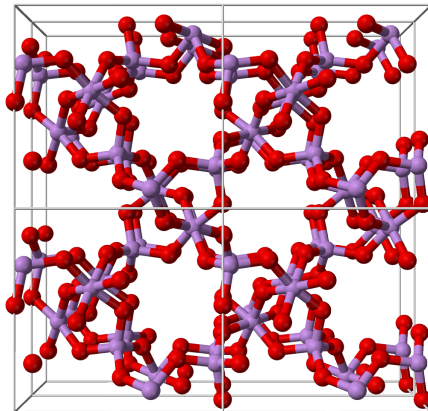


Koordinační polyedry  
v  $\text{As}_4\text{O}_{10}$ .<sup>97</sup>

---

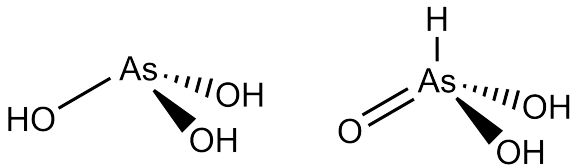
<sup>97</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons





Krystalová struktura As<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.<sup>98</sup>

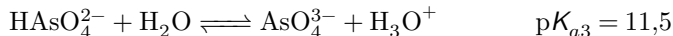
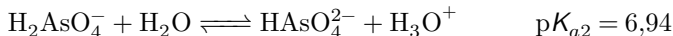
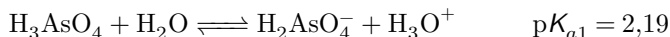
- ▶ *Kyselina trihydrogenarsenitá*,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , je slabá kyselina ( $\text{p}K_{a1} = 9,2$ ), která existuje pouze ve vodném roztoku.
- ▶ Vzniká rozpouštěním oxidu arsenitého ve vodě.
- ▶ Na rozdíl od kyseliny fosforité má molekula tvar pyramidy ( $C_{3v}$ ).
- ▶ Tuto strukturu potvrzují i  $^1\text{H}$  NMR spektra.
- ▶ Tautomer  $\text{HAsO}(\text{OH})_2$  nebyl dosud izolován, ani charakterizován.



- ▶ *Meyerovou reakcí* vzniká kyselina methylarseničná:<sup>99</sup>
- ▶  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CH}_3\text{I} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$

<sup>99</sup>Ueber einige anomale Reaktionen

- ▶ **Kyselina trihydrogenarseničná**,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , je bezbarvá, hygroskopická pevná látka.
- ▶ Je to trojsytná kyselina:



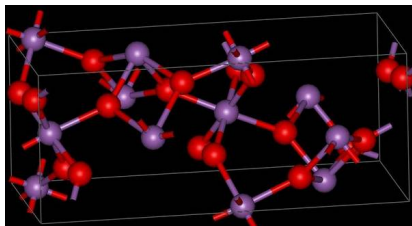
- ▶ Připravuje se oxidací  $\text{As}_2\text{O}_3$  kyselinou dusičnou nebo rozpouštěním oxidu arseničného ve vodě.
- ▶  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$
- ▶ Krystalizací z vodného roztoku získáme hemihydrát.

- ▶ *Oxid antimonitý*,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , je bílá pevná látka.
- ▶ Připravuje se spalováním antimonu na vzduchu.
- ▶  $4\text{Sb} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3$
- ▶ Pro výrobu antimonu se získává pražením sulfidu:
- ▶  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$
- ▶ Je amfoterní, rozpouštěním v alkalických hydroxidech vznikají antimonitany:
- ▶  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaSbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ V plynném stavu vytváří molekuly  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  s adamantoidní strukturou (podobně jako  $\text{P}_4\text{O}_6$ ).
- ▶ *Oxid antimoničný*,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , je žlutá pevná látka.
- ▶ Připravuje se hydrolýzou chloridu antimonitého roztokem amoniaku nebo oxidací antimonu koncentrovanou kyselinou dusičnou.
- ▶ Antimoničnany jsou tvořeny oktaedry  $\text{SbO}_6$ , často propojenými přes vrcholy.

# Sloučeniny

## Oxidy a kyseliny

- ▶ Směsný oxid  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  je tvořen antimonem v oxidačním čísle III i V.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál cervantit.<sup>100</sup>
- ▶ Můžeme ho připravit buď částečnou oxidací oxidu antimonitého vzduchem nebo tepelným rozkladem oxidu antimoničného:
- ▶  $2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_4$
- ▶  $2\text{Sb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 2\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$



Krystalová struktura  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .<sup>101</sup>

<sup>100</sup>Cervantite

<sup>101</sup>Zdroj: Materialscientist/ Commons

- ▶ *Oxid bismutitý*,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , je žlutý prášek.
- ▶ Připravuje se termickým rozkladem bazického dusičnanu nebo hydroxidu bismutitého.
- ▶  $2 [4 \text{BiNO}_3(\text{OH})_2\text{BiO}(\text{OH})] \longrightarrow 5 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 8 \text{NO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_2$
- ▶ Za laboratorní teploty je stabilní monoklinická forma  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  s vrstevnatou strukturou.<sup>102</sup>
- ▶ Při zahřátí nad  $717^\circ\text{C}$  přechází na defektní kubickou modifikaci  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .
- ▶  $\beta$  modifikace má strukturu fluoritu a může obsahovat i  $\text{Bi}^{\text{V}}$ , kdy dochází k obsazení vakancí v krystalové struktuře anionty  $\text{O}^{2-}$ .
- ▶ *Oxid bismutičný*,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , je tmavěčervená pevná látka.
- ▶ Je nestabilní, snadno uvolňuje kyslík.
- ▶ Bismutičnany se využívají při stanovení manganu v oceli, kdy mangan oxidují na manganistan. Koncentrace manganistanu se stanovuje kolorimetricky.

<sup>102</sup>On the Structure of Bismuthsesquioxide

# Sloučeniny

## Sulfidy a další chalkogenidy

- ▶ Sulfidů arsenu známe poměrně velké množství.
- ▶ *Realgar*,  $\text{As}_4\text{S}_4$  viz minerály arsenu.
- ▶ *Auripigment*,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , je tmavě-žlutá, nerozpustná látka.
- ▶ Dříve se využíval jako pigment (*královská žluť*).<sup>103</sup>
- ▶ Je to V/VI polovodič typu p, vykazuje i fotoresistivní vlastnosti. Díky velikosti zakázaného pásu (2,7 eV) propouští infračervené záření v oblasti 900-16 000  $\text{cm}^{-1}$ .
- ▶ Využívá se pro konstrukci optických prvků pro IR spektrometry.



Auripigment.<sup>104</sup>

<sup>103</sup>Žlutě

<sup>104</sup>Zdroj: Géry PARENT/ Commons

# Sloučeniny

## Sulfidy a další chalkogenidy

- ▶ *Sulfid arseničný*,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , je oranžová, nerozpustná látka.
- ▶ Lze ho připravit srážením roztoků arseničných solí sulfanem nebo zahříváním arsenu se sírou.
- ▶ Ve vařící vodě hydrolyzuje za vzniku kyseliny arsenité:
- ▶ 
$$\text{As}_2\text{S}_5 + 6 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 2 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 2 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{S}$$
- ▶ S roztoky alkalických sulfidů poskytuje thioarseničnany:
- ▶ 
$$2 \text{As}_2\text{S}_5 + 6 \text{Na}_2\text{S} \longrightarrow 4 \text{Na}_3\text{AsS}_4$$



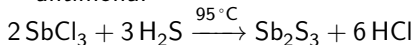
SEM snímek vulkanického  $\text{As}_2\text{S}_5^{105}$



# Sloučeniny

## Sulfidy a další chalkogenidy

- ▶ *Sulfid antimonytý*,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , je šedá až černá pevná látka.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál stibnit.
- ▶ Lze jej připravit zahříváním antimonu se sírou nebo srážením roztoků antimonytých solí sulfanem.
- ▶ Reakce na mokré cestě je využívána jako gravimetrická metoda stanovení antimonu.



Sulfid antimonytý.<sup>106</sup>

<sup>106</sup>Zdroj: Ondřej Mangl/Commons

# Sloučeniny

## Halogenidy $\text{MX}_3$

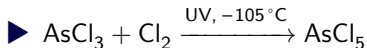
- ▶ Všechny halogenidy  $\text{MX}_3$  jsou stabilní a komerčně dostupné.
- ▶ Fluoridy lze snadno připravit reakcí oxidu s HF. V případě arsenu nejlépe v bezvodém prostředí:
- ▶  $\text{M}_2\text{O}_3 + 6 \text{HF} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{CaF}_2} 2 \text{MF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Ostatní halogenidy lze připravit reakcí kovu nebo oxidu s halogenem.

$\text{MX}_3$	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]	$\text{MX}_3$	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]
AsF <sub>3</sub>	-8,5	60,4	SbBr <sub>3</sub>	96,6	288,0
AsBr <sub>3</sub>	-12,2	130,2	SbI <sub>3</sub>	170,5	401,6
AsCl <sub>3</sub>	31,1	221,0	BiF <sub>3</sub>	649,0	-
AsI <sub>3</sub>	146,0	403,0	BiCl <sub>3</sub>	227,0	447,0
SbF <sub>3</sub>	292,0	376,0	BiBr <sub>3</sub>	219,0	462,0
SbCl <sub>3</sub>	73,4	223,5	BiI <sub>3</sub>	408,6	542,0

# Sloučeniny

## Halogenidy $\text{MX}_5$

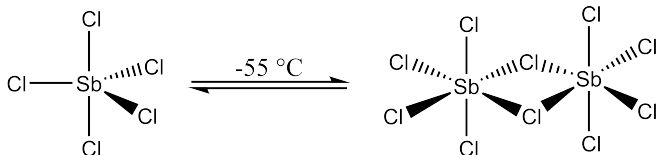
- ▶ Známe všechny fluoridy a chlorid antimoničný.
- ▶ Chlorid arseničný se rozkládá při teplotě  $-50\text{ °C}$ . Lze ho připravit oxidací chloridu arsenitého kapalným chlorem při teplotě  $-105\text{ °C}$  v přítomnosti UV záření.<sup>107</sup>



$\text{MX}_5$	$T_t\text{ [°C]}$	$T_v\text{ [°C]}$
$\text{AsF}_5$	$-79,8$	$-52,8$
$\text{AsCl}_5$	Rozklad při teplotě $-50\text{ °C}$	
$\text{SbF}_5$	$8,3$	$149,5$
$\text{SbCl}_5$	$2,8$	$140,0$
$\text{BiF}_5$	$151,4$	$230,0$

<sup>107</sup> Arsenic Pentachloride,  $\text{AsCl}_5$

- ▶  $SbCl_5$  vratně přechází při ochlazení pod  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  na dimerní formu:

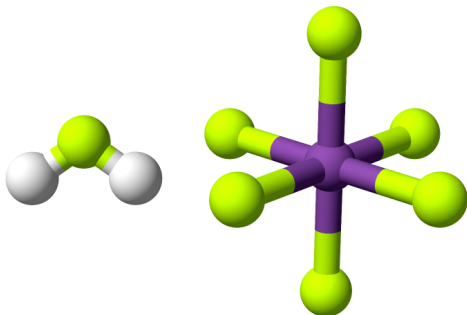


- ▶ Přídavkem chloridu přechází hexachloroantimoničnan:
- ▶  $SbCl_5 + KCl \longrightarrow KSbCl_6$
- ▶ Reakcí s bezvodým HF vzniká fluorid antimoničný:
- ▶  $SbCl_5 + 5 HF \longrightarrow SbF_5 + 5 HCl$
- ▶ Reakcí fluoridu antimoničného s fluorem a kyslíkem vzniká hexafluoroantimoničnan dioxygenylu:
- ▶  $2 SbF_5 + F_2 + 2 O_2 \longrightarrow 2 [O_2]^+ [SbF_6]^-$

# Sloučeniny

## Halogenidy $MX_5$

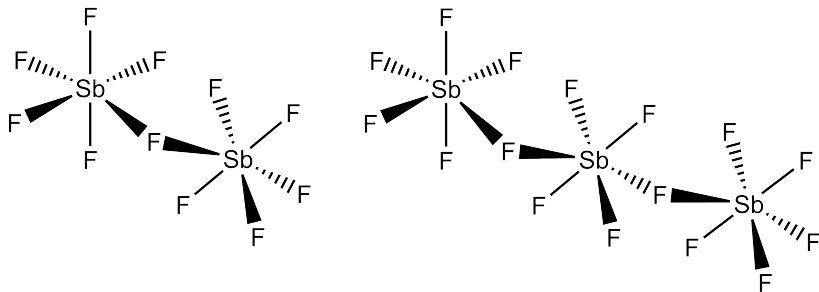
- ▶ Kyselina hexafluoroantimoničná,  $[H_2F][SbF_6]$ , vzniká reakcí fluoridu antimoničného s fluorovodíkem:
- ▶  $SbF_5 + 2 HF \rightleftharpoons H_2F^+ + SbF_6^-$
- ▶ Je to nejsilnější známá kyselina, označuje se jako *superkyselina*.



Model kyseliny hexafluoroantimoničné.<sup>108</sup>

<sup>108</sup>Zdroj: DFliyerz/Commons

- Anion  $SbF_6^-$ , na rozdíl od  $SbCl_5$ , ochotně vytváří větší částice asociací pomocí fluoridu, např.  $[Sb_2F_{11}]^-$  nebo  $[Sb_3F_{16}]^-$ .



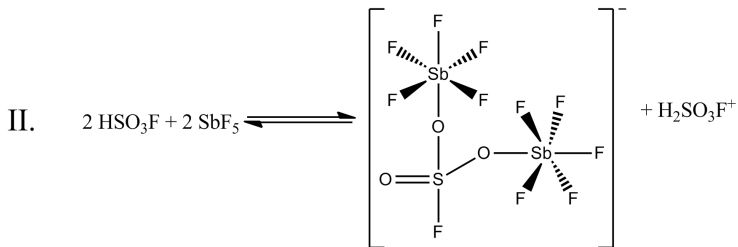
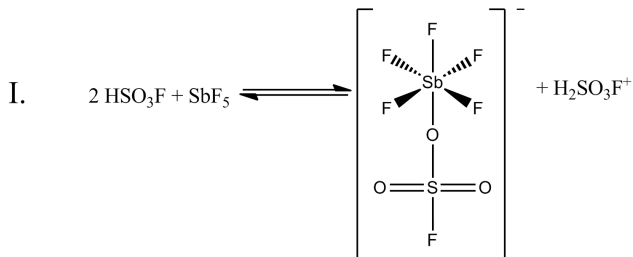
- ▶ *Magická kyselina* – vzniká reakcí fluoridu antimoničného s kyselinou fluorsírovou.<sup>109</sup>
- ▶ Dochází ke koordinaci volného elektronového páru kyslíku do volného orbitalu na antimonu.<sup>110</sup>
- ▶ Tuto reakci lze dobře monitorovat pomocí  $^{19}\text{F}$  NMR.
- ▶ Při nižší koncentraci  $\text{SbF}_5$  vzniká monoaddukt, při vyšší začíná vznikat adukt 1:2.
- ▶  $\text{SbF}_5 + 2 \text{HSO}_3\text{F} \longrightarrow [\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_3\text{F}]^- + \text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$
- ▶  $2 \text{SbF}_5 + 2 \text{HSO}_3\text{F} \longrightarrow [2 \text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_3\text{F}]^- + \text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$
- ▶ Kyselost tohoto systému lze zvýšit přidávkem tří molů  $\text{SO}_3$ .
- ▶ Roztoky  $\text{SbF}_5/\text{HSO}_3\text{F}/\text{SO}_3$  se označují jako superkyselá média.

<sup>109</sup>A Basic History of Acid-From Aristotle to Arnold

<sup>110</sup>Fluorinated superacidic systems

# Sloučeniny

Halogenidy  $MX_5$





# Sloučeniny

Halogenidy  $MX_5$

- ▶ *Hammettova kyselostní funkce* ( $H_0$ ) – používá se k vyjádření kyselosti koncentrovaných roztoků silných kyselin a superkyselin.
- ▶ Lze ji zjistit pomocí interakce kyseliny s velmi slabou bází:
- ▶ 
$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = -\log\left(a_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}\right)$$

Kyselina sírová	-12,0
Kyselina chloristá	-12,78
Kyselina trifluormethansulfonová	-14,1
Fluorovodík	-15,1
Kyselina fluorsírová	-15,1
Magická kyselina	-19,2
Kyselina hexafluorantimoničná	-21 – -23

- ▶ **Fluorid bismutičný**,  $\text{BiF}_5$ , je jedna z mála sloučenin bismutu v oxidačním stavu V.
- ▶ Je to velmi silné fluorační a oxidační činidlo.
- ▶ Lze ho připravit fluorací  $\text{BiF}_3$  pomocí fluoru nebo fluoridu chloritého:<sup>111</sup>
- ▶  $\text{BiF}_3 + \text{F}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{BiF}_5$
- ▶  $\text{BiF}_3 + \text{ClF}_3 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{BiF}_5 + \text{ClF}$
- ▶ Dokáže velmi účinně fluorovat jiné sloučeniny:<sup>112</sup>
- ▶  $\text{BiF}_5 + \text{UF}_4 \xrightarrow{150^\circ\text{C}} \text{BiF}_3 + \text{UF}_6$
- ▶  $3 \text{BiF}_5 + \text{Br}_2 \xrightarrow{180^\circ\text{C}} 3 \text{BiF}_3 + 2 \text{BrF}_3$
- ▶  $3 \text{BiF}_5 + \text{S} \xrightarrow{25^\circ\text{C}} 3 \text{BiF}_3 + \text{SF}_6$
- ▶ Krystalová struktura je tvořena řetězcí oktaedrů  $\text{BiF}_6$  spojenými vrcholy v poloze trans.<sup>113</sup>

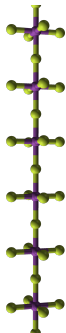
<sup>111</sup>Synthesis and properties of pentavalent antimony and bismuth fluorides

<sup>112</sup>Preparation, Properties and Reactions of Bismuth Pentafluoride

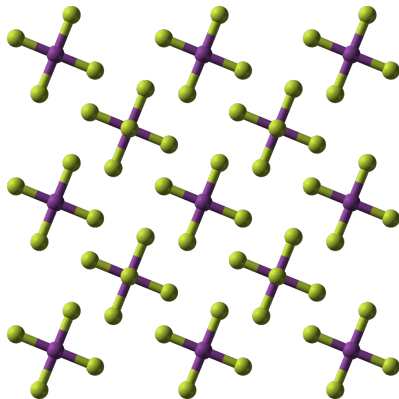
<sup>113</sup>Zur Kristallstruktur von Wismutpentafluorid

# Sloučeniny

Halogenidy  $MX_5$



Řetězec oktaedrů  $BiF_6$ .<sup>114</sup>



Uspořádání řetězců v krystalu  $BiF_5$ .<sup>115</sup>

<sup>114</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

<sup>115</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

- ▶ Tendence ke tvorbě směsných halogenidů je nižší než u fosforu.
- ▶ Výměna halogenidů mezi  $\text{AsF}_3$  a  $\text{AsCl}_3$  (za laboratorní teploty) byla prokázána pomocí NMR a Ramanovy spektroskopie.
- ▶ U pentahalogenidů je tvorba směsných sloučenin běžnější.
- ▶  $2 \text{AsCl}_3 + 2 \text{AsF}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 [\text{AsCl}_4][\text{AsF}_6]$
- ▶  $\text{AsCl}_3 + \text{SbCl}_5 + \text{Cl}_2 \longrightarrow [\text{AsCl}_4][\text{SbCl}_6]$

# Sloučeniny

## Vanadičnan bismutitý

- ▶ Vanadičnan bismutitý,  $\text{BiVO}_4$ .
- ▶ Světle žlutý prášek, je studován jako fotokatalyzátor pro rozklad vody viditelným světlem.<sup>116</sup>
- ▶ Využívá se jako žlutý pigment, připravuje se srážením nebo reakcí  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$  v pevné fázi.
- ▶ V přírodě se vyskytuje ve formě vzácných minerálů: dreyeritu,<sup>117</sup> clinobisvanitu<sup>118</sup> a pucheritu<sup>119</sup>.



Vanadičnan bismutitý.<sup>120</sup>

---

<sup>116</sup>Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review

<sup>117</sup>Dreyerite

<sup>118</sup>Clinobisvanite

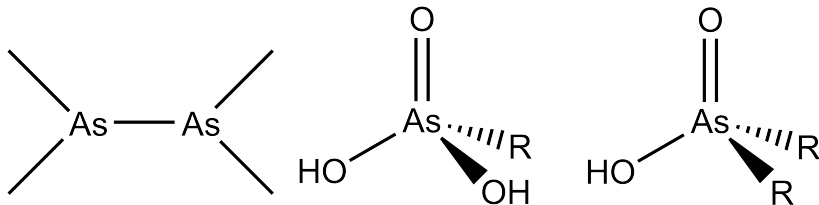
<sup>119</sup>Pucherite

<sup>120</sup>Zdroj: FK1954/Commons

# Sloučeniny

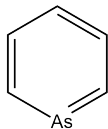
## Organokovové sloučeniny

- ▶ Všechny tři prvky vytváří organokovové sloučeniny v oxidačních číslech III a V.
- ▶ Stabilita klesá se stoupající hmotností prvku.
- ▶ Sloučeniny antimonu a bismutu nejsou tak široce prostudovány jako sloučeniny arsenu.
- ▶ První organokovovou sloučeninou arsenu byl kakodyl, neboli tetramethyldiarsan.
- ▶ Arsen vytváří arsonové a arsinové kyseliny (podobně jako fosfor).

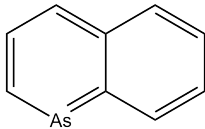


# Sloučeniny

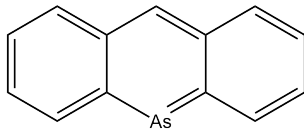
## Organokovové sloučeniny



arsabenzen

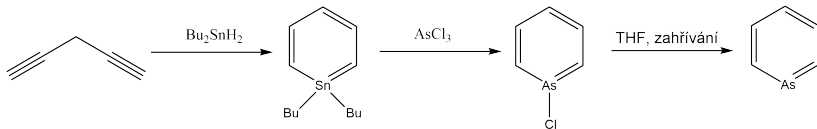


1-arsanaftalen



9-arsaanthracen

- ▶ Známe řadu aromatických sloučenin, ve kterých má arsen oxidační číslo III a koordinační číslo 2.
- ▶ *Arsabenzen* je bezbarvý plyn, odolný vůči hydrolýze slabými kyselinami a zásadami.
- ▶ Připravuje se z 1,4-pentadiynu:<sup>121</sup>

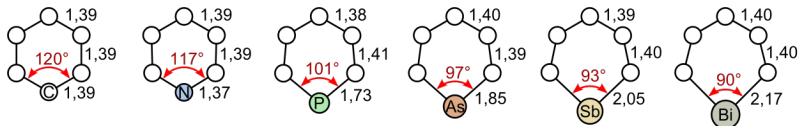


<sup>121</sup>Chemistry of heterobenzenes containing group 15 element

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ Molekula arsabenzenu je planární.
- ▶ *Stibabenzen* se připravuje podobně jako arsabenzen.<sup>122</sup>
- ▶ Posledním členem řady je *bismabenzen*, ten je ale nestabilní a dosud nebyl izolován v čistém stavu.
- ▶ Byly připraveny jeho deriváty, které jsou stabilnější.<sup>123</sup>



Délky vazeb a vazebné úhly benzenu a heterobenzenech.<sup>124</sup>

<sup>122</sup>Stibabenzene

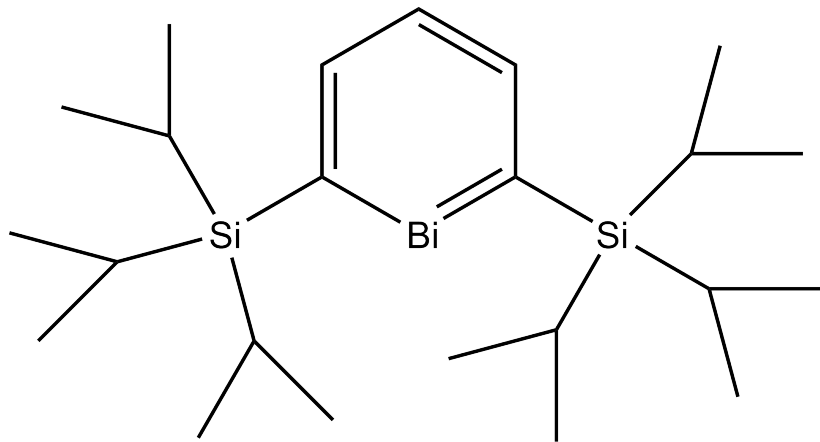
<sup>123</sup>Chemists create stable bismuth benzene derivative

<sup>124</sup>Zdroj: Spunk/Commons



# Sloučeniny

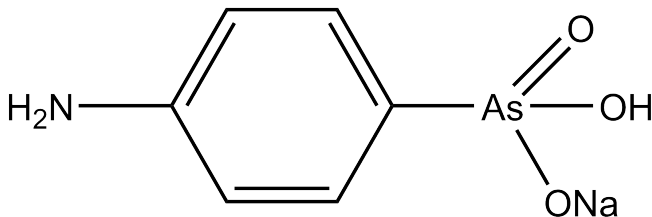
## Organokovové sloučeniny



Stabilní derivát bismabenzenu<sup>125</sup>

<sup>125</sup>Chemists create stable bismuth benzene derivative

- ▶ Arsenité sloučeniny jsou toxicitější než arseničné.
- ▶ Atoxyl byl využíván při léčbě spavé nemoci.
- ▶ Některé organické sloučeniny arsenu byly dříve využívány při léčbě syfilidy.
- ▶ Sloučeniny arsenu se využívají při léčbě africké trypanosomiasy.<sup>126</sup>



<sup>126</sup>The development of drugs for treatment of sleeping sickness: a historical review

- ▶ Kovový antimon neovlivňuje lidské zdraví.
- ▶ Oxid antimonitý a další nerozpustné antimonité sloučeniny jsou nebezpečné při vdechování.
- ▶ Otrava antimonitými sloučeninami je podobná otravě arsenikem.
- ▶ Oxid antimonitý je také potenciálně karcinogenní.<sup>127</sup>

---

<sup>127</sup>Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`