

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	1 H																	2 He
L	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
M	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
P	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Q	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkalické kovy

Lanthanoidy

Přechodné kovy

Polokovy

Halogeny

Kovy alkalických zemin

Aktinoidy

Kovy

Nekovy

Vzácné plyny



PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

Anorganická chemie I (a)

Pentely – fosfor, arsen, antimon, bismut

Jan Kotek

Pentely, pniktogeny

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	H ¹																	He ²
L	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
M	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
N	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
O	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
P	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Q	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸		Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹	Ds ¹¹⁰	Rg ¹¹¹	Cn ¹¹²	Nh ¹¹³	Fl ¹¹⁴	Mc ¹¹⁵	Lv ¹¹⁶	Ts ¹¹⁷	Og ¹¹⁸

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- | | | | | |
|--|---|--|--|--|
| Alkalické kovy | Lanthanoidy | Přechodné kovy | Polokovy | Halogeny |
| Kovy alkalických zemin | Aktinoidy | Kovy | Nekovy | Vzácné plyny |



Fosfor

- Výskyt:

Fosfátové horniny – apatit, guano.

- Použití:

H_3PO_4 : hnojiva, potravinářství, detergenty, odstranění vodního kamene, antikorozní přípravky.

Organická syntéza (PCl_3 , POCl_3).

Organofosforové deriváty, ligandy (fosfiny).

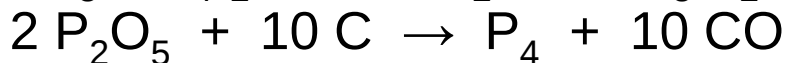
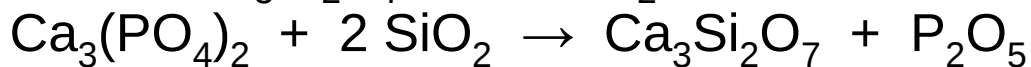
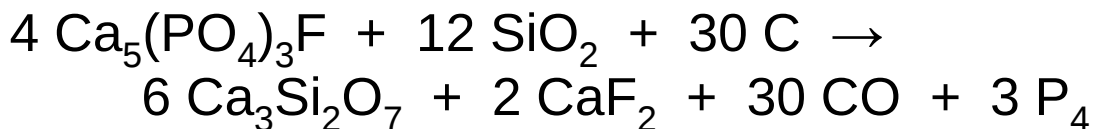
Legování slitin – oceli, fosforové bronzy.

Samozhášecí přísady do plastů.

Pyrotechnika (červený fosfor).

Nervové jedy.

- Výroba:



Hennig Brand
(Joseph Wright: Alchymista objevující fosfor, 1771)

Arsen

- Výskyt:
Rozptýlený v sulfidických rudách.
Arzenopyrit, realgar, auripigment.

Už v historii velký zájem alchymistů – slitina s Cu je bílá... stříbro?

Velká toxicita – As_2O_3 – jed, smrtelná dávka ~150 mg.

Rozpouštění ložisek, výluh hlušiny – kontaminace vod.

Toxicita – problém domácích – Příbram, Mokrsko, Rožmitál – téměř 1 g na 1 kg suché půdy.

1304 – Kutná Hora se ubránila při obléhání vojskem Albrechta I. díky otravě řeky a následně vojáků i koní.



Arsen

■ Výskyt:

Toxicita – problém svět: Západní Bengálsko, Bangladéš – snaha o vymýcení cholery díky hlubokovrtaným studnám (7. léta 20. stol) vedla k chronickým otravám arzenem (vyšší výskyt rakoviny) – hlubinné vrty dosahují do vrstev, kde se vyluhuje podhimalájské podloží bohaté arzenem.



Arsen

- Použití:

Přípravky proti škůdcům (herbicidey, insekticidy – odhmyzení dobytka, deratizace) – donedávna hloubkové moření stavebního dřeva proti termitům – CCA (chromated copper arsenate).



Pigmenty – svinibrodská zeleň – $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ (chronická otrava malířů – Monet, van Gogh, Cézanne; otravy dětí při olizování tapet).

Arsen

- Použití:
Výroba skla.

Slitiny.

Polovodiče III-V (GaAs, InAs).

První antibiotika – Atoxyl, Salvarsan

- Výroba:
 $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$

Izolace As_2O_3 po vypražení rud kovů (polétavý prach v hutích, odpad při výrobě/čištění Pb a Cu) a redukce uhlíkem.



Antimon

- Výskyt:
Rozptýlený v sulfidických rudách.
Antimonit, kermezit.
- Použití:
Polovodiče III-V (InSb).
V historii – dávivý vinný kámen – vinan draselno-antimonitý.
Liteřina – snadno tavitelná tvrdá slitina Pb/Sn/Sb – umožnila sestavování tiskařských matric, knihtisk.



- Výroba:
$$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{FeS}$$

Oxidace rud na Sb_2O_3 a redukce uhlíkem.

Bismut

- Výskyt:
Rozptýlený v sulfidických rudách.
Bismutin, bismit.
- Použití:
Slitiny (náhrada olova – pájky, střelivo).
Vysokoteplotní supravodiče.
Elektrotechnika (Bi_2Te_3).
Poměrně málo toxický: vnější použití (krémy – BiOCl) i vnitřní použití (léky na nemoci trávicího traktu, např. žaludeční vředy – $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$).
- Výroba
Oxidace rud na Bi_2O_3 a redukce uhlíkem.
„Odpad“ při čištění těžkých kovů (Pb, Cu, Ag).

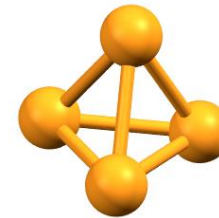


Fosfor

- Alotropické modifikace

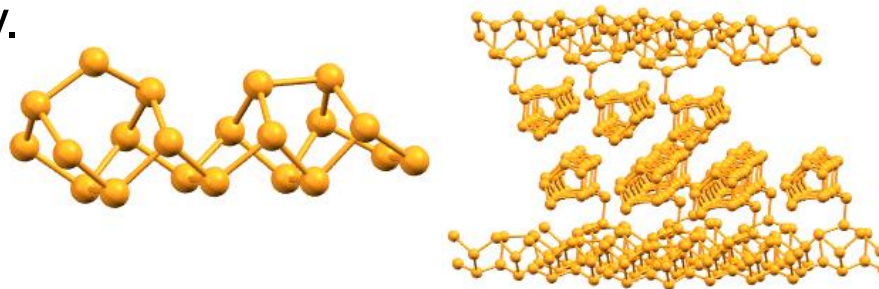
Bílý P_4

Extrémně pnutá molekula (vazebný úhel 60°),
b.t. 44°C , b.v. 281°C .



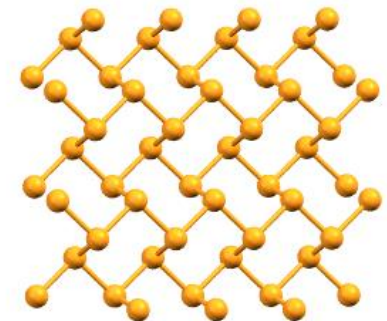
Červený + fialový

Vrstvy s paralelními tubulárními vlákny; rozdílná provázanost vláken a orientace vrstev.



Černý

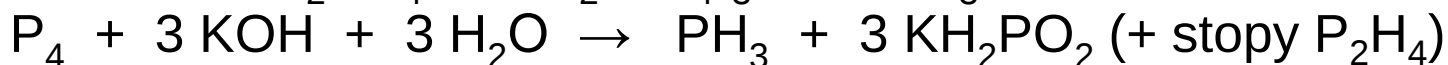
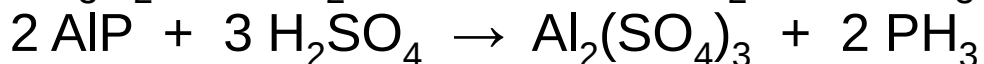
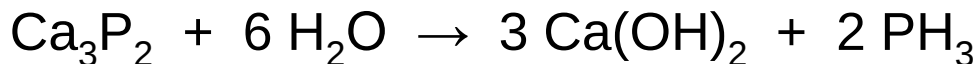
Prolámané vrstvy šestiúhelníků se slabou interakcí mezi vrstvami, možná distorze až na 3D kubickou formu.



Hydridy fosforu

- Fosfan PH_3 (celkem stálý), difosfan P_2H_4 (samozápalný)

Hydrolyza iontových fosfidů:



PH_3 je málo bazický (špatná energetická dostupnost s-orbitalu, obtížná sp^3 hybridizace), lze připravit též hydrolyzou solí:



- Fosfidy kovů:

Iontové s aniontem P^{3-} (1. a 2. skupina, Al): Na_3P , Ca_3P_2 ; i komplikované anionty (K_4P_3 , Cs_3P_7).

Intermetalické: dobrá kovová vodivost – FeP , MnP , TiP .

Vznik: přímé slučování.



Halogenidy fosforu

F		PF ₃	PF ₅
Cl	(P ₂ Cl ₄)	PCl ₃	PCl ₅
Br	(P ₂ Br ₄)	PBr ₃	PBr ₅
I	P ₂ I ₄	PI ₃	

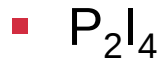
- Snadná hydrolýza P–X vazby za vzniku P–OH a HX
Hydrolýza P – F je nejpomalejší.
- Příprava:
Přímé slučování: $P + X_2$ (produkt řídí stechiometrie, kromě PF₃)

$$2 P + 3 X_2 \rightarrow 2 PX_3$$

$$2 P + 5 X_2 \rightarrow 2 PX_5$$
 PF₃: $PCl_3 + AsF_3 \rightarrow PF_3 + AsCl_3$

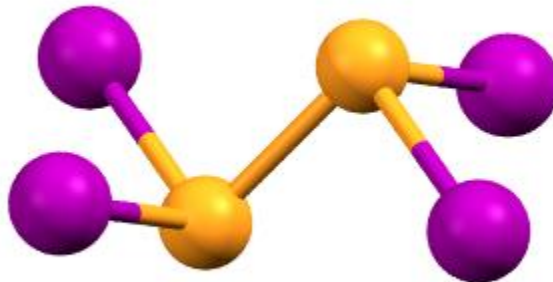
$$2 PCl_3 + 6 F_2 \rightarrow 2 PF_3 + 3 Cl_2$$

Halogenidy fosforu



Červená krystalická látka.

Roztok v CS_2 : $\text{P}_4 + 4 \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{P}_2\text{I}_4$



Hydrolýza vede ke komplikovanému redoxnímu procesu (vznik PH_3 , H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 ...).

Halogenidy fosforu

- PF_3
Trigonální pyramida, úhel F-P-F 97° .
Velmi jedovatý plyn.
Schopen koordinace ke kovům; lze i protonizovat.
- PCl_3
Trigonální pyramida, úhel Cl-P-Cl 100° .
Kapalina, b.v. 76°C .
Činidlo v organické chemii – vyměňuje $-\text{OH}$ na $-\text{Cl}$.
Příprava kyseliny fosforité: $\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{HCl}$
- PBr_3
Trigonální pyramida, úhel Br-P-Br 101° .
- PI_3
Trigonální pyramida, úhel I-P-I 102° .



Halogenidy fosforu

- PF_5

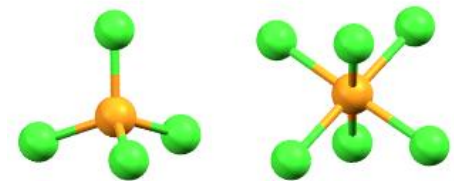
Trigonální bipyramida.
Velmi jedovatý plyn.

- PCl_5

Světle žlutá pevná látka, b.t. $162\text{ }^\circ\text{C}$ (subl.).
V plynném a kapalném stavu trigonální bipyramida.
V pevném stavu $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$.

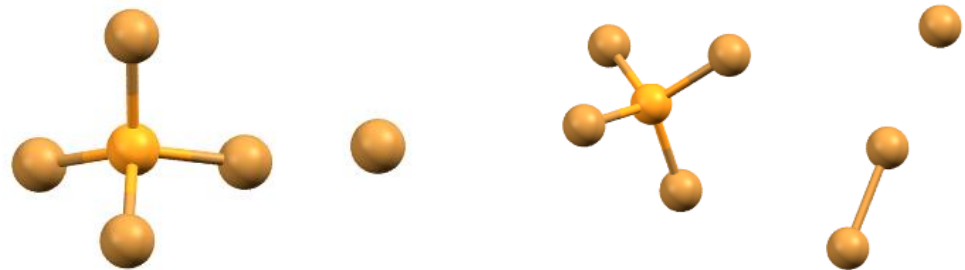
Činidlo v organické chemii – vyměňuje $-\text{OH}$ na $-\text{Cl}$.

Příprava chloridu kyseliny fosforečné: $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2 \text{HCl}$



- PBr_5

V pevném stavu $[\text{PBr}_4]\text{Br}$.
Existuje i $\text{PBr}_7 = [\text{PBr}_4]\text{Br}_3$.



Reakce a použití chloridů fosforu

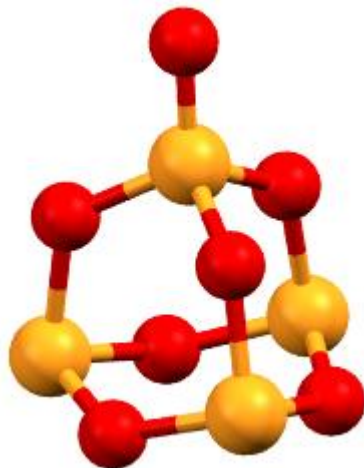
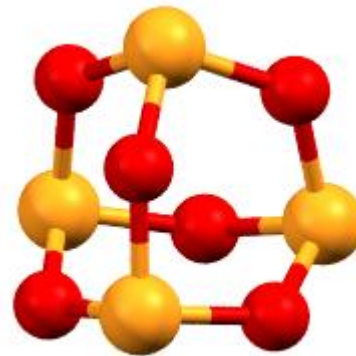
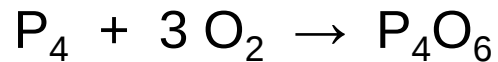
- $\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{HCl}$
 $\text{PCl}_3 + 3 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{COCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$
 $2 \text{PCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{POCl}_3$
 $\text{PCl}_3 + \text{S} \rightarrow \text{PSCl}_3$
 $\text{PCl}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{PCl}_3\text{Br}_2$
 $2 \text{PCl}_3 + 5 \text{I}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{I}_4 + 6 \text{ICl}$
 $2 \text{PCl}_3 + 3 \text{Me}_2\text{Zn} \rightarrow 2 \text{Me}_3\text{P} + 3 \text{ZnCl}_2$

- $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2 \text{HCl}$
 $\text{PCl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{HCl}$
 $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
 $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$
 $2 \text{PCl}_5 + 5 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{P}_2\text{S}_5 + 10 \text{HCl}$
 $\text{PCl}_5 + \text{Cd} \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{CdCl}_2$
 $\text{PCl}_5 + 8 \text{Na} \rightarrow \text{Na}_3\text{P} + 5 \text{NaCl}$



Oxidy fosforu

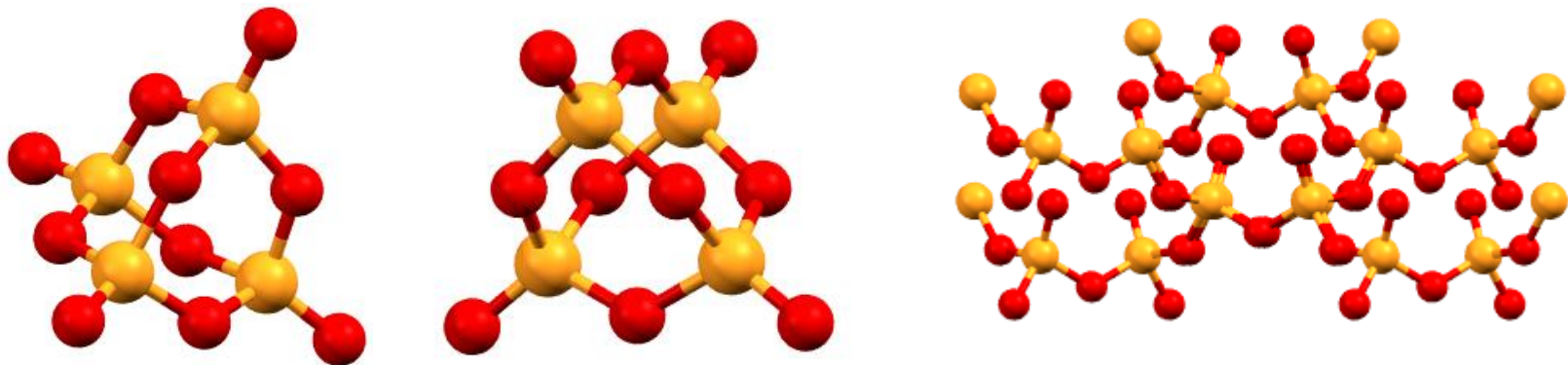
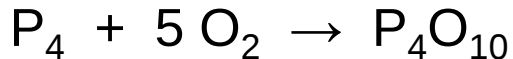
Zachováván motiv tetraedru P_4 :



Oxidy fosforu

Zachováván motiv tetraedru P_4 :

- P_4O_{10} , i vysokotlaká polymerní modifikace P_2O_5



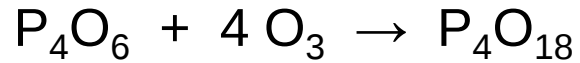
Sušidlo – náplň do exsikátorů, dehydratační činidlo.



Mezistupněm hydrolýzy jsou polykyseliny fosforečné (HPO_3) „gumové“ konzistence – proto je nutno P_4O_{10} jako náplň do exsikátoru „ředit“ jemným inertním materiálem (písek).

Oxidy fosforu

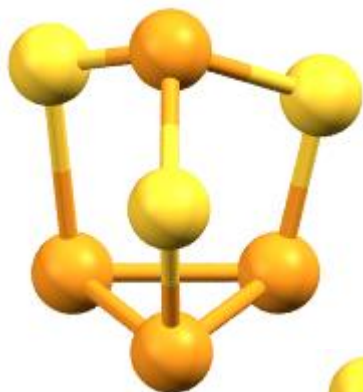
Zachováván motiv tetraedru P_4 :



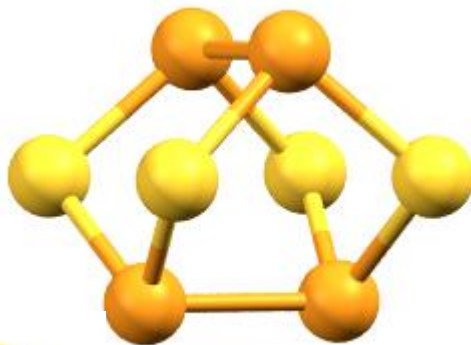
Sulfidy fosforu

Zachováván motiv tetraedru P_4 :

- Není znám P_4S_6 , ale existují P_4S_3 , P_4S_4 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_8 , P_4S_9 , P_4S_{10}



P_4S_3



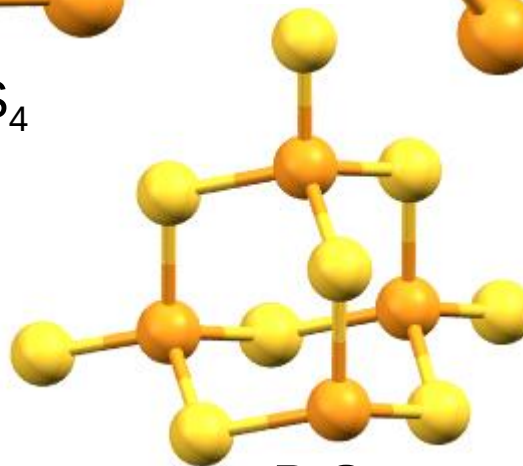
P_4S_4



P_4S_5



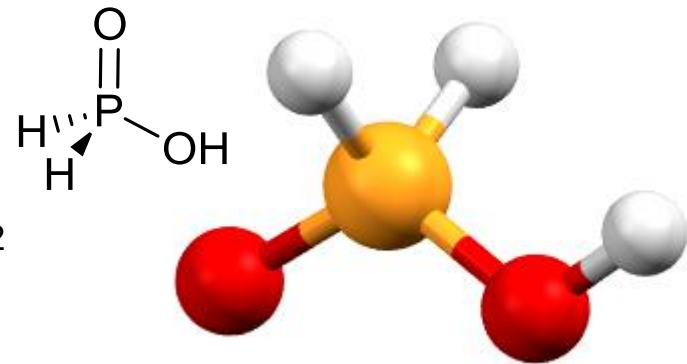
P_4S_7



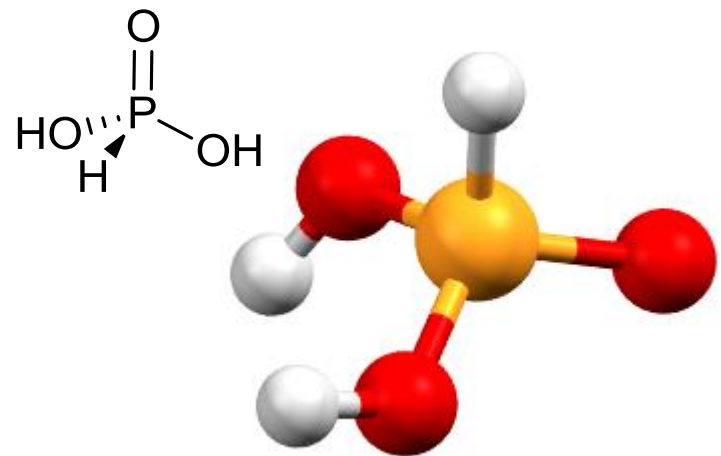
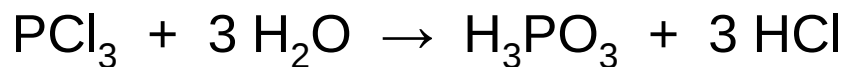
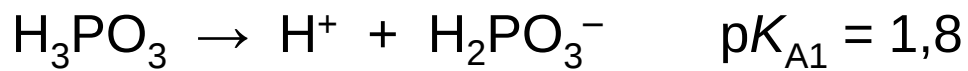
P_4S_9

Oxokyseliny fosforu a jejich soli

- Kyselina fosforná, H_3PO_2
Jednosytná, $\text{p}K_{\text{A}} = 1,2$

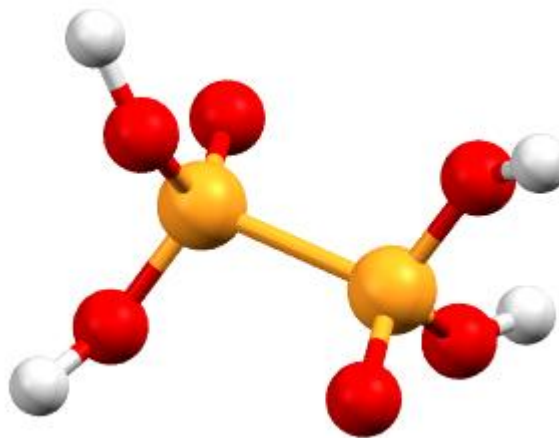
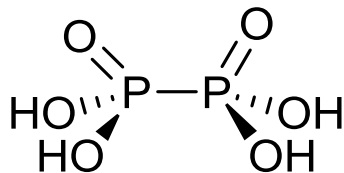
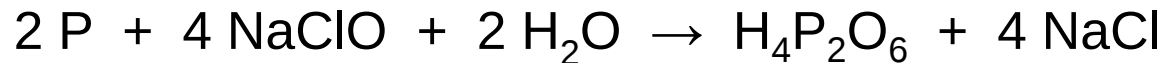


- Kyselina fosforitá, H_3PO_3
Dvojsytná

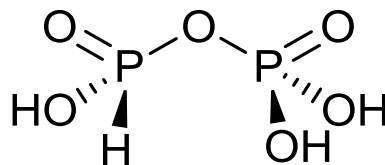


Oxokyseliny fosforu a jejich soli

- Kyselina difosforičitá, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



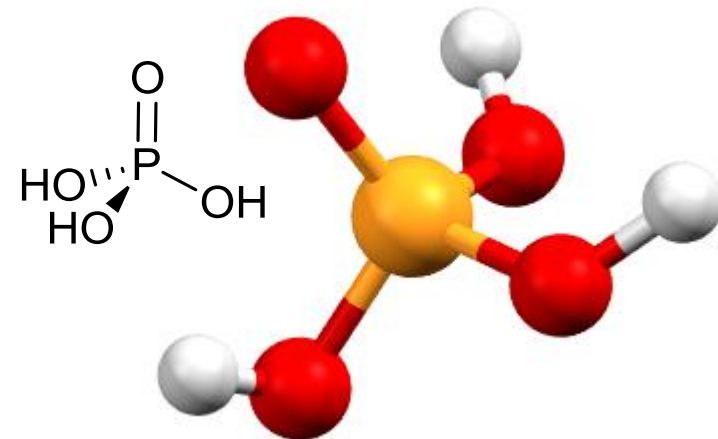
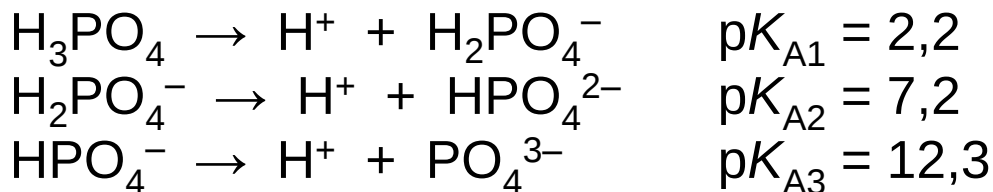
- Kyselina izo-difosforičitá



Oxokyseliny fosforu a jejich soli

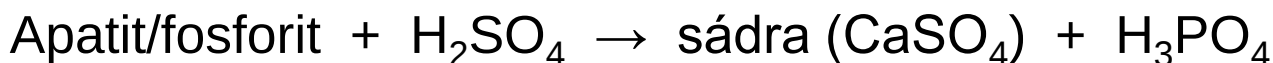
- Kyselina fosforečná, H_3PO_4

Trojsytná

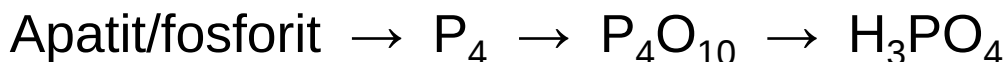


Výroba:

Extrakční:



Termická:



Použití:

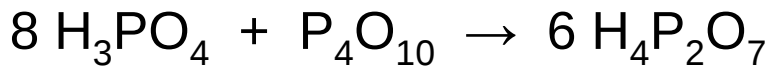
Hnojiva – rozpustné fosfáty (apatit/fosforit je totálně nerozpustný)



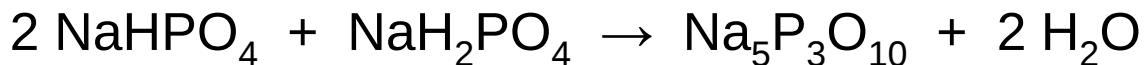
Oxokyseliny fosforu a jejich soli

- Polyfosforečné kyseliny

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, kyselina difosforečná



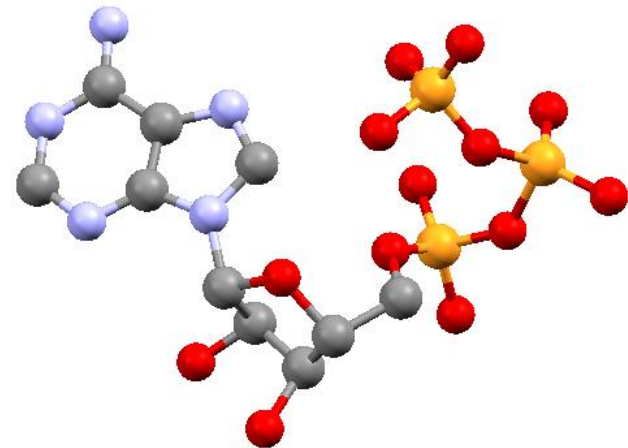
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, kyselina trifosforečná



Další oligomery, i cyklické.

Limit – HPO_3 .

Vazba P–O–P je tzv. makroergická,
biochemické systémy jí využívají
pro uskladnění energie (fosforylace):



ATP

Sloučeniny dusíku a fosforu

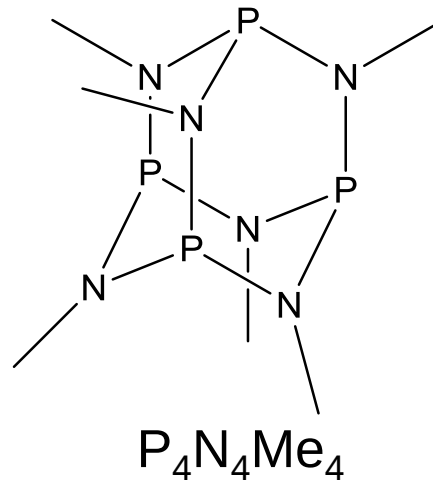
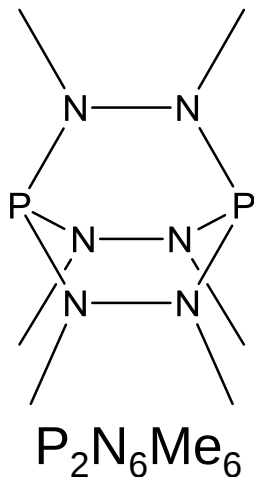
- Amidy kyselin

$\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ – HMPA

Velmi dobré rozpouštědlo, rozpouští např. alkalické kovy za vzniku volného elektronu jako kapalný amoniak.

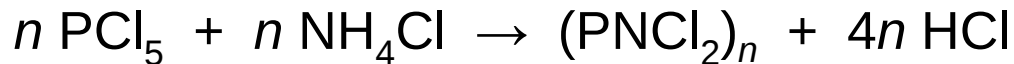
Strašlivý karcinogen.

- Řada dalších organických derivátů fungujících jako ligandy:



Sloučeniny dusíku a fosforu

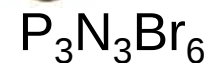
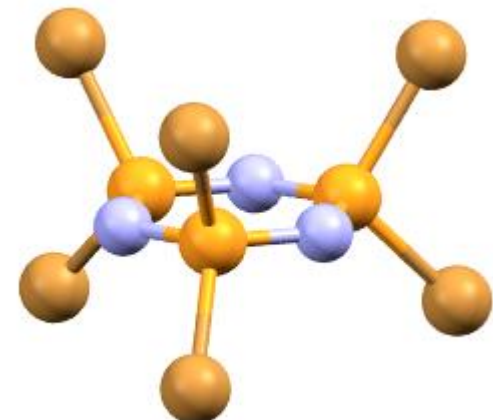
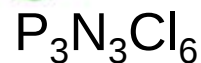
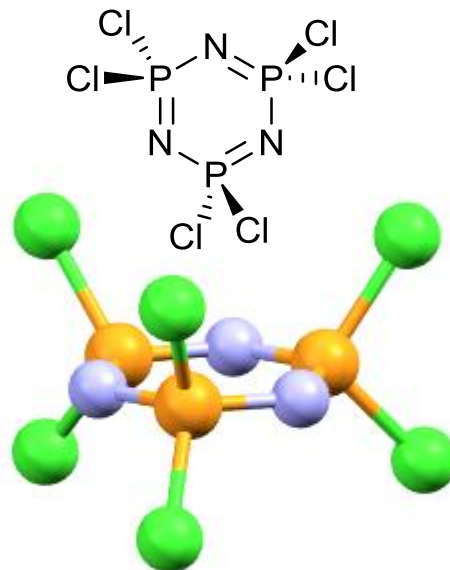
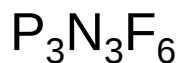
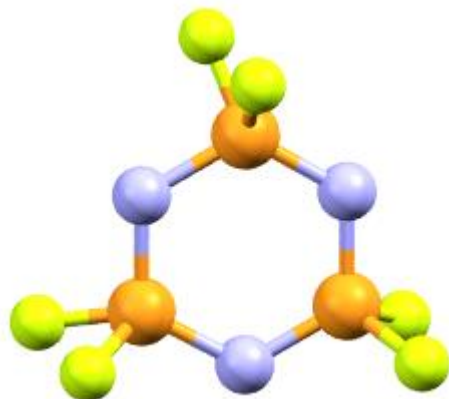
■ Fosfazený



Analogicky lze připravit i fluované a bromované deriváty.

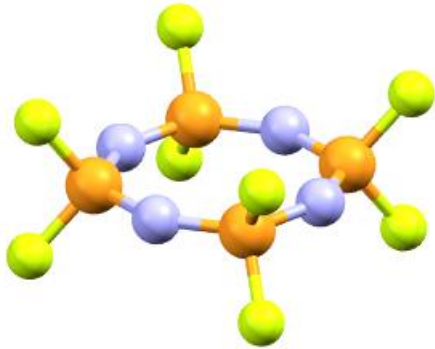
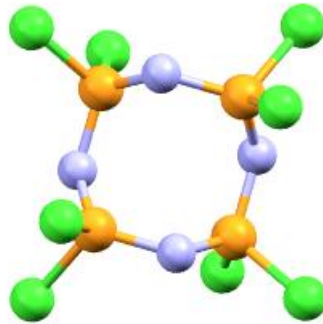
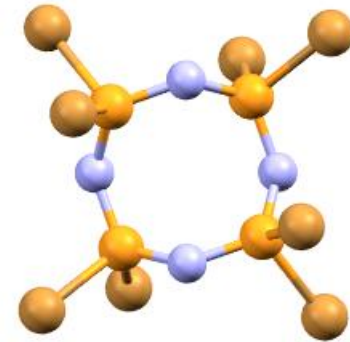
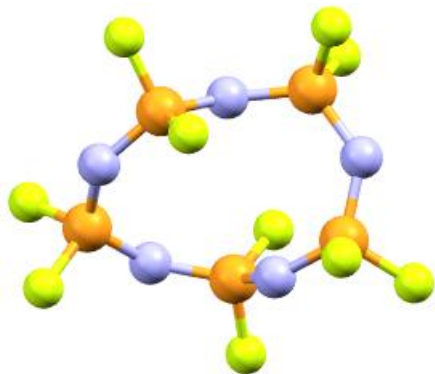
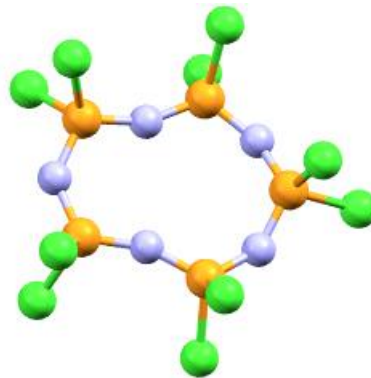
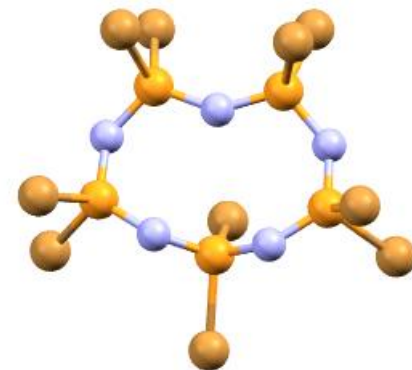
Stabilní – cyklické trimery a tetramery, ale známa řada dalších.

Trimer: aromatický – planární



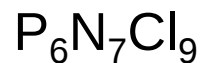
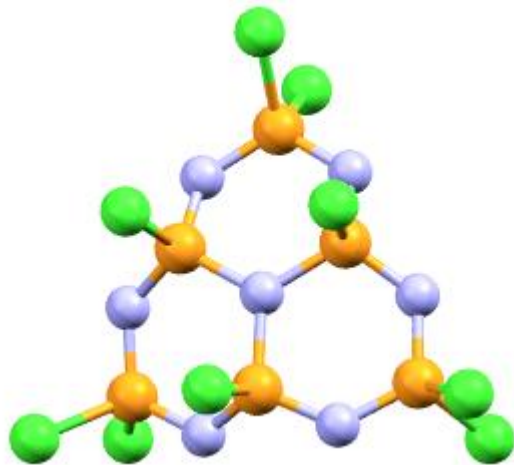
Sloučeniny dusíku a fosforu

■ Fosfazeny

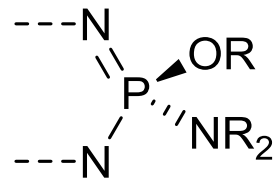
 $\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_8$  $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$  $\text{P}_4\text{N}_4\text{Br}_8$  $\text{P}_5\text{N}_5\text{F}_{10}$  $\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_{10}$  $\text{P}_5\text{N}_5\text{Br}_{10}$

Sloučeniny dusíku a fosforu

- Fosfazenyl

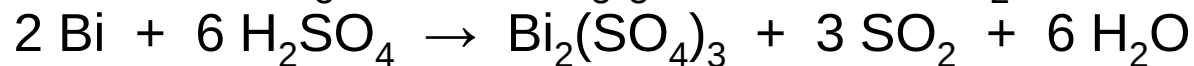
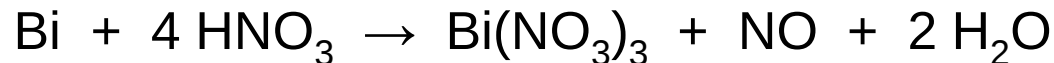
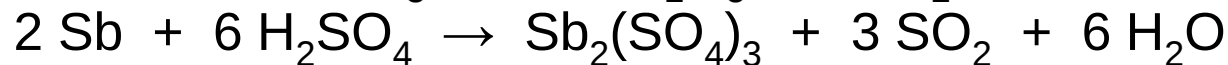
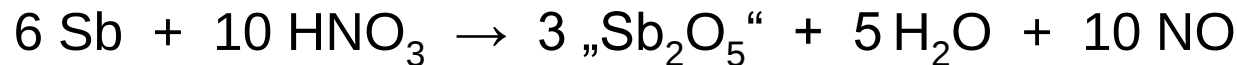
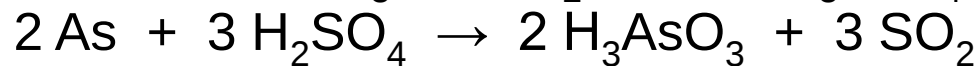
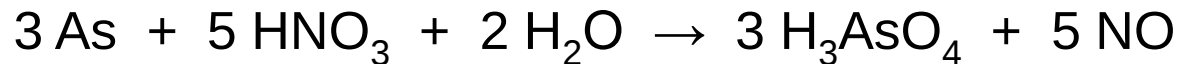
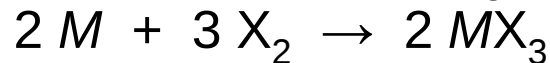


Další reakce – výměna halogenu za ester, amid...



Arzen, antimon, bismut

Společné reakce:



Arzen, antimon, bismut

■ Hydridy

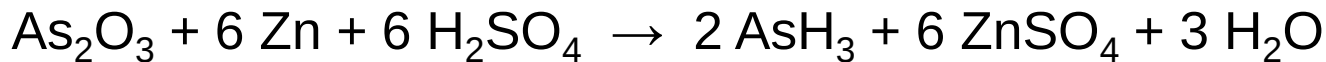
AsH_3 , SbH_3 – stabilní.

BiH_3 – jen za nízkých teplot.

As_2O_3 – prášek dědiců.

V r. 1834 byl Marsh povolán jako soudní znalec, aby usvědčil Johna Bodleho z otrávení svého dědečka; klasický důkaz – vysrážení žlutého As_2S_3 – však nebyl porotou uznán jako přesvědčivý. Vytočen (JB byl vinen) vyvinul nový spolehlivý test (selektivní na As a Sb):

Marshova (později Marshova-Liebigova) zkouška:

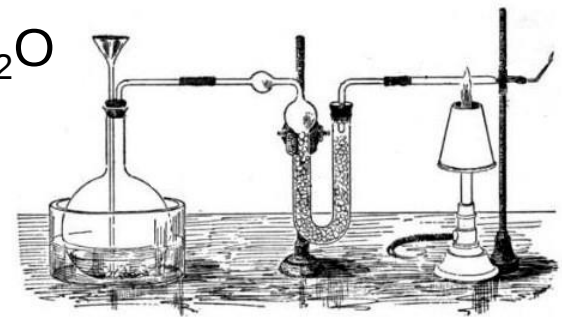


Redukční činidlo – radikálový vodík.

Pomocí nové metody usvědčena vražedkyně svého manžela už v r. 1840.

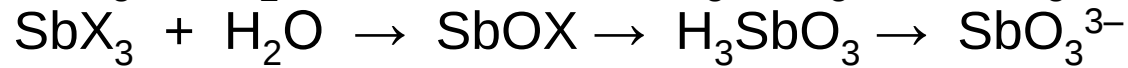
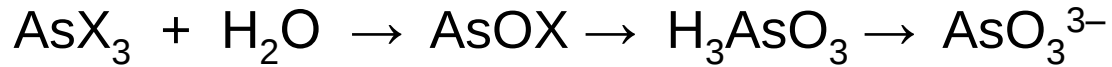


James Marsh
(1794–1846)



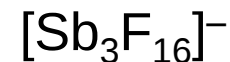
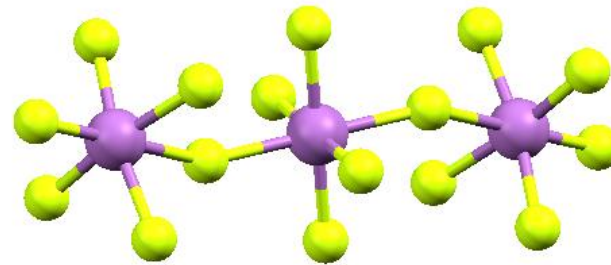
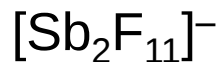
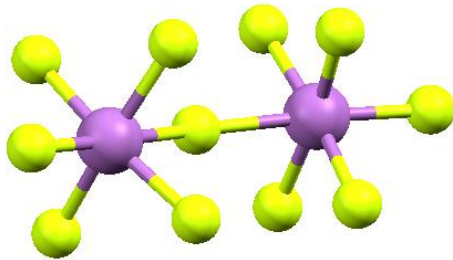
Arzen, antimon, bismut

■ Halogenidy



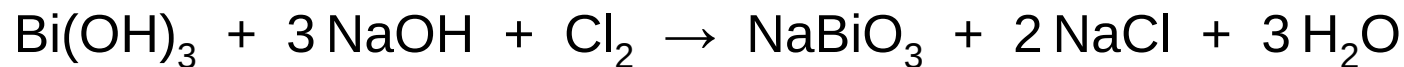
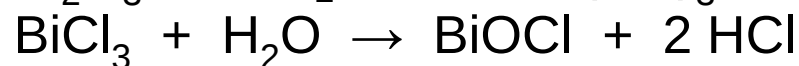
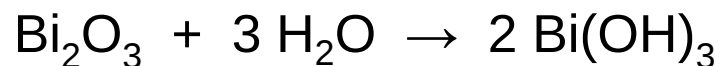
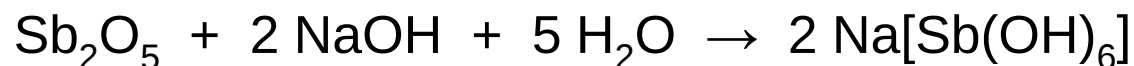
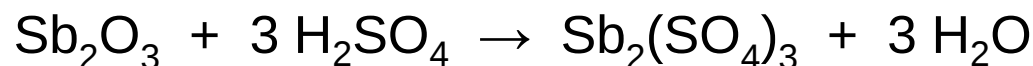
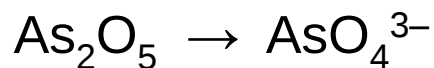
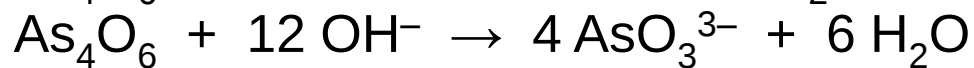
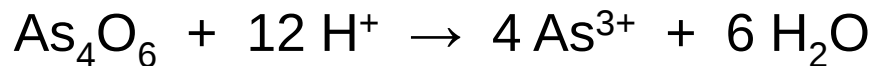
Silné lewisovské kyseliny – tvorba komplexních aniontů typu $[\text{AsF}_6]^-$

I řetězení aniontů:



Arzen, antimon, bismut

- Oxidy a kyseliny

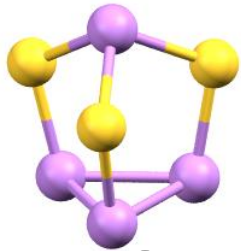


Arzen, antimon, bismut

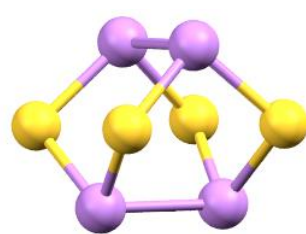
- Sulfidy a thiokyseliny

As – zachováván motiv tetraedru As_4

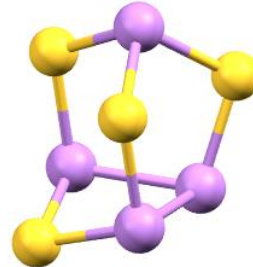
As_4S_3 , As_4S_4 , As_4S_5 , As_4S_6



As_4S_3



As_4S_4



As_4S_5

Existuje i As_2S_5 – polymerní 3D struktura.

Thiokyseliny As: $\text{As}_4\text{S}_6 + 6 \text{Na}_2\text{S} \rightarrow 4 \text{Na}_3\text{AsS}_3$

Sb_2S_3 , Sb_2S_5 – polymerní 3D struktura.

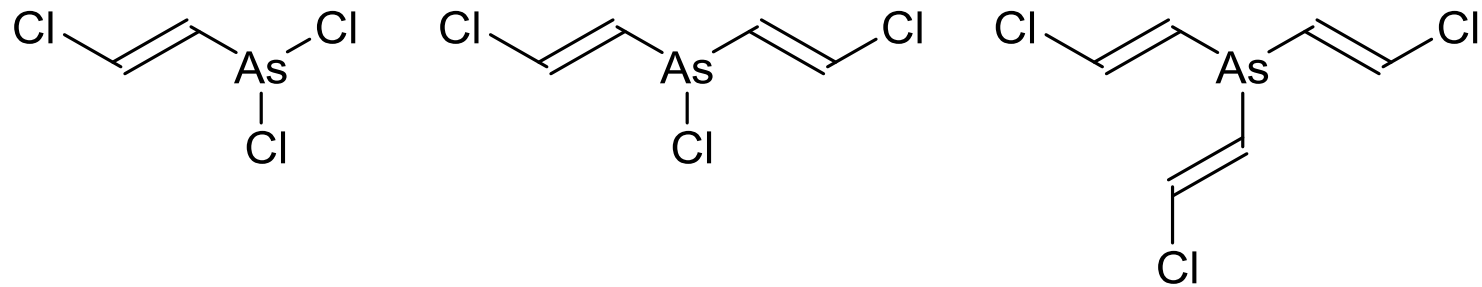
Thiokyseliny Sb: Na_3SbS_4

Bi_2S_3

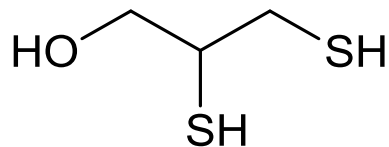
Arzen ve vojenství

1304 – splašky z výsypek v Kutné Hoře do Vrchlice – jedna z prvních doložených „chemických“ zbraní, kronikář píše „stříbrnou strusku pili“ – možná otrava As/Pb (ale třeba jen úplavice)... Nicméně průjmem zdecimované vojsko Albrechta I. Habsburského uteklo.

Lewisit, Lewisit 2,3:



Vyvinuto antidotum – British-anti-Lewisit (BAL, dimercaprol) – léčba otrav těžkými kovy:



Arzen v lékařství

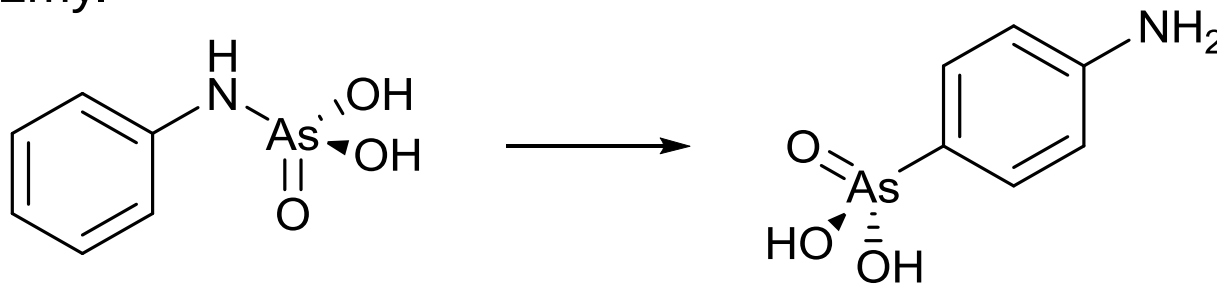
Fowlerův roztok (1786)

10 mg As_2O_3 v 1 ml H_2O ; používaný na všechno – epilepsie, nechutenství, infekce, ale hlavně na kožní problémy.

Spavá nemoc léčena As_2O_3 .

Béchamp (1859)

Během hraní si s anilínem izoloval kyselinu arzanilovou = atoxyl (netoxický). Ten byl používán na spavou nemoc a další choroby způsobené mikroorganismy.



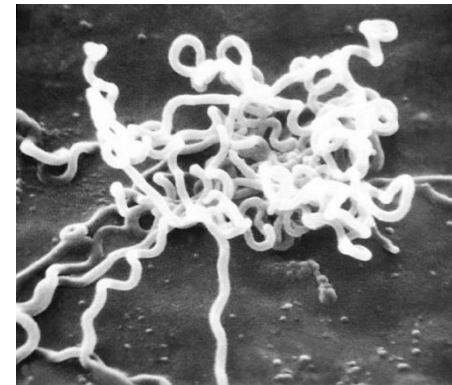
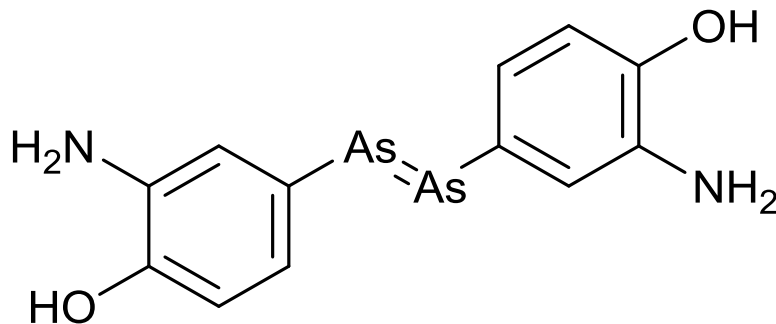
Arzen v lékařství

Paul Ehrlich (1854–1915)

Princip „magické kulky“ – selektivní barvivo obarví jen určitou tkáň či mikroorganismy, co kdyby tedy i selektivně zabíjelo...?

Protože atoxyl byl relativně úspěšně nasazen proti spavé nemoci, a mylně se domníval, že spirocheta (syfilis) a trypanozoma (spavá nemoc) jsou příbuzné, hledal „magickou kulku“ mezi přípravky fungujícími na trypanozomy.

Salvarsan 606 – úspěšná léčba spavé nemoci.



1909 – nasazení Salvarsanu proti syfilidě
později Neosalvarsan, a pak přišel penicilin (1928)...