evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
GYMNÁZIUM TÝN NAD VLTAVOU
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

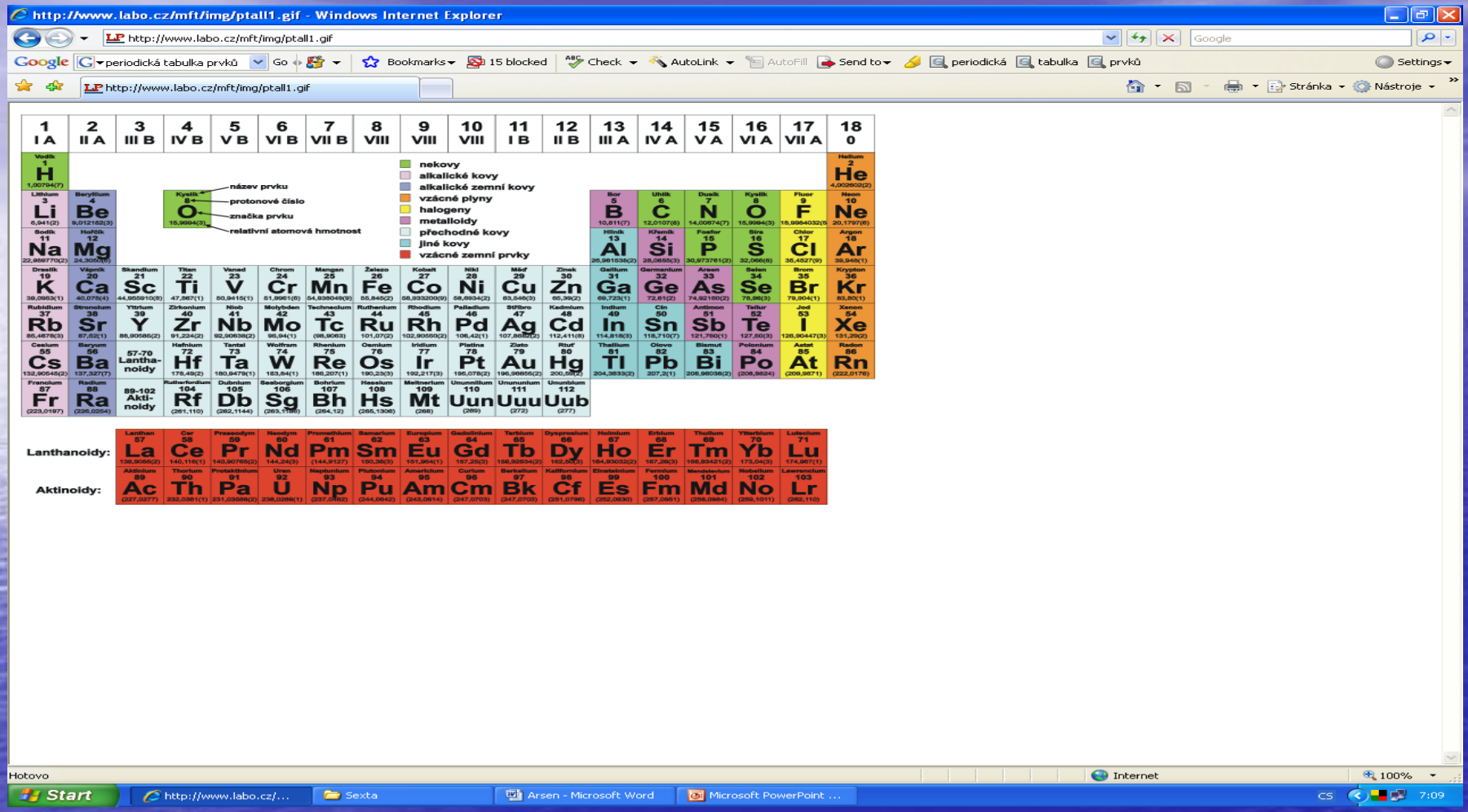
Autor: Mgr. Jiří Šálený
Datum: říjen 2012
Ročník: sexta osmiletého gymnázia
Vzdělávací oblast: Chemie
Tématický okruh: Kovy
Téma: Kovy 5. A skupiny

Klíčová slova: arsen, antimon, arsenik, redukce toxická látka,

Anotace: výukový materiál shrnuje vlastnosti, výskyt v přírodě, způsob výroby a použití kovů 5.A skupiny (As, Sb, Bi) a jejich sloučenin.

Zpracování tohoto DUM bylo financováno z projektu OPVK, Výzva 1.5.

KOVY 5.A (P_5)



Které prvky patří do skupiny 5.A?
Na základě postavení prvků v tabulce odvoďte strukturu elektronového obalu a reaktivitu.

1. **Arsen** je toxický polokovový prvek, známý již od starověku. Jeho současné uplatnění se nachází v oblasti metalurgie jako součást speciálních slitin a v polovodičovém průmyslu.

Co znamená pojem polokov?

Teplota tání= 817 °C (1 090 K)
Teplota varu=614 °C (887 K) (sublimace)
Elektronegativita=2,18
Hustota=5,27 g/cm^3
Tvrdost=3,5 (Mohsova stupnice tvrdosti)

Jaké skupenství má arsen za normálních podmínek?

Jaký náboj bude mít ve sloučeninách?

Základní fyzikálně - chemické vlastnosti

Polokovový prvek, který se ve svých sloučeninách vyskytuje v mocenství: As^{-3}, As^{+3} a As^{+5}.

Elementární arsen se vyskytuje ve čtyřech barevných allotropních modifikacích: žlutý, šedý, hnědý a černý arsen.

Toxické vlastnosti sloučenin arsenu byly známy již ve starověku.

Za objevitele prvku je označován středověký alchymista Albertus Magnus, který kolem roku 1250 poprvé izoloval elementární arsen.

Výskyt a výroba

Arsen je v zemské kůře značně vzácným prvkem.

Nejvýznamnější rudou arsenu je směsný sirník železa a arsenu, *arsenopyrit*, (FeAsS). Mezi další sirníky arsenu patří např. *realgar*, As_4S_4 a *auripigment* As_2S_3.

V horninách se vyskytuje jako příměs v rudách niklu, kobaltu, antimonu a stříbra a bývá obsažen jako stopová příměs v mnoha ložiscích uhlí.

Jakým způsobem lze vyrobit arsen?

Výroba elementárního arsenu spočívá v oxidačním pražení a následnou redukcí. oxidu arsenitého.

Za surovinu pro výrobu arsenu může sloužit i popel uhlí s vysokým výskytem tohoto prvku.

Jak lze využít informaci o tom, že lze arsen získat z popele z uhlí?

Zdravotní rizika

Toxické vlastnosti arsenu jsou známy již odedávna. V běžném okolním životním prostředí se všichni setkáváme s jistou nízkou hladinou expozice arsenem, která ale organizmus nijak nepoškozuje a existují naopak studie, které dokazují, že velmi nízké dávky arsenu v přijímané potravě jsou důležité a prospěšné. Bezesporu je však prokázáno, že trvalé vystavení organizmu zvýšeným dávkám sloučenin arsenu vede k poškození zdraví. Projevy **trvalé nadměrné expozice arsenem na zdraví** jsou různorodé:

dermatologické poškození – změny na pokožce, vznik různých ekzémů a alergické dermatitidy

zvýšený výskyt kardiovaskulárních chorob

zvýšený výskyt potratů u žen trvale vystavených vysokým dávkám arsenu

karcinogenita – zvýšený výskyt případů rakoviny plic a pokožky

mutagenita – zvýšený výskyt novorozenců s vrozenými vadami

Využití, sloučeniny

Maximum současného zájmu o průmyslové využití arsenu se soustřeďuje do oblasti **elektroniky**.
Např. arsenid gallia, GaAs, vykazuje vynikající polovodičové vlastnosti a přes svoji poměrně vysokou výrobní cenu se užívá v řadě speciálních elektrotechnických aplikací.
Dopování krystalů superčistého křemíku přesným množstvím atomů arsenu vytváří **polovodič typu p**, jednu ze základních součástí všech tranzistorů a tak i všech současných počítačových procesorů.

Ve slitinách se používá pouze okrajově, patrně nejvýznamnější je slitina s olovem s obsahem arsenu kolem 0,5%, sloužící jako surovina pro výrobu broků a střeliva.

Přes 90% všeho používaného As se spotřebovává **na výrobu přípravků na konzervaci dřeva** a v zemědělství **na výrobu pesticidů** – např. různé herbicidy či insekticidy, které se používají

k ochraně tabáku, bavlny, ovoce a zeleniny.

V minulosti se používaly organické sloučeniny As k léčbě spavé nemoci a syfilis.

Ze sloučenin je bezesporu nejznámější oxid arsenitý As_2O_3 (otrušík), známý jako *arsenik*, silně toxická sloučenina, dobře rozpustná ve vodě. Už odpradávna byl používán jako jed při přípravě nástrah na hlodavce nebo lovu kožešinové zvěře v arktických oblastech.

Jedna známá historická postava prý byla otrávená arsenem na ostrově Svatá Helena. O koho se jednalo?

Sulfid arsenitý As_2S_3 je mimořádně dobře kryjící barevný pigment, známý jako *královská žluť*.

Smrt nastává po požití 0,3 g arseniku (s ohledem na individuální stav osoby). Při dostatečně velké dávce nastává smrt během několika hodin. Smrtelná dávka (LD50) je 20 mg/kg

Příznaky otravy
Příznaky akutní otravy jsou bolest břicha, nucení ke zvracení a třes. Při požití menší dávky nebo při vleklé otravě nastupují příznaky apatie, zvracení, průjem, později dehydratace, selhání ledvin.

Jinými běžnými příznaky vleklé otravy jsou:
kožní změny, bolesti břicha, průjmy, padání vlasů

Léčení

vypumpování žaludku s dodatkem magnesia

podání protijedu *metallorum Sautera*

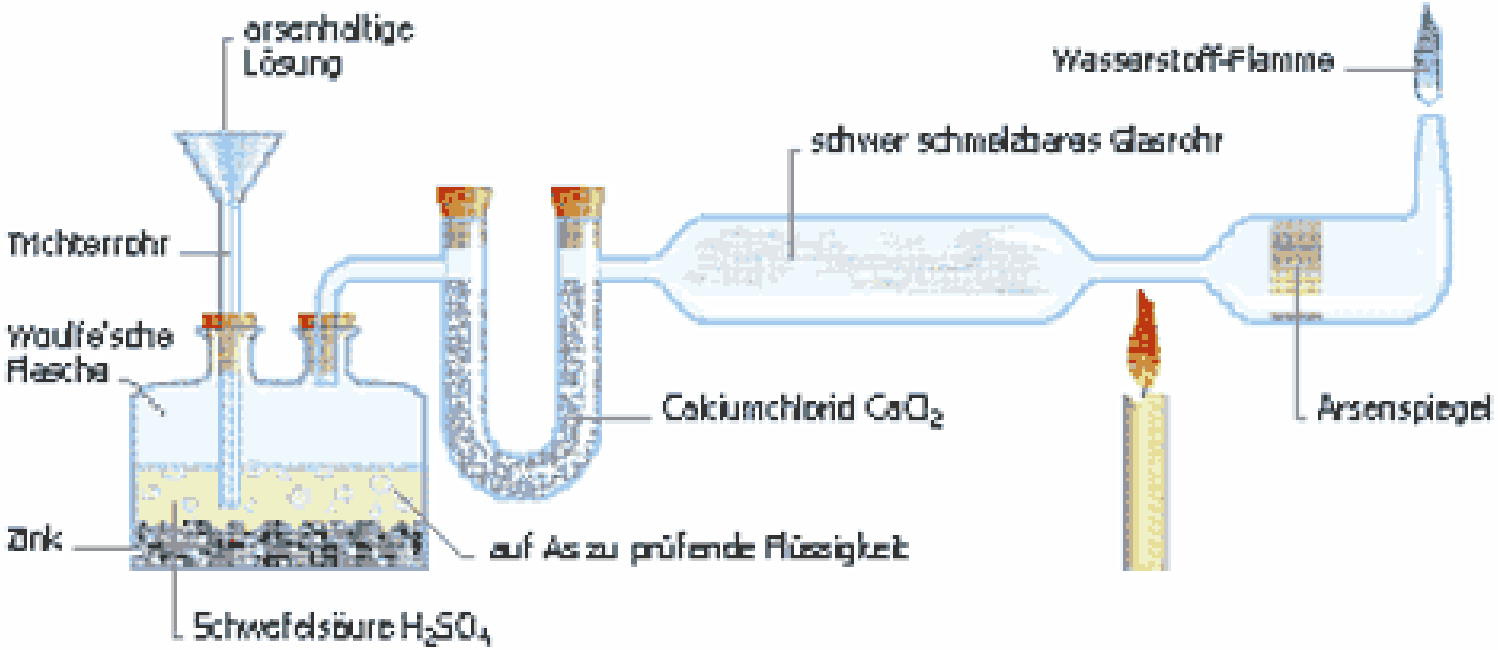
léčení následného porušení elektrolytické rovnováhy těla, nízkého krevního tlaku aj.

Lewisit $C_2H_2AsCl_3$

Lewisit neboli (2-chlorvinyl) arsindichlorid, je známým bojovým plynem. Má zpuchýřující účinky, proniká kůží do hlubších vrstev škáry, kde napadá buňky a jejich DNA, přičemž se vyvíjejí ošklivé puchýře.

Mateu J. B. **Orfila** (1787- 1853)

James Marsh (2.11.1794-21.6.1846)



2. Antimon patří mezi kovy, které jsou známy lidstvu již od starověku. Slouží jako součást různých slitin, používá se ve výrobě elektronických prvků, barviv a keramických materiálů.

Teplota tání=1 587 °C (1 860 K)
Teplota varu=1 587°C (903,78 K)
Elektronegativita=2,05
Hustota=6,697 g/cm^3
Tvrdost= 3

Jaké skupenství má antimon za normálních podmínek?

Základní fyzikálně - chemické vlastnosti

Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství: Sb^{-3}, Sb^{+3} a Sb^{+5}.

Vůči působení silných minerálních kyselin není antimon příliš odolný. Velmi rychle se rozpouští především v kyselině chlorovodíkové.

Odvoďte, zda antimon je kov neušlechtilý, či ušlechtilý.

VÝSKYT:

Antimon je v zemské kůře poměrně vzácným prvkem.

Hlavní rudou antimonu je antimonit, chemicky sulfid antimonitý Sb_2S_3.

Obvykle je také přítomen jako příměs v rudách stříbra, mědi a olova.

VÝROBA:

Průmyslově se antimon nejprve **pražením** svých sulfidických rud za přístupu vzduchu za vzniku oxidů, které se dále **redukují žárově uhlím** (koksem).

Z roztoků je možno získat elementární antimon elektrolyticky.

Napište rovnici výroby Sb.

Využití
Významné uplatnění nalézá antimon jako složky různých **slitin**.
Způsobuje např. zvýšení mechanické pevnosti a odolnosti proti chemickým vlivům, např. v olověných akumulátorech.
Významný je podíl antimonu při **výrobě pájek.**

Co jsou to pájky?

Slitina o přibližném složení 75% olova, 15% cínu a 10% antimonu – **liteřina** byla po dlouhá léta základním materiálem pro výrobu tiskařských liter - forem sazby tisku.

Tuto slitinu vytvořil objevitel knihtisku. Kdo to byl a kdy sestavil knihtisk?

Elektronika

Z Sb se vyráběji i diody a tranzistory

CD disky mají vrstvu směsi stříbra, india, antimonu a telluru. Záznam spočívá ve změně struktury materiálu z krystalické do amorfní formy, přičemž obě formy mají významně odlišnou barvu. Zahřeje-li se hmota laserem na určitou teplotu a poté ochladí, získává krystalickou strukturu.

Ložiskový kov obsahuje přibližně 80 - 90 % cínu a dále olovo, měď a antimon.

Proč byl za 2.světové války antimon strategicky významným kovem?

Sloučeniny

Všechny rozpustné soli jsou jedovaté!!!

Oxidy antimonu slouží při přípravě různých **barevných pigmentů** a barvení keramiky.

Sb_2O_3- zhášecí prostředky

3. Bismut- patří mezi těžké kovy, které jsou známy lidstvu již od starověku. Slouží jako součást různých slitin, používá se při výrobě barviv a keramických materiálů.

Teplota tání=271,5 °C (544,7 K)
Teplota varu=1564 °C (1837 K)
Elektronegativita=2,02
Hustota= 9,78 $g.cm^{-3}$
Tvrdost=2,25

Jeho sloučeniny nejsou na rozdíl od většiny ostatních těžkých kovů toxické, vyskytuje se v nich v mocenství: Bi^{+3} a méně často jako Bi^{+5}.

Bismut se nerozpouští v neoxidujících kyselinách, protože je to ušlechtilý prvek.

Bismut je na vzduchu za laboratorní teploty stálý, slučuje se s většinou prvků, tvoří s většinou kovů slitiny, které mají nízké teploty tání.

Jaké znáte jiné: těžké kovy, ušlechtilé kovy?

VÝSKYT:
Bismut je v zemské kůře velmi vzácným prvkem.
Bismut se v přírodě vyskytuje ryzí i ve sloučeninách. Hlavními minerály bismutu jsou bismutinit (*bismutin*), chemicky sulfid bismutitý Bi_2S_3.
Obvykle se vyskytuje jako příměs v rudách stříbra, zlata, cínu, mědi a olova.

U nás se rudy bismutu nalézají v Českosaském Rudohoří.

Nejvíce bismutu těží Čína, Mexiko, Peru a Bolívie.

Uveďte, v jakých dalších lokalitách v ČR se v minulosti těžily kovy a ukažte je na mapě.

VÝROBA:

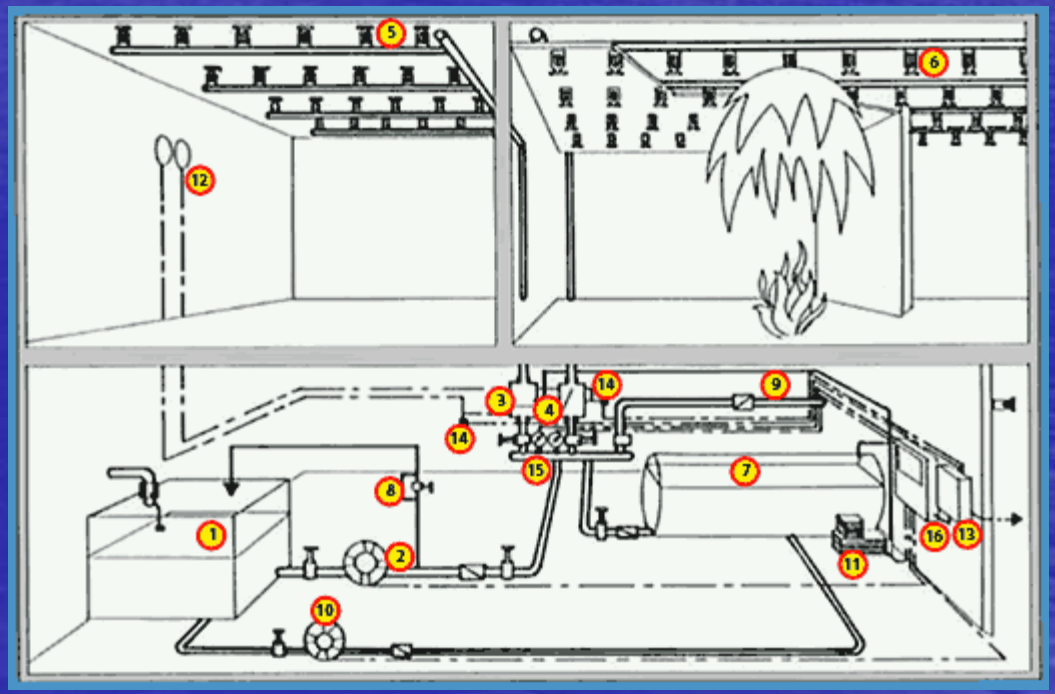
$Bi_2O_3 + 3\ C \rightarrow 2\ Bi + 3\ CO$ *Redukční pochod*
$Bi_2S_3 + 3\ Fe \rightarrow 2\ Bi + 3\ FeS$ *Srážecí pochod*
$2\ Bi_2S_3 + 9\ O_2 \rightarrow 2\ Bi_2O_3 + 6\ SO_2$ *Pražení sulfidu*

Pro získání velmi čistého bismutu lze využít elektrolýzu tavenin jeho sloučenin.

VYUŽITÍ

Některé slitiny bismutu mají **velmi nízký** bod tání, často i pod bodem varu vody. Tohoto jevu se využívá při konstrukci **automatických hasicích systémů** (tzv. sprinklerů), které jsou montovány do výškových budov a automaticky začnou rozprašovat vodu při náhlém nárůstu teploty v okolí.

Zjistěte, v jakých podmínkách se musí sprinklery používat a v jakých počtech.



Vzhledem ke své **nízké toxicitě** se bismut stále častěji používá jako náhrada olova.

Přídavek bismutu do slitin obvykle **snižuje tvrdost materiálu** a zvyšuje jeho kujnost.

Co je to kujnost?

Bismut se používá do slitin ložiskových kovů.
K známým nízkotajícím slitinám bismutu patří **Woodův kov**, který je směsí 55 % bismutu, 25 % olova, 15 % cínu a 5 % kadmia a taje okolo 70 °C.

Zjistěte body tání Bi, Pb, Sn a Cd a vysvětlete možné rozdíly

Bismut je důležitou součástí **kosmetických a lékařských přípravků** (např. v lékařství se používá zásaditá sůl kyseliny gallové $Bi(OH)_2 \cdot OCO \cdot C_6H_2(OH)_3$ na zásyp ran - dermatol; sloučeniny bismutu se používají i jako léky proti syfilidě).

Řada dalších různých sloučenin bismutu se používá v kosmetice a medicíně jako součást různých **desinfekčních prostředků a léků používaných při léčení žaludečních a střevních chorob.**

Jaká vlastnost sloučenin Bi předurčuje jejich použití v lékařství.

Sloučeniny

Ve sloučeninách se bismut vyskytuje především v mocenství Bi^{+3}. Většina jeho solí je velmi málo rozpustná.

Chlorid bismutitý $BiCl_3$ je sněhobílá krystalická látka, která se jako netoxické barvivo známé jako perlová běloba.

Bromid bismutitý $BiBr_3$ a jodid bismuitý BiI_3 jsou žluté prášky.

Dusičnan bismutitý $Bi(NO_3)_3$ je bezbarvá krystalická rozpustná látka. Používá jako barvivo s názvem španělská běloba.

Zdroje:

1.http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://www.labo.cz/mft/img/ptall1.gif&imgrefurl=http://www.labo.cz/mft/pt.htm&h=498&w=751&sz=112&tbnid=ZbPBzycCh1MFLM:&tbnh=90&tbnw=136&prev=/search%3Fq%3Dperiodick%25C3%25A1%2Btabulka%2Bprvk%25C5%25AF%26tbm%3Disch%26tbo%3Du&zoom=1&q=periodick%C3%A1+tabulka+prvk%C5%AF&usg=__TN_rild4cKjQu0UB9eeLm8azwPI=&docid=eZ3bvzJ00wRCUM&hl=cs&sa=X&ei=dHB2UJ24HszhtQbP1oCwBw&sqi=2&ved=0CCQQ9QEwAQ&dur=0

2. http://cs.wikipedia.org/wiki/Hlin%C3%ADk

3. http://cs.wikipedia.org/wiki/Arsen.

4. http://www.google.cz/imgres?q=arsen&num=10&hl=cs&biw=819&bih=416&tbm=isch&tbnid=5f-BqtXoXzfviM:&imgrefurl=http://cs.wikipedia.org/wiki/Arsen&docid=b0Z4fleZivHLUM&imgurl=http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7e/Arsen_1.jpg/200px-Arsen_1.jpg&w=200&h=337&ei=wuOkULLZBYrOsgbb44HgAQ&zoom=1&iact=hc&vpx=88&vpy=15&dur=171&hovh=269&hovw=160&tx=90&ty=224&sig=113368409910492982097&page=1&tbnh=101&tbnw=60&start=0&ndsp=10&ved=1t:429,r:0,s:0,i:71

5.http://www.google.cz/imgres?q=mateu+orfila&um=1&hl=cs&lr=lang_cs&sa=N&biw=968&bih=485&tbs=lr:lang_1cs&tbm=isch&tbnid=kZNsTFQfArWqdM:&imgrefurl=http://www.uv.es/%3Dbertomeu/orfila/&docid=2AKEj1LlUP1flM&imgurl=http://www.uv.es/%253Dbertomeu/orfila/imag/orfilaviesep.jpg&w=287&h=345&ei=b-KpUPa2AsvMsgb26YDQCg&zoom=1&iact=rc&dur=0&sig=109822502987614019592&page=1&tbnh=122&tbnw=101&start=0&ndsp=12&ved=1t:429,r:3,s:0,i:81&tx=61&ty=42.

6. http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/jedy/historie/marsh.htm.

7. http://www.google.cz/imgres?q=antimon&um=1&hl=cs&lr=lang_cs&biw=968&bih=485&tbs=lr:lang_1cs&tbm=isch&tbnid=8_J97_swlNng9M:&imgrefurl=http://chemie-7a.tripod.com/halbmetalle_kresten.htm&docid=vvci7aVu9E7MOM&imgurl=http://chemie-7a.tripod.com/images/antimon10.jpg&w=333&h=251&ei=weOpUJuhFcX0sgb3xIDYDA&zoom=1&iact=rc&dur=344&sig=109822502987614019592&page=1&tbnh=117&tbnw=155&start=0&ndsp=10&ved=1t:429,r:3,s:0,i:78&tx=73&ty=56.

8.http://www.google.cz/imgres?q=Bismut&num=10&hl=cs&biw=968&bih=485&tbm=isch&tbnid=iWQNIGbm8CwTjM:&imgrefurl=http://www.seilnacht.com/Lexikon/83Bismut.htm&docid=FZ_OD0IIl0EP2M&imgurl=http://www.seilnacht.com/Lexikon/ElBi2.JPG&w=354&h=266&ei=FPypUL2ZLMn5sgaq94GYDg&zoom=1&iact=hc&vpx=107&vpy=135&dur=3297&hovh=195&hovw=259&tx=186&ty=134&sig=109822502987614019592&page=2&tbnh=134&tbnw=196&start=8&ndsp=12&ved=1t:429,r:0,s:8,i:102.

9. http://www.google.cz/imgres?q=sprinklery&hl=cs&biw=968&bih=485&tbm=isch&tbnid=GqS9HT7Ils0OvM:&imgrefurl=http://www.klika.cz/aktivni-pozarni-systemy/vodni-hasici-systemy/sprinklerove-vodni-shz/&docid=DXGa5f9E83KaoM&imgurl=http://www.klika.cz/userfiles/image/Sprinklerov%2525C3%2525A9%252520vodn%2525C3%2525AD%252520SHZ.jpg&w=230&h=366&ei=cP2pUN-iEsXQtAaYlYCwBQ&zoom=1&iact=hc&vpx=471&vpy=2&dur=922&hovh=283&hovw=178&tx=103&ty=95&sig=109822502987614019592&page=1&tbnh=134&tbnw=84&start=0&ndsp=9&ved=1t:429,r:2,s:0,i:74.

10. http://www.google.cz/imgres?q=sprinklery&hl=cs&biw=968&bih=485&tbm=isch&tbnid=31wcDxVuJCLzHM:&imgrefurl=http://shark-cz.com/sprinklery-main.html&docid=Ie6og6eoRJ9rWM&imgurl=http://shark-cz.com/img/zapojeni.png&w=520&h=342&ei=cP2pUN-iEsXQtAaYlYCwBQ&zoom=1.

11.