

Arsen und Antimon

1. Die Elemente

Arsen	Antimon
relat. Atommasse : 74,9216 Ordnungszahl: 33 Schmelzpunkt: 817 °C (27,5 bar, Luftabschluß) sublimiert bei 613 °C Oxidationszahlen: +5, +3, -3 Dichte: 5,727 g/cm ³ (3)	relat. Atommasse : 121,76 Ordnungszahl: 51 Schmelzpunkt: 630,5 °C Siedepunkt: 1635 °C Oxidationszahlen: +5, +3, -3 Dichte: 6,684 g/cm ³ (3)
1. Eigenschaften:	
Mehrere Modifikationen: <ul style="list-style-type: none"> - graues α-Arsen: bei Raumtemperatur stabil, metallisch glänzende, spröde Form, wird an Luft langsam schwarz und leitet den elektrischen Strom - gelbes Arsen: unbeständige, nichtmetallische β-Form (erhält man durch rasches Erhitzen von α-Arsen auf 228 °C oder durch rasches Abkühlen von Arsendampf) - schwarzes, amorphes Arsen: glasige, amorphe Masse, nichtmetallisch, sehr hart und spröde Form (erhältlich durch Abkühlen von Arsendampf auf 100 °C) ⇒ beide letzteren leiten den elektrischen Strom nicht.	Mehrere Modifikationen: <ul style="list-style-type: none"> - graues Antimon: metallische Modifikation, geringe Härte und sehr spröde; daher auch leicht zu pulverisieren. Kein guter Leiter, schwarzes, amorphes Antimon: Antimondämpfe rasch abkühlen, sehr reaktionsfähig - glasartiges, amorphes Antimon: auf elektrolytischem Weg erhältlich, sehr instabil und explodiert leicht durch Anritzen oder schnelles Erhitzen
2. Vorkommen:	
mit $5,5 \cdot 10^{-4}$ % Massenanteil steht Arsen an 47. Stelle der Elementhäufigkeit der Erdhülle (3)	mit $6,5 \cdot 10^{-5}$ % Massenanteil steht Arsen an 61. Stelle der Elementhäufigkeit der Erdhülle (3)

<ul style="list-style-type: none"> - geringe Mengen elementar - Arsenerze: Arsensulfide Realgar (As_4S_4) und Auripigment (As_4S_6) - Arsenlegierungen: z. B. Arsenkies (FeAsS) <p>in v. a. Russland, China, Schweden, Mexiko</p>	<ul style="list-style-type: none"> - meist im gediegenen Zustand - Antimonminerale: über 100 bekannt z. B. Antimonit (Grauspießglanz, Antimonsulfid, Sb_2S_3) <p>in v. a. China, Südafrika, Mexiko, Balkan und Österreich</p>
3. Geschichtliches:	
<p>Seit der Antike bekannt sind Arsenverbindungen. Die erste Elementherstellung gelang Albertus Magnus im Jahre 1250.</p>	<p>Bereits seit dem Altertum bekannt. Antimon wurde aber häufig mit Blei verwechselt. In der Antike wurden Antimonpräparate als Medizin verwendet. Im 16. Jahrhundert dienten Antimonverbindungen als Abführmittel, aber waren wegen der Giftigkeit umstritten. Berzelius schlug im Jahre 1814 den Namen vor.</p>
4. Herstellung:	
<p>Erhitzen von Arsenkies unter Luftabschluss bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, wobei elementares Arsen entsteht</p> $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Röstreduktionsverfahren 2. Röstreaktionsverfahren 3. Niederschlagsverfahren
5. Verwendung:	
<ul style="list-style-type: none"> - Blei – und Kupferlegierungen - Halbleiterindustrie - Produktion von Mikrochips - Herstellung von Glas und Keramik - Unkraut- und Schädlingsbekämpfungsmittel - In der Heilkunde, aber heute sind Arsenverbindungen in Medikamenten verboten 	<p>Geringe technische Bedeutung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Legierungsbestandteil von z. B. Bleischrot zusammen mit Blei
6. Gesundheitliche Auswirkungen	
<p>Arsenverbindungen sind meist giftig</p> <ul style="list-style-type: none"> - Anorganische Arsenverbindungen kommen in kleinen Mengen in der Nahrung, im Wasser und in der Luft vor. - Arsenaufnahme: über Hautkontakt oder Nahrung (v. a. Fisch) 	<p>Antimon ist ein natürlich vorkommendes Element, wird jedoch durch viele menschliche Anwendungen in die Natur eingetragen.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Am schädlichsten ist Einatmen antimonhaltiger Dämpfe: kann Augen, Haut und Lunge reizen, aber auch schwerere Schäden, wie etwa Lungenkrankheiten, Herzprobleme, Durchfall, heftiges

<ul style="list-style-type: none"> - Auswirkungen: Reizungen des Magens und der Eingeweide, verminderte Produktion von roten und weißen Blutkörperchen, Hautveränderungen und Lungenreizungen. Erhöht Krebsrisiko. Des weiteren können Unfruchtbarkeit, Fehlgeburten, Hautkrankheiten, verringerte Widerstandskraft, Herzstörungen und Hirnschäden auftreten, ja sogar die DNS kann geschädigt werden. - Organische Arsenverbindungen können weder Krebs noch Schäden an der DNS verursachen, doch hohe Belastungen führen oft zu Nervenschäden und Bauchschmerzen. [2] 	<p>Erbrechen, Magengeschwüre und Krebs verursachen. Kann auch die Fortpflanzung stören.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Antimon als Medizin gegen parasitäre Infektionen: Patienten trugen jedoch gesundheitliche Schäden davon. Das führte im Allgemeinen dazu, dass der Menschheit die Gefahren, die von Antimon ausgehen können, erst richtig bewusst wurden. [2]
---	--

7. Auswirkungen auf die Umwelt

<p>Vorkommen im Boden und in Mineralien und kann über Winderosion und Auswaschung in die Luft und das Wasser gelangen.</p> <p>Arsenverbindungen sind schwer wasserlöslich. Dies bewirkt, dass sich meist keine großen Konzentrationen ansammeln. Doch durch Bergbau oder Erzschnmelzprozesse entweicht Arsen. Es ist meist viel mobiler und breitet sich demnach leichter aus.</p> <p>Durch menschliche Tätigkeiten (v. a. Kupferindustrie, Blei- und Zinkerzeugung und Landwirtschaft) wird immer mehr Arsen in Umlauf gebracht, das dann in der Natur und den Lebewesen zu finden ist.</p> <p>Ist Arsen einmal freigesetzt, kann es nicht abgebaut werden, breitet sich aus und häuft sich an. Arsen kann eine Veränderung des genetischen Materials bei Fischen verursachen. Tiere, wie beispielsweise Vögel, die diese Fische, fressen, sterben oft an Arsenvergiftungen. [2]</p>	<p>Vorkommen im Boden (besonders schädlich), Wasser und Luft.</p> <p>Bei kleinen Tieren kann es zum Tod führen, bei größeren wenigstens zu Herzproblemen.</p> <p>Ob Antimon auch Krebs auslösen kann, ist zur Zeit noch nicht gesichert. [2]</p>
---	--

2. Versuche

Versuch 1: Nachweis durch Reduktion von Arsenverbindungen zum Element (Bettendorfsche Probe)

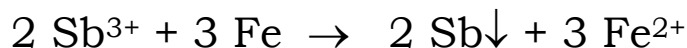
Es wird As_2O_3 in ein Reagenzglas gegeben und unter Erhitzen in Lösung gebracht. Dazu wird SnCl_2 -Pulver gegeben und mit HCl versetzt und erwärmt. Es entsteht ein schwarz-brauner Niederschlag, der Arsen anzeigt.



Arsen wird unabhängig von der Oxidationsstufe durch SnCl_2 in konzentrierter HCl zum Element reduziert. Antimonverbindungen geben die Bettendorfsche Reaktion nicht.

Versuch 2: Nachweis als Antimon durch Reduktion von Antimonverbindungen mit unedlen Metallen

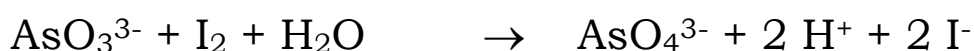
Man gebe einen Eisennagel in eine antimonchloridhaltige, HCl -saure Lösung. Antimon scheidet sich in schwarzen Flöckchen bzw. direkt am Eisen ab. Diese Methode dient zur Trennung von Antimon und Sn . Letzteres wird durch Eisen nur vom Sn(IV) zum Sn(II) reduziert. Antimon hingegen fällt als Feststoff aus.



Unedle Metalle, wie z. B. Eisen, scheiden aus nicht zu stark sauren Lösungen von Sb(III) und Sb(V) metallisches Antimon ab. Diese Reaktion ist zum Nachweis von Antimon geeignet.

Versuch 3: Oxidation von As(III) - zu As(V) -Verbindungen

Man versetze eine Lösung von arseniger Säure mit wenig Iodlösung. Dabei kommt es zu einer allmählichen Entfärbung der Lösung. Durch Zugabe von HCl tritt die Iodfärbung wieder auf.



Oxidationsmittel, wie HNO_3 , alkalische H_2O_2 -Lösung usw., oxidieren AsO_3^{3-} leicht zu Arsensäure. Dabei wird aus der Oxidationszahl +3 (von AsO_3^{3-}) die Oxidationszahl +5 (vom AsO_4^{3-}). Auch Iod vermag AsO_3^{3-} zu oxidieren. Es bildet sich ein pH-abhängiges Gleichgewicht aus. Durch starke Erhöhung der H^+ -Konzentrationen wird dieses nach links verschoben.

Literaturverzeichnis:

- (1) Jander, G., Blasius, E., Strähle, J. (Bearb.): Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 13., neu bearbeitete Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1990
- (2) <http://www.lennotech.com/deutsch/PSE.htm> am 5.1.04
- (3) <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/> am 5.1.04