

WS 2004/2005
 Universität Regensburg
 Demonstrationsversuche in anorganischer Chemie
 Referent: Endres, Ludwig

Arsen und Antimon

2 Elemente der 5. Hauptgruppe

Inhalt:

1. Vorstellung der Elemente
 - 1.1. Arsen
 (Elementsymbol, Ordnungszahl, Relative Atommasse, Elektronenkonfiguration, Vorkommen, Entdecker/Erstgewinnung, Dichte, Schmelzpunkt., Siedepunkt, Toxizität, Verwendung)
 - 1.2. Antimon
 (Elementsymbol, Ordnungszahl, Relative Atommasse, Elektronenkonfiguration, Vorkommen, Entdecker/Erstgewinnung, Dichte, Schmelzpunkt., Siedepunkt, Toxizität, Verwendung)
2. Versuche
 - 2.1 Oxidation von Arsen(III) zu Arsen(V) mit Jod
 - 2.2 Abscheidung von Antimon an einem Eisennagel
 - 2.3 Bromatometrische Bestimmung des Antimon(III)-Gehaltes einer Lösung
3. Literatur

1.1 Arsen [2 S.794ff]

Elementsymbol: As

Ordnungszahl: 33

Relative Atommasse: 74,92159

Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Vorkommen: beständigste Form ist das hexagonal-rhomboedrisch kristallisierte Arsen stahlgrau, metallisch glänzend und sehr spröde
 zu 100 % als ${}^{75}_{33}\text{As}$

Verteilung des Elements $1,7 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% in der Erdhülle

Zunehmend metallischer Charakter im Vergleich zu den anderen Elementen der 5. Hauptgruppe N und P

- Metallarsenide (Arsenkies: $\text{Fe}[\text{AsS}]=\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$, Arsennickelkies $\text{Ni}[\text{AsS}]$, Rotnickelkies $[\text{Ni}[\text{As}]$)
- Arsensulfide, -oxide (As_2O_3 , As_2S_3)

Geschichtliches: Entdecker/Erstgewinner Albertus Magnus 1250

In der Heilkunde wurde gelbes Auripigment As_2S_3 verwendet.

Physikalische Eigenschaften:

Dichte: 1,97 bis $5,72 \text{ g/cm}^3$ je nach Modifikation

Sublimiert bei $616 \text{ }^\circ\text{C}$

Toxizität [3]:

As (III/V) in anorganischen Verbindungen hat eine mittelhohe Toxizität. Die krebserregende Wirkung von Arsenverbindungen ist sowohl bei oraler als auch inhalativer Aufnahme eindeutig beim Menschen bewiesen, außerdem wirken diese Verbindungen teratogen.

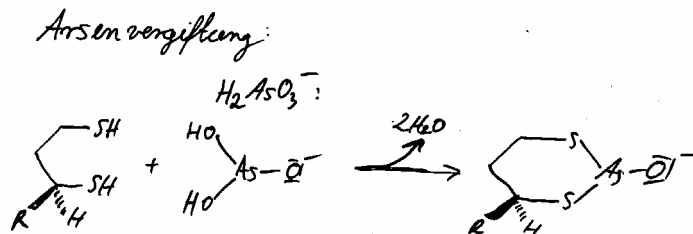
Organische Arsenverbindungen (Arsenobetain, Arsencholin = sog. Fischarsen): Geringe Toxizität. Arsenwasserstoff: Hochtoxisches Gas.

Arsen wird in der Nahrungskette angereichert, z. B. in Muscheln, Garnelen oder Fisch.

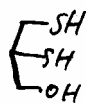
Arsenverbindungen werden in Deutschland hauptsächlich durch den Fischkonsum aufgenommen. Wenn man keinen Fisch zu sich nimmt, liegt die Menge zwischen 1 und 10 µg/Tag. Isst man Fisch, können die Werte auf 100 bis 300 µg/Tag ansteigen. Eine Arsenvergiftung hemmt den Citratzyclus, dieser liefert für den Körper zahlreiche Biosynthesestufen und ist der abschließende Stoffwechselweg für die Nahrungsstoffe.

Arsenit hemmt den Pyruvat-Dehydrogenase-Komplex durch Inaktivierung des Dihydroliponamidkomplex.

Linderung der Vergiftung kann durch 2,3-Dimercaptopropanol erreicht werden.



Linderung/Aufhebung durch 2,3 Dimercaptopropanol



Wurde als Gegenmittel für arsenhaltige chemische Waffen des 1. WK entwickelt.

Verwendung:

Zur Herstellung bestimmter Gläser wird Arsen verwendet. Bei Blei- und Kupferlegierungen kann es als ein Bestandteil zugesetzt werden und bei der Produktion von Mikrochips wird es genutzt.

1.2 Antimon [2 S. 811ff]

Elementsymbol: Sb

Ordnungszahl: 51

Relative Atommasse: 121,757

Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

Vorkommen: zu 57,3 % als $^{121}_{51}Sb$ und zu 42,7 % als $^{123}_{51}Sb$

Verteilung des Elements $2 \cdot 10^{-5}$ Gew.-% in der Erdhülle

höheres Elementhomologe zum Arsen

Elementares Antimon ist grau, silberweiß, glänzend

Verbreitetstes Erz Grauspießglanz Sb_2S_3

Weitere Vorkommen z. B. Breithauptit $NiSb$

Ullmannit $NiSbS$

Geschichtliches: Entdecker/Erstgewinner Benediktiner Mönch Basilius Valentinus 1492

In der Kosmetik wurde im Altertum Grauspießglanz Sb_2S_3 verwendet.

Physikalische Eigenschaften:

Dichte: $6,69 \text{ g/cm}^3$

Schmelzpunkt $630 \text{ }^\circ\text{C}$

Siedepunkt $1635 \text{ }^\circ\text{C}$

Toxizität[4]:

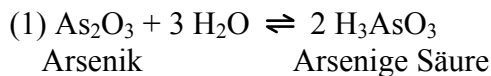
Antimon ist ein toxisches Schwermetall. Niedrige Dosen führen zu Veränderungen von Blutwerten, hohe Dosen können tödlich sein. Antimon ist in der dreiwertigen Form in seiner akuten Toxizität mit Arsen vergleichbar

Verwendung[5]:

Durch seine Sprödigkeit lässt sich Antimon nicht gut verarbeiten, weder hämmern, walzen, ziehen oder prägen. Es wird selten in reinem Zustand verwendet (zur Thermometer-Fixpunktbestimmung wird chemisch reines, für die Halbleitertechnik, wird reinstes Antimon verwendet), meist nur als Legierungsbestandteil (vor allem in Blei-Legierungen und Zinn-Legierungen zur Erhöhung der Härte) zugesetzt. Antimonverbindungen werden in der Medizin als Antimon-Präparate eingesetzt. Als Hilfsstoff (Katalysator) wird Antimon bei der Herstellung von Polyesterfasern eingesetzt.

2. Versuche

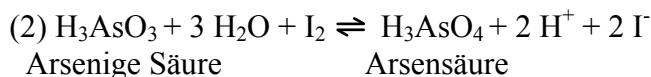
2.1 Oxidation von Arsen(III)- zu Arsen(V)-Ionen mit Jod



Arsenik

Arsenige Säure

(Löslichkeit von Arsenik in Wasser : $0,104 \text{ mol/L}$ d. h. $20,575 \text{ g/L}$)



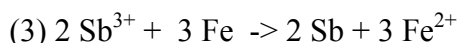
Arsenige Säure

Arsensäure

Versuchsdurchführung und Erklärung:

100 mL Wasser werden in einen Erlenmeyerkolben gefüllt und es wird eine Spatelspitze voll Arsenik hinzugegeben. Nach kräftigem Schütteln hat sich das Arsenik gelöst und es entsteht die arsenige Säure, was sich mit einem Indikatorpapier nachweisen lässt. Durch Zugabe von Jodlösung wird dann das dreiwertige Arsen ins fünfwertige Arsen überführt. Man darf nur eine Iodlösung mit geringer Konzentration verwenden, da sich die Lösung ansonsten nicht mehr entfärbt. Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion, daher sollte eine Spatelspitze voll Natriumhydrogencarbonat ins Wasser gegeben werden, um das Gleichgewicht auf die rechte Seite (zur Arsensäure) zu verschieben.

2.2 Abscheidung von Antimon an einem Eisennagel



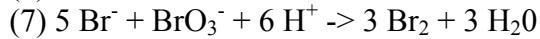
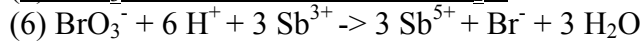
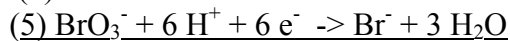
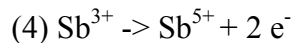
Versuchsdurchführung und Erklärung:

Ein Reagenzglas wird mit Sb(III)- oder Sb(V)-haltiger Lösung gefüllt (es wurde SbCl_3/HCl -Lösung verwendet).

Dann wird ein Eisennagel in das Reagenzglas geworfen. Am Nagel scheidet sich nach kurzer Zeit elementares Antimon in schwarzen Flöckchen ab.

2.3 Bromatometrische Bestimmung des Antimon(III)-Gehaltes einer Lösung

[1 S. 382]



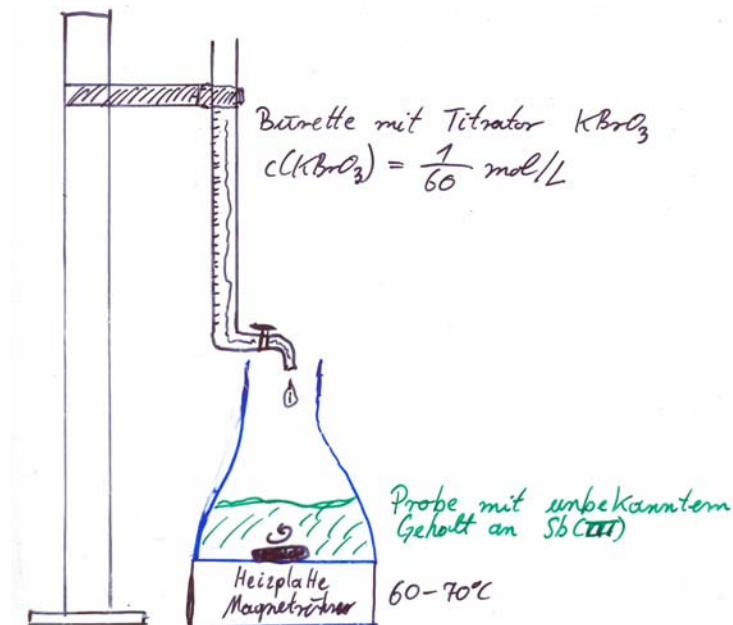
Versuchsdurchführung und Erklärung:

Die Bestimmungsreaktion ist ebenso für Arsen(III) geeignet.

Es wird eine Lösung von SbCl_3/HCl verwendet, welche hergestellt wurde aus 100 mL Wasser,

0,20g SbCl_3 und 25 mL konz. HCl . Zur Titration wurde $\frac{1}{60}$ mol/L KBrO_3 -Lösung genommen.

Die Lösung von SbCl_3/HCl wird in einen Erlenmeyerkolben geschüttet, Methylorange hinzugeben und der Kolben mit einem Rührfisch auf eine Heizplatte gestellt, weil die Titration bei einer Temperatur von 60-70 °C durchgeführt werden soll. Die Titration wird bis zum Endpunkt durchgeführt, nach jeder Zugabe des Titrators wird kurz gewartet. Als Indikator wurde Methylorange verwendet, welcher aber auch weggelassen werden kann, da der Endpunkt der Titration am entstehenden Brom erkannt werden kann und nicht nur am Verschwinden der Farbe des Indikators, was aufgrund dessen Zerstörung durch das entstehende Brom bewirkt wird, vgl. Gl. (7), welches gebildet wird, wenn kein Antimon(III) mehr zur Reaktion zur Verfügung steht.



Berechnung von $m(\text{Sb}^{3+})$ in einer unbekanntem Probe:

Bekannt sein muss:

Konzentration des Titrators (hier: $\frac{1}{60}$ mol/L KBrO_3 -Lösung)

Volumen des Titrators bis zum Endpunkt z. B. 20 mL

Stöchiometrie => Verhältnis $\text{BrO}_3^- : \text{Sb}^{3+} = 1:3$ [vgl. Gl. (6)]

Berechnet wird:

Mit folgenden Gleichungen:

$$\frac{n(\text{Stoffmenge})}{V(\text{Volumen})} = c(\text{Konzentration})$$

$$\frac{m(\text{Masse})}{M(\text{Molare_Masse})} = n(\text{Stoffmenge})$$

Anzahl der BrO_3^- -Ionen, die reagiert haben:

$$c(\text{BrO}_3^-) \cdot V(\text{BrO}_3^-) = \frac{1}{60} \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{BrO}_3^-) \cdot N_A = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,01 \cdot 10^{20} \text{ BrO}_3^- \text{-Ionen}$$

aus dem Verhältnis 1:3 ergibt sich nun, dass dreimal so viele Sb^{3+} Ionen vorgelegen haben müssen $\Rightarrow 6,02 \cdot 10^{20} \text{ Sb}^{3+}$ Ionen.

Daraus lässt sich nun die Masse des Antimons berechnen:

$$n(\text{Sb}^{3+}) = 6,02 \cdot 10^{20} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 0,001 \text{ mol}$$

$$n(\text{Sb}^{3+}) \cdot M(\text{Sb}^{3+}) = 0,001 \text{ mol} \cdot 121,757 \text{ g/mol} = 0,122 \text{ g} = m(\text{Sb}^{3+})$$

Bei dieser Rechnung könnte man sich den Weg über die Anzahl der Teilchen ersparen und gleich die Masse berechnen, aber zur Verdeutlichung des Rechenweges/Stöchiometrie wurde dieser Umweg gemacht.

3. Literatur:

[1] Gerhart Jander, Ewald Blasius, J. Strähle, E. Schweda: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 14. , neu bearbeitete Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1995

[2] A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage, Verlag Walter de Gruyter Berlin, 1995

[3] <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsustanz/Arsen.php>

Stand: 11.11.04

[4] <http://www.projekt-wasserversorgung.de/indexverzeichnis/indexchemisch.htm> Stand:

11.11.04

[5] <http://enius.de/schadstoffe/antimon.html> Stand: 11.11.04

[6] Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Stryer: Biochemie, 5. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2003