



Seminar zum Anorganisch- chemischen Lehramtspraktikum LAAC2

Dr. Magdalena Rusan

13.05.2024

Ionen der 4. Hauptgruppe

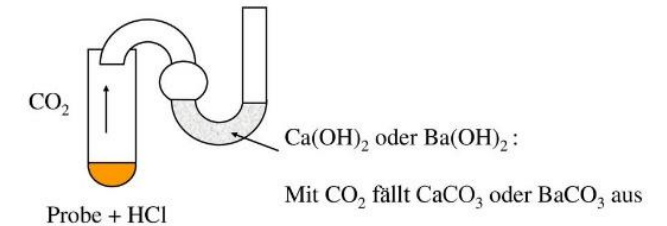
Die Ionen der 4. Hauptgruppe

- C in Form von *Carbonat* und *Oxalat* und Si als *SiO₂* oder *Silikat* werden bei den *Anionen*-Gruppen nachgewiesen - in Wasser gibt es keine C- oder Si- haltigen Kationen
- Zinn (und Blei) fallen in der H₂S-Gruppe aus

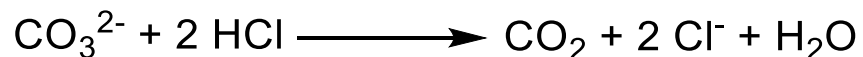
Carbonat

- Bestandteil vieler Minerale
- In Wasser liegt wegen der Basizität des CO₃²⁻ immer auch HCO₃⁻ vor
- Aus festen Carbonaten lässt sich durch Erhitzen oder durch Versetzen mit HCl gasförmiges CO₂ freisetzen; Einleiten des freigesetzten Gases in ein „Gärröhrchen“ mit Barytwasser (= Ba(OH)₂) führt zu Ausfällung von farblosem BaCO₃

„Gärröhrchen“



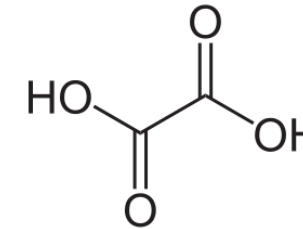
<https://slideplayer.org/slide/14270051/>



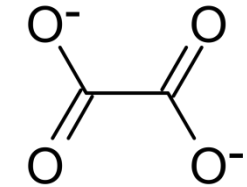


Oxalat

- Oxalsäure: meist verbreitete Pflanzensäure
- Kaliumhydrogenoxalat in Sauerampfer, Rhabarber und Sellerieknolle
- Mineralien Oxalit $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



Oxalsäure

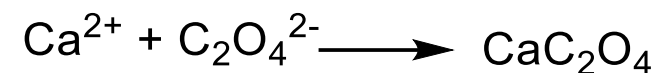


Oxalat

<https://www.oxalsaeure.net/>

Nachweis als CaC_2O_4

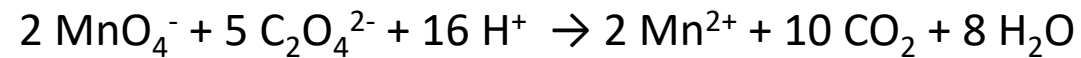
- Fällung von farblosem CaC_2O_4 im schwach Ammoniakalischen; löslich in starken Säuren, schwer löslich in verdünnter Essigsäure
- Zugabe von CaCl_2 zur Probenlösung
- Alternativ mit BaCl_2 und SrCl_2 , aber Oxalate nicht so schwer löslich wie mit Ca





Nachweis durch Oxidation zu CO₂

- Nachweis durch Reaktion mit KMnO₄ unter Entfärbung und Gasentwicklung



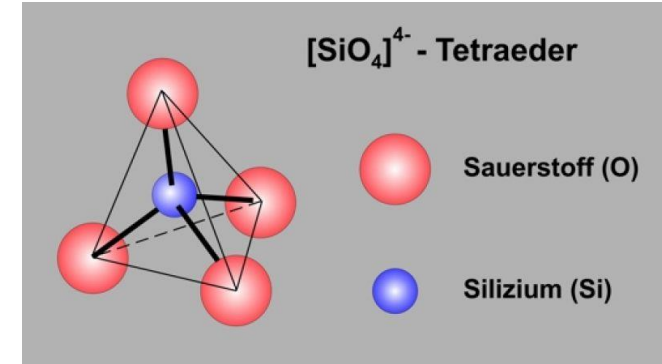
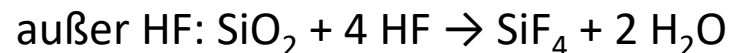
- Permanganat oxidiert Oxalat in saurer (verdünnte Essigsäure) Lösung zu CO₂, während es selbst zu Mn²⁺ reduziert wird
- Zugabe eines Mn²⁺-Salzes, da dieses die Reaktion katalytisch beschleunigt, sonst verläuft die Reaktion sehr langsam; mit steigender Mn²⁺-Konzentration steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit (autokatalytische Reaktion)
- Entfärbung der violetten KMnO₄-Lösung und Gasentwicklung (CO₂) → bester Nachweis für Oxalate
- Es dürfen aber keine anderen organischen Verbindungen oder Reduktionsmittel vorhanden sein



SiO₂ und Silikate

Siliziumdioxid SiO₂

- Polymerer, harter Festkörper mit hohem Schmelzpunkt
- Grundbaustein/Strukturmotiv: SiO₄ - Tetraeder
- Mehrere Modifikationen, die sich in der Anordnung der in der Struktur vorhandenen SiO₄-Tetraeder unterscheiden
- Am häufigsten Quarz (alle anderen metastabil bei Raumtemperatur)
- Chemisch widerstandsfähig gegenüber fast allen Säuren und Basen:



<https://www.gmg.ruhr-uni-bochum.de/hauptbaueinheit-der-silikate>



https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Grenzwert-Symposium-2017-6.pdf?__blob=publicationFile&v=2



Silikate

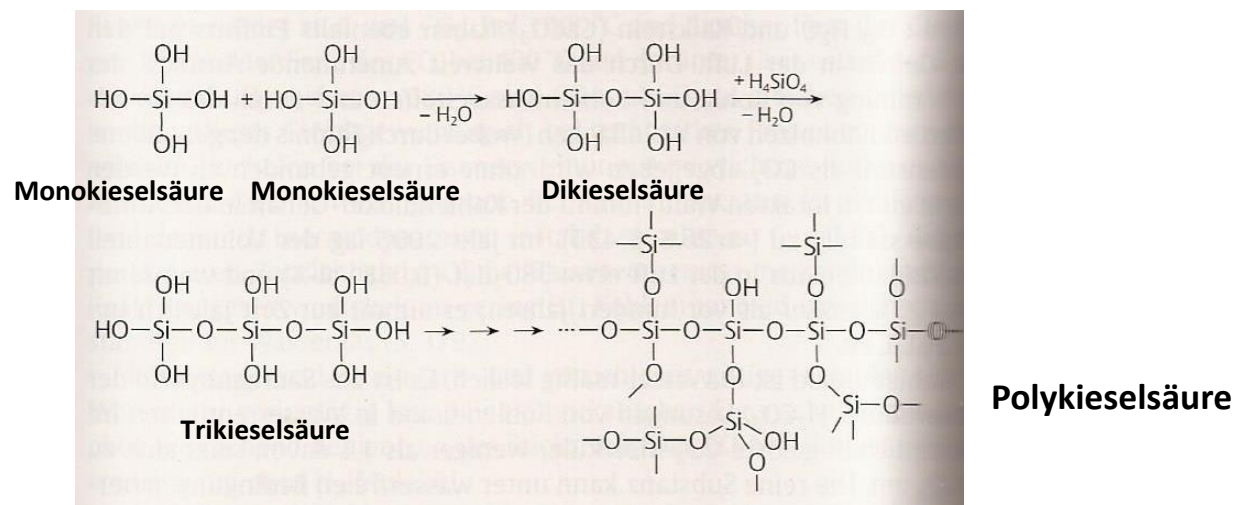
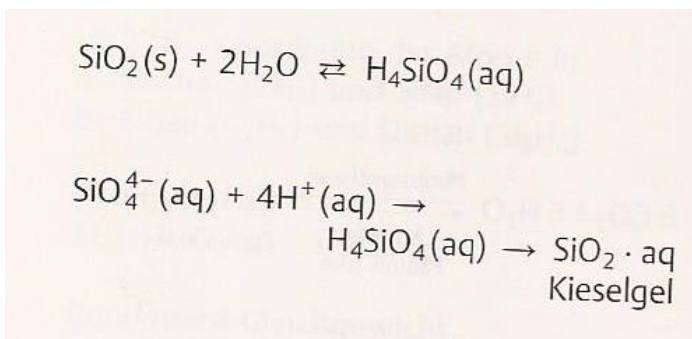
- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.

Kieselsäure: Kieselsäuren sind die Oxosäuren des Siliciums: $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$ bzw. $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ hier kein Kristallwasser!

- Kieselsäuren: Sauerstoffsäuren des Siliziums
- Einfachste Kieselsäure: Monokieselsäure (Orthokieselsäure) $\text{Si}(\text{OH})_4$ oder auch H_4SiO_4
- schwache Säure ($\text{pK}_{a1} = 9.5$, $\text{pK}_{a2} = 11.7$) und neigt zur (Poly-)Kondensation

Silizium

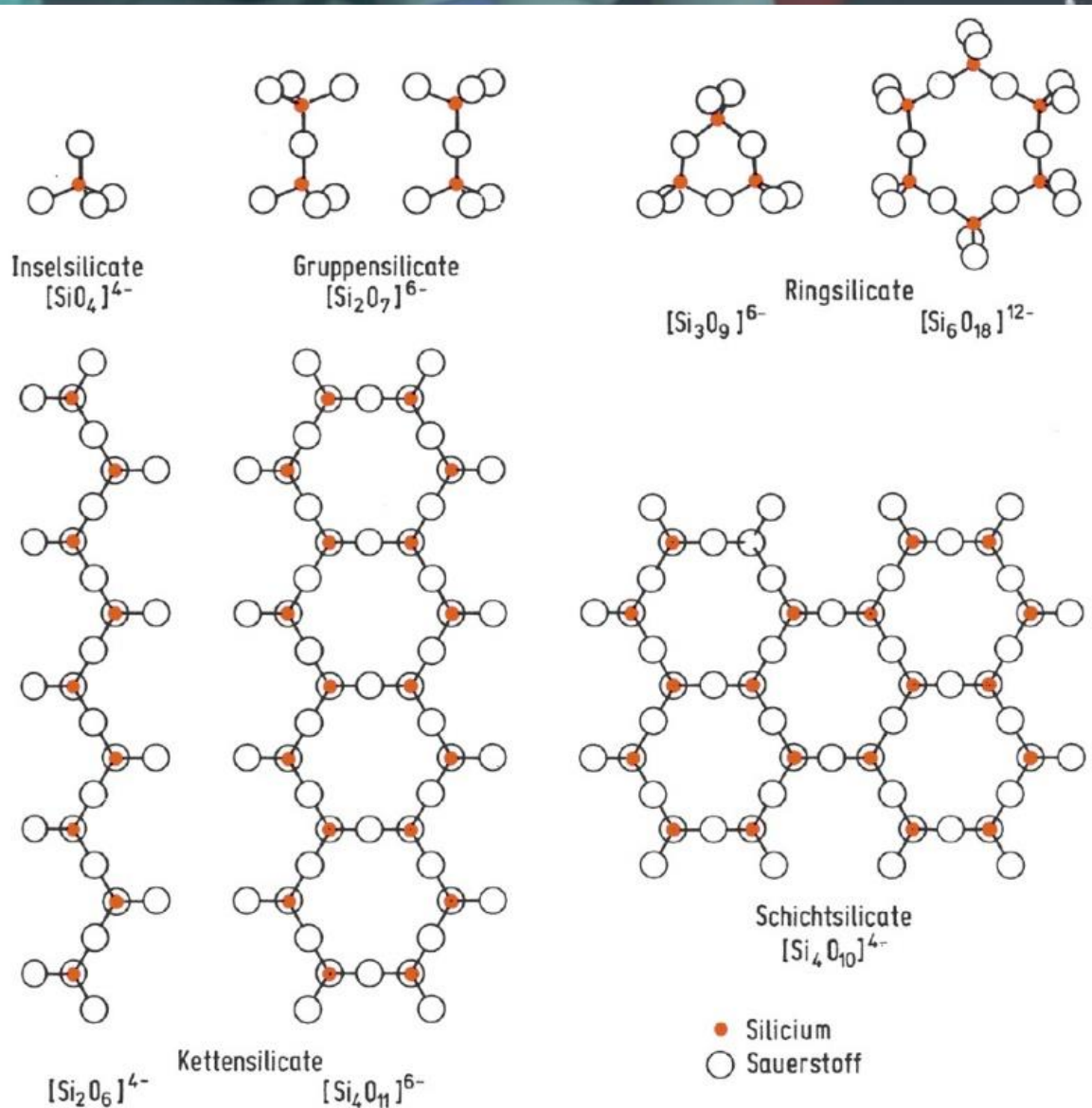
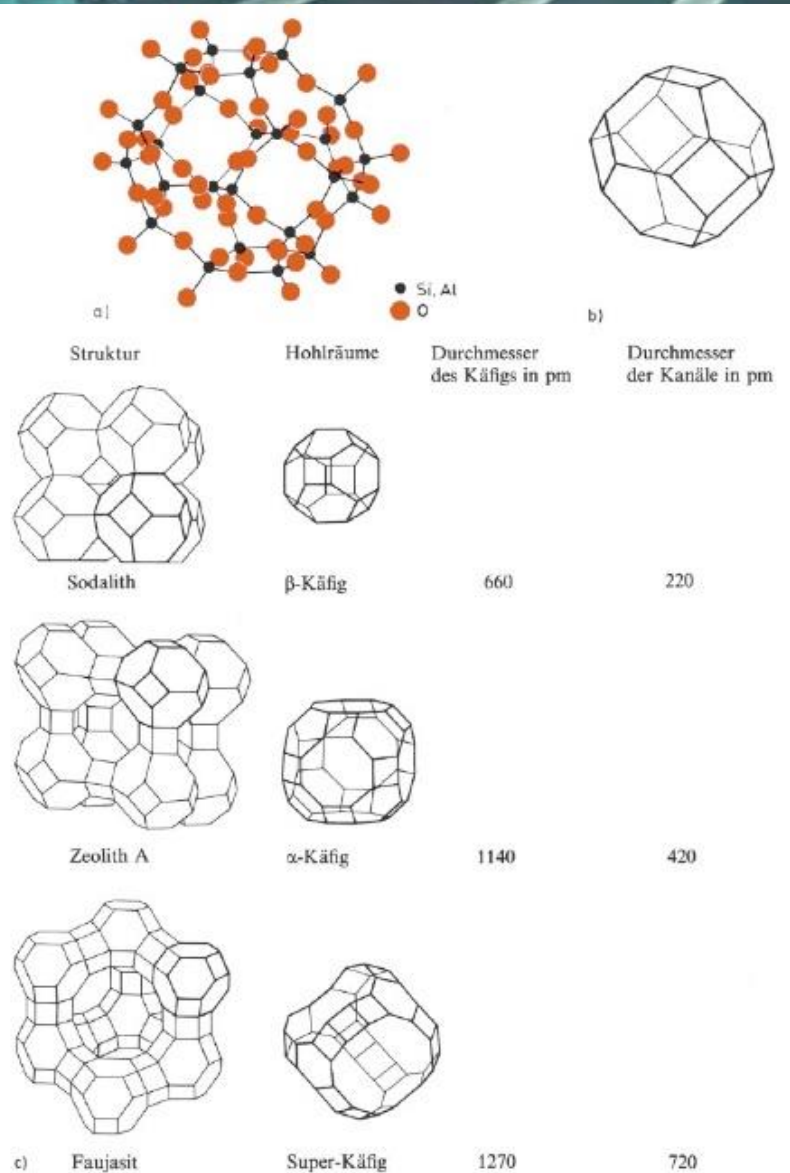
- Wasserabspaltungen → Dikieselsäure (Pyrokieselsäure) $(HO)_3Si-O-Si(OH)_3$ und Trikieselsäure $(HO)_3Si-O-Si(OH)_2-O-Si(OH)_3$
- Cyclische Kieselsäuren: z. B. Cyclotrikieselsäure und Cyclotetrakieselsäure mit der allgemeinen Summenformel $[Si(OH)_2-O]_n$.
- Polymere: Metakieselsäure $(H_2SiO_3, [-Si(OH)_2-O]_n)$
- Kondensieren diese niedermolekularen Kieselsäuren weiter, bilden sich amorphe Kolloide (Kieselgel).
- Allgemeine Summenformel aller Kieselsäuren ist $H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$.
- Beim Erhitzen im Sodauszug bzw. im Soda- Pottasche-Aufschluss bilden sich Na-Salze der Ortho- und/oder Meta-Kieselsäure





Silikate

- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.
- Inselsilikate $[\text{SiO}_4]^{4-}$: isolierte Tetraeder, die mit Kationen in Verbindung treten; z.B. Zirkon, Granat, Topas
- Gruppensilikate $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$: zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte Tetraeder; seltenes Vorkommen; z.B. Thortveitit
- Ringsilikate $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$: Dreier- oder Sechsering aus Tetraedern; z.B. Beryll (Beryll mit Chrom- und Vanadiumverunreinigung → Smaragd, mit Titan oder Eisen → Aquamarin)
- Kettensilikate $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$: Einer- oder Doppelketten aus Tetraedern; z.B. Spodumen
- Schichtsilikate $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$: Einzel- oder Doppelschichten aus eckenverknüpften Tetraedern, die durch Van-der-Waals Kräfte (→ weiche Tone), Kationen (→ mittelharte Verbindungen) oder direkt verbunden sind
- Gerüstsilikate: Strukturen aus dreidimensional-verknüpften SiO_4 -Tetraedern



Silizium

- Beim Erhitzen von Silikaten mit starken Säuren wird über die Stufe oligomerer Kieselsäuren letztendlich wasserhaltiges SiO_2 abgeschieden

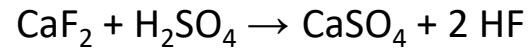


https://www.oekotest.de/bauen-wohnen/Silica-Gel-nicht-wegwerfen-Wofuer-Sie-die-Kieselgel-Tuetchen-verwenden-koennen_11467_1.html

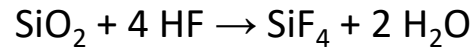


Nachweis als „Bleitiiegel-Probe“

- Bester Nachweis
- Durch Zugabe von CaF_2 und H_2SO_4 bildet sich HF:



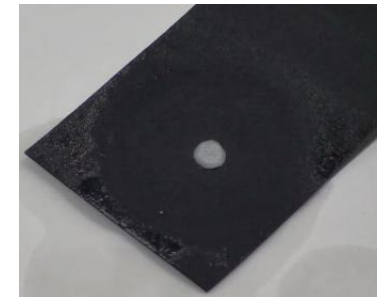
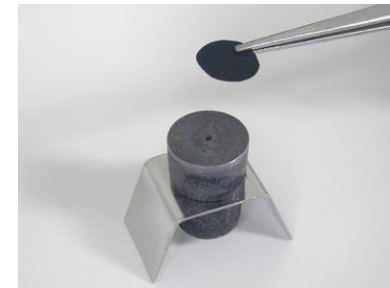
- HF reagiert mit SiO_2 zu gasförmigem SiF_4 ; das dabei mitgebildete Wasser wird von der konz. H_2SO_4 gebunden:



- Das SiF_4 hydrolysiert am feuchten Filterpapier in Umkehrung seiner Bildungsgleichung: Weißer Fleck durch $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$



- Probensubstanz (in Tiegel mit Deckel mit Loch) mit gleicher Menge CaF_2 vermischen und etwas konz. H_2SO_4 zusetzen
- Angefeuchtetes schwarzes Papier auf Deckelloch legen
- Über Wasserbad erwärmen
- Störung: Nebenreaktion: zu viel $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$ reagiert im Tiegel mit noch vorhandenem HF zu nichtflüchtiger Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6



<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/ac/trennungsgang/vlu/silikat.vlu/Page/vsc/de/ch/16/ac/trennungsgang/silikat/silikat02.vscml.html>

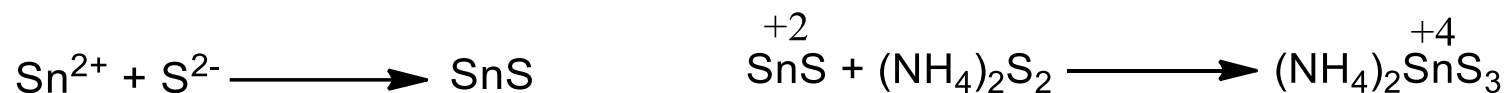
Zinn

Zinn

- In der Natur v.a. als Sn(IV) in Zinnstein (SnO_2)
- In wässriger Lösung sind sowohl Sn(II) als auch Sn(IV) bekannt
- Bei pH=0 liegen $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}(\text{OH})_n]^{(2-n)+}$ mit n= 0 und 1 vor; pH-Erhöhung führt zu $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$; an Luft leichte Oxidation zu SnO_2 ($1 < \text{pH} < 11.6$) ($E^\circ_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = 0.15\text{V}$)

Zinn (II)

- Sn^{2+} -Ionen: nicht-bindendes $5s^2$ -Elektronenpaar vorhanden \rightarrow hybridisiert \rightarrow großer Einfluss auf Strukturchemie
- In Gegenwart von Halogeniden Bildung von Komplexen $[\text{SnX}_3]^-$; mit verd. HCl (0.01 m) Ausfällung von $[\text{SnCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$
- Bei hohem pH Bildung von $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$
- H_2S fällt SnS ; auch im Überschuss von Sulfid und pH-Erhöhung keine Bildung von Thiokomplexen
- SnS wird durch Polysulfide (z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$) zu $[\text{SnS}_3]^{2-}$ oxidiert; LiOH-Lösung löst es langsam unter Bildung von $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, bzw. in Gegenwart von KNO_3 Bildung von $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$



Zinn

Zinn (IV)

- In „normalen“ pH-Bereichen keine Lösungschemie wg. Schwerlöslichkeit von SnO_2
- In verdünnten Lösungen liegt bei $\text{pH}=0$ $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, bei $\text{pH}=14$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ vor; in Gegenwart von Chlorid $[\text{SnCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}(\text{OH})_m]^{(4-n-m)+}$
- Bei $\text{pH}=0$ fällt H_2S SnS_2 ; bei höherem pH und hohen Sulfidkonzentrationen bilden sich $[\text{SnS}_3]^{2-}$ $\{= [\text{SnS}_2\text{S}_{2/2}]^{2-}\}$ und $[\text{SnS}_4]^{4-}$, die etwas besser löslich sind



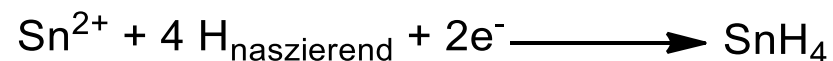
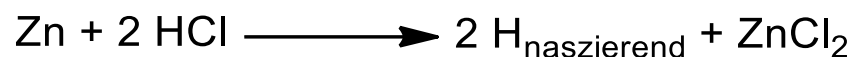
Zinn-Nachweis „Leuchtprobe“

- Unabhängig von der Ausgangs-Oxidationsstufe ist der beste Nachweis die „Leuchtprobe“, die bei Abwesenheit von Nitrat und Arsen auch aus der Ursubstanz durchgeführt werden kann
- Probensubstanz, einige Zinkkörnchen und etwas 20%ige HCl in Porzellantiegel zusammen geben → schwer lösliche Sn(IV)-Verbindungen sollen durch Zn zu Sn(II) reduziert und in Lösung gebracht werden.
- In diese Lösung taucht man ein halb mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas, zieht es dann heraus und hält in die Bunsenbrennerflamme
- An Stellen des Reagenzglases, die mit der Lösung benetzt waren, entsteht blaue Fluoreszenz, die von SnCl_2 herrührt
- Bei der Zugabe von Salzsäure zu Zink entsteht naszierender Wasserstoff, das ein sehr gutes Reduktionsmittel ist



https://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/02_11.htm

- Zink und Salzsäure reagieren zu naszierendem Wasserstoff und Zinkchlorid
- Zinn(II)-Ionen reagieren mit naszierendem Wasserstoff zu Stannan



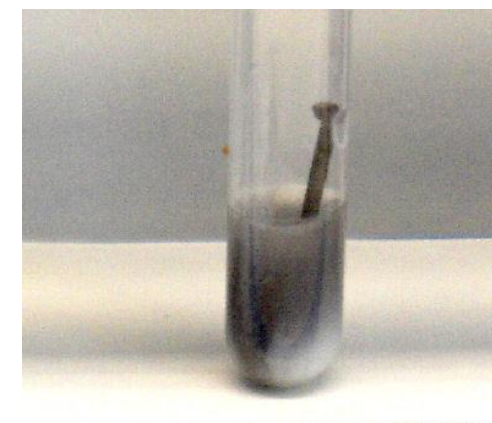
- Das Gas Stannan SnH_4 sorgt für das Leuchten



http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/_vlu/zinn.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/zinn/nachweis.vscml.html

Zinn-Nachweis durch Reduktion mit Zink

- Reduktion mittels Zn zu elementarem Sn als schwarzer „schwammiger“ Belag
- Unedle Metalle wie Zn reduzieren Sn(II) und Sn(IV) zu metallischem Zinn



Blei

Blei

- In der Natur v.a. als Bleiglanz PbS , als Cerussit PbCO_3 , Anglesit PbSO_4 sowie Rot- und Gelbbleierz (Chromat und Molybdat) und gediegen
- In Wasser ist die zweiwertige Stufe dominierend, da Pb(IV) (zumindest thermodynamisch) Wasser oxidieren kann ($E^\circ_{\text{Pb(IV/II)}} = 1.46 \text{ V}$)



Bleiglanz



Rotbleierz



Gelbbleierz

Blei (II)

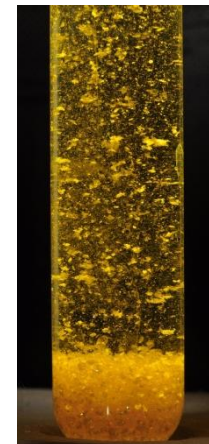
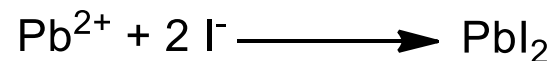
- In verdünnter Lösung als $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ und $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sonst schnelle Hydrolyse und Kondensation zu $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ und $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ bzw. $[\text{Pb}(\text{OH})_n]^{2-n}$ ($n=2,3,4$)
- HX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) fällen PbX_2 , im Überschuss löslich zu $[\text{PbX}_3]^-$ und $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ (Nachweis!)
- H_2S fällt auch im stark sauren PbS (schwarz)

Blei

- PbS kann entweder durch oxidative Zerstörung des Sulfids mittels HNO_3 oder durch Komplexbildung mit großem Sulfidüberschuss als $[\text{Pb}(\text{SH})_3]^-$ in Lösung gebracht werden.
- In der Kälte fällt verdünnte H_2SO_4 weißes PbSO_4
- Kaliumchromat fällt im schwach Essigsäuren gelbes PbCrO_4 (Störung durch Ba^{2+})

Nachweis als PbI_2

- Pb-Salz und KI geben gelben Niederschlag von PbI_2
- Löslich, wenn Überschuss an KI $\rightarrow [\text{PbI}_4]^{2-}$ entsteht, welches auch nur bei Überschuss von KI stabil ist
- PbI_2 kristallisiert aus heiß (sonst nicht so gut löslich) gesättigter Lösung beim Abkühlen und ergibt gelbe glänzende Blättchen



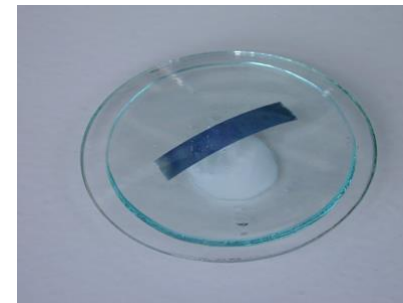
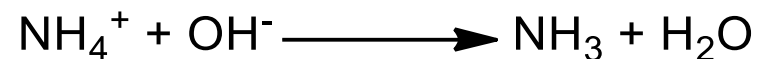
Ionen der 5. Hauptgruppe

Die Ionen der 5. Hauptgruppe

- Stickstoff als NH_4^+ in der löslichen Gruppe, als Nitrit und Nitrat bei den Anionen
- Phosphor als Phosphat bei den Anionen
- (Arsen,) Antimon und Bismut gehören zur H_2S - Gruppe

Ammonium NH_4^+

- Aufgrund ähnlicher Größe ähnliche Fällungsreaktionen wie K^+
- Bester Nachweis ist Verreiben der Ursubstanz mit NaOH :
Bei Gegenwart von NH_4^+ wird Ammoniak freigesetzt: erkennbar am Geruch, oder durch Blaufärbung eines angefeuchteten pH-Indikator-Papiers

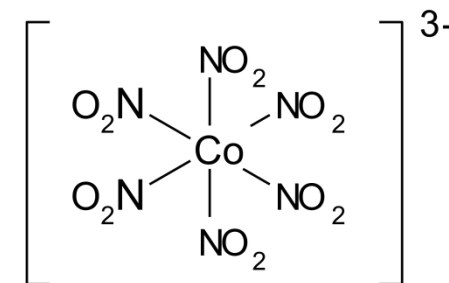
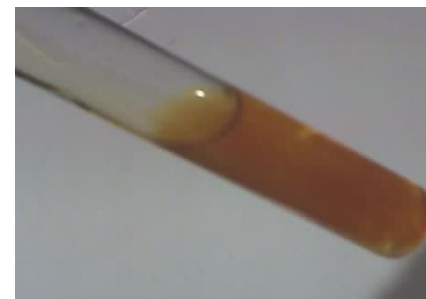
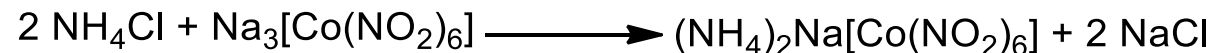


<https://www.bing.com/search?q=Nachweis%20Ammonium&pc=cosp&ptag=G6C15A892CD84FE5&form=CONMHP&conlogo=CT3210127>

Ammonium NH_4^+ 

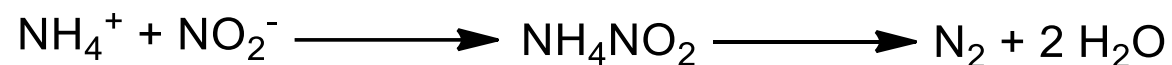
Nachweis als Natriumhexanitrocobaltat(III)

- Probelösung muss neutral oder schwach sauer sein und möglichst konzentriert
- Etwas von der Probelösung werden mit einer überschüssigen Menge einer frisch bereiteten, kaltgesättigten $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -Lösung (entsteht aus NH_4Ac -Lösung und KNO_2 -Lösung) versetzt und im Wasserbad erwärmt
- Gelborangener Niederschlag fällt aus

Nachweis: Entwicklung von N_2 aus Ammoniumsalzen

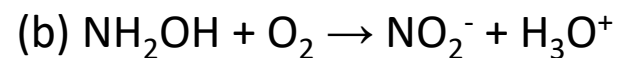
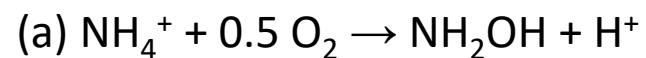
<https://illumina-chemie.de/viewtopic.php?t=864>

- Probelösung mit etwas konzentrierter KNO_2 -Lösung im Reagenzglas vermischen und erwärmen bis eine Gasentwicklung beobachtbar ist
- Brennenden Span in den Gasraum des Reagenzglases halten \rightarrow erlischt

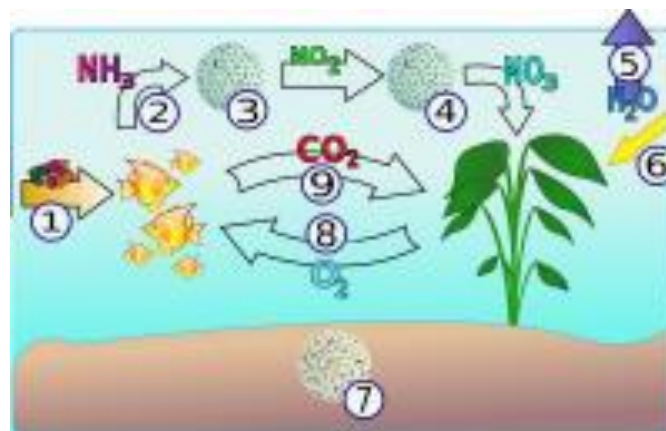


Nitrit NO₂

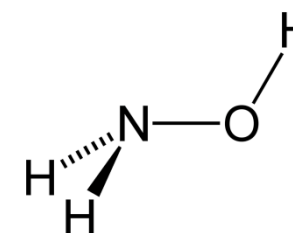
- Entsteht in der Natur durch mikrobielle (Nitrosomonas u.ä.) NH₃/ NH₄⁺- Oxidation:



<https://alchetron.com/Nitrosomonas>



http://www.aqua4you.de/community_artikel184.html



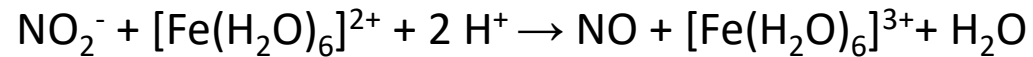
Hydroxylamin

- Nachweis durch die „Ringprobe“ (zahlreiche Störungen!) oder durch „Lunges Reagenz“ (ebenfalls zahlreiche Störungen!)

Nitrit (Nitrat)

Nachweis durch die „Ringprobe“

- Störungen durch Halogenide und Sulfid durch vorheriges Versetzen mit Ag_2SO_4 - Lösung beseitigen!
- In ein Reagenzglas wird die Probenlösung und Eisen(II)sulfat (geringer Überschuss) und verdünnte Schwefelsäure gegeben. Dann wird vorsichtig konzentrierte H_2SO_4 an der Wand des Reagenzglases (schräg halten) nach unten getropft (unterschichtet). An der Schichtgrenze bildet sich dann ein brauner Ring aus, da hier eine Redoxreaktion stattfindet in der NO_2^- zu NO reduziert wird und Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert wird. Da aber noch Fe^{2+} in der Lösung vorhanden ist und von H_2O komplexiert ist, findet eine Reaktion mit NO statt und es bildet sich der braune Pentaquanitrosyleisen(II)-Komplex.

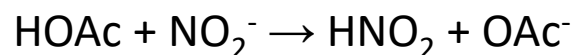
mit konz. H_2SO_4 unterschichten

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ringprobe>

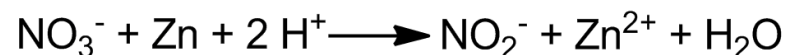
Nitrit (Nitrat)

Nachweis mit Lunges Reagenz

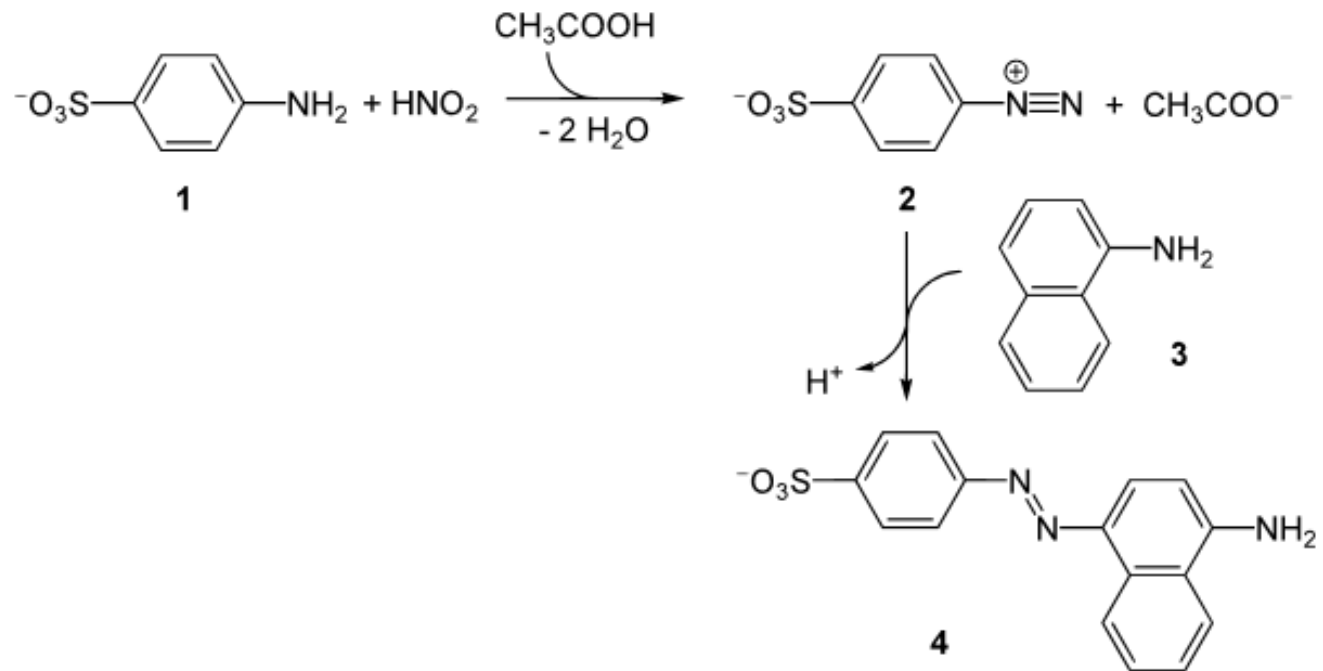
- Der Nachweis beruht auf der Azokupplung eines Diazonium-Salzes und einem aromatischen Amin; das Diazonium-Salz entsteht aus einem anderen aromatischen Amin und salpetriger Säure ($pK_a = 3.3$), :



- Störung durch SH^- , Br^- , I^- (Entfernung durch Ag_2SO_4), CrO_4^{2-} (Entfernung durch BaCl_2) und Fe^{3+}
- Etwas Probelösung mit Eisessig ansäuern und mit je etwas (halber Menge) der Lösung A (1%ige Lösung aus Sulfanilsäure in 30%igem HAc) und Lösung B (konzentrierte Lösung aus α -Naphthylamin in 30%igem HAc) versetzen; wenn Nitrat-Nachweis, dann wird noch etwas Zn-Staub zugesetzt
- Rotfärbung ist zu beobachten
- Wenn NO_3^- : Nitrat wird zuerst zu Nitrit reduziert. Dann reagiert das Nitrit mit der Sulfanilsäure (1) und Essigsäure zu einem Diazoniumsalz (2), das dann mit 1-Naphthylamin (3) zu einem Azofarbstoff (4) reagiert. Dieser Azofarbstoff ist für die rote Farbe der Lösung verantwortlich.



Nitrit (Nitrat)



http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/_vlu/nitrat.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/nitrat/nachweis.vscml.html



https://de.wikipedia.org/wiki/Lunges_Reagenz

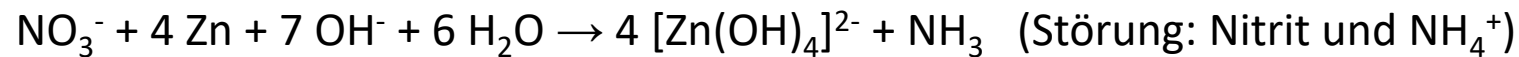


Nitrat

- In Abwesenheit von Nitrit ebenfalls mit „Ringprobe“ bzw. „Lunges Reagenz“ nachweisbar da:



- Reduktion mit Zn und NaOH: Ammoniak entsteht!

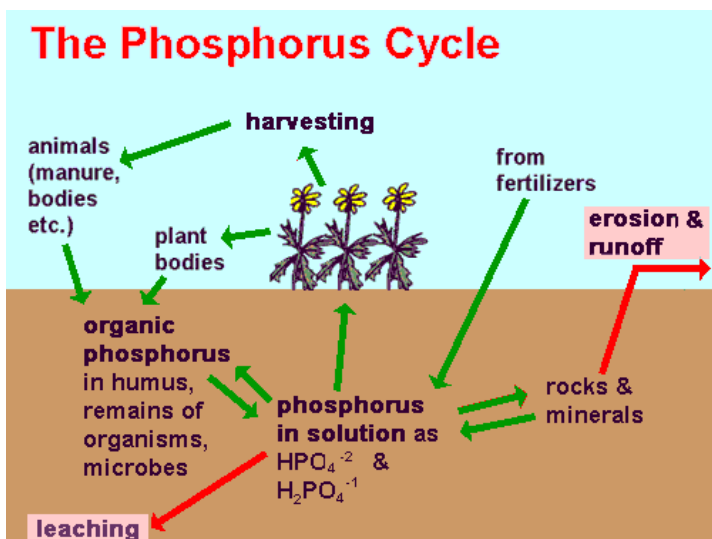


- Spatelspitze Probesubstanz und 1-2 g Zinkstaub zusammen geben und mit etwas Tropfen NaOH versetzen (mit Uhrenglas und pH-Papier) \rightarrow NH_3 entsteht, Blaufärbung des pH-Papiers

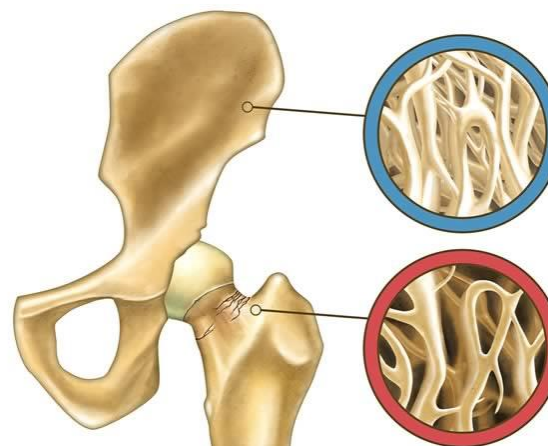
Phosphate

Phosphate $H_nPO_4^{3-n}$

- Salze der Phosphorsäure H_3PO_4
- Aufgrund der hohen Basizität von PO_4^{3-} liegen in „normalen“ pH-Bereichen nur HPO_4^{2-} und $H_2PO_4^-$ vor
- Bester Nachweis ist Fällung im stark Salzsäuren mit $ZrOCl_2$ zu weißem gallertartigen $Zr_3(PO_4)_2$ (Störung nur durch Silikat)
- Fällung der gelben 12-Molybdophosphorsäure muss genau nach Vorschrift durchgeführt werden!



<https://www.eoi.es/blogs/laurenmusiello/2012/01/17/ecology-life-cycles-hokuma-tatiana-and-lauren/>

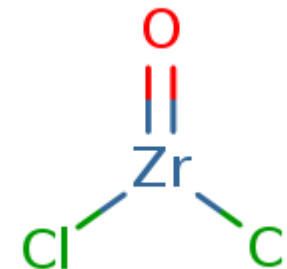
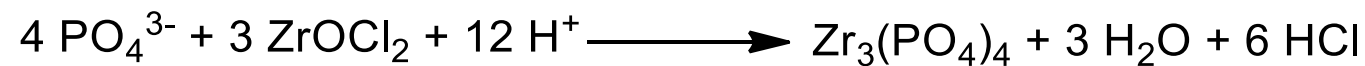


<https://www.apotheken-umschau.de/laborwerte/phosphat>

Phosphate

Nachweis als $Zr_3(PO_4)_4$

- Probelösung stark salzsauer (konz. HCl) machen und eine frisch bereitete (Zirconylchlorid) $ZrOCl_2$ - bzw. (Zirconylnitrat) $ZrO(NO_3)_2$ -Lösung dazugeben
- Kurz erhitzen
- Bildung eines nahezu durchsichtigen, gallertartigen, flockigen Niederschlages
- Zeigt sich häufig erst nach einiger Zeit

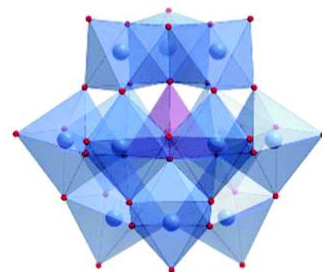
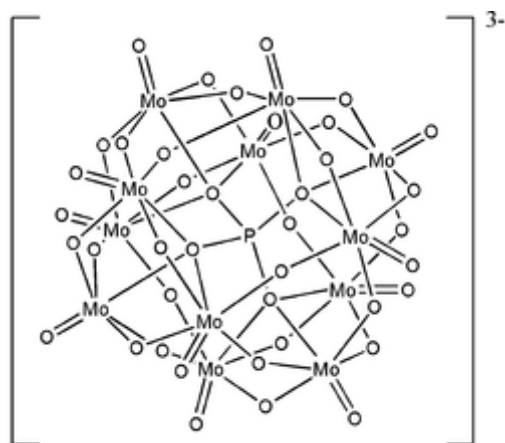


http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/_vlu/phosphat.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/phosphat/nachweis.vscml.html

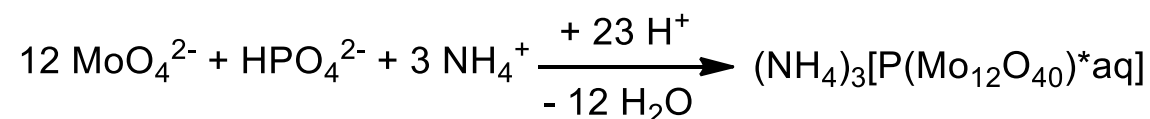


Nachweis als Ammoniummolybdophosphat

- Zur salpetersauren Probenlösung gibt man Ammoniummolybdatlösung
- Gelber Niederschlag fällt aus → Ammoniummolybdophosphat
- Salz einer Heteropolysäure: anorganische Säuren: entstehen, wenn verschiedenartige Säuremoleküle eines Metalls (z. B. Chrom, Molybdän) und eines Nichtmetalls (z. B. Arsen, Phosphor) unter Austritt von Wasser zusammentreten, z.B. Phosphormolybdänsäure $H_3[P(Mo_{12}O_{40})]$.
- Auf 12 Atome Mo nur 1 Atom P



<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/dt/c8dt00400e/unauth#!divAbstract>



gelbes Ammoniummolybdophosphat



Arsen

Arsen

- In der Natur v.a. sulfidisch als „Auripigment“ As_2S_3 und „Realgar“ As_4S_4
- Im wässrigen System sind zwei Oxidationsstufen beständig: III und V
- Bester Nachweis ist die Marsh'sche Probe, die unabhängig vom Ausgangsmaterial zu hochtoxischem AsH_3 führt



© Thomas Seilnacht



Auripigment



Realgar

Antimon

Antimon

- In der Natur als „Grauspießglanz“ (Sb_2S_3) und „Weißspießglanz“ (Sb_2O_3)
- In Wasser sind sowohl Sb(III) als auch Sb(V) stabil
- Nachweise: Marsh'sche Probe und „Eisennagelprobe“ funktionieren unabhängig von der Anfangs-Oxidationsstufe

Sb(III)

- Im pH-Bereich 2-11 als „ $\text{Sb}(\text{OH})_3$ “ ($\text{pK}_a \approx 12$)
- In Salzsäure liegen diverse Chlorido-Komplexe vor, in konz. HCl sogar $[\text{SbCl}_6]^{3-}$
- H_2S fällt im Sauren Sb_2S_3
- In schwach saurer Lösung Reduktion durch Fe zum Element unter Abscheidung schwarzer Flocken („Eisennagelprobe“)
 - Probe mit verdünnter HCl ansäuern und Fe-Nagel in Lösung halten
 - Nach wenigen Minuten scheidet sich Sb in schwarzen Flocken ab

Antimonit
Huaron, Peru

© Thomas Seinacht

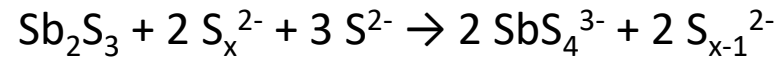


http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/_vlu/antimon.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/antimon/nachweis.vscml.html

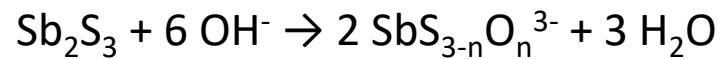
Antimon

 Sb_2S_3

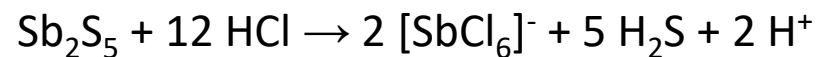
- Mit Ammoniumpolysulfid bildet sich lösliches Tetrathioantimonat:



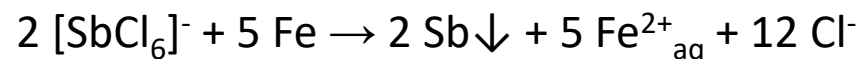
- Mit einem Gemisch aus LiOH und KNO_3 bilden sich gemischte Thio-Oxido-Antimonate(III):

**Sb(V)**

- Bei pH > 4 (verd.) bzw. > 6 (konz.) dominiert $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, im Sauren $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, eine einbasige Säure mit $\text{p}K \approx 2.5$
- In konz. HCl Bildung von $[\text{SbCl}_6]^-$, auch aus festem Sb_2S_5 :

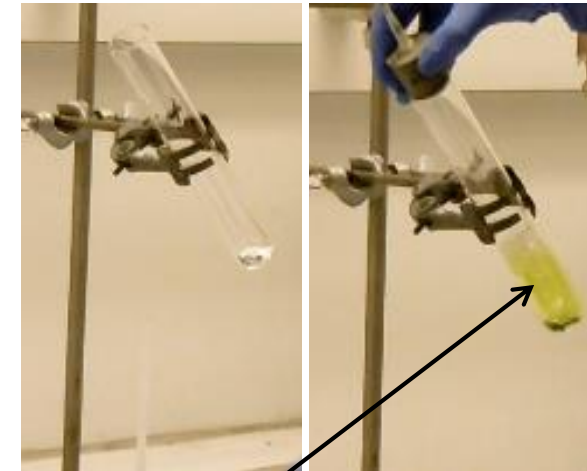


- Reduktion mittels Eisen liefert wieder Sb^0 :



Die Marsh'sche Probe

- In einem Reagenzglas werden zu (Arsenoxid bzw.) Antimonoxid etwas Eisensulfat (dient als Katalysator) und einige Zinkgranalien gegeben. Dann wird halbkonzentrierte HCl dazugegeben. Sofort fängt das Gemisch an zu schäumen, da Wasserstoff und Arsenwasserstoff gebildet werden.
- Um eine Knallgasreaktion zu vermeiden, wird etwas gewartet, bis das entstandene Gas die Luft aus dem Reagenzglas vertrieben hat. Außerdem befindet sich im dem verengten Glasröhrchen, das sich im durchbohrten Stopfen befindet etwas Kupferwolle, die als Rückschlagsicherung dient. Dann wird das entstandene Gasmisch aus H_2 und SbH_3 (AsH_3) angezündet. Die Reaktion von Zink und Säure bildet Wasserstoff (H als *statu nascenti*), der das Antimonoxid (Arsenoxid) zum gasförmigen SbH_3 (AsH_3) reduziert. In der Flamme zersetzt sich dann SbH_3 (AsH_3) und es bildet sich ein $Sb(As)$ -Spiegel an der kalten Porzellanschale, die in die Flamme gehalten wird. Der Unterschied zwischen As und Sb besteht darin, dass sich der As-Spiegel löst, wenn er mit einer ammoniakalischen H_2O_2 -Lösung behandelt wird und der Sb-Spiegel nicht.

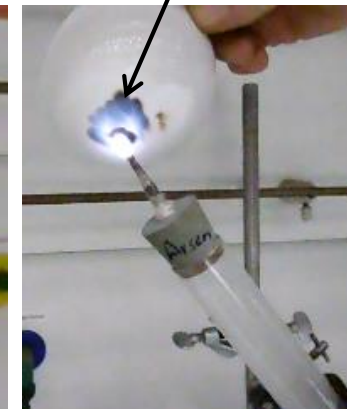


As_2O_3 , Zn und HCl

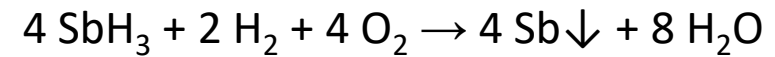
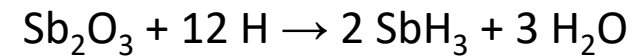
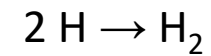
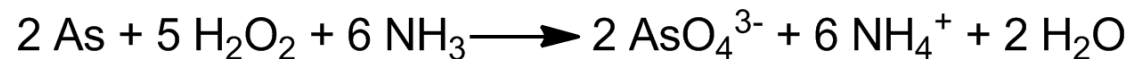
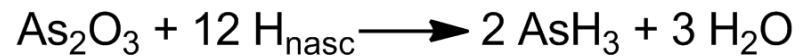
H_2 und AsH_3
werden angezündet



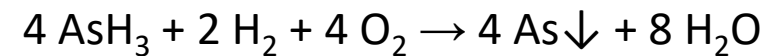
As-Spiegel



Arsen und Antimon



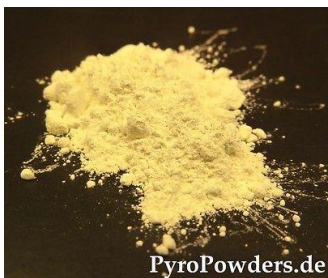
bzw.



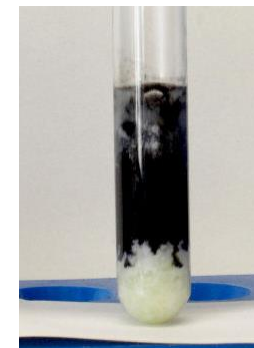
Bismut

Bismut

- In der Natur als Oxid („Bismutocker“), Sulfid („Bi-glanz“) und Selenid („Se-Bi-glanz“)
- In Wasser nur Bi(III) von Bedeutung, da Bi(V) als starkes Oxidationsmittel Wasser an Licht zu Sauerstoff oxidiert ($E^\circ = 2.03 \text{ V}$)
- Bei pH = 0 als $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ mit $\text{pK}_a = 1.0$; schnelle Hydrolyse zu $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ („Bismutylsalze“) und höherkernigen Clustern



Bismut(III)

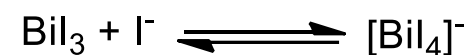
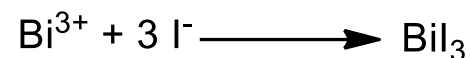


- Im HCl-sauren liegen neben BiCl_3 diverse Chlorido-Komplexe vor
- H_2S fällt Bi_2S_3
- Mit Iodid bildet sich schwarzes BiI_3 , im Überschuss zu orangem $[\text{BiI}_4]^-$ löslich, das mit Oxin als hellrotes Oxiniumsalz gefällt werden kann (Nachweis!)



Nachweis als Tetraiodobismutat(III)

- Probelösung schwach ansäuern mit H_2SO_4 oder HNO_3
- Zugabe von KI \rightarrow zunächst fällt schwarzes BiI_3 aus \rightarrow bei Überschuss von KI: Bildung des orangegelben $[\text{BiI}_4]^-$



Nachweis als Oxiniumtetraiodobismutat(III)

- Organische Base Oxin bildet unter Addition eines Protons am Stickstoff Kationen, die mit $[\text{BiI}_4]^-$ schwerlösliche orange bis hellrote Verbindungen bildet

