

## Arsen, Antimon

### Vorkommen

As: Realgar  $\text{As}_4\text{S}_4$ , Auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , Arsenolith  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;  
als Arsenide von Fe, Co, Ni:  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{CoAs}$ ,  $\text{NiAs}$

Sb: vor allem als Grauspießglanz (=Antimonit)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

As, Sb kommen gelegentlich auch gediegen vor

Häufigkeit: As (Sb): an 51. (62.) Stelle in Erdkruste, 2 (0,2) ppm

### Darstellung

$\text{FeAsS} \{700^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{FeS} + \text{As(g)}$  (As sublimiert ab)

Sulfide {Rösten}  $\Rightarrow \text{As}_2\text{O}_3$ ;  $2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{C} \Rightarrow 4\text{As} + 3\text{CO}_2$

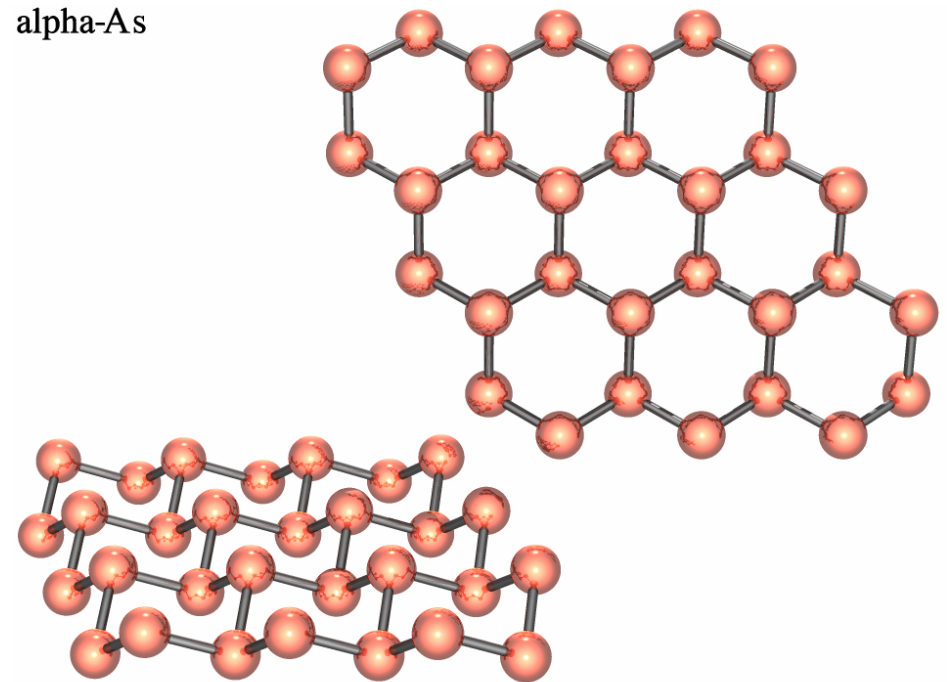
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} \Rightarrow 3\text{FeS} + 2\text{Sb}$

### Element-Modifikationen

As:  $\text{As}_4$ -Tetraeder in der Gasphase; fest 3 Modifikationen  
gelbes As:  $\text{As}_4$ -Tetraeder; am stabilsten: graue, metallische,  
rhomboedrische  $\alpha$ -Form: gefaltete, hexagonale Schichten

Sb: 6 Modifikationen; gewöhnliches  $\alpha$ -Sb gebaut wie  $\alpha$ -As

## alpha-As



## Eigenschaften von Arsen, Antimon

As, Sb: Halbmetalle (Bi: Metall)

**AS:** spröde, stahlgraue Kristalle, keine Duktilität; ziemlich flüchtig:

$p[\text{As(s)}] = 1\text{atm}$  bei  $615^\circ\text{C}$ ; schmilzt aber erst bei  $816^\circ\text{C}$  (40atm)

$p[\text{Sb(s)}, \text{Bi(s)}]$  sind viel kleiner;  $F_p$  kleiner:  $630^\circ\text{C}$ ,  $270^\circ\text{C}$

an trockener Luft stabil, an feuchter: schwarze Oxidschicht

As  $\{\Delta, \text{Luft}\} \Rightarrow \text{As}_4\text{O}_6$  (bei  $T > 250^\circ\text{C}$ : Phosphoreszenz wie  $\text{P}_4$ )

As  $\{\Delta, \text{O}_2\} \Rightarrow \text{As}_4\text{O}_6 + \text{As}_4\text{O}_{10}$  (mit leuchtender Flamme)

As reagiert nicht mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkalien, nicht-oxidierende Säuren

As +  $\text{HNO}_3$  {verd.}  $\Rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$ ; As +  $\text{HNO}_3$  {c., heiß}  $\Rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$

As +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  {c., heiß}  $\Rightarrow \text{As}_4\text{O}_6$

As ist (anders als P, Sb, aber gleich wie Ge, Se, Br) nur schwer  
zu As(V) oxidierbar:  $\text{As}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  sind Oxidationsmittel

**Sb:** sehr ähnlich dem As, aber reaktionsträger

bei RT gegen Luft, Feuchtigkeit,  $\text{H}_2\text{O}$ , verd. Säuren stabil

bei  $T > 630^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 \Rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$

+  $\text{HNO}_3$  c.  $\Rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$ ; +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  c.  $\Rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$

## Arsenide, Antimonide

fast alle Metalle bilden Arsenide, Antimonide: teilweise interessante  
Strukturen und wertvolle physikalische Eigenschaften:

Verwendung: III-V-Halbleiter ( $\text{Al}\sqrt{\text{Ga}}\sqrt{\text{In}} + \text{P}\sqrt{\text{As}}\sqrt{\text{Sb}}$ ):

lichtemittierende Dioden (LEDs:  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ), Photomultiplier,  
IR-Detektoren (InSb), Halbleiterlaser (GaAs)

Darstellung: meist stöchiometrisch aus den Elementen

typische Stöchiometrien:  $\text{M}_9\text{As}$ ,  $\text{M}_5\text{As}$ ,  $\text{M}_4\text{As}$ ,  $\text{M}_3\text{As}$ ,  $\text{M}_2\text{As}$ ,

$\text{MAs}$ ,  $\text{MAS}_2$ ,  $\text{M}_5\text{As}_2$ ,  $\text{M}_5\text{As}_3$ ,  $\text{M}_5\text{As}_4$ ,  $\text{M}_3\text{As}_2$ ,  $\text{M}_3\text{As}_4$ ,  $\text{M}_3\text{As}_7$ , ...

häufig auch nichtstöchiometrische bzw. schwankende  
Zusammensetzung

## Arsen-, Antimonhydride

$\text{EH}_3$ : äußerst giftige, thermisch instabile, farblose Gase

keine Neigung zur Onium-Bildung [wie  $\text{NH}_3 \Rightarrow \text{NH}_4^+$ ]

$\text{EH}_3 + \text{Metalle} \{\text{Erhitzen}\} \Rightarrow \text{Arsenide bzw. Antimonide:}$

Verwendung in Halbleitertechnologie:

z.B. ultrareines  $\text{SbH}_3$  als Dotierungsmittel für Si

$\text{AsH}_3$ : Arsin

Darstellung: As-Verbindung + H (nasc.)  $\Rightarrow \text{AsH}_3$

(Marsh-Probe: Zerfall an Glasoberfläche  $\Rightarrow$  As - Spiegel)

$\text{AsCl}_3 + \text{LiAlH}_4 \{\text{Ether}\} \Rightarrow \text{AsH}_3$

Hydrolyse von Arseniden (Na, Mg, Zn) mit verd. Säuren

$\text{SbH}_3$ : Stibin

Darstellung:  $\text{SbCl}_3 + \text{NaBH}_4 \Rightarrow \text{SbH}_3$

$\text{Zn}_3\text{Sb}_2 + 6\text{H}^+ \{\text{HCl verd.}\} \Rightarrow 2\text{SbH}_3 + 3\text{Zn}^{+2}$

$\text{SbO}_3^{-3} + 3\text{Zn} + 9\text{H}^+ \Rightarrow \text{SbH}_3 + 3\text{Zn}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$

## Arsen-, Antimonhalogenide

am wichtigsten sind die Trihalogenide  $\text{EX}_3$

$\text{EX}_3$ : alle bekannt (E = As, Sb, Bi; X = F ... I)

$\text{AsF}_3, \text{AsCl}_3$ : farblose Flüssigkeiten ( $K_p = 63^\circ\text{C}, 130^\circ\text{C}$ )

$\text{AsBr}_3$ : blaßgelbe,  $\text{SbF}_3, \text{SbCl}_3, \text{SbBr}_3$ : farblose Kristalle

$\text{AsI}_3, \text{SbI}_3$ : rote Kristalle

$\text{EX}_3$ : in allen Aggregatzuständen diskrete pyramidale Moleküle

Darstellung:

$2\text{E} + 3\text{X}_2 \Rightarrow 2\text{EX}_3$

$\text{E}_2\text{O}_3 + 6\text{HX} \Rightarrow 2\text{EX}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{X} = \text{F}, \text{Cl})$

Eigenschaften:

$\text{ECl}_3$ : gute nicht-wäßrige Lösungsmittel für  $\text{Cl}_4^-$ -transfer:

$2\text{ECl}_3 \Leftrightarrow \text{ECl}_2^+ + \text{ECl}_4^-$  (sehr geringe Dissoziation)

$\text{EX}_3$  sehr wirksame Halogenidionen-Akzeptoren:

$\Rightarrow \text{ECl}_4^-, \text{EBr}_4^-, \text{EI}_4^-$ : Wippenform (1 freies  $e^-$ -Paar)

## Arsen-, Antimon(III)halogenide

Reaktionen:  $\text{EX}_3$  leicht hydrolysierbar,

wasserfrei aber gute Fluorierungsmittel (besonders  $\text{SbF}_3$ ):

$\text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{SbF}_3 \Rightarrow \text{FCCl}_2\text{---CCl}_2\text{F}; \text{R}_3\text{PS} + \text{SbF}_3 \Rightarrow \text{R}_3\text{PF}_2$

$\text{SiCl}_4 + \text{SbF}_3 \Rightarrow \text{SiCl}_3\text{F}, \text{SiCl}_2\text{F}_2, \text{SiClF}_3$

$\text{AsCl}_3 + 3\text{PhOH} \Rightarrow \text{As(OPh)}_3 + 3\text{HCl}$  Arsenitester

$\text{SbCl}_3 + 3\text{LiNMe}_2 \Rightarrow \text{Sb(NMe}_2)_3 + 3\text{LiCl}$  Aminoderivat

## Arsen-, Antimon(V)halogenide

$\text{EX}_5$ :  $\text{AsF}_5$  (g),  $\text{SbF}_5$  (l, sirupös),  $\text{SbCl}_5$  (l)

$\text{AsCl}_5$  nur bei  $T < -50^\circ\text{C}$  stabil (sonst:  $\text{AsCl}_5 \Rightarrow \text{AsCl}_3 + \text{Cl}_2$ )

Darstellung:  $5\text{F}_2 + 2\text{M} \Rightarrow 2\text{MF}_5$

$\text{AsCl}_3 + \text{Cl}_2 \{\text{UV}, -105^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{AsCl}_5$

Struktur:  $\text{AsF}_5, \text{AsCl}_5, \text{SbCl}_5$ : trigonal-bipyramidale Moleküle,

$\text{SbF}_5$ : hochviskos: *cis*-verbrückte  $\text{SbF}_6^-$ -Oktaeder

äußerst wirksame Fluorierungs- und Oxidationsmittel:

$\text{RPCl}_2 + \text{SbF}_5 \Rightarrow \text{RPF}_4$

$\text{R}_3\text{P} + 2\text{SbCl}_5 \Rightarrow [\text{R}_3\text{PCl}^+][\text{SbCl}_6^-] + \text{SbCl}_3$

wirksame Halogenidionen-Akzeptoren (oktaedrische Anionen):

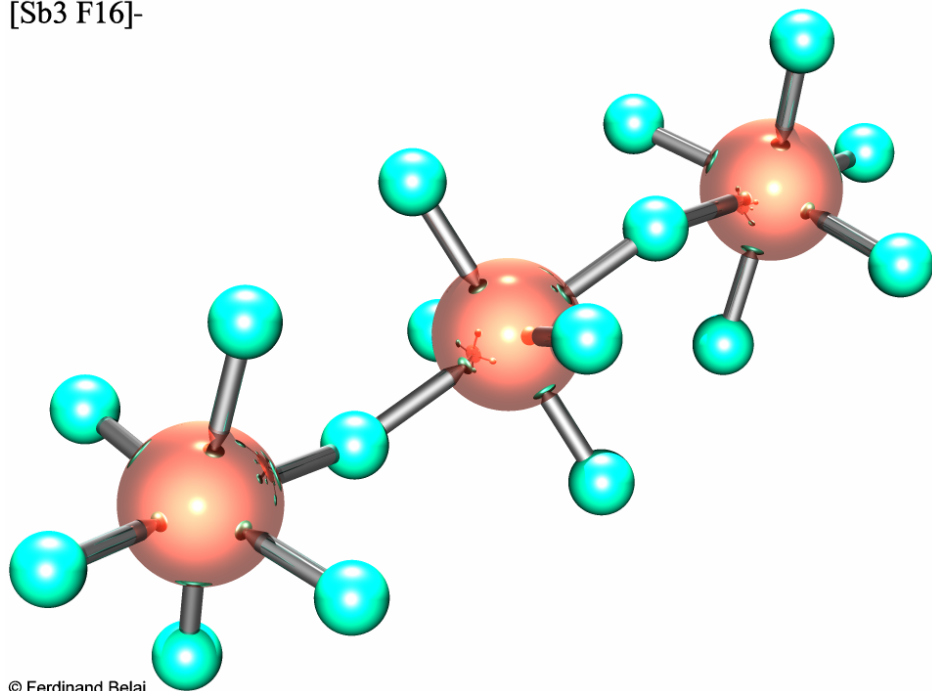
Bildung von Salzen  $\text{KAsF}_6, \text{MSbF}_6, \text{MSbCl}_6$

$\text{SbF}_5$  zeigt auch Oligomerisierungstendenz:

$2\text{SbF}_5 + \text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{F}_2 \{h\nu\} \Rightarrow \text{O}_2^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]$  [Dioxygenyl]

$\text{O}_2^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-] \{\text{vermind. Druck}\} \Rightarrow \text{O}_2^+[\text{SbF}_6^-] + \text{SbF}_5$

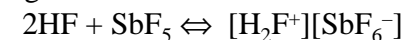
$\text{PF}_5 + 3\text{SbF}_5 \Rightarrow [\text{PF}_4^+][\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-]$ : 3 trans-verknüpfte Oktaeder



## Antimonpentafluorid

**SbF<sub>5</sub>**: hohe Elektronenakzeptorstärke (=Lewis-Acidität)

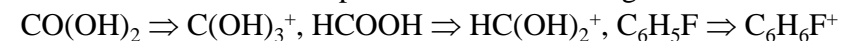
Herstellung extrem starker Protonendonatoren (Brønsted-Säuren):



Acidität wasserfreier HF ( $K_p = 20^\circ\text{C}$ ) wird stark erhöht  
noch stärkere Säure ("supersaures Medium"):



stärkste Protonendonatoren: protonieren fast alle organischen Verb.:



## Arsen-, Antimon(III)oxide

Darstellung: Verbrennen von As / Sb an Luft

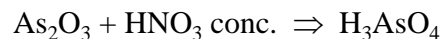
Hydrolyse von  $\text{AsCl}_3$  /  $\text{SbCl}_3$

Rösten von Sulfiderzen wie Arsenpyrit  $\text{FeAsS}$  /  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

**As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: wichtigste As-Verbindung; farb-, geruchlos, starkes Gift  
in Gasphase und kubischer Modifikation:  $\text{As}_4\text{O}_6$ -Tetraeder ( $\text{P}_4\text{O}_6$ )

monokline Modifikation: weniger flüchtig; Schichtstruktur:  
pyramidale  $\text{AsO}_3$ -Einheiten sind über O-Atome verknüpft

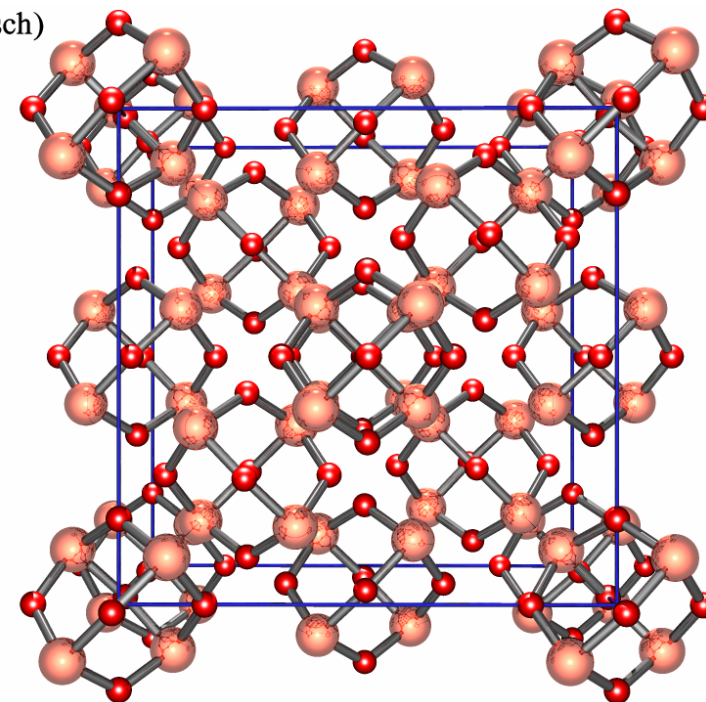
Reaktionen: Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ , pH-abhängig):  $\approx 2\text{g}/100\text{g}$



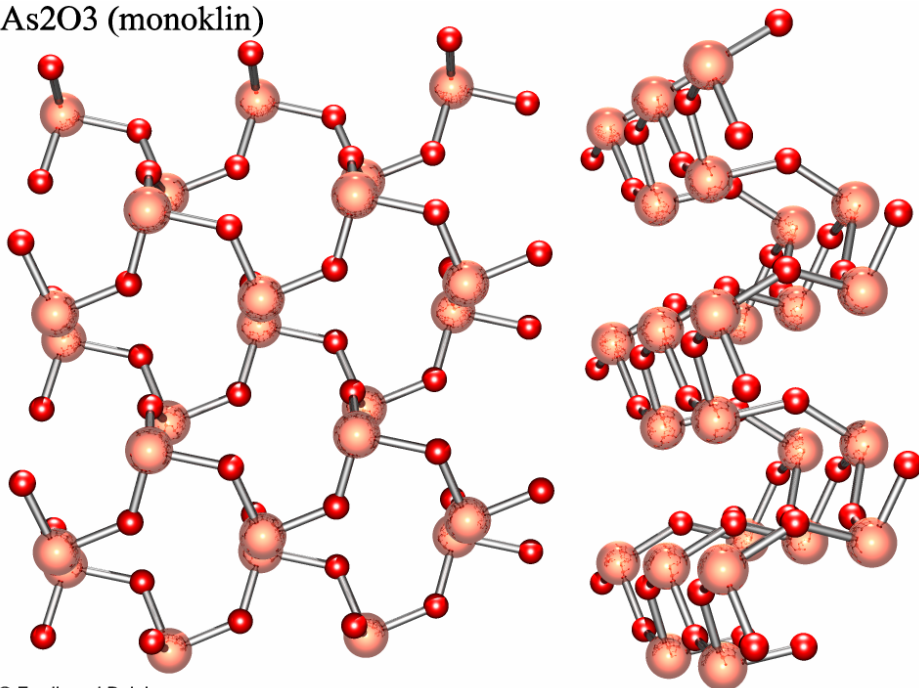
**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: kubischer Modifikation ( $\text{Sb}_4\text{O}_6$ -Tetraeder); polymere Mod.

Verwendung als Flammschutzmittel für Gewebe, Papier, Anstriche

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kubisch)



## As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monoklin)

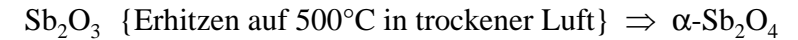


© Ferdinand Belaj

## andere Arsen-, Antimonoxide

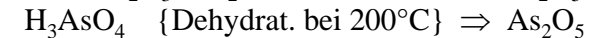
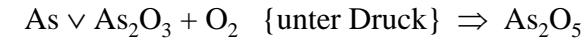
**Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**: schon lange als Mineral Cervanit bekannt

Darstellung:

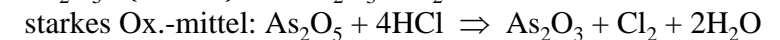
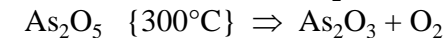


**As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**: AsO<sub>6</sub>-Oktaeder und AsO<sub>4</sub>-Tetraeder sind kompliziert zu einer ∞<sup>3</sup>-vernetzten Aggregation verknüpft

Darstellung:



Reaktionen: extrem gut in H<sub>2</sub>O löslich (230g/100g) ⇒ H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>



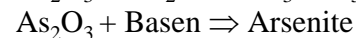
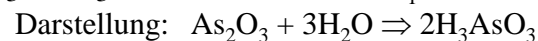
**Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**: Darstellung: SbCl<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O ⇒ Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O; danach Entwässerung bei 600°C, 2000bar O<sub>2</sub>, sonst: Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ⇒ Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + ½O<sub>2</sub>

© Ferdinand Belaj

14

## Arsensäuren

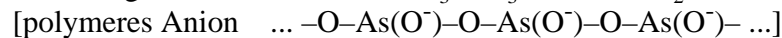
**H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>**: dreibasige Säure (pK<sub>S1</sub> = 9.2); nicht rein darstellbar



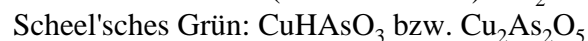
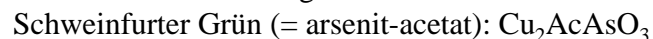
Struktur: As(OH)<sub>3</sub> [wie B(OH)<sub>3</sub>; vgl. aber H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> = HPO(OH)<sub>2</sub>]

Alkaliarsenite sehr gut H<sub>2</sub>O-löslich, Erdalkaliarsenite weniger, Schwermetallarsenite praktisch unlöslich, z.B.: gelbes Ag<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>

leicht Bildung von meta-Arseniten Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> ⇒ NaAsO<sub>2</sub>:



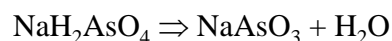
Cu(II)-arsenite früher wertvolle grüne Farbstoffe:



**H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>**: dreibasige Säure (pK<sub>S</sub>: 2,2; 6,9; 11,5); oxidierend

Salze MH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> sind ferroelektrisch

dehydratisieren leicht zu meta-Arsenaten(V):



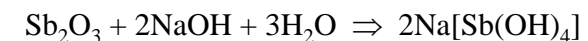
© Ferdinand Belaj

15

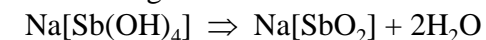
## Antimonsäuren

**HSb(OH)<sub>4</sub>**: das Anhydrid Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in H<sub>2</sub>O praktisch unlöslich:

nur Salze der Antimonigen Säure darstellbar:



durch Entwässerung erhält man Meta-antimonite:

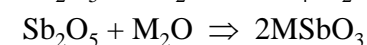
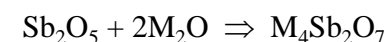
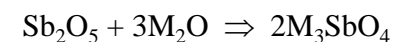


**HSb(OH)<sub>6</sub>**: das Anhydrid Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist in H<sub>2</sub>O nur wenig löslich:

einbasige Säure (pK<sub>S</sub> = 2.6) ⇒ Antimonate, z.B. Na[Sb(OH)<sub>6</sub>]

K[Sb(OH)<sub>6</sub>]: H<sub>2</sub>O-löslich, Na[Sb(OH)<sub>6</sub>] unlöslich (Na<sup>+</sup>-Nachweis)

Ortho-, Pyro-, Meta-antimonate(V) (in allen ist KZ<sub>Sb</sub> = 6):



© Ferdinand Belaj

16



## Arsen-, Antimonsulfide

$\text{As}_2\text{S}_3$ : Mineral Auripigment:

Schichtstruktur wie monoklines  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; bei Sublimation:

$\text{As}_4\text{S}_6$ -Tetraeder wie in  $\text{P}_4\text{O}_6$  oder kubischem  $\text{As}_2\text{O}_3$

Darstellung:  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{S}$

$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \{= \text{H}_3\text{AsO}_3\} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{S}$

$\text{As}_4\text{S}_4$ : Mineral Realgar; Darstellung aus den Elementen bei  $500^\circ\text{C}$

Struktur:  $\alpha$ - $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\beta$ - $\text{As}_4\text{S}_4$  wie  $\alpha$ - $\text{P}_4\text{S}_4$  (inverse  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Struktur)

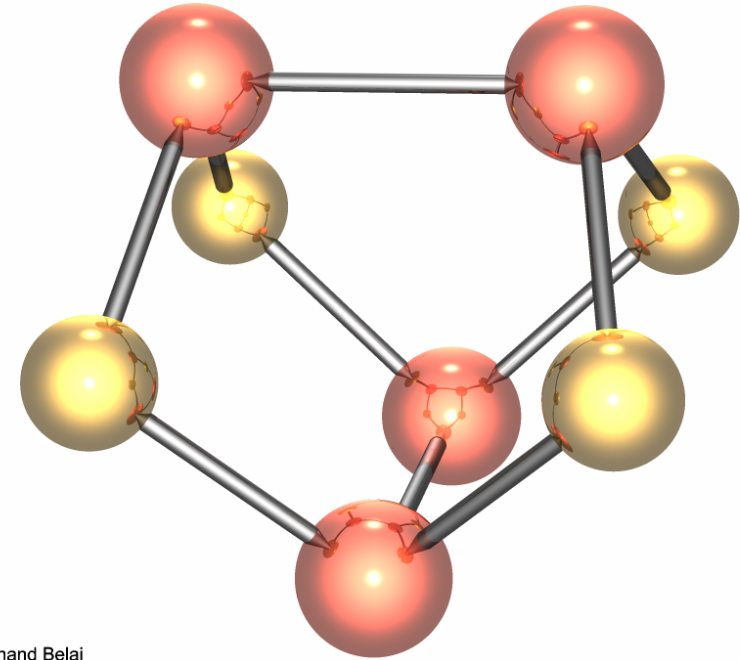
$\gamma$ - $\text{As}_4\text{S}_4$ : Moleküle mit  $\text{As}_3\text{S}$ -Vierring

$\text{Sb}_2\text{S}_3$ : Grauspießglanz (stahlgrau bis schwarz):

Verwendung: Sicherheitszünder, Pyrotechnika, rubinrotes Glas

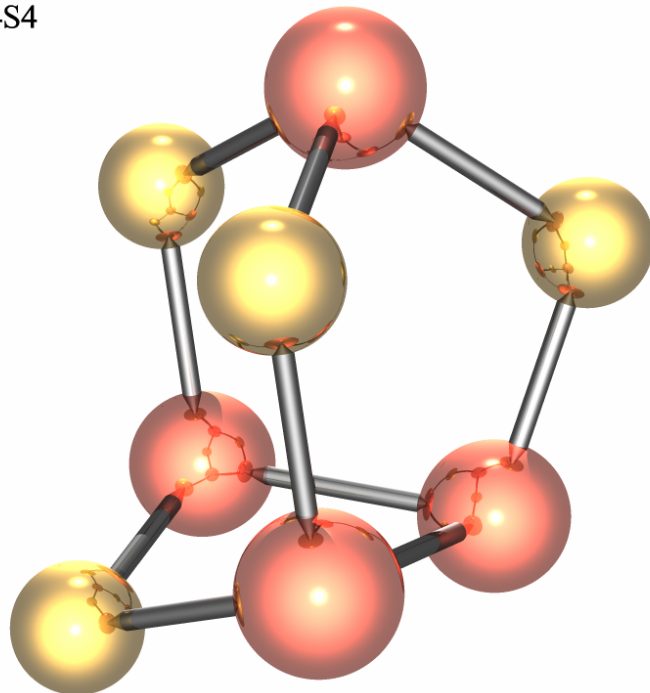
Bandstruktur:  $\text{Sb}_3\text{S}_3$ -Sechsringe mit exocyclischer  $\text{Sb}=\text{O}$ -Gruppe

alpha- $\text{As}_4\text{S}_4$ , beta- $\text{As}_4\text{S}_4$



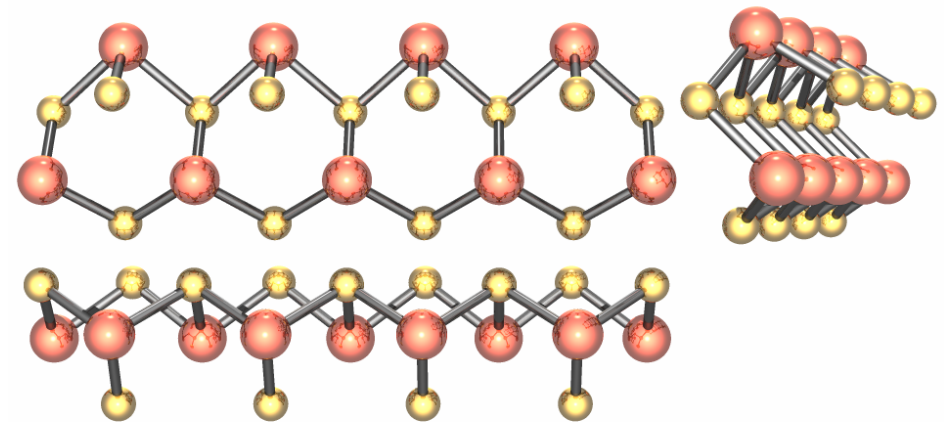
© Ferdinand Belaj

gamma- $\text{As}_4\text{S}_4$



© Ferdinand Belaj

$\text{Sb}_2\text{S}_3$



© Ferdinand Belaj