

Mischkristallbildung von As_2O_3 und Sb_2O_3

Präparative Homogenfällung durch Komplex-Acidolyse,
2. Mitt.¹

Von

E. Hayek, P. Inama und B. Schatz †

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Januar 1963)

Durch Wegkochen von NH_3 aus ammoniakalischen Tartratlösungen des As_2O_3 und Sb_2O_3 in verschiedenem Verhältnis wurden einerseits monokline Mischkristalle der Oxyde mit einem Gehalt zwischen 100 und 70 Molprozent Arsen, andererseits kubische Mischkristalle mit 30 bis 100 Molprozent Antimon gewonnen. Die analytischen Ergebnisse werden durch Röntgen- und Infrarot-Untersuchungen bestätigt, aus den letzteren ergeben sich weitere Hinweise auf die Struktur.

Vor einiger Zeit haben wir¹ auf die vielseitige Anwendbarkeit einer Methode zur Darstellung kristalliner anorganischer Präparate hingewiesen, welche die Homogenfällung nicht — wie bei der analytischen Anwendung üblich — durch hydrolytische Bildung der entsprechenden Anionen, sondern durch Infrarot-Untersuchungen zuvor komplex gebundener Kationen auf Grund einer pH-Senkung (Komplex-Acidolyse) bewirkt. Ein charakteristisches Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Methode ist die Möglichkeit, Mischkristalle der Oxyde von dreiwertigem Arsen und Antimon zu gewinnen, welche bisher wegen der stark verschiedenen Löslichkeiten und der hohen Flüchtigkeit des As_2O_3 noch nicht bekannt waren.

¹ 1. Mitt.: *E. Hayek, M. Hohenlohe-Profanter, B. Marcic und E. Beetz, Angew. Chem.* **70**, 307 (1958).

Es beschrieb allerdings schon *Berzelius*² ein Antimonarsenit, der jetzigen Formulierung nach SbAsO_3 , erhalten durch Erhitzen von Antimon in Arsensäure; dessen Pulverdiagramm bringt *Hanawalt*³. Es handelt sich hierbei jedoch um Mischkristalle der Oxyde, welche entsprechend der Herstellung As und Sb in äquivalenten Mengen enthalten müssen. Auch wir¹ bekamen nach der Homogenfällungsmethode aus annähernd äquivalente Mengen As und Sb enthaltenden Lösungen zunächst ein solches Produkt, erst die Variation der Konzentrationen zeigte, daß es Mischkristalle waren.

Ein Hinweis auf die Möglichkeit des Einbaus von Sb in das Arsenoxydgitter kann in der Schwierigkeit der Reindarstellung des letzteren, auch durch Sublimation, gesehen werden. Sie wird durch fraktionierte Kristallisation bewährt⁴, die Ursache wurde in dem „Adsorptionsvermögen für Verunreinigungen“ gesucht.

I. Die Reinsubstanzen

Das Oxyd As_2O_3 ist in einer kubischen Modifikation (Mineral Arsenolith) und in einer monoklinen (Claudetit) bekannt, der Umwandlungspunkt wurde zu -13° bestimmt⁵, doch sind beide Modifikationen bis zum Schmelzpunkt ($251\text{--}275^\circ$ für kubisch, $312\text{--}315^\circ$ für monoklin angegeben) praktisch stabil. Die kubische Modifikation erhält man durch Sublimation, durch Kristallisieren aus saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die monokline aus stark alkalischer Lösung, aber auch unter speziellen Bedingungen der Abkühlung, Wasserdampfeinfluß usw. (vgl. *Gmelin*, Bd. As). Ein monokliner „Claudetit II“ ist bei über 245° erhalten worden⁶.

Das Oxyd Sb_2O_3 ist ebenfalls in einer kubischen Modifikation (Senarmonit) bekannt, die Umwandlung bei Temperaturerhöhung (570°) führt jedoch zu einer rhombischen Form (Valentinit). Auch hier ist die kubische Modifikation bei tieferer Temperatur leichter zu erhalten, die Abhängigkeit ihrer Bildung vom pH-Wert der Lösung ist aber noch weniger eindeutig als beim Arsenoxyd.

Die zwei kubischen Modifikationen sind aus Molekeln M_4O_6 aufgebaut, ihre Isomorphie ergibt sich über die bevorzugte Oktaederform hinaus aus der großen Ähnlichkeit der Gitterkonstanten:

für As_2O_3 ist $a = 11,07$,

für Sb_2O_3 ist $a = 11,14$.

Die weniger symmetrischen Formen bestehen aus gewundenen Metall—Sauerstoff-Doppelketten mit O-Brücken, die Elementarzelle ent-

² *J. J. Berzelius*, Lehrbuch Chem., 2. Aufl. Dresden 1824, Bd. 2, S. 202.

³ *J. D. Hanawalt*, *H. W. Rinn* und *K. L. Frevel*, Ind. Engng. Chem. Anal. Edit., **10**, 475 (1938).

⁴ *R. M. Chapin*, Ind. Engng. Chem. **10**, 522 (1918); *C. W. Foulk* und *P. G. Horton*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2416 (1929).

⁵ *J. H. Schulman* und *W. C. Schumb*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 878 (1943).

⁶ *K. A. Becker*, *K. Plieth* und *I. N. Stranski*, Z. Anorg. Chem. **266**, 293 (1951); **275**, 297 (1954).

hält 8 Metall- und 12 Sauerstoffatome. Die beiden Formen sind strukturell ähnlich, es ist aber weder eine rhombische Form des As_2O_3 noch eine monokline des Sb_2O_3 bekannt.

Die Löslichkeiten der Oxyde der beiden Elemente unterscheiden sich um 3 Zehnerpotenzen. Von As_2O_3 lösen sich bei 20° etwa 2 g in 100 g Wasser, bei 100° etwa 10 g, während die entsprechenden Werte für Sb_2O_3 mit ca. $2 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ angegeben werden. Während der — wenn auch schwache — Säurecharakter der Arsenverbindung eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit durch Ammoniak zur Folge hat, wird diese bei Sb_2O_3 dadurch kaum beeinflußt, doch tritt mit Tartrat in ammoniakalischer Lösung durch die bekannte Komplexbildung eine Löslichkeitserhöhung in einem solchen Ausmaß ein, daß sie beim Wegkochen des NH_3 zu einer für Zwecke dieser Untersuchung ausreichenden Ausfällung des Oxydes führt.

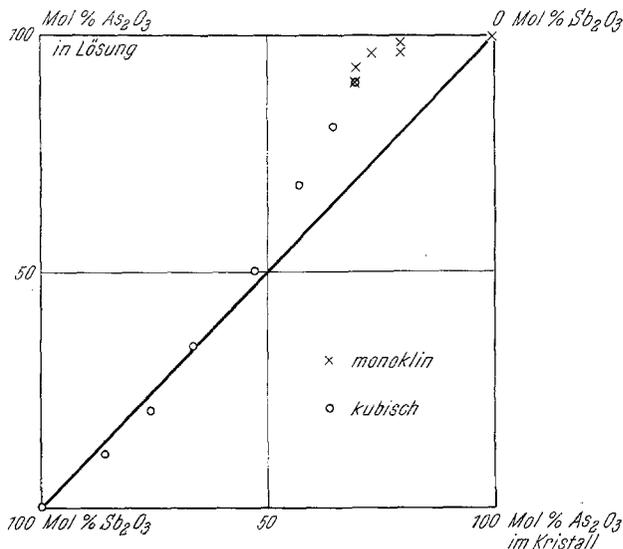


Abb. 1. Abhängigkeit der Zusammensetzung und Struktur der Mischkristalle vom Gehalt der Lösung

II. Die Mischsysteme

Die Ausfällung aus dem homogenen System erfolgte durch Wegkochen von NH_3 aus ammoniakalischen Tartratlösungen, welche wechselnde Mengen von Arsen und Antimon in einer Konzentration von insgesamt 0,3 molar enthielten. Infolge der geringeren Löslichkeit des Sb_2O_3 ist dieses im Fällungsprodukt gegenüber der Zusammensetzung der entsprechenden Lösung im Gebiet der arsenreicheren Lösungen erheblich angereichert, erst ab einem Gehalt unter 50 Mol% Arsenoxyd hat das

Fällungsprodukt ungefähr dieselbe Zusammensetzung wie die Lösung, aus der es sich abscheidet (Abb. 1).

Von Interesse ist die wechselnde Kristallstruktur der Fällungen. Aus der reinen Ammonium-Arsenit-Lösung fällt beim Kochen das As_2O_3 monoklin aus, und es fallen auch bei zunehmendem Sb-Gehalt der Lösung zunächst monokline Mischkristalle aus. Sie enthalten, fallend aus einer Lösung mit 1 Mol% Antimon, 20 Molprozent, aus einer Lösung mit 10 Mol% 30 Molprozent dieses Elementes, in letzterem Falle gemischt mit kubischen Kristallen. Aus den arsenärmeren Lösungen (unter 90 Mol% As) fallen kubische Produkte, wie sich auch das Sb_2O_3 in der kubischen Form aus der nur dieses enthaltenden Tartratlösung bildet. Die Homogenität der kristallinen Fällungen (mit Ausnahme der obigen Mischfällung), welche eine Größe der Einzelindividuen von ca. 0,03 mm bis maximal 0,07 mm bei den monoklinen, von 0,2 mm bis maximal 0,5 mm bei den kubischen Fällungen aufwies, ergibt sich schon durch die mikroskopische Betrachtung, sie wird durch die Röntgenpulver- und IR-Diagramme bestätigt.

III. Röntgenstrukturdaten

Die Röntgendiagramme der beiden kubischen Oxyde sind wegen der weitgehenden Übereinstimmung der Gitterkonstanten sehr ähnlich, die Aufweitung des Diagramms von As_2O_3 gegenüber Sb_2O_3 ist weniger charakteristisch als die Änderungen der relativen Intensitäten einiger Reflexe. Es ist die relative Abnahme der Intensität besonders deutlich bei den Reflexen 111, 331, 551, die relative Zunahme bei 400, 440 und 622.

Die Diagramme der Mischkristalle sind zunächst als solche dadurch gekennzeichnet, daß auch in ihnen jeder Reflex nur einfach, aber mit

Tabelle 1. Röntgenpulverdiagramme der kubischen Formen von As_2O_3 und Sb_2O_3 und ihrer Mischkristalle (mit relativen Intensitätswerten)

<i>hkl</i>	ϑ_{As}	As_2O_3	65 As/35 Sb	33 As/67 Sb	Sb_2O_3	ϑ_{Sb}
111	6,8	74	22	20	10	6,8
222	13,8	100	100	100	100	13,8
400	16,1	23	21	33	28	16,0
331	17,6	38	17	8	7	17,5
422	19,85	7	5	3	1	19,75
333/511	21,1	10	6	3	2	21,0
440	23,1	19	23	17	26	23,0
622	27,4	12	18	15	22	27,25
444	28,7	6	8	8	7	28,55
551/711	29,7	15	10	5	6	29,55
731	32,2	8	5	3	3	32,0
800	33,7	1	2	7	3	33,5
733	34,6	7	5	5	3	34,35

zunehmendem Arsengehalt etwas aufgeweitet, auftritt. Die relativen Intensitäten sind bei den an Antimon reicheren Präparaten dem Sb_2O_3 sehr ähnlich, erst mit über 50 Mol% As macht sich die Änderung im Sinne der Angleichung an As_2O_3 deutlich bemerkbar. Tab. 1 zeigt charakteristische Werte der reinen Oxyde und zweier Mischkristalle.

Nur bei der Zusammensetzung des Bodenkörpers zu 30 Mol% Antimon und 70 Mol% Arsen traten die Röntgendiagramme der kubischen und der monoklinen Mischkristalle nebeneinander auf, die mikroskopische Wahrnehmung bestätigend.

Auch bei den monoklinen Mischkristallen tritt die Änderung der Lage der Interferenzen gegenüber der Änderung ihrer relativen Intensitäten in den Hintergrund. Die z. T. starken Unterschiede sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

Tabelle 2. Röntgenpulverdiagramme des monoklinen As_2O_3 und des an Antimon reichsten Mischkristalls (mit relativen Intensitätswerten)

<i>hkl</i>	ϕ_{As}	As_2O_3	70 As/30 Sb
020	6,8	13	12
110	9,0	10	26
011	10,75	6	2
10 $\bar{1}$	12,35	6	15
11 $\bar{1}$	12,85	16	72
101	13,2	19	31
040	13,65	200	200
031	14,2	5	30
140	16,1	25	59
041/200	16,9	10	16
210	17,1	6	31
14 $\bar{1}$	18,6	2	6
20 $\bar{1}$	19,2	4	6
002/051	19,9	7	22
230/012			
221	21,4	4	15
23 $\bar{1}$ /151	22,0	7	15
240			

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Gerät „Kristalloflex IV“ von Siemens durchgeführt, die relativen Intensitätswerte der obigen Tabellen entsprechen den Höhen der Schreiber-Ausschläge bei Goniometeraufnahmen.

IV. Infrarotdiagramme

*Cheremisinov*⁷ hat für das kubische As_2O_3 sechs charakteristische IR-Banden zwischen 300 und 1500 cm^{-1} angegeben, wovon vier stark sind. Die sehr starke Bande bei 802 cm^{-1} , die starke bei 842 cm^{-1} und

⁷ V. P. *Cheremisinov*, Optika i Spektroskopiya 7, 454 (1959) (bzw. S. 293 der engl. Übersetzung).

die schwache bei 1041 cm^{-1} sind auch mit kleineren IR-Geräten erfaßbar.

Im kubischen Sb_2O_3 fanden wir, wie *Borgen*⁸, diese Banden zu niedrigeren Frequenzen verschoben, und zwar die „sehr starke“ Bande bei 740 cm^{-1} und die „schwache“ bei 960 cm^{-1} , während die „starke“ Bande, welche beim As_2O_3 bereits mit der „sehr starken“ zum Teil verfließt, bei Sb_2O_3 auf 830 cm^{-1} als „Schulter“ nur eben angedeutet erscheint. Die von *Miller*⁹ bei 690 cm^{-1} angegebene Bande fanden wir, wie auch *Borgen*⁸, nicht.

Bei den kubischen Mischkristallen treten die „sehr starken“ Banden der beiden Verbindungen (802 bzw. 740 cm^{-1}) unverschoben an fast genau denselben Stellen auf, jedoch konzentrationsbedingt in der Intensität verändert. Die „starke“ Bande 842 bzw. 830 cm^{-1} verschwindet im Mischkristall völlig.

Die „schwachen“ Banden (1040 bzw. 960 cm^{-1}) treten in den Mischkristallen nicht an denselben Stellen wie in den Reinsubstanzen auf, sondern immer nur eine Bande, je nach dem Mischungsverhältnis zwischen der Stellung der beiden Reinsubstanzen, also z. B. bei $57\text{ As}/43\text{ Sb}$ auf 1025 , bei $24\text{ As}/76\text{ Sb}$ auf 975 cm^{-1} .

Das unterschiedliche Verhalten der „sehr starken“ und der „schwachen“ Banden im Mischkristall (einmal getrenntes Auftreten in fast gleicher Lage, das andere Mal vereint in verschobener Stellung) kann zu ihrer eindeutigen Klärung beitragen, zumal diese *Cheremisinov*⁷ auch durch Kombination der Raman- und IR-Daten nicht gelungen ist. Die „sehr starke“, immer getrennt auftretende Bande ist jedenfalls der As—O- bzw. Sb—O-Grundschiwingung zuzuordnen, während die „schwache“, sich verschiebende vereinigte Bande durch Kombination mehrerer Schwingungen zustande kommen muß, indem eine „mittlere Masse“ entsprechend dem As/Sb-Verhältnis maßgebend erscheint.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß für die Mischkristallbildung zwischen den beiden aus Molekeln aufgebauten Oxyden zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten bestehen: einmal so, daß Molekel As_4O_6 und Sb_4O_6 gemischt sind (Mischkristall im engeren Sinn), zum anderen aber so, daß innerhalb der Molekel sich die beiden Atomarten ersetzen, also As_3SbO_6 -, $\text{As}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ - und AsSb_3O_6 -Molekel möglich wären (Mischmolekel-Mischkristall). Während die Verschiebung der gemeinsamen „schwachen“ Bande diese Möglichkeit offen läßt, spricht offensichtlich die Konstanz der „sehr starken“ Banden dagegen, da die Mischmolekel geringerer Symmetrie eine größere Anzahl von Schwingungsfrequenzen bieten müßten.

⁸ O. *Borgen* und J. *Krogh-Moe*, Acta chem. Scand. **10**, 265 (1956).

⁹ F. A. *Miller* und Ch. H. *Wilkins*, Annal. Chem. **24**, 1253 (1952).

Zur Erhärtung dieser letzteren Ansicht wurden verschiedene Mischkristalle einer Sublimation im Stickstoffstrom unterworfen und die verschiedenen weit gewanderten Sublimate wieder spektroskopiert. Während eine einheitliche, aus einer Mischmolekelart bestehende Substanz hierbei keinen Unterschied der Fraktionen zeigen dürfte, ergab sich eine starke Annäherung der Spektren der Endfraktionen an die der beiden Reinsubstanzen, mit entsprechenden Übergängen dazwischen.

Auch die monoklinen Mischkristalle ergaben durch solche Sublimation Kondensate, deren Endfraktionen im IR-Diagramm den kubischen Reinsubstanzen weitgehend entsprachen.

Das reine monokline As_2O_3 zeigt eine starke Bande bei 830 cm^{-1} , diese verschiebt sich mit zunehmendem Sb-Gehalt der Mischkristalle zu niederen Frequenzen, so daß sie bei 70 As/30 Sb auf 800 cm^{-1} liegt.

Das rhombische Sb_2O_3 zeigt die stärkste Bande bei 695 cm^{-1} , auch hier ist also bei der weniger symmetrischen Form die Bande zu niederer Frequenz verschoben, und zwar verhältnismäßig viel stärker als bei den entsprechenden As_2O_3 -Modifikationen.

Einen Überblick über die aufgenommenen IR-Spektren gibt Tab. 3.

Tabelle 3. IR-Spektren von As_2O_3 , Sb_2O_3 und ihrer Mischkristalle (Werte in cm^{-1} , sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sh = Schulter)

As_2O_3 kub.	57 As/43 Sb kub.	24 As/76 Sb kub.	70 As/30 Sb mech. Gem.	Sb_2O_3 kub.	As_2O_3 mon.	70 As/30 Sb mon.	Sb_2O_3 rhomb.
1040 m	—	—	1040 m	—	—	—	—
—	1025 m	—	—	—	—	—	—
—	—	975 m	—	—	—	—	—
—	—	—	960 s	960 m	—	—	—
842 Shm	—	—	—	830 Shs	830 st	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
802 sst	—	—	802 st	—	—	800 sst	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	795 sst	—	—	—	—	—	—
—	—	780 st	—	—	—	—	—
—	740 m	740 st	740 sst	740 sst	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	695 sst

Die IR-Aufnahmen wurden mit einem Gerät Perkin-Elmer „Infracord“ in KBr-Preßlingen durchgeführt.

Wir haben Herrn Dozenten Dr. A. Preisinger, Mineralogisches Institut der Universität Wien, für die Beschaffung von Röntgenaten zu danken.